

鋳物用鋳吹製の高炉で重油吹込みを行なった場合に問題となるのは鋳中 S% の上昇と溶鋳温度の低下である。これにより吹込み量は制限を受ける。重油吹込み量を減少すると一時的に鋳中 Si% は上昇するが、それ以後は安定してくることが認められる。

酸素吹込量の影響としては、当所では酸素富化期間が短いので明確なことは今の所判らない。

(g) 焼結鉄の影響

焼結鉄配合割合は当所第 1 高炉は 60% 前後である。焼結鉄使用割合がコークス比に良好な結果を与えることは周知の事実であり、焼結鉄配合割合とコークス比の関係を実績から調べると 1.0% の使用増でコークス比 -1.1kg という結果がえられている。したがってこの割合でアクションをとり鋳中 Si% のバラツキをおさえている。また焼結鉄の品質は鋳鉄成分にも大きく影響するので、この管理を十分に行なうことが必要なことはいまでもない。

(h) 鋳種切替時の問題

鋳物用鋳は鋳中 Si% によつて鋳種が格付けされるといつてよく、吹製鋳種により鋳中 Si% の目標値が変つてくる。このため高炉操作上のアクションとしては、例えば F1-B (Si 1.81~2.20%) から F1~D (Si 2.61~3.50%) への場合には、

目標鋳中 Si% 2.00% → 3.00%
CaO/SiO₂ 1.15% → 1.08%

という予定で鋳中 Si% 上昇に必要なアクションをとつている。Fig. 5 に鋳種吹替の際の鋳中 Si% の上昇の 1 例を示す。

これを見ると予定出鋳時には目標鋳中 Si% まで上らず、数タップ遅れることが認められる。大体鋳中 Si% の動きはこのような傾向を示し、大型高炉になれば、炉内熱含量などが影響してこのような結果が現れるのではないかと考えられる。大巾な鋳中 Si% の上昇、下降には一時的に大巾なアクションが必要とも考えられる。

(i) その他の影響

高炉操作上、上述した要因以外に鋳中 Si% の変動原因となつていると考えられるものを列記すると、

- (1) 計測器械の故障
- (2) 炉壁付着物の影響
- (3) 高炉操業者のミスアクション

などが考えられる。

III. 結 言

鋳物用鋳吹製ときにおいて最も問題となつている鋳中

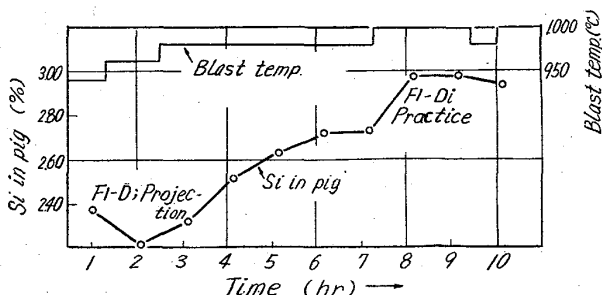


Fig. 5. The change of Si% range in pig Iron.

Si% の管理について実績をもとにしていろいろの場合について考察を加えたが、今後操業上留意すべきことは炉況の安定化という点につきるのであるが、特に次の点が改善されれば、さらに安定した鋳中 Si% の管理を行なうことができると思われる。

- (1) 計測技術の向上
- (2) 秤量の精度向上
- (3) 各種分析の迅速、正確化
- (4) 高炉装入物の品質向上

669.162, 267.62, 658.562, 3

(23) 高炉での脱硫に関する重回帰分析

川崎製鉄, 技術研究所 No. 64/85

佐々木 健二・安藤 博文

○佐藤 範彦・植谷 暢男

製鉄部

梅垣 邦一・篠崎 義信

Multiple Correlation Analysis on Desulphurization in Blast Furnace.

Kenji SASAKI, Hirobumi ANDŌ,

Norihiro SATŌ, Nobuo TSUCHIYA,

Kuniichi UMEGAKI and Yoshinobu SHINOZAKI.

