

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 572 848 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93107946.1**

(51) Int. Cl.⁵: **C21C 5/30**

(22) Anmeldetag: **15.05.93**

(30) Priorität: **30.05.92 DE 4217933**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.12.93 Patentblatt 93/49

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **KLÖCKNER EDELSTAHL GmbH**
Klöcknerstrasse 29
W-4100 Duisburg 1(DE)

(72) Erfinder: **Patel, Pervez, Dr.**
Am Königshof 37
W-4504 Georgsmarienhütte(DE)
Erfinder: **Selenz, Hans-Joachim, Dr.**
Schwicheldtstrasse 7
W-3384 Liebenburg(DE)
Erfinder: **Höfer, Friedrich, Dr.-Ing.**
Villenstrasse 7
W-8458 Sulzbach-Rosenberg(DE)

(54) **Verfahren zur Bestimmung des Endpunktes für den Frischprozess in Sauerstoffkonvertern.**

(57) Bei einem Verfahren zur Bestimmung des Endpunktes für den Frischprozeß in Sauerstoffkonvertern bei der Stahlerzeugung wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß während des Frischens fortlaufend aus dem Konverter entweichende Abgasbestandteile vorzugsweise massenspektrometrisch analysiert, aus den gemessenen Werten Parameter erzeugt werden, deren signifikante Änderung im zeitlichen Verlauf ein Signal für die Beendigung der Sauerstoffzufuhr ergibt.

EP 0 572 848 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Endpunktes für den Frischprozeß in Sauerstoffkonvertern bei der Stahlerzeugung.

Während des Frischens, also beim Auf- bzw. Einblasen von Sauerstoff auf bzw. in die Stahlschmelze, wird im wesentlichen Kohlenstoff oxidiert. Am Ende des Sauerstoffblasens ist der Kohlenstoffgehalt relativ klein. Daher tritt nun die Reaktion von Eisen mit Sauerstoff in den Vordergrund. Neben der Tatsache, daß durch diese Reaktion der sogenannte braune Rauch entsteht, eine starke Belastung der Umwelt, reagiert das flüssige Eisenoxid mit dem teuren Feuerfest-Futter des Konverters und erhöht so die Feuertest-Kosten. Gleichzeitig wird das Eisenausbringen verringert. Deshalb ist das rechtzeitige Abschalten der Sauerstoffzufuhr besonders wichtig. Zudem ist ein erhöhter FeO-Gehalt der Schlacke von Nachteil für die Erzeugung von Stahl mit hohem Reinheitsgrad.

Methoden, den günstigsten Abschaltzeitpunkt zu finden, sind vielfältig. So gibt es allgemeine mathematische Modelle, bei denen der Zeitpunkt auf der Grundlage vorher festgelegter Werte, unter anderem die Schmelze selbst betreffend, ermittelt wird.

Da diese Werte von Charge zu Charge jedoch wechseln, sind diese statischen Modelle nicht in der Lage, den für jede Charge zutreffenden Abschaltzeitpunkt zu ermitteln.

Dagegen sind dynamische Modelle, die ein Signal benutzen, eher geeignet, den Frischprozeß befriedigend zu steuern. Eine dieser dynamischen Methoden ist die sogenannte Sublanzentechnik. Hier wird kurz vor Ende des Blasens eine bzw. zwei Proben durch das Einführen einer Lanze in Blasstellung genommen.

Der Kohlenstoffgehalt wird durch eine Schnellbestimmung mittels seiner Abhängigkeit von der Erstarrungstemperatur ermittelt. Die Nachteile der Sublanzentechnik sind die sehr hohen Investitions- und Wartungskosten sowie eine unbefriedigende Trefferquote in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt.

Weitere dynamische Modelle benutzen die Gasanalyse. Derartige Modelle wären an sich für die Ermittlung des Abschaltzeitpunktes besonders geeignet, wenn eine zufriedenstellende Methode zur Verwendung der Signale zur Steuerung des Frischprozesses vorhanden wäre. Bei der herkömmlichen Abgasanalyse wird die Entkohlungsgeschwindigkeit aus den gemessenen CO- und CO₂-Volumenanteilen unter Berücksichtigung der Abgasrate G_A ermittelt. Eine Senkung der Entkohlungsgeschwindigkeit signalisiert den Endpunkt. Dieses Verfahren ist wegen unzureichender Reproduzierbarkeit der Endkohlenstoffgehalte im Metall sowie der FeO-Gehalte der Schlacke nicht empfehlenswert.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so zu führen, daß individuell für jede Schmelze möglichst frühzeitig und bei einem bestimmten Bad-Kohlenstoffgehalt über die Abschaltung der Sauerstoffzufuhr beim Frischen entschieden werden kann.

