

# 攀钢120<sup>T</sup>氧气顶吹转炉吹炼末期 碳氧关系的研究

冶金物化教研室 张千象 李国玮\* 王鼎明

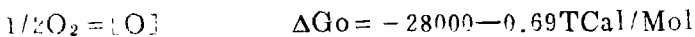
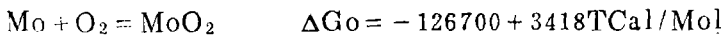
目前国外先进国家采用电子计算机自动控制转炉冶炼的全过程,其结果大大提高了转炉钢质量及转炉生产率。我国除个别厂外,目前尚未使用电子计算机控制,但它已成为当今转炉生产的必然趋势,为开展这个方面的工作,就必然要求研究氧气顶吹转炉的冶炼规律,尤其是贯穿炼钢全过程的碳—氧反应规律。碳—氧关系研究测定也可为今后攀钢开展定氧定碳以及采用定氧技术监测,为控制转炉生产全过程提供依据。为此,攀钢钢研所与北京钢铁学院共同进行了攀钢120<sup>T</sup>氧气顶吹转炉吹炼后期C—O关系的研究试验。

## 一、试 验

我们在攀钢提钒炼钢厂120<sup>T</sup>氧气转炉上进行了转炉末期碳氧关系的测定试验,一共取得71炉116个测点的数据,所测钢种为:BY3F及3F 38炉;BY3及AY3 11炉;U71Mn 7炉;O9V 5炉;D16Mn 2炉;D60 8炉。测定的碳分布在0.93%到1.10%的范围内,碳含量≤0.3%测点77个(其中终点44个),碳含量>0.3%测点39个(其中终点8个)。

每一个测点都是在转炉停吹(拉碳之后或转炉吹炼完毕)倒炉之后,用固体电解质定氧电池测定钢液中的氧,同时取钢样定碳,定锰,取渣样分析FeO,钢液的温度在定氧同时获得。

定氧测头是采用ZrO<sub>2</sub>·MgO为电解质,以Mo+MoO<sub>2</sub>为参比电极的管式双参数测头,计算氧活度的公式及采用的热力学数据如下:



$$\lg P'e = 21.49 - \frac{69336}{T}$$

式中: P'e 为ZrO<sub>2</sub>·MgO的电子特征氧分压

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{MoO}_2}^{1/4} + P'e^{1/4}}{P_{\text{O}_2}^{1/4} + P'e^{1/4}}$$

式中E: 定氧电池得的电动势,

\* 李国玮,王鼎明系物化81学生,参加工作的还有攀钢上研所李继庆,袁克珍,古隆建等同人。

T: 钢液温度K, 由定氧测头测得.

R: 气体常数, 为1.987卡/摩尔.

F: 法拉第常数23060卡/伏.

$P_{M_{O_2}}$ :  $M_{O_2}$ 的分解压,

$P[O]$ : 对应各不同氧活度的钢液平衡气相氧分压,

温度的测试部分, 采用双铂铑 ( $Pt_{10}Rh_{6}-Pt_{10}Rh_{30}$ ) 热电偶.

同炉前样匀取钢样与渣样, 定碳是采用光谱分析仪, 锰及渣中氧化铁用常规化学分析法获得.

为了获得稳定的及现行攀钢操作适用的测试结果, 选择的测定碳含量应至少在0.03%—0.80%范围, 以求得较大碳含量范围的碳氧关系; 为测定的炉次应操作正常; 固定插枪时间(停吹后的二分钟插入为佳)等因素.