I. 緒 言 7P1611~1615

従来、高炉における脱硫能に影響を与える諸要因の個々について論じた報文は多く発表されているが、諸要因が交絡しあつた上での脱硫能におよぼす影響を検討したものは少ない。本報告では実操業データを用いて重回帰分析を行ない、諸要因が交絡しあつた上での脱硫能におよぼす影響を検討した結果を述べる。脱硫能に影響を与える諸要因のうち今回は鋳鉄成分、スラグ成分、スラグ塩基度、溶鋳温度およびスラグ液相温度 (liquidus temp) を選択した。さらにスラグ塩基度の表現式についての検討結果も報告する。

II. 調査方法

選択した各特性値および要因は Table 1 に示したとおりであり、その平均値と標準偏差とをかかげる。なおデータは千葉製鉄所第 3 高炉 S38-10-1~S39-3-20 までのものであり、データ数は 171 個である。

ここで硫黄原子の活動度係数 f_s を算出する際に用いた相互作用助係数は 1450°C~1500°C の値が求められていないので、1600°C の値²⁾を用い近似値とした。したがって、 L_s/f_s の値を用いることには問題がある。

III. 結果と考察

重回帰分析を行なった結果、特性値に対する要因効果が危険率 5% で有意であつたものは次のとおりである。正の要因効果を与えたものは溶鋳成分としての C, Si, 塩基度および溶鋳温度であり、負の要因効果を与えたものはスラグ成分としての Al₂O₃ であつた。その他の各要因の有意性は |信頼区間| > 偏回帰係数となつて信頼がうすく、それらの各要因は有意性のないものとして除いた。溶鋳成分中 Mn, P が有意でなかつた。C, Si, Mn, P を要因に選んだ理由は硫黄原子の溶鋳中での活動度に影響を与える諸原子のうちその影響度の大きいものとい

Table 1. Variables and their mean value and standard deviation.

Variable	Mean value	Standard deviation	Variable	Mean value	Standard deviation
Ls	36.23	8.33	SiO ₂	32.61	0.74
Ls/fs	9.49	2.10	Al ₂ O ₃	16.64	0.71
C	4.49	0.10	FeO	0.43	0.13
Si	0.80	0.15	CaO/SiO ₂	1.214	0.044
Mn	0.70	0.06	CaO+MgO/SiO ₂ +Al ₂ O ₃	0.922	0.034
P	0.16	0.01	Excess base	1.299	0.047
CaO	39.54	0.78	Bell's ratio	0.0958	0.0275
MgO	5.86	0.78	Temp. of pig iron	1480.7	8.2

$$\text{Excess base: } (\text{CaO} + \frac{2}{3} \text{MgO}) - (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$\text{Bell's ratio: } \frac{\text{CaO} + 0.7 \text{MgO}}{0.94 \text{SiO}_2 + 0.18 \text{Al}_2\text{O}_3}$$

うことからであつたが、C, Si, Mn, P の相互作用助係数を比較すると次の通りである²⁾。

$$\log f_s^{(C)} = e_s^{(C)} [C\%], \quad e_s^{(C)} = 0.12$$

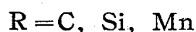
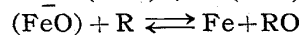
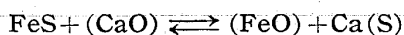
$$\log f_s^{(Si)} = e_s^{(Si)} [Si\%], \quad e_s^{(Si)} = 0.065$$

$$\log f_s^{(Mn)} = e_s^{(Mn)} [Mn], \quad e_s^{(Mn)} = -0.025$$

$$\log f_s^{(P)} = e_s^{(P)} [P\%], \quad e_s^{(P)} = 0.045$$

また鉄鉄中の 4 成分の平均含有量は C=4.5%, Si=0.8%, Mn=0.7%, P=0.16% であつて、相互作用助係数と含有量の双方から考察すると、Mn および P の硫黄原子の活動度におよぼす影響は C, Si に比較して小さいといふことができ、したがつて、要因効果が認められなかつたものと考えられる。

スラグ成分中に FeO を加えたのは次のような理由からであつたが、有意性は認められなかつた。すなわち、脱硫反応は分子論的な立場から次のように考えられており²⁾。FeO のスラグ中での含有量は脱硫能に大きな影響を与えると考えられる³⁾。



しかし、今回の重回帰分析の結果、有意性が認められなかつたのは、FeO のスラグ中での含有量が 0.4% 前後という小さい値であつたことと、データのバラツキが小さく含有量に大きな変化がなかつたためと考えられる³⁾。さらに FeO のスラグの物理的性質に与える影響も同じく上記の理由から現れなかつたものと考えられる。

要因に Si と溶鉄温度が同時に入っている場合には、温度の要因効果に有意性が認められなかつた。これは Si と溶鉄温度との間には相関関係があり、Si の特性値に対する要因効果のほうが溶鉄温度より大きく現われたためと考えられる。

