



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67995

Patent dodatkowy
do patentu

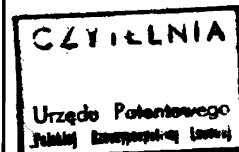
Kl. 421,3/53

Zgłoszono: 03.X.1967 (P 122 844)

Pierwszeństwo: 19.X.1966 dla zastrz. 1
13.VII.1967 dla zastrz. 2—6
Francja

MKP G01n 33/20

Opublikowano: 15.07.1974



Współtwórcy wynalazku: Nicolas Meysson, Jacques Dumont-Fillon

Właściciel patentu: Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, Saint Germain-en-Laye (Francja)

Przyrząd do ciągłego pomiaru zawartości tlenu w roztopionym metalu

1

Przedmiotem wynalazku jest przyrząd do ciągłego pomiaru zawartości tlenu w roztopionym metalu, przy pomocy ogniwa galwanicznego o stałym elektrolicie, przewodzącym jony tlenu, przy czym roztopiony metal znajduje się w pojemniku, takim, jak zbiornik pieca, naczynie, kadełko, wlew lub kanał, przez który roztopiony metal przepływa w sposób ciągły.

Znany przyrząd umożliwiający pomiar zawartości tlenu w roztopionym metalu na drodze elektrolitycznej, nie wykonuje tych pomiarów w sposób ciągły.

Przyrząd ten składa się z rurki zamkniętej z jednej strony, wykonanej ze stabilizowanego tlenku cyrkonu, na dnie której przymocowany jest drut platynowy, stanowiący elektrodę. Drut platynowy połączony jest z woltomierzem. Druga elektroda przyrządu łączy roztopiony metal, w którym dokonywane są pomiary zawartości tlenu, z tym samym woltomierzem. Do rurki przyrządu wprowadza się powietrze.

Celem wykonania pomiaru przyrząd wprowadza się każdorazowo bezpośrednio przez powierzchnię do kąpieli z roztopionego metalu. Siła elektromagnetyczna, która występuje między drutem platynowym stanowiącym elektrodę przyrządu a roztopionym metalem jest miarą różnicy cząstkowego ciśnienia tlenu w powietrzu i w roztopionym metalu i jest określana na drodze bezprądowej. Wartość tej siły elektromotorycznej, ustalonej na podstawie obliczenia wielkości stałej równowagi oraz entalpii reakcji jest miarą aktywności tlenu w roztopionym metalu, a więc i miarą zawartości tlenu w tym metalu.

2

Niedogodnością tego znanego przyrządu jest to, że nie nadaje się on do przeprowadzania ciągłych pomiarów zawartości tlenu w roztopionym metalu, w związku z czym nie umożliwia stałej obserwacji procesu, ponieważ nie stanowi wyposażenia zespolonego z instalacją przemysłową.

Celem wynalazku jest opracowanie przyrządu do ciągłego pomiaru zawartości tlenu w roztopionym metalu, umieszczonego bezpośrednio w wymurówce pojemnika ciekłego metalu, na przykład pieca lub zbiornika, wchodzącego w skład instalacji przemysłowej.

Zgodnie z wynalazkiem cel ten został osiągnięty przez skonstruowanie przyrządu do ciągłego pomiaru zawartości tlenu w roztopionym metalu, znajdującym się w pojemniku. Pomiar wykonywany jest za pomocą ogniwa galwanicznego o stałym elektrolicie, umieszczonego w ścianie pojemnika, przy czym jedna powierzchnia tego ogniwa styka się z roztopionym metalem, a druga powierzchnia ogniwa, izolowana od roztopionego metalu, ma co najmniej jedno wgłębienie, w którym umieszczona jest elektroda. We wgłębieniu krąży porównawczy czynnik gazowy w celu utrzymywania stałego ciśnienia cząstkowego tlenu w tym wgłębieniu. Ponadto powierzchnia ogniwa galwanicznego ma izolowany przewód elektrolitu, którego jedna końcówka znajduje się w bezpośrednim zetknięciu z roztopionym metalem.

