

## 転炉終点成分推定技術の開発

斎藤 忠\*・江波戸紘一\*・坪根 巖\*  
山名 寿\*・竹添 英孝\*

## Estimation Technique of Blow-end Compositions

Tadashi SAITO, Koichi EBATO, Iwao TSUBONE,  
Hisashi YAMANA and Hidetaka TAKEZOE

## Synopsis :

The accurate estimation method of the end-point composition of the steel in BOF is indispensable to the quick tapping operation of the converter. The two estimation methods were studied in Kobe Steel. One is so-called the  $[O]_F$  method which is based on the free-oxygen content of the steel at the blow-end-point. The other is so-called a QV method which is based on the spectroscopic analysis data of the steel sample obtained by the sublance in the blowing period.

The results of the study are as follows.

1) As the  $[O]_F$  method is based on material balance and the slag-metal equilibrium, the accuracy of the method is not sufficient and the method is not applicable to high carbon steel.

2) The QV method supplements the weak points of  $[O]_F$  method. The accuracy of the QV method is so high that it has been applied to the highest specifications of the steel. In addition, the method is applicable to high carbon steel.

**Key words :** steelmaking ; converter ; computer ; process control ; measurement ; sensor ; element analysis.

## 1. 緒 言

近年、製鋼工程における省資源、省エネルギー技術の進展には目を見張るものがあり、一例として溶鉄段階での脱珪、脱りん処理、連铸比率の向上等がある。一方、転炉工程においては、製鋼時間の短縮や吹止温度の低減による副原料及び耐火物原単位の低減、歩留りの向上を目的として迅速出鋼比率の拡大を図っている。

迅速出鋼の実施に当たっては、[C]、[Mn]、[P]、[S]等の吹止成分を精度良く推定することが必要である。成分推定技術については、これまで吹止め後に溶鋼中の溶存酸素 ( $[O]_F$ ) を測定することによる方法<sup>1)~4)</sup>、吹錬用ランス内に光ファイバーを挿入し火点での発光スペクトルを分析することにより吹止め [Mn] を測定する方法<sup>5)</sup>、統計的手法により  $[O]_F$  を測定することなく推定する方法<sup>6)</sup>、等が提案され、実施されている。加古川製鉄所においても、吹止め後に溶鋼中  $[O]_F$  を測定し、溶鋼、スラグ間の平衡関係から各成分を推定する方法<sup>1)~4)</sup> (以下、 $[O]_F$  法と称す) を採用してきた。

しかしながら、この方法は低炭素鋼のみに適用可能であり、溶鋼とスラグ間の平衡関係も一定でないため成分

の推定精度は良好とは言えず、成分規格の厳しい鋼種には適用できなかった。

このような問題点を解決するため、新たな推定技術<sup>7)</sup>を開発した。これは、吹錬中のサブランスによる [C]・温度測定時に分析用サンプルを採取、回収し、現場に設置したカントバック分析装置で迅速分析をし、その分析値を基に副原料等の操業条件を要因に加えて吹止成分を推定するものである (以下、現場型 QV 法と称す)。本法による推定精度は従来法に比べて著しく向上し、高炭素鋼についても吹止成分の推定が可能となった。

本報告では、溶鋼中  $[O]_F$  の挙動、 $[O]_F$  法の問題点、終点成分推定技術 ( $[O]_F$  法、現場型 QV 法) の概要について述べる。

## 2. 試 験 方 法

テスト場所は、加古川製鉄所 240 t 転炉であり、設備概要を Table 1 に示す。

溶鋼中  $[O]_F$  の測定条件を Table 2 に示す。吹錬中、吹止め直後、調質中に測定したが、前二者ではサブランスを使用し、後者では炉前から酸素センサーを装着した測定装置にて測定した。酸素プローブには、固体電解