Die Erfindung löst diese Aufgabe mit Hilfe der Merkmale des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der zeitliche Verlauf einer Anzahl von Abgasbestandteilen, vorzugsweise massenspektrometrisch ermittelt. Gegen Ende des Frischvorganges sinkt der Anteil einzelner Abgasbestandteile, während der Anteil anderer Abgasbestandteile steigt.

Wenn z. B. mit Hilfe des Massenspektrometers die Abgasbestandteile CO, CO₂ und N₂ gemessen werden, so stellt sich heraus, daß gegen Ende des Frischvorganges der Anteil an CO fällt, während die Anteile an CO₂ und N₂ ansteigen. Der Anstieg an CO₂ ist dabei relativ gering, während der Anstieg an N₂ sehr signifikant ist. Das liegt daran, daß gerade am Ende des Frischvorganges viel Falschlufft in den Abgasstrom gelangt. Aus umwelttechnischen Gründen müssen nämlich die Abgase abgesaugt werden. Zwischen Konverteröffnung und Abgashaube befindet sich ein Spalt, durch den mehr und mehr Falschlufft angesaugt wird, wenn den Absaugpumpen nicht mehr genug Konvertergas angeboten werden kann.

Da das Sinken des CO-Anteils bzw. das Steigen des N₂-Anteils aber zunächst sehr mäßig verläuft, ist nicht gleich zu entscheiden, ob der Zeitpunkt zum Abschalten der Sauerstoffzufuhr schon erreicht ist. Sicher kann man erst sein, wenn der Abfall des CO-Anteils bzw. der Anstieg des N₂-Anteils signifikant wird. Vor diesem Zeitpunkt kann jedoch schon die Reaktion des Sauerstoffes mit dem Eisen die Überhand über die Reaktion des Sauerstoffes mit dem Kohlenstoff gewonnen haben. Aus diesem Grunde werden aus den gemessenen Abgasbestandteilen Parameter abgeleitet, wie sie beispielhaft in Anspruch 4 aufgeführt sind. Dabei bedeutet $G_K = G_A/100 \cdot (100 - N_2 - O_2) \approx G_A/100 \cdot (100 - N_2)$, wobei N₂ bzw. O₂ Volumenanteile in % im Abgas sind.

Die Parameter sind so gewählt, daß diese schon dann eine signifikante Änderung zeigen, wenn die Abgasbestandteile erst langsam steigen bzw. fallen.

Auf diese Weise ist es möglich, die Entscheidung über die Abschaltung der Sauerstoffzufuhr schon etwa 2 Minuten früher zu treffen als bei der eben beschriebenen Methode, bei der lediglich die Abgasbestandteile selbst Verwendung finden.

Wichtig für das Verfahren ist es, daß am Beginn der Endpunktbestimmungsmessung der Kohlenmonoxidanteil über 40 Vol-% und der Stickstoffanteil unter 40 Vol-% im Abgasstrom beträgt. Denn erst, wenn diese Anfangsbedingungen gegeben sind, ergibt sich im Verlauf des Frischens ein auswertbarer Abfall des Kohlenmonoxidanteils bzw. Anstieg des Stickstoffgehaltes.

Da es also bei dem erfindungsgemäßen Verfahren darauf ankommt, daß die entscheidende signifikante Änderung im zeitlichen Verlauf der Abgasbestandteile bzw. der daraus abgeleiteten Parameter möglichst frühzeitig erkannt wird, muß dieser zeitliche Verlauf einer Mustererkennung unterzogen werden. Das wird erfindungsgemäß mit Hilfe eines Rechnerprogramms bewerkstelligt. Die gemessenen Abgaswerte sind Analogwerte, die in einem Analog-Digitalwandler digitalisiert werden. Dann werden aus den gewonnenen Digitalwerten mittels des Computerprogrammes die abgeleiteten Parameter gebildet. Meßpunkt für Meßpunkt, die zeitlich etwa 3 Sekunden auseinanderliegen, wird abgetastet und die jeweilige zeitliche Veränderung wird mit einem Soll-Zustand verglichen.

Dieser Sollzustand bedeutet beispielsweise bei CO "fallen", während er bei Stickstoff "steigen" bedeutet. Ergibt die Abtastung, d.h. der Vergleich der zeitlichen Veränderung der Meßpunkte mit dem jeweiligen Sollzustand in mehreren Durchläufen hintereinander jeweils die gleiche Tendenz (CO fällt ständig, N₂ steigt ständig) wird ein Signal erzeugt, das dazu benutzt wird, die Sauerstoffzufuhr abzuschalten.