Elektroda i przewód są połączone przy pomocy elementów pomiarowych mierzących różnicę potencjału elektrycznego między dwiema powierzchniami elektrolitu. Elektroda, otoczona czynnikiem gazowym, wgłębienie

nie, w którym jest umieszczona elektroda, obwód dla przepływu porównawczego czynnika gazowego w ogniwie, przewód, znajdujący się w zetknięciu z roztopionym metalem, termopara do mierzenia temperatury elektrody oraz termopara, mierząca temperaturę roztopionego metalu, są umieszczone w monolitycznej kształtce ogniotrwałej, dającej się łatwo wymontować, której ścianka stykająca się z roztopionym metalem stanowi elektrolit stały.

Przyrząd według wynalazku ma obwód wstępnego podgrzewania porównawczego czynnika gazowego. Obwód ten umieszczony jest w kształtce ogniotrwałej, tworzącej elektrolit stały. Do pomiaru różnicy temperatur między dwiema powierzchniami kształtki ogniotrwałej służą znane termoelementy. Obwód do wstępnego ogrzewania porównawczego czynnika gazowego wypełniony zianami elektrolitu stałego zbudowany jest z co najmniej jednego przewodu wchodzącego do wgłębienia, w którym umieszczona jest elektroda. Wymiary kształtki ogniotrwałej zależne są od kształtu i wymiarów wypustki spustowej.

Kształtka, tworząca stały elektrolit, może być wykonana z każdego materiału przewodzącego jony tlenu, na przykład ze stabilizowanego tlenku cyrkonu. Korzystne jest wykonanie kształtki w postaci ściętego stożka, ułatwiającego montaż oraz demontaż w przypadku konieczności jej wymiany.

Przewód, znajdujący się w bezpośrednim zetknięciu z roztopionym metalem o wysokiej temperaturze, który tworzy drugą elektrodę ogniwa, może być wykonany na przykład z miękkiego żelaza lub mieszaniny, na przykład z ceramo-metalu, w szczególności z $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$.

Do pomiaru różnicy temperatury pomiędzy dwiema powierzchniami elektrolitu stosuje się na przykład dwie termopary, z których jedna jest umieszczona we wgłębieniu, a druga zanurzona jest w roztopionym metalu i w razie potrzeby zaopatrzona w osłonę.

Zasada działania przyrządu według wynalazku jest następująca.

Ogniwo przyrządu osadzone jest w ścianie pojemnika zawierającego roztopiony metal o wysokiej temperaturze. Siła elektromotoryczna, wykazana przez ogniwo, jest więc algebraiczną sumą sił elektromotorycznych, powstałych z jednej strony przez różnicę cząsteczkowego ciśnienia tlenu pomiędzy dwiema powierzchniami ścianki stałego elektrolitu i z drugiej strony przez efekt termoelektryczny lub zjawisko Peltier'a, powstający wskutek różnicy pomiędzy temperaturą powierzchni elektrolitu, stykającego się z roztopionym metalem, a temperaturą wgłębienia. Pomiar różnicy temperatur za pomocą znanych rozwiązań pozwala na wniesienie dokładnej poprawki, wykazanej siły elektromotorycznej i w następstwie tego — na uzyskanie dokładnego pomiaru zawartości tlenu w roztopionym metalu.

Jak wiadomo, pomiar siły elektromotorycznej wytworzonej przez ogniwo jest tylko wówczas prawidłowy, kiedy wgłębienie w kształtce, wyposażone w elektrodę, zawiera porównawczy czynnik gazowy utrzymujący stałe na tym samym poziomie cząsteczkowe ciśnienie tlenu w tym wgłębieniu.

W tym celu powoduje się przepływ porównawczego czynnika gazowego we wgłębieniu, w którym jest osadzona elektroda, wykonana z metalu wykazującego odporność chemiczną, na przykład platyny i platyny-rodu.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest to, że wszystkie elementy do przeprowadzania pomiarów umieszczone w monolitycznej kształtce ogniotrwałej dającej się łatwo montować lub demontować bez konieczności usuwania i wymiany wykładziny pojemnika roztopionego metalu.

Ponadto możliwe jest dowolne formowanie ogniotrwałej kształtki dla nadania ogniwu odpowiednich wymiarów celem umieszczenia go w pojemniku, bez konieczności większej przeróbki pojemnika. Można więc nadawać kształtce formę oraz wymiary wypustki spustowej w celu wykorzystania otworów już uprzednio istniejących w tych pojemnikach.