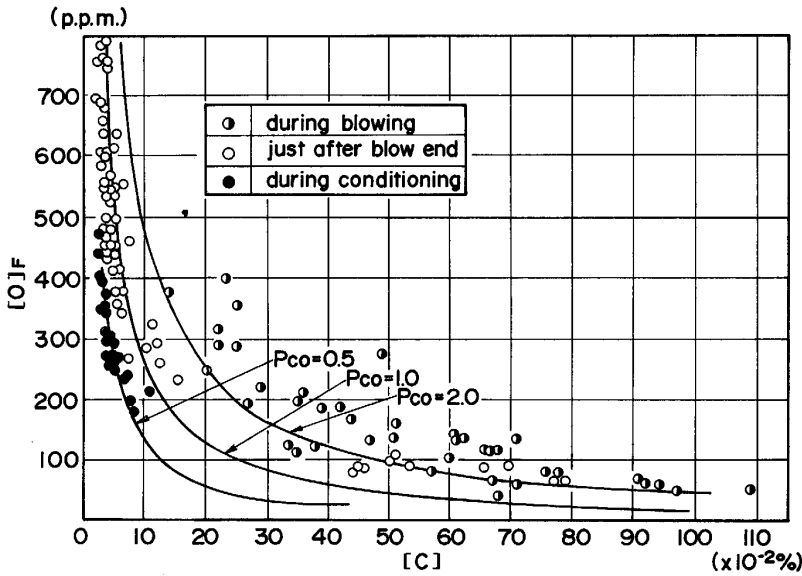


Fig. 1. Relationship between [C] and [O]<sub>F</sub> during blowing and conditioning.

Table 1. Main equipment of the LD-OTB process.

Equipment	Specification
1) Plant	No. 1 Steelmaking plant
2) Heat size	240 (t/heat) × 2/3
3) Bottom blowing gas	CO, N <sub>2</sub> , Ar
4) Tuyere	SA tuyere × 4
5) Erosion rate of tuyere	≤ 0.4 mm/CH
6) Measurement of refractory erosion	Erosion diagnosis technique used by FM sensor
7) Flow rate of bottom blowing gas	0.01 ~ 0.10 Nm <sup>3</sup> /min·t

Table 2. Test condition.

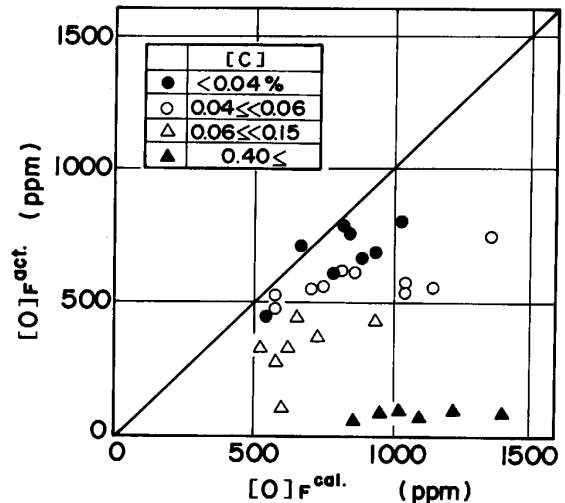
Bottom blown gas	CO, N <sub>2</sub> , Ar
Bottom gas flow rate	0.02 ~ 0.08 Nm <sup>3</sup> /min·t
Free oxygen measurement and metal sampling	During blowing At blow end During conditioning
Slag sampling	During conditioning
Free oxygen probe	Tamman tube type ZrO <sub>2</sub> stabilized by MgO Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Dipping depth of subrance probe	600 mm
Steel grade	Low and high carbon steel

質として MgO で安定化された ZrO<sub>2</sub> を用い、標準極は Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。測定時のサブランス浸漬深さは 600 mm、浸漬時間は 7 s である。また、測定中の底吹きガス流量は、吹錬中で 0.03 ~ 0.10 Nm<sup>3</sup>/min·t、吹止め直後で 0.02 Nm<sup>3</sup>/min·t である。

### 3. 酸素濃度測定による終点成分推定技術

#### 3.1 吹錬中、吹止め後の酸素濃度の推移

吹錬中、吹止め直後、調質中の [O]<sub>F</sub> の推移を Fig. 1 に示す。吹錬中の [O]<sub>F</sub> は、溶鋼中の [C]、[O]<sub>F</sub> から計算される P<sub>CO</sub> に換算すると 2 ~ 3 atm の範囲にあり、脱炭中に想定される P<sub>CO</sub> = 1 atm よりも高い。その後、



[O]<sub>F</sub><sup>act</sup>: Actual oxygen content  
[O]<sub>F</sub><sup>cal</sup>: Oxygen content calculated by BAN-YA's equation  
Fig. 2. Relationship between [O]<sub>F</sub><sup>cal</sup> and [O]<sub>F</sub><sup>act</sup>.