表 1 碳氧关系测定的部分结果

[%C]	$a_{O, ppm}$	第 次炉倒 后 分 秒	%Mn	(T.Fe)%	$\Sigma(FeO)\%$	t(°C)	R	炉 号
3.03	1233	三				1648		8421537
	1046	三				1648		8421537
0.04	1100	二 3 45		10.43	13.42	1640	9.5	8411643
0.05	1908	四 1 52		24.85	31.97	1650	11.2	8421760
0.06	1086	二 4 06	0.05	26.74	34.4	1660	12.04	8421577
	777	三 3 51				1600		8421760
0.07	907	二 1 28	0.077	19.5	25.09	1650	4.98	8431962
	847	二 2 30	0.05	20.34	26.17	1660	6.43	8411617
	857	一 4 40	0.09			1640		8411618
	907	一 1 32	0.075	14.2	18.27	1650	7.06	8421776
0.08	725	一 3 55	0.09	15.3	19.68	1700	8.76	8421800
	734	二 1 37	0.08	16.36	12.05	1635	7.86	8421800
	558	一 1 54		13.7	17.62	1620	7.53	8421798
0.09	1037	二 1 52				1640		8432001
	447	二 5 48	0.05	23.86	30.7	1615	7.03	8411619
	492	二 22	0.09	18.62	23.95	1610	7.88	8421538
	438	二 2 22		19.35	25.15	1635	10.29	8412698

## 二、试验结果

各测量点钢中氧的活度,碳含量,锰含量,温度及相应的渣中FeO含量,及炉前操作主要参数均已整理,部份结果列于表1。表中,钢渣中的FeO含量由换算求得,吹氧量吹氧时间采用炉前吹氧熔炼记录,钢液温度个别数据由炉前插入式热电偶(双铂铑)获得,而多数均为定氧测头测出。

### 三、攀铜120吨氧气转炉吹炼末期的碳氧关系及讨论

1.在转炉吹炼末期炼钢熔池中存在着氧气熔入钢液炉渣,碳氧反应及少量的Mn的再氧化反应,它们之间相互影响,相互制约。由于吹炼末期钢液中碳含量较低,碳的扩散成为碳氧反应的控速环节,碳氧反应的速度随着碳含量的下降而不断降低,使吹入熔池中的氧不能全部为碳的氧化所消耗,故必然造成钢液中氧含量高于碳氧反应的平衡值。同时,这种过剩值也必然与碳的氧化速度——即碳氧反应的动力学条件有关。当动力学条件相对稳定时,钢液中氧的活度必然与碳,温度,渣中氧化铁,钢中锰含量有相对稳定的关系,这就是碳氧经验公式的理论根据。

2.对于碳氧关系及其它因素对此关系的影响,国内外已有不少学者在不同的转炉上测定出来。常见的形式有两种:

$$a[O] = \frac{A}{[\%C]} + BT + C[\%Mn] + D(\Sigma FeO\%) + E \dots \dots \dots (1)$$

$$a[O] = -A' \log \%C + B' \log t + C \log [\%Mn] + D \log (\Sigma FeO\%) + E' \dots (2)$$

式中:

- $a[O]$ : 钢液中溶解氧的活度,
- $[\%C]$ : 钢液中碳的百分含量,
- $[\%Mn]$ : 钢液中残锰百分含量,
- $[\Sigma FeO\%]$  渣中氧化亚铁百分含量,
- $T(k), t^{\circ}C$ : 熔池温度。

A, A', B, B', C, C', D, D', E, E' 均为常数,根据测试结果,可以判断在我们测试条件下补吹次数对氧的过剩量无明显影响,故所有测点均可作为吹炼终点处理。考虑到在高碳与低碳条件下其动力学条件的差异,而碳——氧关系一般规律不尽相同,故以 $[\%C] = 0.3$ 为界,划分为高碳与低碳两大部份。从表1中选择了比较完全的60组数据,其中低碳部份45组,高碳部份15组,采用公式(1)在微处理机上作四元非线性回归。

