

© 1983 ISIJ

プラズマアーク溶解炉を用いた鉍石の熔融還元 によるステンレス粗鋼の製造

技術報告

金子 恭二郎*・佐野 信雄*²

Smelting Reduction for the Direct Production of Stainless Steels by Using a Plasma Arc Furnace

Kyojiro KANEKO and Nobuo SANO

Synopsis :

Smelting reduction of chromium ore with coke by using a plasma jet furnace was investigated to produce 18%-Cr steels.

The operation of the plasma furnace was controllable and stable for the reduction of chromium ore. Chromium ores were successfully reduced to produce 18%-Cr steels (1.0~3.0%C, 0.014~0.019%P, 0.05~0.09%S) with 92~95% of chromium yield where the excess iron was supplied as steel scrap.

The thermal energy released from the transfer-type plasma jet was effectively transferred to reactants and significantly enhanced the chemical reaction rate. It was observed that sulfur in ore and coke were substantially removed to gas phase with the proportion of 40~50% out of the total input, presumably because CO gas evolving on the reduction carried away sulfur bearing gases from the system.

1. 緒 言

ステンレス鋼の装入原料であるフェロクロムはクロム鉍石に媒溶剤を加えてコークス還元されるが、高い還元温度が必要であるばかりでなく、かつ難溶性であるため電気炉による還元では、還元は鉍石の溶解速度によつて律速される¹⁾。またフェロクロムスラグは未回収のクロムが高く、これはスラグ中に未滓化の鉍石が存在することによる²⁾。このように安定した高クロム鋼の溶製のためには鉍石の円滑な溶解が必要なので、本研究では高エネルギーが集中できるプラズマアーク溶解炉によつてクロム鉍石の熔融還元を試みた。溶解炉はアルゴンを作動ガスとする直流移行型のプラズマトーチを備え、還元剤のコークスは鉍石とともに炉中に装入した。この場合、プラズマガスは熱を陽極側の装入物に伝達する役割を果たすが、還元剤としてはなんら作用しない。また本実験ではクロム鉍石の還元法として直接的な応用の可能性を調査するために、定量的な結果を得るように努力した。しかし電力を使用するプラズマ溶解法は、電力コストが割高であるため、鉍石の仕上げ還元および溶解のために利用して、予備還元は電力以外の安価なエネルギーを使用することが望ましい。よつて本実験では、クロム鉍半

還元ペレットおよび金属鉄(スクラップ)を原料としてステンレス粗鋼(18%Cr, 1~3%C)を溶解・還元することを主な目的としたが、比較のために未還元クロム鉍石の直接還元も行った。

含クロム鋼のプラズマ還元を試みた例は、Toronto大学のExtended Arc Flash Reactorによる高炭フェロクロム製造³⁾、またMinnesota大学のSustained Shock-wave Plasmaによる米国産クロム鉍石の還元⁴⁾がある。両者の場合とも低品位のクロム鉍石からのフェロクロム製造にプラズマ法を利用したものであるが、本実験のようにクロム鉍石と金属鉄から直接にステンレス組成の含クロム鋼の製造を目的としたものでない。

2. 実験装置および実験方法

Fig. 1はプラズマアーク溶解炉の概略図を示す。炉体は熔融金属を攪拌する目的で高周波誘導コイルを併せて装備した。プラズマトーチは外径65mm、長さ300mmでノズル径は5mmである。プラズマ電源は直流整流器で最高出力35kW、誘導電源は出力15kW、周波数2800Hz、二次電圧150Vで、誘導コイルは内径160mm、高さ300mmである。耐火物は内径100mm、高さ200mmないし250mmのマグネシアるつぼをコイルの中央

昭和55年10月本会講演大会にて発表 昭和57年2月19日受付 (Received Feb. 19, 1982)

* 東京大学工学部 (現:(株)茨木研究所) 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Ibaraki Lab. Co., Ltd., 16-24 Gakuenminamimachi Ibaraki 567)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