Ogniwo, osadzone w monolitycznej kształtce ogniotrwałej, wytrzymuje korodujące działanie metalicznych kąpieli, a szczególnie stali lub żużli i wykazuje dużą wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na zmiany temperatury.

Zaletą wynikającą z zastosowania w ogniwie przyrządu obwodu wstępnego ogrzewania w celu podwyższenia temperatury porównawczego czynnika gazowego do poziomu potrzebnego dla działania ogniwa i elektrody jest to, że dzięki temu unika się nagłej zmiany temperatury elektrody, powodowanej gwałtownymi zmianami przepływu czynnika. Ponieważ potencjał elektryczny jest uzależniony od temperatury, unika się w ten sposób pojawiania się mylących potencjałów.

Dodatkową zaletą rozwiązania według wynalazku jest to, że umożliwia ono dokonywanie metodą ciągłą pomiaru różnicy temperatury pomiędzy dwiema powierzchniami elektrolitu.

Przedmiot wynalazku przedstawiono przykładowo na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schematycznie przyrząd według wynalazku, w którym wszystkie elementy pomiarowe są umieszczone w monolitycznej kształtce, w przekroju podłużnym, fig. 2 — schematycznie kształtkę zawierającą obwód do podgrzewania porównawczego czynnika gazowego, a fig. 3 — ogniwo osadzone na końcu rury w celu przeprowadzenia pomiarów na powierzchni roztopionego metalu.

Jak przedstawiono na fig. 1, wszystkie elementy służące do pomiaru zawartości tlenu w roztopionej stali są zamontowane w kształtce 24 z tlenku cyrkonu, stosowanej jako elektrolit stały. Roztopiona stal znajduje się w pojemniku, który na rysunku przedstawiono dla uproszczenia jako jedną ściankę 25.

Monolityczna łatwa do montowania kształtka 24 wykonana jest w kształcie ściętego stożka dla łatwiejszego osadzania w przeznaczonym miejscu w ścianie 25. Kształtka 24 ma wgłębienie 26, do którego wprowadzona jest rurka 27 z tlenku glinowego, połączona z przewodem 28, który jest podłączony do butli z czystym tlenem pod ciśnieniem, nie przedstawionej na rysunku. Pozostałe miejsca we wgłębieniu wypełnione są proszkiem 29 z porowatego tlenku cyrkonu, który pozwala na odprowadzenie tlenu służącego jako porównawczy czynnik gazowy, dostającego się przez rurkę 27.

Platynowa elektroda 30, przedłużona do wnętrza wgłębienia 26 za pomocą drucika 31 z tego samego metalu, dotykającego od wewnątrz ścianki 32 kształtki 24, jest połączona z końcówką 33 opornika 34 o wartości r . Elektroda 30 jest przyspawana w punkcie 35 do drucika 36 z platyny-rodu o zawartości rodu 10%. Elektroda 30 i drucik 36 tworzą więc termoparę, która pozwala na mierzenie temperatury wewnątrz wgłębienia 26, to

znaczy na wewnętrznej powierzchni elektrolitu, utworzonego przez kształtkę 24.

W górnej części kształtki 24 jest wykonany otwór, w którym jest umieszczona rurka 37 z tlenku glinu, izolując elektrycznie od ceramo-metalicznej osłony 38 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr}$), spełniając rolę przewodnika. Wewnątrz osłony 38 jest umieszczony płaszcz 39 z tlenku glinu, izolując elektrycznie przewodzącą osłonę 38 termopary 65, składającej się z platynowego drucika 40 i z drucika 41 wykonanego z platyny-rodu o ilości do 10% rodu, przyspawanego w punkcie 42. Termopara ta umożliwia pomiar temperatury metalu 23, to znaczy temperatury zewnętrznej powierzchni elektrolitu.