吹止め直後、調質中となるに従い [O]<sub>F</sub> は低下し、調質中では P<sub>CO</sub> = 0.5 atm 付近となる。このように、同じ [C] 値でも吹止め直後から調質中まで進むと [O]<sub>F</sub> が 100 ~ 300 ppm 低下する。

#### 3.2 溶鋼中酸素濃度とスラグ中酸素分圧の関係

溶鋼中 [O]<sub>F</sub> 実測値とスラグ成分から計算したスラグ中酸素分圧の関係を Fig. 2 に示す。スラグ中酸素分圧は、萬谷らの式<sup>8)</sup>を用いて計算した。

$$\text{萬谷らの式: } \text{FeO}(l) = \text{Fe}(l) + \text{O}$$

$$\log K = \log (a_{\text{O}}/a_{\text{FeO}}) = -6692/T + 3.030$$

$$RT \ln K = RT \ln a_{\text{O}} - RT \ln X_{\text{FeO}} - RT \ln \gamma_{\text{FeO}}$$

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = -4460 X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 - 10000 X_{\text{SiO}_2}^2 - 12000 X_{\text{CaO}}^2 + 3070 X_{\text{MgO}}^2$$

$$\begin{aligned}
 & -22\,260 X_{\text{FeO}_{1.5}} \cdot X_{\text{SiO}_2} + 10\,940 X_{\text{FeO}_{1.5}} \cdot \\
 & X_{\text{CaO}} + 4\,230 X_{\text{FeO}_{1.5}} \cdot X_{\text{MgO}} \\
 & + 43\,000 X_{\text{SiO}_2} \cdot X_{\text{CaO}} + 23\,570 X_{\text{SiO}_2} \cdot X_{\text{MgO}} \\
 & - 13\,430 X_{\text{CaO}} \cdot X_{\text{MgO}}
 \end{aligned}$$

$X_i$ : 陽イオン分率

なお、スラグ中铁分の分析値が (T.Fe) しかないため、山本ら<sup>9)</sup>が転炉スラグについて求めた実験式を用いて2価、3価の鉄量を評価した。

$$(\text{FeO}) = 0.857 \cdot (\text{T.Fe}) - 0.95 \quad (\text{単位: \%})$$

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.471 \cdot (\text{T.Fe}) + 1.41$$

溶鋼 [C] が 0.40 % 以上の高炭素領域においては、スラグ中の酸素分圧は溶鋼中  $[\text{O}]_F$  に関係なく 5~15 倍の値となり、溶鋼中  $[\text{O}]_F$  を測定しても、スラグと溶鋼との酸素分圧の差が大きいため、スラグと溶鋼の平衡を仮定した溶鋼成分の推定は難しいと考えられる。一方、溶鋼 [C] が低下するに従いスラグと溶鋼間の酸素分圧差は小さくなり、[C] が 0.06 % 以下の範囲では、誤差はあるものの溶鋼中  $[\text{O}]_F$  からスラグ中酸素分圧を推定することができ、溶鋼成分推定の可能性が示唆される。

### 3.3 溶鋼中酸素濃度と底吹き条件の関係

吹止め直後サブランスにて測定した溶鋼中  $[\text{O}]_F$  と底吹き条件との関係を Fig. 3 に示す。吹錬中の底吹きガス流量を 0.06, 0.07, 0.08  $\text{Nm}^3/\text{min}\cdot\text{t}$  と3段階に増減させたが、底吹きガス流量が増加するほど、 $[\text{O}]_F$  は低減する傾向にある。また、底吹きガスとして CO を使用した場合は、Ar の場合と比べて  $[\text{O}]_F$  が若干高くなる。これは、Ar の場合、Ar 気泡中に  $\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO}$  の反応により CO が生成し、希釈脱炭、脱酸されるのに