Table 1. Materials used for experiments. (%)

Pellets or Ores	Total Cr	Metallic Cr	Total Fe	Metallic Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	P	S	C
Partially Reduced Pellet A	34	15	13	11	13	13	13	0.9	0.016	0.27	8.5
Partially Reduced Pellet B											
Ore C	36		12		4.2	11	12	0.1	0.007	0.006	
Ore D	34		14		3.8	15	14	0.3	0.008 ₅	0.005	
Ore E	33		14		2.8	14	13	0.3	0.013	0.008	
Coke					Ash 11.6				0.046	0.73	

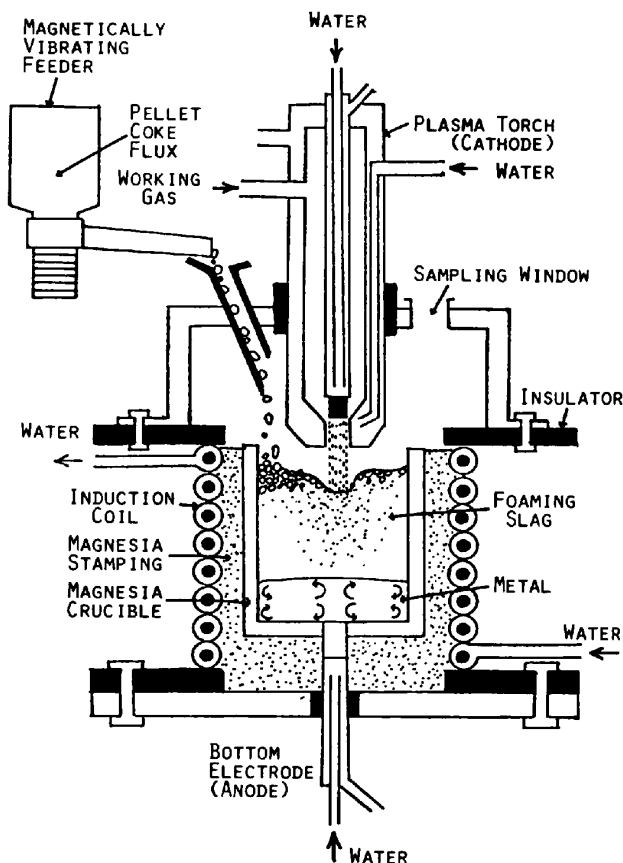


Fig. 1. A furnace of plasma-induction smelting.

部に設置して、るつぼとコイルの間にはマグネシア粉をスタンプした。るつぼ底の中心には直径 10 mm の水冷銅製電極が熔融金属（あるいはスラグ）と電気的に接触するように取り付けられている。炉蓋は金属製で水冷されており、プラズマトーチを保持し原料の装入口と試料採取口がある。炉体全体はプラズマトーチ、誘導コイル、底電極をそれぞれ電気的に絶縁するために絶縁体で仕切られている。原料の装入は電磁振動フィーダーによつて連続的に行えるようになってきている。

プラズマアークの点火は鉄の溶解から始める場合はそのまま、鉍石を装入してから開始する場合は外径 7 mm、長さ 100~200 mm の鉄棒を底電極と接触させて行つた。作動ガスはアルゴンは流量 10 l/min、プラズマ出力

は 60~140 V、150~250 A、誘導電力は 6~8 kW である。溶解する鉄量は約 3 kg で鉍石量は 1~1.2 kg を装入し、生成する 18%Cr 鋼の溶解量は 4 kg とした。