Przewodząca osłona 38 jest podłączona do końcówek 43 opornika 44 o wartości R. Platynowy drucik 40 jest bezpośrednio połączony z woltomierzem 45, podczas gdy drucik 41 z platyny-rodu jest połączony z platynowym drucikiem 36. Końcówka 46 opornika 34, wspólna dla oporników 44 i 34, jest połączona z woltomierzem 45. W przypadku, gdy elektrolit jest wykonany z tlenku cyrkonu, a termopary elektryczne z platyny i platyny-rodu o zawartości 10% rodu, stosunek wartości oporów wynosi 38,45.

Suma oporów $R + r$ jest rzędu megaoma dlatego, aby ogniwo wytwarzało tylko mało prądu. Jak przedstawiono na schemacie elektrycznym, całkowitą siłę elektromotoryczną ogniwa dzieli się w opornikach 34 i 44 przez 39,45, która zawiera siłę elektromotoryczną, wynikającą ze zjawiska Peltiera oraz różnicy potencjału, wynikającej z różnicy cząstkowego ciśnienia tlenu pomiędzy dwiema powierzchniami elektrolitu, a którą odejmuje się od tej siły elektromotorycznej. A zatem dzieląc przez współczynnik 39,45 całkowitą siłę elektromotoryczną otrzymaną w miliwoltach ze wskazań termopar, od której odejmuje się siłę elektromotoryczną bezpośrednio pochodzącą z różnicy temperatur pomiędzy dwiema powierzchniami elektrolitu, mierzonej przez dwie termopary — otrzymuje się więc w miliwoltach wartość siły elektromotorycznej, proporcjonalną do różnicy potencjałów, wyłącznie powodowaną przez różnicę całkowitego ciśnienia tlenu między dwiema powierzchniami elektrolitu. Ponieważ ta różnica potencjałów jest proporcjonalna do logarytmu wartości stężenia tlenu w roztopionym metalu, więc woltomierz 45, wyskalowany w znany sposób, bezpośrednio wskazuje tę wartość.

Jak przedstawiono na fig. 2, pomiarowy element 50 jest utworzony przez kształtkę 51 stałego elektrolitu, na przykład ze stabilizowanego wapnem tlenku cyrkonu, w której wykonane są dwa wgłębienia 52 i 53, połączone z sobą przewodem 54. Głębokość wgłębienia 52 i 53 oraz położenie przewodu 54 określają grubość czynnej ścianki 55 elektrolitu stałego, stykającego się z roztopionym metalem 56. W przedstawionym przykładzie oba wgłębienia i przewód są tak wykonane, że grubość ścianki wynosi 15 mm.

Wgłębienie 52 jest przedłużone w kierunku tylnym rurką 57, przez którą doprowadza się porównawczy czynnik gazowy. Wgłębienie 53, również przedłużone króćcem 58, zaopatrzone jest w elektrodę 59, której końcówka opiera się o czynną ściankę 55. Wgłębienie 52 i 53 oraz przewód 54 są wypełnione ziarnkami 60 stałego elektrolitu o średnicy do około 1 mm.

Powietrze, stosowane jako porównawczy czynnik gazowy, jest doprowadzane przez rurkę 57 i przepływa przewodami 52 i 54, a następnie przez wgłębienie 53,

po czym uchodzi do atmosfery przez króćiec 58, po opłynięciu elektrody 59. Wprowadzony zimny porównawczy czynnik gazowy ogrzewa się w zetknięciu z wgłębieniami, znajdującymi się w kształtce oraz z ziarnkami 60 stałego elektrolitu i wydostaje się w stałej temperaturze wprost na elektrodę 59.

Kształtka 50 wykonana w postaci ściętego stożka, jest dostosowana wymiarami do swego gniazda 61 z tlenku glinu, umieszczonego w ściance 62, służącej w zasadzie dla osadzenia wypustki spustowej. Kształtka 50 jest zamocowana za pomocą cementu glinowego 63.

Wymiary kształtki 50 i gniazda 61 umożliwiają szczególnie łatwą i szybką wymianę ogniwa, na przykład pomiędzy dwoma spustami. Wymiana ta jest również możliwa do dokonania w czasie pracy pieca, ponieważ odbywa się na zewnątrz całego urządzenia. Elektroda 59 może również stanowić jedną odnogę termopary, wprowadzoną w wgłębienie 53.