対し、CO の場合はこの反応が期待できないためと考えられる。

上下吹き転炉の溶鋼中  $[\text{O}]_F$  の挙動について、丸川<sup>10)</sup>らは、吹錬末期 [C] が 0.10 % 以下の領域ではスラグよりも溶鋼の酸素分圧が高くなり、吹止めでは溶鋼がスラグにより脱酸されている可能性があることを述べている。一方、原田<sup>11)</sup>は、溶鋼中  $[\text{O}]_F$  実測値とスラグ成分から計算した酸素分圧を比較し、[C] が 0.60 % 以上の高炭素領域ではスラグの酸素分圧が高いこと、[C] が 0.10 % 以下でスラグと溶鋼の酸素分圧が平衡に近づくことを述べている。本報告でも、Fig. 2 に示すように原田とほぼ同等の結果を得ているが、低炭素領域でもスラグの酸素分圧の方が若干高いため、溶鋼がスラグにより脱酸されることについて説明することが難しい。今後は、スラグの酸素分圧を何らかの方法で直接測定し、溶鋼の酸素分圧と比較、検討することが必要であると考えられる。

### 3.4 酸素濃度測定による終点成分推定技術

吹錬終了時、低炭素領域で溶鋼とスラグが平衡に近づくことを利用し、溶鋼中  $[\text{O}]_F$  から各成分を推定することができる。これは、吹錬終了時に酸素センサーを組み入れたサブランスプローブで  $[\text{O}]_F$  を測定し、この値と副原料等の操業条件を要因とした統計式で各成分を計算する方法である。

$$\text{吹止成分} = f([\text{O}]_F, \text{生石灰量}, \text{螢石量}, \text{溶銑成分}, \text{溶銑量}, \text{吹止温度})$$

本式を用いた [C], [P] の計算値と実績値の比較を Fig. 4, 5 に、各成分の推定精度を Table 3 にまとめた。

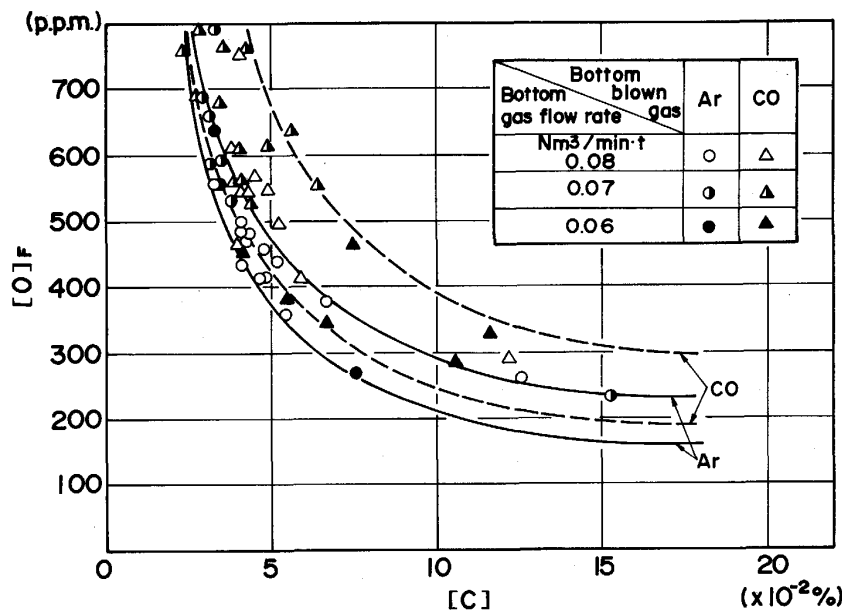


Fig. 3. Relationship between [C] and  $[\text{O}]_F$ .

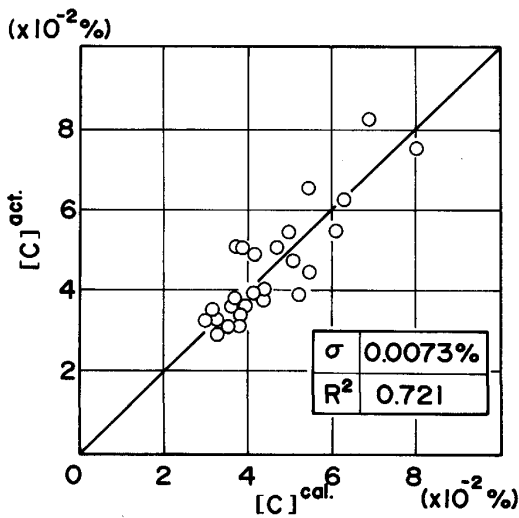


Fig. 4. Relationship between  $[C]^{cal.}$  and  $[C]^{act.}$  at blow end.