プラズマ始動後、るつぼ内の上部の金属と鉍石は容易に溶解して熔融帯はるつぼ底部に向けて広がる。熔融帯がるつぼ下部に達してから、残りの装入物を熔融体が固体の装入物で覆われない程度に装入口から送り込む。還元が同時に進行するため還元生成ガスが多量に発生し、熔融物は激しく泡立つ。泡立ちによる熔融物のるつぼからの横溢を防ぐために、プラズマの出力を加減する必要があつた。原料の装入が終了して還元が終了近くになると泡立ちも消えた。金属を攪拌するための誘導電力は、プラズマの熱をるつぼ全体に伝えるために効果的で、誘導電力に相当するエネルギーをプラズマ出力に加えても同等の熱的な効果は得られなかつた。また誘導攪拌によつて熱伝達が良好になるため、局所的なるつぼの侵食も軽減された。

分析試料の採取は溶解還元中に炉蓋にある試料採取口からメタルの場合は石英管（内径 5 mm）で吸引し、スラグの場合は鉄棒（直径 10 mm）をスラグ中に浸漬して冷却付着させる方法によつた。採取したスラグ中には小さなメタル粒子が混在する場合があるので、粉碎後に磁選して分析に供した。

3. 実験結果および考察

Table 1 は実験に供した二種類の半還元クロムペレット、三種類のクロム鉍石およびコークスの基本的な成分を示した。半還元クロムペレット A はクロム還元率が 45% と高いが、りんおよび硫黄濃度が高い。半還元クロムペレット B はクロム還元率が 15% 程度である。クロム鉍石 C は高品位鉍石であるが、鉍石 D および E は精鉍である。生鉍石はシリカおよび粉コークスと混合してペレットを作製した。この場合鉍石およびコークスは 100 mesh 以下 (149 μ) に粉碎し、ペレットは装入口が 14 mm の内径であるため 4~8 mm の外径にした。コークスは通常の冶金用コークスで、固定炭素量は 87% 程度

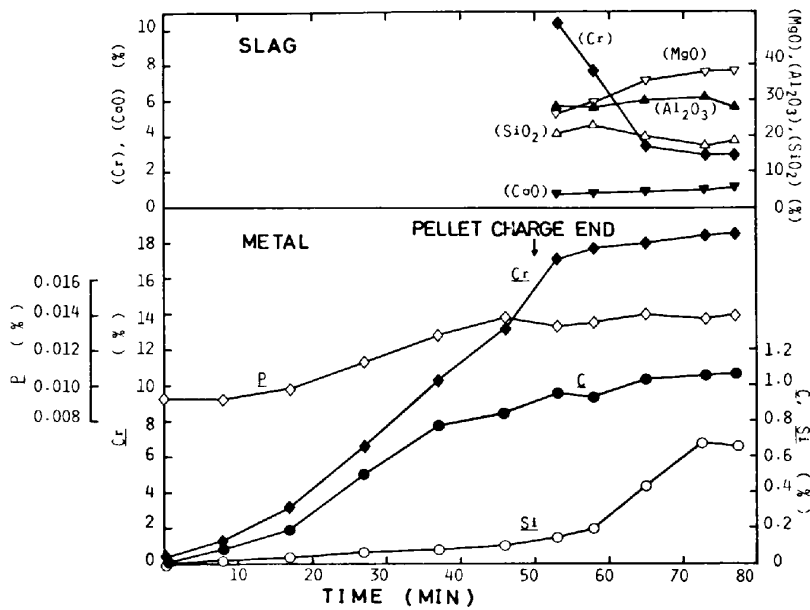


Fig. 2. Composition changes in metal and slag at the production of 18% Cr steel.

である。このほかシリカおよびライムは試薬一級で、ライムは炭酸カルシウムを焼成したものである。また使用したマグネシアるつぼ中には 0.04~0.05% のりんおよび少量の硫黄が含まれている。るつぼからのマグネシア溶出によるりん量は、実験終了後のスラグ中マグネシア濃度の増加から、装入原料中全りん量の 10% 程度に達すると計算されるが、硫黄については無視できる程度である。