#### 3. 低碳部份回归结果 ( $C \leq 0.3\%$ )

$$a[O] = \frac{0.00431}{[\%C]} + 8.746 \times 10^{-5} + 0.1519[\%Mn] + 6.913 \times 10^{-5} (\Sigma Fe\%) - 0.1626 \dots \dots \dots (3)$$

$$R = 0.958$$

$$S.D = 0.0058$$

从以上相关系数R可以看出,这四个因素之间相关系数较高,均方根差为0.0058,说明此方程的精度。为了将此精度与碳的变化联系起来,以便判定可否用此方程定氧定碳,将T, [%Mn], ( $\Sigma \text{FeO}\%$ )取平均值各为1873°K, 0.00807, 19.72代入上式,得

$$a[\text{O}] = \frac{0.004311}{[\%C]} + 0.0038$$

$$\frac{\partial a[\text{O}]}{\partial [\%C]} = -\frac{0.004311}{[\%C]^2}$$

可以近似认为:  $\left| \frac{\Delta a[\text{O}]}{\Delta [\%C]} \right| = \frac{0.004311}{[\%C]^2}$

当[%C]为0.03~0.06%时,每变化一个碳(C)即 $\Delta[\%C]=0.01$

$$\left| \Delta a[\text{O}] \right| = \frac{0.004311}{[\%C]^2} \times 0.01$$

$$\left| \Delta a[\text{O}] \right| = 0.0479 \sim 0.0120$$

即a[O]变化为479到120ppm

这时的  $|\Delta a[\text{O}]| > 2S.D$

可见:

当[C%]=0.03~0.06%时, a[O]波动为479到120ppm,才引起0.01%碳的变化,而这种变化的概率是大于95%。在[C%]为0.03~0.06,当用此经验公式由氧定碳,在保证碳的分析精度为一个碳的命中率大于95%。

同理,当[%C]=0.07~0.10  $|\Delta a[\text{O}]| = 0.088 \sim 0.0043$

$$\text{即 } |\Delta a[\text{O}]| = 1.52SD \sim 0.74SD$$

即保证精度为一个碳的由氧定碳的命中率为87%~54%。

当[%C]=0.11~0.15  $|\Delta a[\text{O}]| = 0.0036 \sim 0.0019$

此范围内该关系命中率为46%~34%

可见此经验公式若用于定氧定碳,只有碳含量低于0.10%才能保证精度,随着碳含量的增加精度下降。国外用此方法定碳的报导中曾指出,可以在碳含量小于0.2%时用以定碳,因此为进一步完善此项经验公式,攀钢尚须再进一步稳定操作条件,对此公式再作补充测定。进一步对此四元回归方程的各因素作显著性检验,即用比较标准回归系数 $b_i$ 的方法

$$b_i = b_i \sqrt{\frac{L_{ji}}{L_{00}}} \quad (i=1,2,\dots,m)$$

$b_i = X_i$ 的回归系数,数据及计算见附表,结果发现碳对a[O]的影响最大,温度次之,钢中碳Mn次之,渣中FeO最小。

4, 高碳部份回归结果 (C>0.3%)。

$$a[\text{O}] = \frac{0.006898}{[\%C]} - 1.8114 \times 10^{-5} T - 0.0187 [\%Mn] + 1.703 \times 10^{-4} (\Sigma \text{FeO}\%) + 0.03783$$

.....(4)

$$R = 0.80$$

$$S.D = 0.0035$$

可见这部份经验公式与低碳部份相比，其相关系数较低，从精度的绝对值看，S.D为0.0035比低碳部份小，但若从定氧定碳角度考虑，取 $T=1873K$ ，平均 $[\%Mn]=0.144$ 。

$$\text{平均 } \Sigma(\text{FeO}) \% = 16.51$$

代入上式，得

$$a[\text{O}] = \frac{0.006808}{[\%C]^2} + 0.040$$

$$\frac{\partial a[\text{O}]}{\partial [\%C]^2} = -\frac{0.006898}{[\%C]^3}$$

$$\text{近似认为 } \left| \frac{\Delta a[\text{O}]}{\Delta [\%C]} \right| = \frac{0.006898}{[\%C]^2}$$

$$\text{若取 } \Delta[\%C] = 0.01 \quad \text{则 } |\Delta a[\text{O}]| = \frac{0.006898}{[\%C]^2} \times 0.01$$

$$\text{当 } [\%C] = 0.30 \sim 0.80 \text{ 则 } |a[\text{O}]| = 0.0008 \sim 0.0001$$

$$\text{即 } |a[\text{O}]| = 0.23S.D \sim 0.13S.D$$

在此范围内该关系的命中率为18%~10%

可见高碳部份内关系式不能用于测氧定碳，即无法满足定碳精度。但由公式可看出，当碳变化很大时相应的氧量变化却不大，故反之若用此碳定氧，并由此计算铁合金加入量则是可行的。