Drugi biegun ogniwa służy do pomiaru potencjału roztopionego metalu i może być wykonany bądź w postaci żelaznego pręta, bądź elementu ceramo-metalowego z tlenku chromu-chromu, stanowiącego całość z kształtką, a którego końcówka jest zanurzona w roztopionym metalu. Siłę elektromotoryczną ogniwa mierzy się między elektrodą 59 i przewodnikiem 64. Termopara 65 umożliwia przeprowadzenie pomiaru temperatury roztopionego metalu.

W innym przykładzie wykonania, przedstawionym na fig. 3, kształtka 50 jest przystosowana do końcówki metalowego pręta, wykonanego ze stalowej rurki 66, której końcówka jest zaopatrzona w stalową tarczę 67 ze środkowym otworem 68 o średnicy umożliwiającej wprowadzenie końcówki ściętego stożka kształtki 50.

Kształtka 50 jest podparta rurką 68, osadzoną współosiowo w rurce 66, której końcówka jest usytuowana na górnej powierzchni kształtki 50. Całość jest trwale związana z ognioodpornym cementem 70, wprowadzonym do wolnej przestrzeni, zawartej pomiędzy ściankami rurek 66 i 69.

Takie wykonanie przyrządu, ewentualnie mającego dodatkowo pirometr 71 dla pomiaru temperatury roztopionego metalu, umożliwia dokonywanie pomiarów przez zanurzenie poprzez powierzchnię roztopionego metalu. Elementy pomiarowe, przedstawione w przykładzie wykonania na fig. 1, mogą być przystosowane do ogniwa zawierających obwód wstępnego podgrzewania.

Przykład. Przy użyciu znanego przyrządu do pomiaru zawartości tlenu przeprowadzono badania roztopionego w piecu próżniowym czystego żelaza, zawierającego 0,0037% C, 0,0027% O, 0,0035% S, 0,0040% P, 0,0010% Si, 0,001% Al i 0,0004% Mn. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur 1530—1700°C przy stężeniach tlenu w granicach 0,02—0,18%, ponieważ przy zawartości tlenu niższej od 0,02% i temperaturze powyżej 1600°C występuje dodatkowe przewodzenie elektromotoryczne w tlenku cyrkonu, wytwarzające za niską siłę elektromotoryczną. Zawartość tlenu regulowano za pomocą tlenku żelaza przed rozpoczęciem pomiaru. Z próbnego wytopu o ciężarze około 200 g pobrano do analizy około 15 próbek. Czas przeprowadzania próby wynosił kilkanaście godzin.

Przed pomiarem elektrodę z tlenku cyrkonu zanurzano każdorazowo w stopionym metalu na krótki przeciąg czasu i odczytywano wartość siły elektromotorycznej wówczas, gdy termoelement wtopiony w elektrodę i ter-

moelement zanurzony na stałe w ciekłym metalu wskazywały tę samą temperaturę.

Pomiary przeprowadzano zarówno przy chłodzeniu, jak i przy stopniowym podgrzewaniu metali, przy czym podczas poszczególnych pomiarów temperaturę pieca utrzymywano na stałym poziomie. Zawartość tlenu w próbkach analizowano metodą nośnika gazowego. Temperaturę mierzono za pomocą termopar PtRh-18. Przyrząd według wynalazku zastosowano w procesie ciągłego świeżenia metali, przy czym parametry procesu i wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli.

Tabela

Czas od początku czynności w minutach	Temperatura metalu w °C	Temperatura czynnika gazowego w °C	Przyrost temperatury w °C	Siła elektromotoryczna w mV	% O ₂
40	1595	1295	300	969	$8,3 \cdot 10^{-3}$
41	1595	1295	300	964	$8,9 \cdot 10^{-3}$
43	1595	1295	300	991	$6,7 \cdot 10^{-3}$
44	1595	1295	300	986	$7,0 \cdot 10^{-3}$
46	1590	1295	295	991	$6,7 \cdot 10^{-3}$
50	1595	1295	300	991	$6,7 \cdot 10^{-3}$
53	1600	1295	305	966	$8,5 \cdot 10^{-3}$
60	1600	1295	305	930	$12,9 \cdot 10^{-3}$
64	1600	1300	300	957	$9,5 \cdot 10^{-3}$
66	1600	1300	300	966	$8,5 \cdot 10^{-3}$
70	1595	1300	295	960	$9,3 \cdot 10^{-3}$
74	1600	1300	300	969	$8,3 \cdot 10^{-3}$
80	1605	1300	305	972	$8,2 \cdot 10^{-3}$
83	1600	1300	300	960	$9,3 \cdot 10^{-3}$
84	1595	1300	295	966	$8,5 \cdot 10^{-3}$
86	1595	1300	295	962	$9,1 \cdot 10^{-3}$
90	1595	1295	300	986	$7,0 \cdot 10^{-3}$