Fig. 2 はるつぼ中であらかじめ溶解した鉄に半還元ペレット B をコークスとともに連続的に装入し、ペレット装入終了後に仕上げ還元のためにコークスを 5 min 間隔で 2 回さらに装入したときの金属およびスラグ中の成分の経時変化である。金属中のクロム濃度はペレット装入量とともに高くなり、炭素も漸次増加している。スラグ中のクロム濃度はペレット装入終了時では 10% 程度であるが、仕上げ還元のために加えられたコークスによつて速やかに還元されて 3% 程度まで減少した。スラグ中のクロムの還元がほぼ終了するとスラグ中のシリカの還元が始まり、還元剤が消費されるまで金属中のシリコンは増加した。また金属中のりんはペレット装入終了時以降ほぼ一定濃度を保っていた。

還元実験の原料装入方法は、Fig. 2 に示した以外に、るつぼ中に金属鉄、ペレットおよびコークスをあらかじめ装入してからプラズマを点火する方法を主として採用した。この方法によれば、後述するように同量の 18%Cr 鉄合金を溶解還元するために大幅に電力消費量が節約される。コークスの添加方法については、全量をペレットと混合して装入する場合と、50~200 g を仕上げ還元のためにペレット装入後に別途に装入する場合を

区別した。次に述べるように仕上げ還元のためにコークスを別途に添加すると、同量のコークスをペレット中に混合した場合と比べてスラグ中のクロム濃度はかなり低くなる。

Fig. 3 は鉍石 1 kg 当たりに加えたコークス量とスラグ中の残留クロム濃度の関係を示す。半還元ペレットではコークス量は次式によつて計算した。

コークス量 (g-coke/kg-ore)

$$= \frac{\text{装入したコークス量 (g)} + \text{装入したペレット中の炭素量 (g)}}{\text{装入したペレット量 (kg)}}$$

コークス量には灰分など炭素以外の成分も含まれているが、上式の計算ではこれらの補正は考慮されていない。Fig. 3 によれば、スラグ中クロム濃度は装入コークス量が増加するほど低くなっているが、それと同時にコークスの一部分を仕上げ還元に使った場合はもつと効果的に炭素がクロムの還元を利用して利用されている。還元中の観察によれば、金属相の上で溶解しているスラグ相 (厚さ約 4 cm) はプラズマアークのくぼみを中心に上部から加熱されており、仕上げ還元のためのコークスが添加されるとコークスはスラグ表面上でプラズマから熱を受けて、スラグ表面の泡立ちの中に巻き込まれながら激しく反応していた。こうした条件下での仕上げ還元のためのコークス添加はスラグ中のクロムを還元するために、非常によい条件を与えていると考えられる。

Fig. 4 はコークス量とクロム歩留りの関係を示した。歩留りは半還元ペレットでは 90~98%、未還元ペレットでは 89~96% 程度が得られた。Fig. 5 は生成した 18%Cr 溶鋼中の炭素濃度を添加コークス量との関

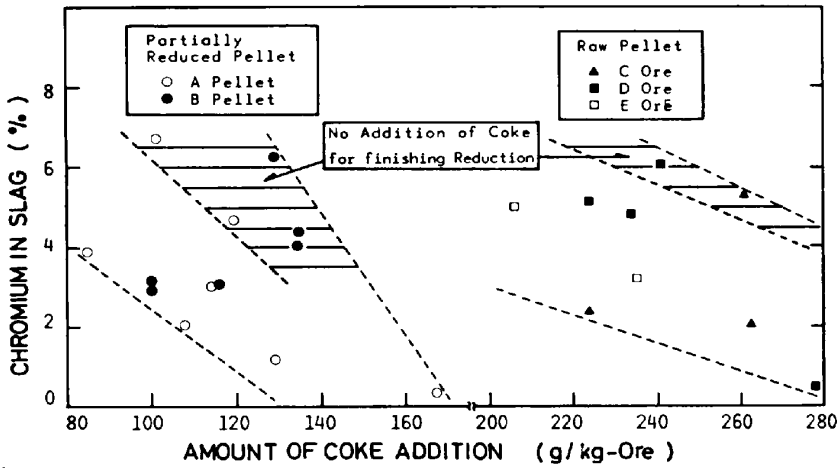


Fig. 3. Concentrations of chromium in slag after the reduction with a variation of amount of coke added.