Die Zahl der Vergleichsdurchläufe (Loopings) wird vorher festgelegt und beträgt beispielsweise 7.

Da es im zeitlichen Verlauf der gemessenen Abgaswerte aber auch vorher schon zu Situationen kommen kann, in denen die Soll-Zustände mehrmals hintereinander getroffen werden, wird die Mustererkennung erst dann gestartet, wenn im zeitlichen Verlauf ein Punkt erreicht ist, ab dem mit dem endgültigen Abfall des CO-Anteils bzw. dem endgültigen Anstieg des N₂-Gehaltes gerechnet werden kann. Das wird beispielsweise mit Hilfe eines der oben angegebenen statischen Modelle grob bestimmt. Es gibt jedoch auch andere Kriterien, wie z. B. den sogenannten Kohlestop. Bei manchen Stahlherstellungsverfahren wird beispielsweise von unten durch den Konverterboden Kohlenstoff in die Charge eingeblasen. Wenn genügend Kohlenstoff in der Schmelze vorhanden ist, wird die Kohlenstoffzufuhr gestoppt, während das Frischen weitergeht. Das Mustererkennungsverfahren wird dann beispielsweise 5 min. nach dem Kohlenstop begonnen, d. h., wenn ungefähr sicher ist, daß nur noch wenig Kohlenstoff mit Sauerstoff reagieren kann, der Kohlenmonoxidgehalt im Abgasstrom somit beginnt stetig abzunehmen.

Sind dann die oben genannten Bedingungen über eine vorher bestimmte Zeit bzw. vorher bestimmte Anzahl von Vergleichsdurchläufen erfüllt, wird vom Rechner ein Signal erzeugt, das entweder im DDC-Modus die Sauerstoffzufuhr selbständig beendet, oder aber zum Konverterleitstand gesendet wird, wo dann die Sauerstoffzufuhr vom Bedienungspersonal beendet werden kann. Diese zweite Alternative hat den Vorteil, daß das Bedienungspersonal aufgrund von Erfahrungswerten die Sauerstoffzufuhr trotz des Signals noch ein wenig aufrechterhalten kann.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Zeichnungen dargestellt und näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 den prinzipiellen Aufbau der Meß- und Auswerteapparatur am Konverter,
- Fig. 2 den zeitlichen Verlauf der Volumenanteile von CO, CO₂ und N₂,
- Fig. 3 den zeitlichen Verlauf des Verhältnisses von CO und N₂ multipliziert mit dem Konvertergasanteil,
- Fig. 4 den zeitlichen Verlauf des Verhältnisses von CO und N₂ und
- Fig. 5 ein Flußdiagramm des erfindungsgemäßen Auswerteverfahrens.

In der Fig. 1 ist schematisch ein Konverter 1 dargestellt. Die Sauerstoffblaseinrichtung ist aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Über der Konverter-Öffnung 2 befindet sich in einem geringen Abstand 3 dazu eine Absaughaube 4, über die die Abgase aus dem Konverter 1 in den Kamin 5 gelangen. Die Absaugpumpen sind ebenfalls aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Eine schematisch dargestellte Abzweigung 6 aus dem Kamin 5 beliefert einen Massenspektrometer 7 mit den zu analysierenden Abgasbestandteilen. Die Meßsignale werden beispielsweise mit Hilfe eines Schreibers 8 über der Zeit aufgetragen. Die Analogwerte werden abgetastet und einem Analog-Digitalwandler 9 zugeführt. Die digitalisierten Werte gelangen in den Rechner 10 und werden dort weiter verarbeitet. Nachdem festgestellt worden ist, daß der richtige Zeitpunkt zum Abschalten der Sauerstoffzufuhr erreicht ist, wird vom Rechner 10 ein Signal erzeugt, das im vorliegenden Beispiel über den digitalen Ausgang 11 zum nicht dargestellten Konverterleitstand übermittelt wird.

In der Fig. 2 ist der zeitliche Verlauf der gemessenen Volumenanteile in % von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff dargestellt. Die Messungen sind während des Frischens nach einer vorher festgelegten Zeit begonnen worden. Es ist zu erkennen, daß am Frischende, d. h. in diesem Fall im Bereich 10 bis 12 min., die CO-Kurve sinkt und die CO₂- und N₂-Kurven steigen. Die Verläufe der Meßsignale sind nach ca. 10,5 min. eindeutig.

Werden nun bestimmte, abgeleitete Größen, wie z. B. CO/N_2 oder CO^2 ($1/\text{N}_2 - 1/100$), in Abhängigkeit von der Frischzeit aufgetragen, so ist ein eindeutiger Verlauf noch früher als nach 10, 5 min. zu erkennen.