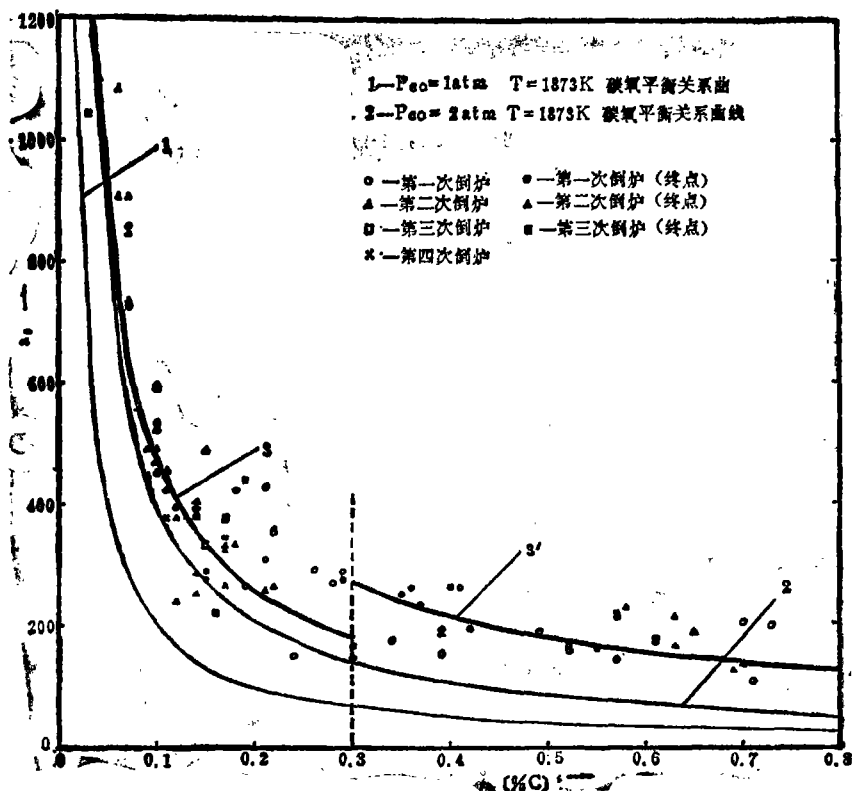


图 1 顶吹转炉中直接定氧与碳—氧平衡关系对照

曲线3低碳部分碳氧关系回归方程

(温度 $T=1883K$  Mn%,  $\Sigma\text{FeO}\%$ 用平均数) 曲线3'高碳部分碳氧关系回归方程(同上)

5. 为了进一步说明我们的测定数据是可靠的, 将本实验的结果与理论值, 文献值比较。

(1) 将我们实测数据与碳氧平衡曲线及文献给出的实测值比较:

图1是碳氧平衡曲线及实测值在该图上的分布图。可以看出, 实测点大部份分布在 $P_{CO} = 2$  atm平衡曲线上, 与 $P_{CO} = 1$  atm平衡曲线距离较大, 实测点碳氧之间变化规律与碳氧平衡曲线变化规律基本一致。图2是文献(6)给出的80<sup>T</sup>氧气顶吹转炉对应的钢液氧活度的范围, 我们所测数据表示在图2中, 二者基本上是相吻合的。