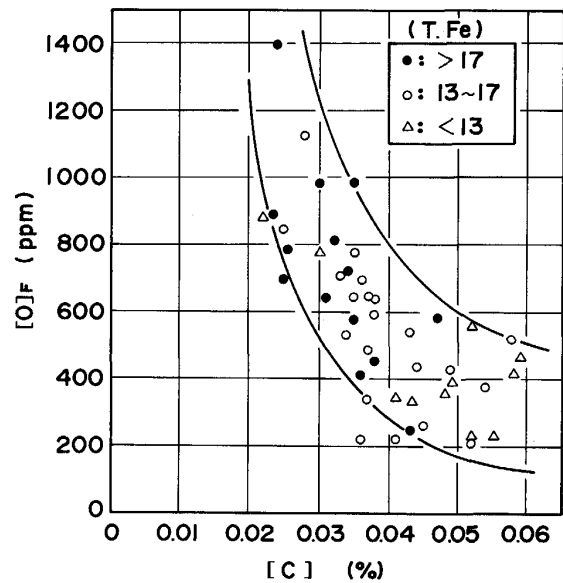
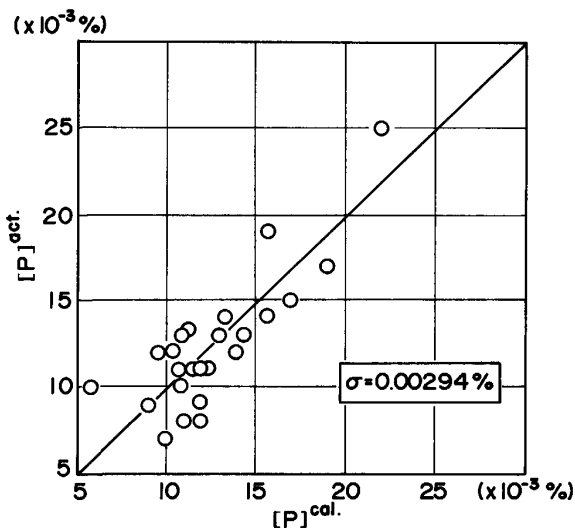


Fig. 6. Effect of (T.Fe) on  $[O]_F$ .



$[P]^{cal.}$ : Calculated phosphorus content at blow end  
 $[P]^{act.}$ : Actual phosphorus content at blow end

Fig. 5. Relationship between  $[P]^{cal.}$  and  $[P]^{act.}$ .

Table 3. Estimation accuracy of the steel compositions by the  $[O]_F$  method.

C	0.0073 %
Mn	0.0165 %
P	0.00294 %
S	0.00102 %

Standard deviation of error

本式は統計式ではあるが、基本的には溶銑成分、溶銑量等から各成分の炉内へのインプット量を計算し、各成分の溶鋼、スラグ間の分配の温度依存性を考えて回帰因子に温度を入れ、これに副原料量を考慮することにより溶鋼、スラグへの各成分の分配量を計算している。つま

り、物質収支、及びスラグ、溶鋼間の分配平衡を考慮し、各成分を計算するシステムである。

#### 4. $[O]_F$ 法の課題と対応

加古川製鉄所では 1985 年度より本法を使用しているが、以下の問題点があった。

1) 各成分の物質収支の見積もりに誤差が大きい。

溶製鋼種の幅が広く、かつ脱りん銑、一般銑が混在しているため、チャージごとのスラグ量、成分の変動により、キャリアーオーバースラグの影響が大きくなる。また、溶銑鍋からのスラグ量、成分、スクラップ、冷銑等主原料成分の変動、スロッピングによる炉内スラグの噴出等も考えると、炉内外の物質収支の計算誤差は大きくなり、成分推定誤差も大きくなる。