Al₂O₃ は特性値に対して負の有意性を示したが、これは Al₂O₃ がスラグの粘性、液相温度などに与える影響が大きいところから現われた結果と推測され、この Al₂O₃ がスラグの粘性、液相温度などを悪化させる事実はすでに報告されているところである⁴⁾。スラグ中におけるアルミナは AlO₃³⁻ グループとして SiO₄⁴⁻ グループとともに重合体を形成するユニットとして作用し粘性を増大

させる⁵⁾ ところからスラグ中の硫黄原子の拡散速度を悪化させて、脱硫能に負の効果を与えることは容易に推察されるところである。

しかし Al₂O₃ の液相温度におよぼす効果がどの程度脱硫能に影響を与えるかを検討することも意味のあることと考え次のような調査を行なつた。すなわち、CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ をスラグの主成分と考え、FeO, MnO, TiO₂ および S はスラグ中でしめる含有量は数パーセントであり、スラグの性質に与える影響は二義的なものとみなして⁶⁾、代表 4 成分系、すなわち、CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 系の等液相曲線⁶⁾ を用いて各スラグ成分について液相温度を求めたところ、Al₂O₃ が増大するほど、液相温度が上昇することがわかつた。このスラグの液相温度は高炉操業に影響をおよぼすといわれている⁶⁾。したがつて液相温度が操業状況に影響を与えるという点で間接的に脱硫能に影響をおよぼすのではないかと考え、液相温度を要因に加えて重回帰分析を行なつた結果、脱硫能に対して負の要因効果を与えることが明らかとなつた。以上のことから脱硫能を向上させる一手段としてスラグの粘性および液相温度を低下させるということが考えられる。このためにはスラグの性質に悪影響を与える Al₂O₃ の含有量をできるだけ低下させる必要があるが、この方法として Al₂O₃ 含有量の低い鉱石を使用するか、CaO, MgO の含有量を変化させるかの二つの方法が考えられる。しかし鉱石事情によつて前者の方法は困難な場合が多いと考えられ、したがつて、後者の方法をとらざるを得ない。後者の方法をとる場合に考慮すべき点は粘性および液相温度を低下させ、かつ硫黄保有能力を低下させないスラグ組成を選択するという点である。等液相温度曲線⁶⁾ から判断すると、Al₂O₃ および SiO₂ の含有量一定の場合、液相温度を低下させるためには CaO 含有量を低下させ、MgO 含有量を増大せねばならない。しかし一般に CaO と MgO の脱硫能力を比較すると、自由エネルギーの点から考えても CaO のほうがよいとされている。さらに液相温度の低下は必ずしも粘性の低下を伴うものではない⁶⁾。したがつて、液相温度および粘度も低く、かつ CaO を大きく変化させずにすむスラグ組成を等液相温度曲線⁶⁾ から考察すると、塩基度 (CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃) の値を上昇させつつ、MgO 含有量増大による液相温度の低下

Table 2. Regression equations.

$L_s = -581.04 + 0.374 [\text{temp.}] + 52.00 [\text{CaO/SiO}_2]$,	$\sigma = 7.40$
$L_s = -637.45 + 0.393 [\text{temp.}] + 98.77 [(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)]$,	$\sigma = 6.95$
$L_s = -536.57 + 0.379 [\text{temp.}] + 121.91 [\text{Excess base}]$,	$\sigma = 6.98$
$L_s = -593.10 + 0.368 [\text{temp.}] + 65.00 [\text{Bell's ratio}]$,	$\sigma = 7.13$
$L_s/f_s = -115.18 + 0.074 [\text{temp.}] + 12.59 [\text{CaO/SiO}_2]$,	$\sigma = 1.93$
$L_s/f_s = -128.89 + 0.079 [\text{temp.}] + 23.99 [(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)]$,	$\sigma = 1.82$
$L_s/f_s = -118.16 + 0.072 [\text{temp.}] + 15.90 [\text{Bell's ratio}]$,	$\sigma = 1.86$
$L_s/f_s = -104.35 + 0.075 [\text{temp.}] + 29.74 [\text{Excess base}]$,	$\sigma = 1.83$
$L_s = -209.65 + 0.405 [\text{temp.}] + 64.37 [\text{CaO/SiO}_2] - 0.294 [\text{Liquidus temp.}]$,	$\sigma = 7.40$
$L_s = -497.69 + 0.405 [\text{temp.}] + 101.87 [(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)] - 0.108 [\text{Liquidus temp.}]$,	$\sigma = 7.13$
$L_s = -272.11 + 0.391 [\text{temp.}] + 73.93 [\text{Bell's ratio}] - 0.250 [\text{Liquidus temp.}]$,	$\sigma = 7.20$
$L_s = -314.92 + 0.400 [\text{temp.}] + 129.22 [\text{Excess base}] - 0.173 [\text{Liquidus temp.}]$,	$\sigma = 7.10$