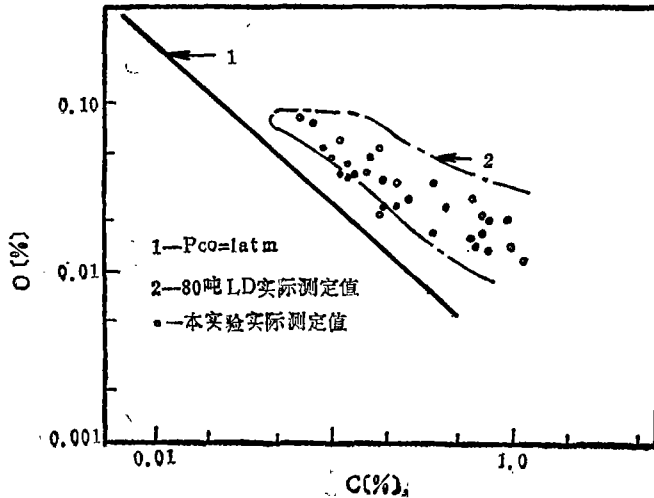


图2 炼钢熔池的碳氧关系比较

(2)、与鞍钢实测数据相比较

将我们所测数据与鞍钢150<sup>T</sup>氧气顶吹转炉用固体电解质定氧测头所获碳氧经验式比较,

选取 $[C] = 0.03 \sim 0.30\%$ 的数据59组进行一元回归, 其数据见附录, 得到:

$$a_{(O)} = \frac{37.38}{[C]} + 119.1 \quad (\text{ppm}) \quad \dots\dots (5)$$

$$S.D = 104, \quad R = 0.91$$

$$[C] = 0.03 \sim 0.30\%$$

与此相应鞍钢的150<sup>T</sup>转炉的测定

结果为

$$a_{(O)} = \frac{36.88}{[C]} + 94.03 \quad (\text{ppm}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$R = 0.93 \quad [C] = 0.03 \sim 0.45\%$$

由以上两式计算结果列下表

[C]%	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15	0.18	0.21	0.24	0.27	0.30
攀钢 $a_{(O)}$	1363	742	534	431	368	327	297	275	258	244
鞍钢 $a_{(O)}$	1323	709	504	401	340	299	270	278	248	217

从上表可看出计算结果总的规律相当一致, 在实际操作条件不同转炉容量不同的情况下, 数据有差异是必然的, 例如攀钢供氧强度为245米<sup>3</sup>/分·吨, 而鞍钢为1.8~2.0米<sup>3</sup>/分·吨, 这也是过剩氧量攀钢比鞍钢普遍都高的原因。

总之, 由以上两方面的分析比较可以看出, 我们所获数据符合冶金规律及理论分析, 因此是可靠的。

#### 四、电子计算机控制转炉冶炼终点的方案

在碳氧关系测试获得数据的基础上, 对如何在后期吹炼中进行终点碳的计算机控制进行了一些探讨。以便在目前操作基础上尽可能提高命中率, 并为今后全面用计算机控制提供一些设想与依据。

计算机控制转炉终点是建立在科学计算基础上的，它采用逐步逼近的策略思想。即通过原材料精料控制和准确检测来保证建立具有一定精度的炉料加入量和供氧量的静态模型，再通过吹炼过程动态模型控制来提高控制的精度，最后通过中间检测和后期修正模型来达到高精度的终点目标命中率，对于少数未达到高精度终点目标命中的吹炼用炉外微调来挽救。

采用吹炼过程动态控制，使吹炼的主要冶金反应沿着最佳反应路线进行，必然会提高吹炼过程的再现性，无疑也会提高终点目标的命中精度。由于攀钢目前条件下无法讨论转炉全过程的自动控制，只能对转炉后期如何控制终点碳（即补吹时间的确定）进行一些探讨，故我们采用脱碳模型，只立足于终点碳的控制，梯形模型只是对氧气转炉实际脱碳速度变化的近似处理，由于后期脱碳速度并非随[C%]呈直线变化，故在攀钢现行操作条件下，梯形模型不能作为动力学模型指导吹炼后期的操作。