In Fig. 3 ist für die gleiche Charge wie in Fig. 2 eine Auftragung von $(\text{CO}/\text{N}_2) \cdot (\text{CO} [100 - \text{N}_2] - 1/100)$, was CO^2 ($1/\text{N}_2 - 1/100$) entspricht, als Funktion der Frischzeit durchgeführt worden. Hier ist schon ein eindeutiger Trend nach ca. 8,5 min. erkennbar. Der Verlauf von CO/N_2 in Abhängigkeit von der Frischzeit wird in Fig. 4 dargestellt. Auch in diesem Fall ist ein deutlicher Abfall nach ca. 8,5 min. zu sehen.

Das Verfahren basiert auf dem Erasten der oben angegebenen zeitveränderlichen Größen. Dazu ist es erforderlich, ein Rechnerprogramm zu erstellen, wie es schematisch in Fig. 5 dargestellt ist, und die Analogwerte in Digitaldaten umzusetzen. Das Rechnerprogramm erzeugt zunächst einmal die abgeleiteten Größen und vergleicht ständig die zeitliche Veränderung mit dem Soll-Zustand.

Damit dieser Vergleich nicht schon am Anfang des Frischverfahrens bzw. am Anfang der Meßzeit erfolgt, in einem Bereich also, in dem noch keine sinnvollen Entscheidungen getroffen werden können, wird das Programm erst zu einem späteren Zeitpunkt gestartet. Im vorliegenden Beispiel erst 5 Minuten nach dem Kohlestop.

Am Beginn der Messung ist das Massenspektrometer völlig mit Stickstoff beaufschlagt. Beginnt nun die Messung, d. h. werden dem Massenspektrometer die zu untersuchenden Abgase zugeführt, sinkt der Eichgas-Stickstoff-Anteil im Massenspektrometer. Sinkt er unter 95 %, wird durch Reset das Programm erst einmal außer Funktion gesetzt. Sind die 5 min. nach Ende der Kohlenstoffzufuhr erreicht, wird wieder abgefragt, ob der Eichgasanteil des Massenspektrometers auf unter 95 % abgesunken ist. Wird diese Frage bejaht, wird der Zähler im Programm auf 0 gesetzt und die erste Bedingung wird abgefragt. In diesem Fall lautet die Bedingung "steigt der Stickstoffgehalt". Wird dies verneint, wird der Durchlauf neu gestartet. Ist die Bedingung erfüllt, wird die zweite Bedingung abgefragt, in diesem Fall "steigt der Kohlendioxidgehalt". Wird dies verneint, wird der Durchlauf neu gestartet, wird dies bejaht, wird die dritte Bedingung abgefragt, in diesem Fall "fällt der Kohlenmonoxidanteil". Wird dies verneint, wird erneut gestartet. Anderenfalls werden noch andere Bedingungen berücksichtigt, so z. B. fällt der zeitliche Verlauf des Verhältnisses von CO zu N_2 . Eine weitere Bedingung könnte sein, ob der Gradient der abfallenden Flanke dieses Verhältnisses (CO/N_2) einen bestimmten Wert überschreitet. Sind alle Bedingungen erfüllt, wird der Zähler um eins höhergesetzt und die Abfragung der Bedingungen

erfolgt für den nächsten Meßpunkt. Erreicht die Anzahl der Durchläufe (Loopings) einen vorher eingestellten Wert, wird das Verfahren beendet und das Signal zum Abschalten der Sauerstoffzufuhr erzeugt.

Das eben erläuterte Flußdiagramm aus Fig. 5 ist rein beispielsweise zu verstehen. So ist es natürlich möglich, daß lediglich zwei Bedingungen abgefragt werden und daß die Anzahl der Durchläufe zwischen $n = 2$ und $n = 10$, vorteilhafterweise jedoch auf 7 vorher festgelegt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Endpunktes für den Frischprozeß in Sauerstoffkonvertern bei der Stahlerzeugung, bei dem während des Frischens fortlaufend aus dem Konverter entweichende Abgasbestandteile analysiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß die zeitlichen Änderungen der massenspektrometrisch analysierten Abgasbestandteile und/oder daraus abgeleiteter Parameter mit Hilfe eines Rechnerprogramms fortlaufend mit einer Sollkurve verglichen werden, und nachdem über eine bestimmte Anzahl von hintereinander liegenden Meßwerten die vorgegebenen Bedingungen vom Rechner als erfüllt erkannt worden sind, die Sauerstoffzufuhr beendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Abgasbestandteile CO und/oder CO_2 und N_2 analysiert werden, aus deren gemessenen Wert die Parameter abgeleitet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Parameter die Abgasrate G_A und/oder Konvertergas G_K und/oder dC/dO_2 und/oder $\text{CO} (100 - \text{N}_2)/100$ und/oder CO/N_2 und/oder $\text{CO}^2 (1/\text{N}_2 - 1/100)$ aus den gemessenen Werten der Abgasbestandteile ermittelt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß am Beginn der Endpunktbestimmungsmessung der Kohlenmonoxidanteil über 40 Vol-% und der Stickstoffanteil unter 40 Vol-% im Abgasstrom betragen soll.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die gemessenen Werte Analogwerte sind, die digitalisiert werden und dann dem Rechner zugeführt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Rechner im DDC-Modus die Sauer-
stoffzufuhr selbständig beendet.