Zastrzeżenia patentowe

1. Przyrząd do ciągłego pomiaru zawartości tlenu w roztopionym metalu, stanowiący ogniwo galwaniczne o stałym elektrolicie, umieszczone w ścianie pojemnika, przy czym jedna powierzchnia tego ogniwa styka się z roztopionym metalem, a druga — odizolowana od roztopionego metalu — ma co najmniej jedno wgłębienie, w którym umieszczono elektrodę i w którym krąży porównawczy czynnik gazowy, utrzymujący stałe ciśnienie cząstkowe tlenu we wgłębieniu oraz ma izolowany przewód elektrolitu, którego jedna końcówka jest umieszczona w bezpośrednim zetknięciu z roztopionym metalem, przy czym elektroda i przewód połączone są elementami pomiarowymi mierzącymi różnicę potencjału elektrycznego pomiędzy dwiema powierzchniami elektrolitu, **znamienny tym**, że elektroda (30), wgłębienie (26), obwód dla przepływu porównawczego czynnika gazowego w ogniwie, przewód stykający się z roztopionym metalem, termopara (65) do pomiaru temperatury elektrody (30) i termopara do pomiaru temperatury roztopionego metalu (23) umieszczone są w monolitycznej ogniotrwałej kształtce (51), dającej się łatwo wymontować, której ścianka stykająca się z roztopionym metalem stanowi elektrolit stały.

2. Przyrząd według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jest wyposażony w obwód do wstępnego podgrzewania porównawczego czynnika gazowego.

3. Przyrząd według zastrz. 2, **znamienny tym**, że obwód do wstępnego podgrzewania porównawczego czynnika gazowego jest usytuowany w kształtce (51), stanowiącej elektrolit stały.

4. Przyrząd według zastrz. 3, **znamienny tym**, że obwód do wstępnego podgrzewania jest wypełniony ziarnkami elektrolitu stałego.

5. Przyrząd według zastrz. 3, **znamienny tym**, że obwód do wstępnego podgrzewania jest utworzony przez co najmniej jeden przewód wchodzący do wgłębienia, w którym jest umieszczona elektroda.

6. Przyrząd według zastrz. 3, **znamienny tym**, że ogniotrwała kształtka (51) ma wymiary oraz ukształtowanie zależne od kształtu i wymiarów wypustki spustowej.