指数模型的提出是基于炉气连续分析，推算出的脱碳速度与碳含量之间的关系〔1〕，其基本要点类似于梯型模型，但在脱碳后期脱碳速度与碳含量不再成简单的线性关系，而成指数关系，并认为这一关系更符合实际脱碳过程，我们采用日本 Kawasaki 钢铁公司，1974年公布的称之为“Smart”控制系统中用于动态控制的指数模型：

$$-\frac{dc}{do_2} = \xi \left[ 1 - \exp \left( -\frac{C_p - C}{C_p - C_0} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中：

- ξ—理论最大脱碳速度（%/NM<sup>3</sup>）
- C<sub>0</sub>—脱碳速度为零时的临界碳含量（重量%）
- C<sub>p</sub>—C点切线与ξ的交点对应的碳含量（重量%）
- C—碳含量（重量%）

以上的微分式示意图如图3

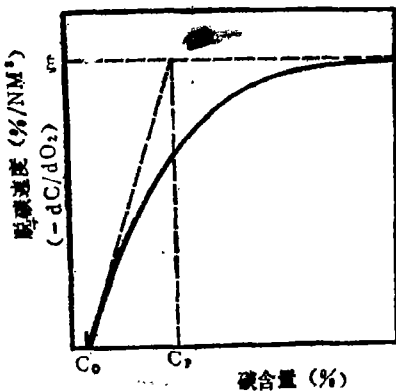


图3 脱碳指数模型示意图

积分（12）式可得

$$\Delta O_2 = \frac{C_0 - C_p}{\xi} \left[ \frac{C_e - C}{C_p - C_0} + 1_n \right]$$

$$1 - \exp \left( -\frac{C_p - C_{fa}}{C_p - C_0} \right) \dots\dots\dots (13)$$

$$1 - \exp \left( -\frac{C_0 - C_{s1}}{C_p - C_0} \right)$$

式中：

C<sub>fa</sub>—吹炼终点的碳含量

f<sub>s1</sub>—为吹炼过程中测定的熔池中的氧含量

ΔO<sub>2</sub>—是当碳含量从C<sub>s1</sub>降至C<sub>fa</sub>时所须吹入的氧气量，

为了检验以上模型的适应性，首先我们用攀钢的熔炼数据，采用逐步逼近法求出各组数据，即指ΔO<sub>2</sub>，C<sub>fa</sub>，f<sub>s1</sub>，各个对应的C<sub>p</sub>，在计算中我们采用的数据是：

C<sub>0</sub> = 0.01%，ξ = 0.10714%/NM<sup>3</sup> ΔO<sub>2</sub> = 0.75 × Q/T<sub>t</sub> × T<sub>b</sub>（Q为全部供氧量）T<sub>t</sub>为全部吹氧时间，T<sub>b</sub>从C<sub>s1</sub>降到C<sub>fa</sub>补吹氧时间，在逼近计算时C<sub>p</sub>的步长为0.010%，相应的计算值ΔO<sub>2</sub>与实际供氧量Q<sub>p</sub>逼近程度是 |Q<sub>p</sub> - ΔO<sub>2</sub>| / 5M<sup>-1</sup>，此时对应的C<sub>p</sub>即为方程解，

计算数据结果见附表。

算出的 $C_p$ 对 $C_{fa}$ ,  $t_{fa}$ ,  $C_{s1}$ ,  $t_{s1}$ ' (其中 $t_{fa}$ ,  $t_{s1}$ 为对应 $C_{fa}$ ,  $C_{s1}$ 的温度), 进行多元回归得到:

$$C_p = -1.865 - 0.594[C_{s1}] + 1.487[C_{fa}] - 0.00396t_{s1} + 0.00516t_{fa} \dots \dots \dots (14)$$