5

7. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Rechner das Signal zur Beendigung
der Sauerstoffzufuhr über einen digitalen Aus-
gang zum Konverterleitstand sendet, wo dann
die Sauerstoffzufuhr abgeschaltet wird..

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

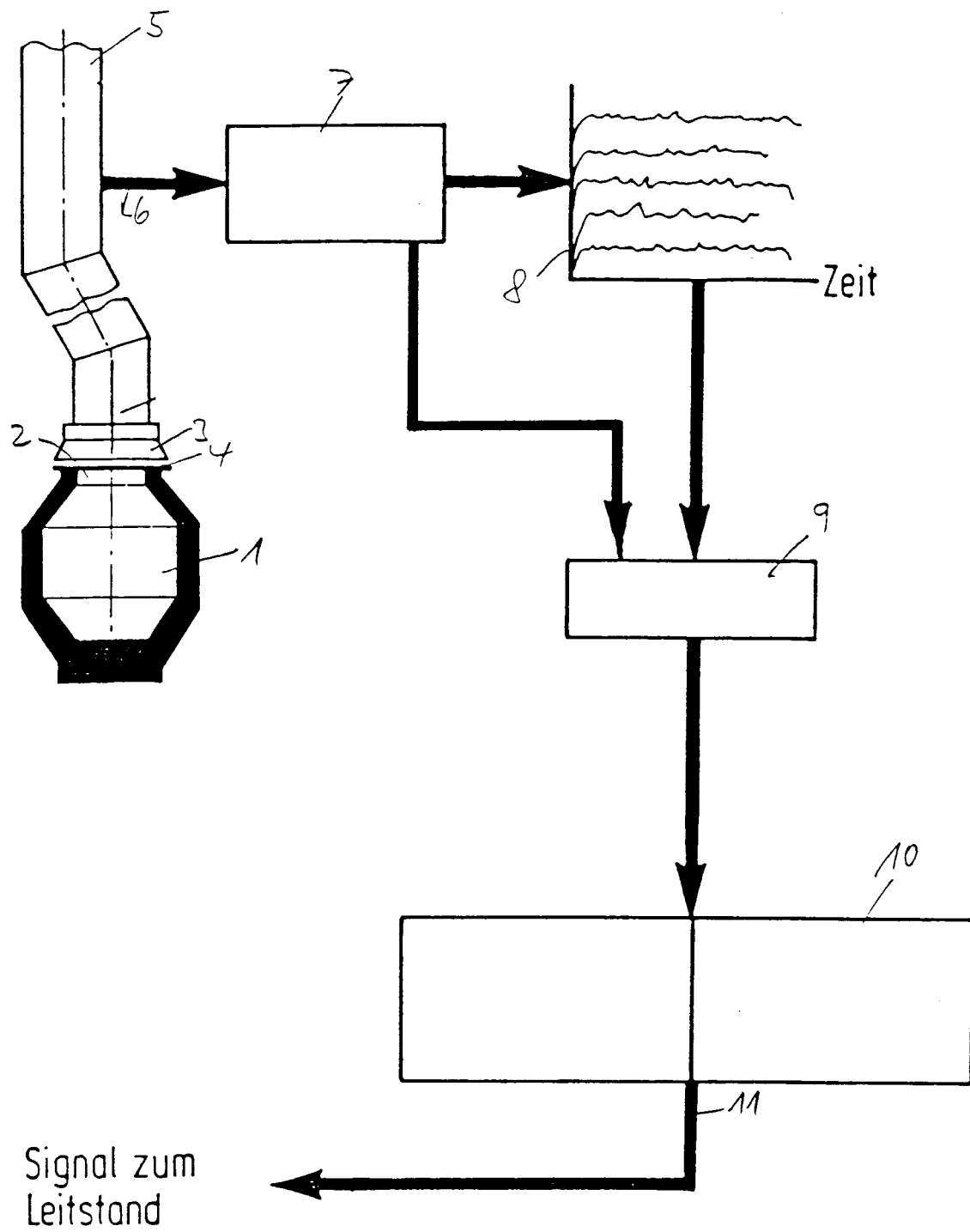