をはかり脱硫能を向上させる必要がある。この塩基度を上昇させる方法は Al_2O_3 および SiO_2 のスラグ中含有量低下も同時に行なうことができ粘性を良好にする点でもある程度の効果を期待できる。しかし、塩基度、 CaO および MgO の変動の限度に十分な注意を払わねばならぬことはいままでのない。

重回帰分析の結果、回帰式全体として成立し、なおかつ個々の要因の偏回帰係数も有意であった回帰式を選択すると Table 2 のようになる。

これらの式のうち、特性値が L_s/f_s である式は、活動度係数 f_s の算出に際して問題があるので、 L_s を特性値として用いた式のほうがより妥当であると考えられる。また、標準偏差の値から考察すると塩基度の表式方法としては Al_2O_3 と MgO を含んだ式を用いたほうがよいということになる。これは Al_2O_3 および MgO が塩基度に影響をおよぼしていることから説明される。

最後に得られた回帰式を用いて、銑鉄中の硫黄含有量を推定する式について考察する。装入硫黄量を S (t-pig)、ガスとして逃げる硫黄量を S' (t-pig) とすると

$$S = \frac{[S]}{100} + \frac{V(S)}{100} + S' \dots\dots\dots (a)$$

ここに V は銑鉄トンあたりのスラグ量であり、 S' は小さいので省略すると、

$$[S] = \frac{100S}{(S)/[S]V + 1} = \frac{100S}{L_s \cdot V + 1} \dots\dots\dots (b)$$

を得る。試みに装入硫黄量 4.07 kg/t-pig 、スラグ比 0.27 、 $\text{CaO/SiO}_2 = 1.2$ とすると $[S] = 0.039\%$ となる。

IV. 結 言

千葉製鉄所第 3 高炉の最近 6 カ月の操業結果から硫黄の分配に関する検討を行なった結果、

(1) S の分配比 L_s および L_s/f_s に対する各要因の効果は従来の報文と一致し、Table 2 の回帰式を得た。

(2) 銑滓中の Al_2O_3 の含有量は S 分配比に対して負の要因効果が強かった。

(3) FeO の脱硫能に与える影響は大きくなかった。

(4) Al_2O_3 のスラグの性質に与える影響は大きく、液相温度が負の要因効果を示したのもこれが多分に影響しているものと推察され、したがって脱硫能を左右する

条件の一つと考えられる。

(5) (b) 式を用いることによつて、銑鉄中硫黄含有量を推定できるほかいろいろの点で操業指針とすることができる。

文 献

- 1) V. GIDROYC et al.: J. Iron & Steel Inst., Jan. (1964), p. 11
- 2) 川合保治他: 日曾製鋼技報, 2 (1962), p. 64
- 3) B. F. GONCHAROV: Stal, Mar. (1960), p. 168
- 4) 児玉他: 鉄と鋼, 49 (1963) 13, p. 1869
- 5) E. F. OSBORN et al.: Proc. Blast Furn., (1953), p. 281
- 6) R. B. SNOW: Proc. Blast Furn., (1962), p. 125

669.162, 267.62: 669.046.584

(24) 脱硫におよぼす銑滓中 Al_2O_3 の影響について No. 64/86

住友金属工業, 小倉製鉄所
綿井義雄・神田良雄・福島 貢・野見山寛
Effect of Al_2O_3 Content in Blast-furnace Slag on the Desulphurization.

Yoshio WATAI, Yoshio KANDA,
Mitsugu FUKUSHIMA and Hiroshi NOMIYAMA.

I. 緒 言 pp1613~1615

塩基性操業時の高炉銑滓中 Al_2O_3 含有量については、一般に 15% 程度が最適とされ、これ以上増加すると銑滓流動性および銑鉄成分に悪影響をおよぼすといわれている。小倉高炉の銑滓中 Al_2O_3 含有量は 16~20% と、かなり高い範囲にあり、またその変動も大きい。これが炉内脱硫に悪影響をおよぼしていると考えられるため、No. 1 B. F. の実績を基にその影響を調査したのでその概要を報告する。

II. 小倉高炉銑滓中の Al_2O_3

小倉高炉の銑滓中 $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ は Fig. 1 に示すごとく、 Al_2O_3 装入量は減少しているにも拘らず銑滓量の大巾な減少によつて $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ は上昇の傾向を示している。また