$$S = 0.061$$

$$R = 0.94$$

相关系数较高, 精度也可以, 说明此模型对攀钢适用。

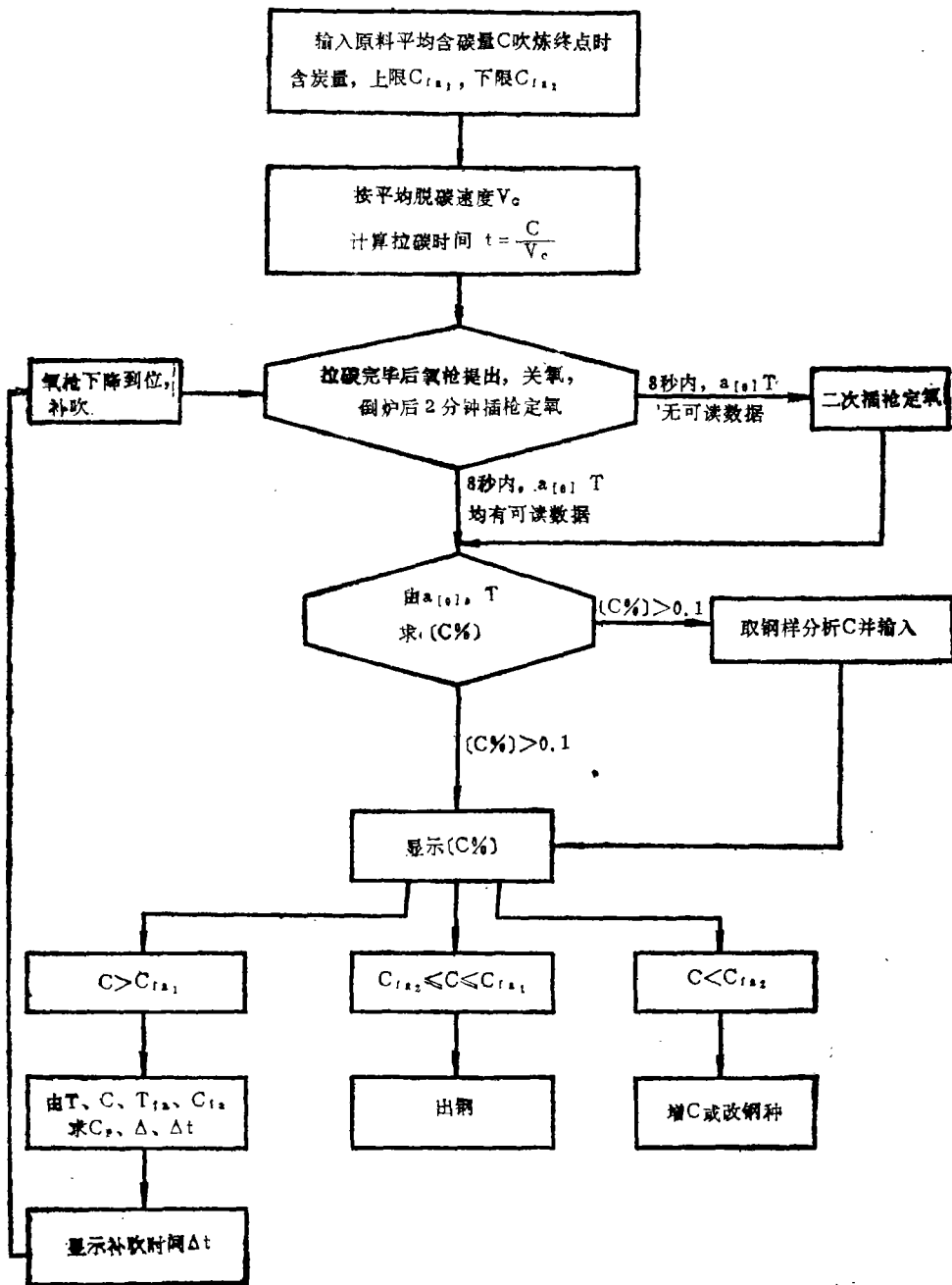


图 4 攀钢转炉计算机控制方案



这样当我们获得了 $C_{s1}$ ,  $t_{s1}$ 的数据, 并已知确定的目标 $C_{ra}$ ,  $t_{ra}$ 时, 则可按(14)式算出 $C$ , 再由(13)式算出 $\Delta O_2$ 当吹氧强度一定时, 就可得到所须的补吹时间。