2) 溶鋼  $[O]_F$  とスラグ (T.Fe) の関係にばらつきが大きい。

スラグ中酸素分圧の変動が溶鋼中  $[O]_F$  に反映されているかどうかを調べた。これを Fig. 6 に示すが、 $[O]_F$  とスラグ中 (T.Fe) に相関関係はあるものの、同じ  $[C]$  レベルで比較すると、(T.Fe) と  $[O]_F$  の関係にばらつきは大きい。

3) 高炭素鋼への適用が不可能である。

Fig. 2 から明らかなように、高炭素領域ではスラグが過酸化であるため、 $[O]_F$  は (T.Fe) にほとんど依存しない。しかし、吹止成分、特に  $[P]$  は (T.Fe) に大きく影響されるため、 $[O]_F$  を主要因とした推定は高炭素鋼へは適用できない。

以上の問題点の内重要な点は、 $[O]_F$  法の基本とし

ている仮定である溶鋼中  $[O]_F$  がスラグ中酸素分圧を十分代表しているかどうかということにある。不活性ガスを  $0.02 \sim 0.10 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$  底吹きする上下吹き転炉操業下では、Fig. 1, 6 に示すように  $[O]_F$  は溶鋼  $[C]$  との依存性が強く、スラグ中酸素分圧の影響は少ないことがわかる。

転炉終点推定成分の内、重要性の高い成分は、転炉より後の工程での除去が難しい  $[P]$  である。吹止め時に  $[P]$  高となる理由は、大きく分けて、 $[C]$  が高いため溶鋼、スラグ共に酸素分圧が十分確保されていない場合、吹錬中に投入された生石灰、軽焼ドロマイト等の滓化状況が悪く  $[C]$  は目標どおりであるにもかかわらず (T, Fe) が低い場合、に 2 分される。この内、 $[C]$  は、吹錬末期のダイナミックコントロール、排ガス中  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  濃度、炉口部の火炎の状況等により精度良く検知できるため、吹止め時点での  $[P]$  高の要因は、スラグの滓化不良に起因する場合が圧倒的に多い。この場合、スラグの酸素分圧は溶鋼中のそれよりも大幅に低く、ばらつきも大きいため、本法では  $[P]$  高を検知するのが難しい。言い換えれば、本方法の基本としている仮定である吹止め時点でスラグと溶鋼が平衡に近い場合は、滓化状況が十分であるはずであるから、 $[C]$  高の場合を除くと、吹止め  $[P]$  が高くなる可能性は低い。本方法を用いて  $[P]$  高が検知できる場合は、 $[C]$  が目標よりも高い場合のみにすぎず、ここに本方法による推定精度の限界があると考えられる。

今後、推定精度を向上するためには、第 1 に、滓化状況を一定に保つこと、第 2 に、滓化のばらつきがあっても推定精度を維持できる方法を開発することが必要である。具体的には、前者には、媒溶剤、吹錬モデル精度の向上、吹錬中の滓化制御、溶銑予備処理によるスラグミニマム吹錬の実施、後者には、5 項で述べる吹止成分推定方法が有効な手段と思われる。

## 5. 吹錬中成分の迅速分析による終点成分推定技術

### 5.1 推定方法

本法は、吹止めにできるだけ近い時点での成分値を実測し、それを要因に加えることでキャリアーオーバースラグの影響、吹錬中のスラグの滓化状況の影響等を補正し、かつ高炭素鋼でも推定可能な統計式を用いるものである。

すなわち、ダイナミックコントロール用として吹錬途中にサブランスで  $[C]$ ・温度を測定する際、分析用サンプルを同時に採取・回収し、現場に設置したカントバツ

ク分析装置で分析し、その値と副原料等の操業条件及び吹止め時に測定する  $[O]_F$  (低炭素鋼の場合) または排ガス情報から計算される炉内蓄積酸素量 (高炭素鋼の場合) を要因とする統計式で吹止成分を推定する。

吹止成分 =  $f$  (吹錬途中成分値, 生石灰量, 蛍石量, 吹止温度, 溶銑成分, 溶銑量,  $[O]_F$  または炉内蓄積酸素量)