Fig. 1

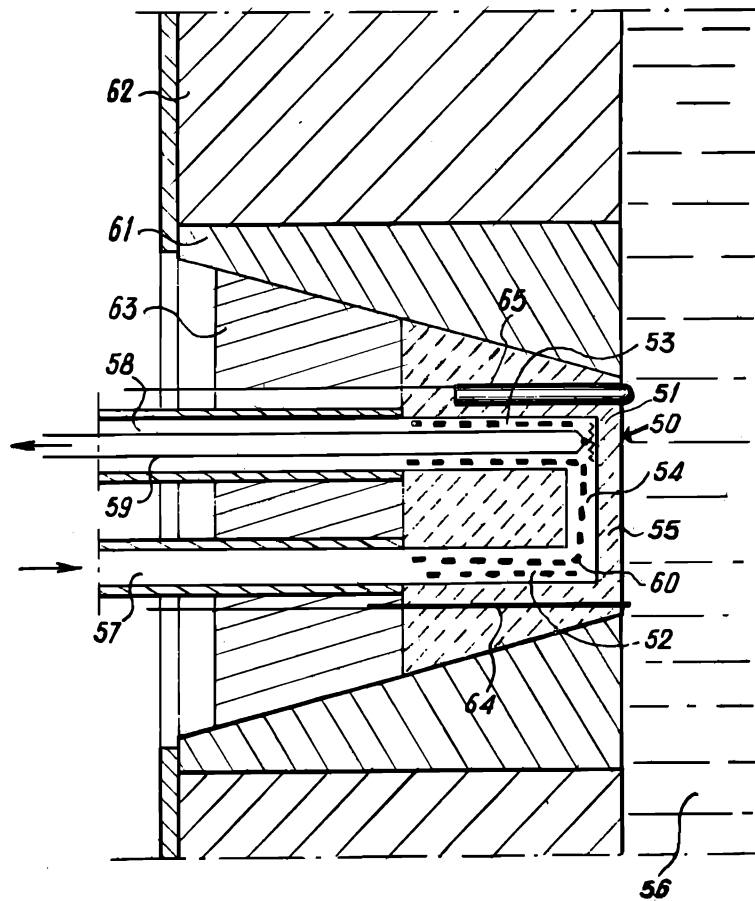
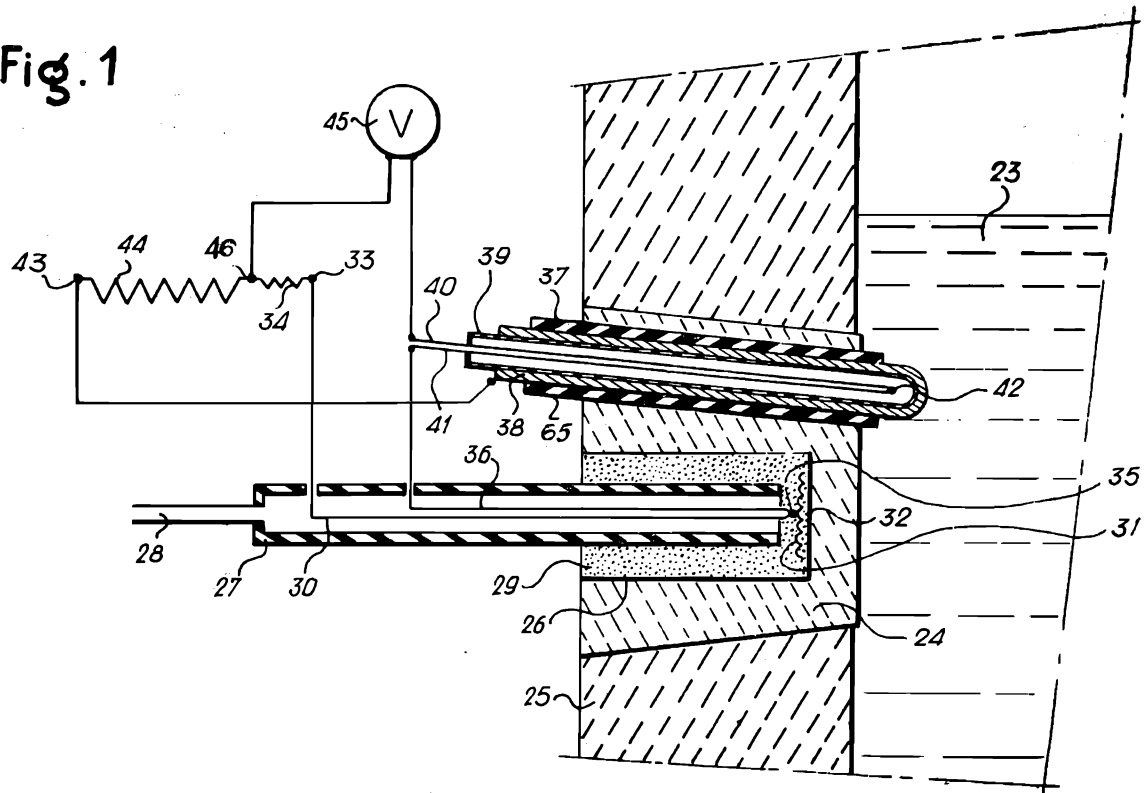


Fig. 2

Fig.3