Fig.1

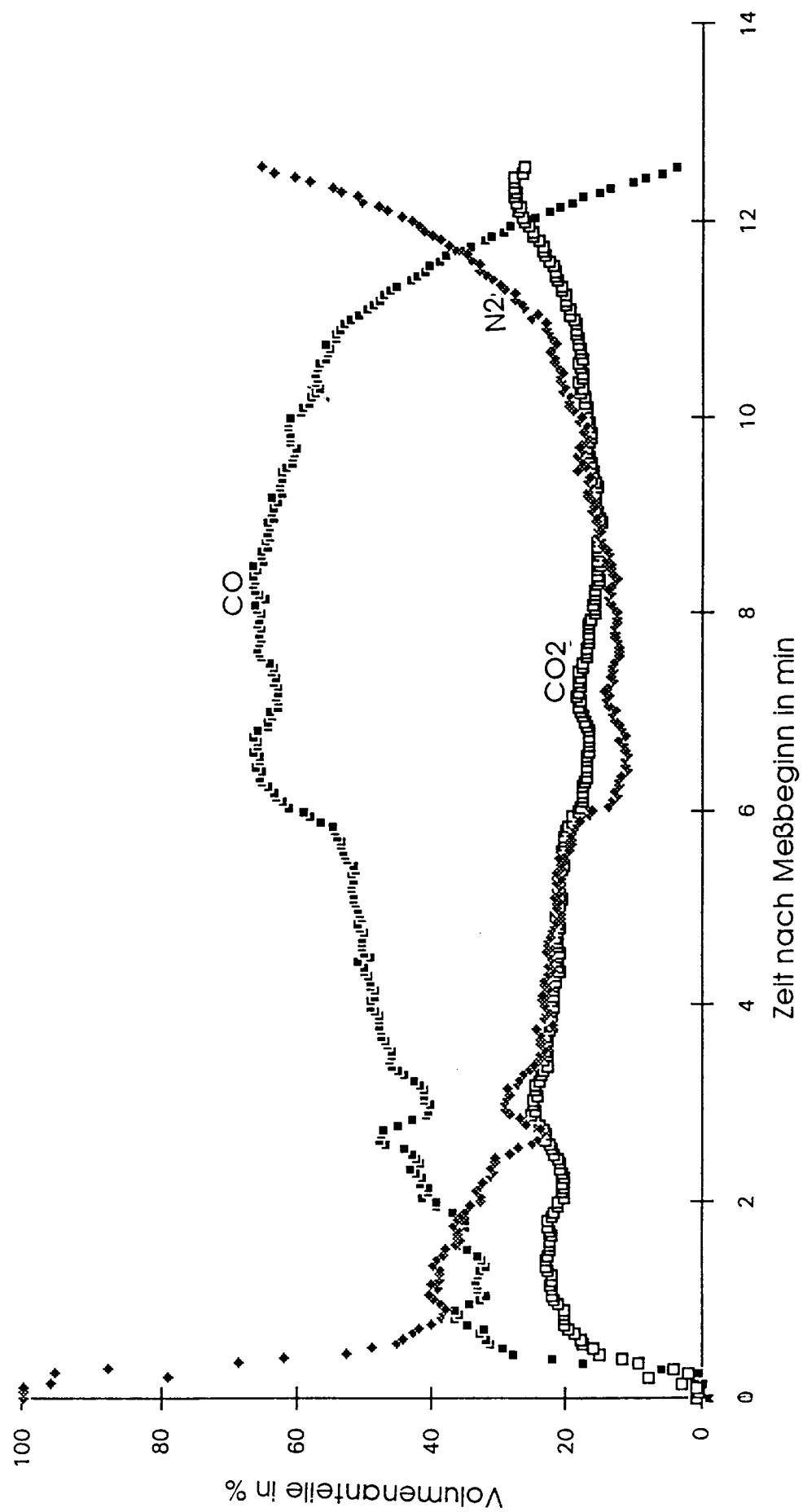
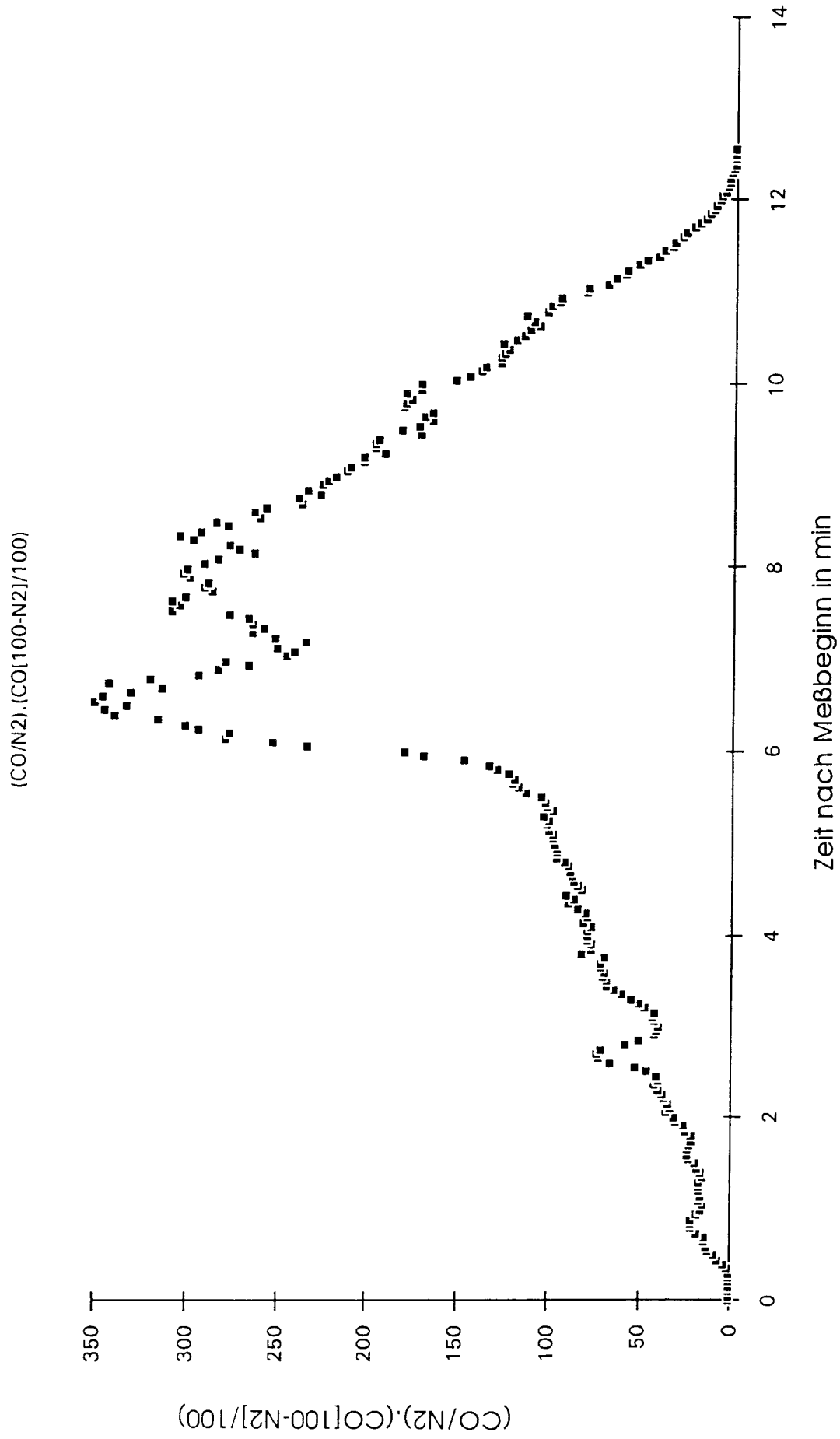
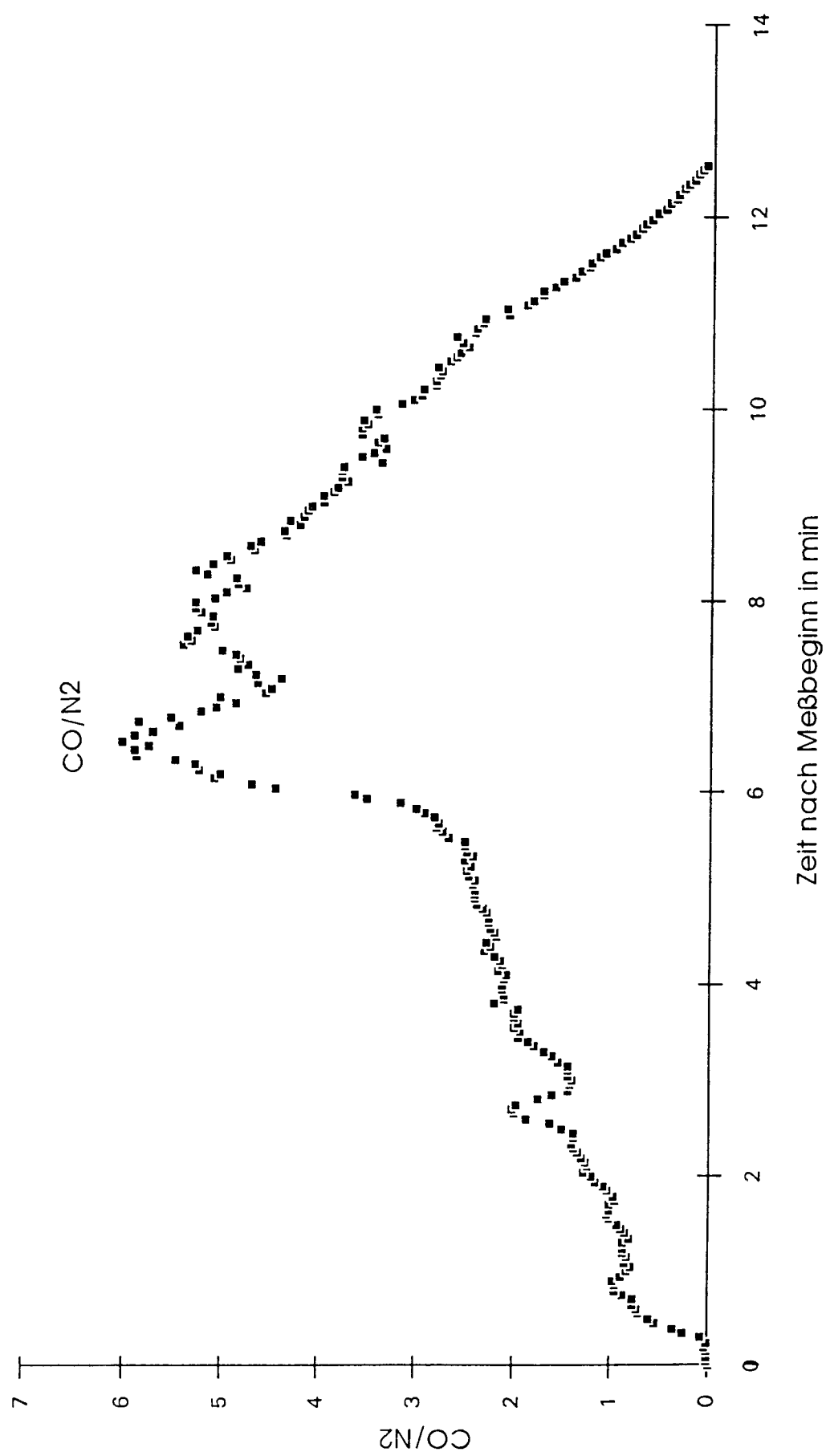