本法により推定した  $[P]$ 、 $[Mn]$  と実績値との比較を Fig. 7 及び Fig. 8 に示す。P は  $\sigma = 0.00145\%$ 、Mn は  $\sigma = 0.0093\%$  である。Table 4 に、 $[S]$  も含めて、 $[O]_F$  法と現場型 QV 法との推定精度の対比を示す。各成分の推定精度はいずれも大幅に改善され、低りん鋼やキャップド鋼等の吹止成分推定に十分使用できる。

高炭素鋼では  $[O]_F$  値が使用できないので、それに代

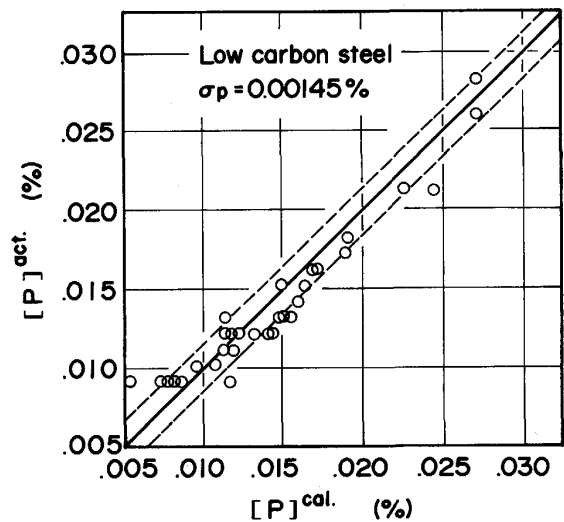


Fig. 7. Relationship between  $[P]^{cal.}$  and  $[P]^{act.}$ .

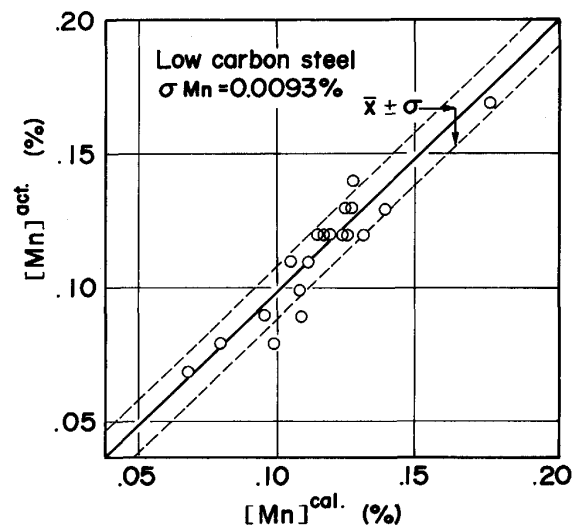


Fig. 8. Relationship between  $[Mn]^{cal.}$  and  $[Mn]^{act.}$ .

Table 4. Comparison of accuracy between  $[O]_F$  method and QV method.

	$[O]_F$ method	QV method
P	0.00294%	0.00145%
Mn	0.0165%	0.0093%
S	0.00102%	0.00078%