根据以上模型, 我们初步设计出攀钢转炉计算机控制方案, 见图4。

## 五、结 论

1. 攀钢120T氧气顶吹转炉吹炼末期钢中氧活度的经验公式为

$$a_{[O]} = \frac{0.00431}{[\%C]} + 8.746 \times 10^{-5} + 0.1519[\%Mn] + 6.9113 \times 10^{-5} (\Sigma FeO\%) - 0.1626$$

$$R = 0.958 \quad S.D = 0.0058 [C \leq 0.30\%]$$

$$a_{[O]} = \frac{0.006898}{[\%C]} - 1.8114 \times 10^{-5} T - 0.01874[\%Mn] + 1.703 \times 10^{-4} (\Sigma FeO\%) + 0.03783$$

$$R = 0.80 \quad S.D = 0.0035$$

2. 低碳部份的 $a_{[O]}$ 经验公式在 $C \leq 0.10\%$ 时可用定氧定碳, 定碳的精度可达 $0.01\%$ , 若想此公式扩展到 $C \leq 0.20\%$ 范围内定氧定碳, 并保证定碳精度仍为 $0.01\%$ , 尚须进一步稳定操作条件, 并做补充测定。

3. 为使氧活度经验公式更加适用于快速定碳, 应当在稳定操作条件下, 即: 使 $(\%Mn)$ ,  $(\Sigma FeO\%)$ 影响较小的因素稳定在一个不大的范围内波动, 并取平均值代入上式, 从而简化为二元经验公式, 例如取试验期间平均值:  $[\%Mn]_{平均} = 0.087$ ,  $(\Sigma FeO\%) = 19.72$  则:

$$a_{[O]} = \frac{0.004311}{[\%C]} + 8746 \times 10^{-5} T - 0.1600$$

这样由定氧测头得到 $a_{[O]}$ 和 $T$ 值时, 则可求出相应的 $[\%C]$ 值, 排除了取样进行化学分析的较慢步骤, 而达到快速定碳目的, 而且这种处理也不会影响定碳精度。

4. Smart脱碳模型适应于攀钢120T氧气顶吹转炉。可作为控制终点碳的动力学模型。

5. 利用脱碳模型和碳氧曲线关系公式提出了计算机控制吹炼终点方案。

## 参 考 文 献

- [1] R.D佩尔克著, 邵象华等译校, 冶金工业出版社(1982), “氧气顶吹转炉炼钢”下册
- [2] 杨栋, 转炉通讯(1983); No.2、
- [3] 曲英, 炼钢学原理, 冶金工业出版社(1980)。
- [4] 杨福论, 项守文, 鞍钢技术2(1983),
- [5] 魏寿昆, 冶金过程热力学, (1980,) 上海科技出版社,
- [6] 陈永彝, 全国转炉炼钢会议资料(1981)
- [7] 钟甬芳, 李雨膏, 张德铭, 钢铁(1984)
- [8] 韩其勇主编, 冶金过程动力学, (1984) 冶金工业出版社
- [9] W.K.Lu BOF END PINT DETERMINATION McMaster Symposium No9. May, (1981).11-18

A Study of C-O Relation at the Latter period of Blowing  
Course in 120T BOF Converter in Panzhihua Steel Company  
Zhang Qian-Xian Li Guo-Wei Wang Dang-Ming

Abstract

In present Study, two empirical formulas have been obtained for the activity of oxygen,  $a_{[O]}$ , at the latter period of the blowing course in the 120T BOF Converter in Panzhihua steel Company.

The empirical formula corresponding to the lower carbon content ( $C \leq 0.3\%$ ), may be used for fast  $[\%C]$ -determination in which  $a_{[O]}$  is obtained by using an oxygen probe. The accuracy of  $[\%C]$  obtained may reach 0.01% when  $[\%C]$  is less than 0.10%. For the extension of the application of the formula to a range of  $C \leq 0.20\%$ , more experimental work are needed.

The present study shows that Smart decarbonization model is applicable for the BOF system. A computer control plan for the blowing terminal is proposed based on the decarbonization model and the  $a_{[O]}-[\%C]$  relation diagrams.