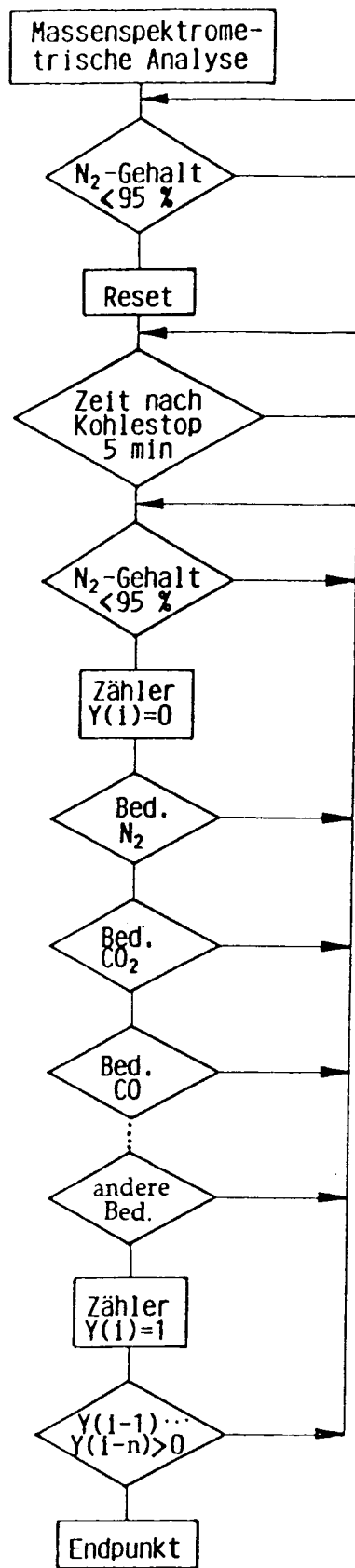


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4



Flußdiagramm der
rechnergesteuerten
Endpunktbestimmung
(Beispiel)

Fig. 5