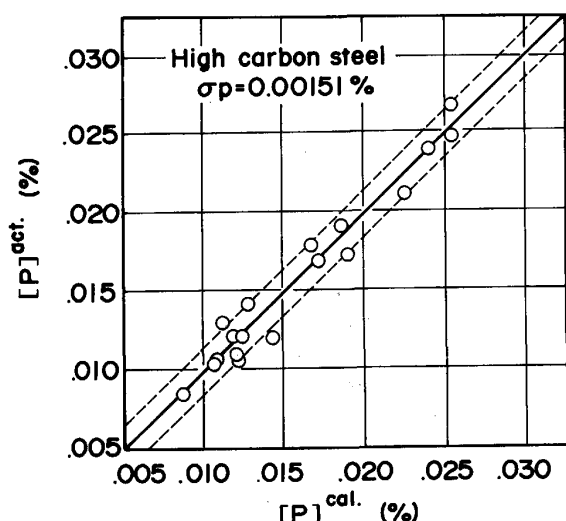


Fig. 9. Relationship between  $[P]^{cal.}$  and  $[P]^{act.}$

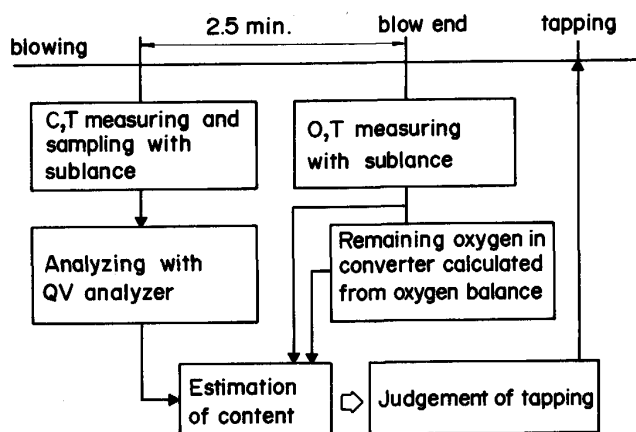


Fig. 10. Flow chart of the quick tapping judgement procedure.

えて排ガス情報を使用し酸素バランスから計算した炉内蓄積酸素量を推定要因に加えた。その結果、Fig. 9 に示す良好な精度が得られている。

さらに、本法は溶鋼サンプルを直接分析するため、P、Mn、S だけでなく、他の特殊成分 (Cu, Ni, Mo) についての吹止成分推定も可能である。

5.2 迅速出鋼作業フロー

現場型 QV 法を使用した迅速出鋼作業フローを Fig.

10 に示す。吹止めの 2.5 min 前にダイナミックコントロール用の  $[C]$ ・温度を測定するが、同時にカントバック分析用サンプルを採取し、プローブを回収してサンプルを分析し、その結果を基に計算された吹止成分推定値を見て出鋼可否の判断を行う。なお、推定の結果が所定の成分値を満足していない場合はただちに再吹錬を実施する。

また、作業はサブランス測定後 140 s で終了し  $[O]_F$  測定後ただちに推定結果が判明し、出鋼開始できる体制となっている。

本法の確立により、加古川製鉄所では溶製する全鋼種について迅速出鋼が可能となった。

6. 結 言

溶鋼中酸素濃度測定法、吹錬中成分の迅速分析法の 2 とおりの終点成分推定技術について検討し、以下の知見を得た。

1)  $[O]_F$  法は、炉内外の物質収支、及びスラグと溶鋼間の分配平衡から吹止成分を推定する方法であるが、物質収支、スラグと溶鋼間の平衡関係に誤差が大きいため、推定精度は悪く、特に高炭素領域では  $[O]_F$  法は適用できない。

2) 現場型 QV 法は、吹錬中成分の分析値に基づいて推定する方法であり、 $[O]_F$  法の欠点を補っている。本法により高い推定精度を得ることができ、高炭素領域にも適用可能である。

加古川製鉄所では現場型 QV 法による終点成分推定技術を確立し、全鋼種にて迅速出鋼が可能となった。

文 献

- 1) 丹村洋一, 長谷川輝之, 半明正之, 宮脇芳治, 碓井 務: 鉄と鋼, **69** (1983), S1003
- 2) 北川伸和, 大宮 茂, 前田端夫, 山田純夫: 鉄と鋼, **73** (1987), S1464
- 3) 城田良康, 石田博章, 尾花友之, 荒井克彦: 鉄と鋼, **73** (1987), S1466
- 4) 副島利行, 小林潤吉, 松本 洋, 中島慎一, 中峠 宏: 鉄と鋼, **73** (1987), S1465
- 5) 山内雅夫, 山根博史, 金本通隆, 大野剛正, 千葉光一, 小野昭紘: 鉄と鋼, **73** (1987), S954
- 6) 岸田 達, 加藤木健, 栗林 隆, 谷奥 俊, 高輪武志: 鉄と鋼, **69** (1983), S1002
- 7) 竹添英孝, 斎藤 忠, 坪根 巖, 小河直輝, 山名 寿, 前田真一: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1250
- 8) 萬谷志郎, 澁載東: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1745
- 9) 山本雅彦, 吉井 等, 村上昌三: 製鉄研究 (1978) 264, p. 8397
- 10) 丸川雄浄, 戸崎泰之, 姉崎正治, 平田武行: 鉄と鋼, **70** (1984), S891
- 11) 原田俊哉: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学 (1985), p. 251