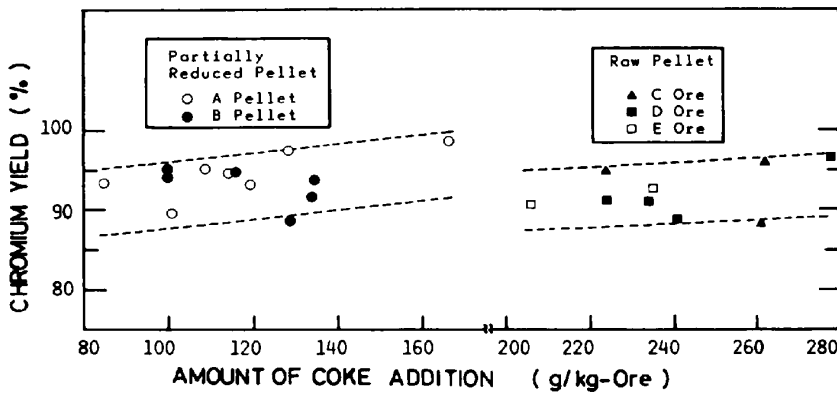


Fig. 4. Chromium yield after the reduction with a change in coke ratio.

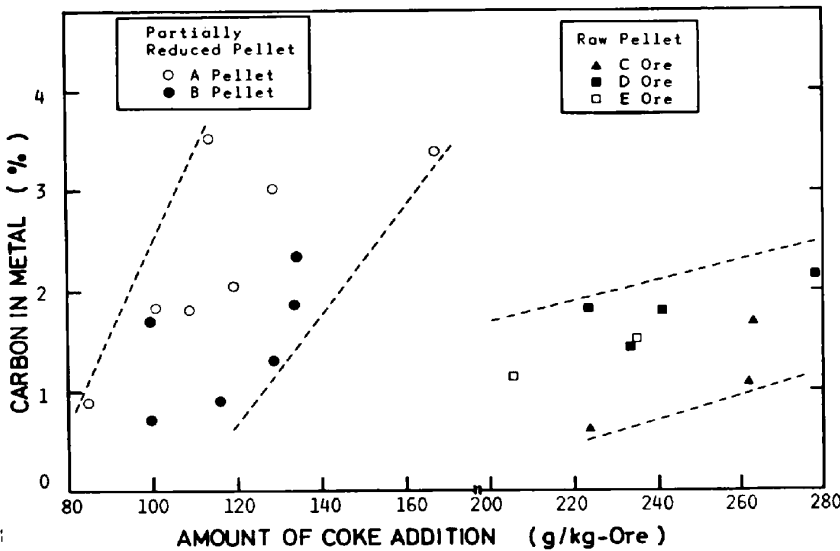


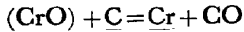
Fig. 5. Concentrations of carbon in the reduced metal with a variation of amount of coke added.

係で示した。本図は炭素濃度にいくらかばらつきがあるが、炭素1~2%のステンレス粗鋼が得られることを示している。

以上述べた鉱石の還元について、スラグ中のクロム濃度を熱力学的に検討する。しかし、本実験では主たる反応場所とその温度を詳細に知ることは困難であるので、

熱力学的検討も一つの目安と考えざるを得ない。Fe-Cr-Si合金とスラグ間の平衡に関する研究⁵⁾では5~30%Cr, 0~2.5%Siでスラグ中のクロムは $Cr^{2+} \approx 86\%$, $Cr^{3+} \approx 14\%$ 程度になり、 $CrO_{1.07}$ の化学式を用いて実験値を統一している。しかしここではクロムの形態を Cr^{2+} と考えてクロムの平衡関係を、まず金属中の炭素

との関係で検討する⁶⁾。



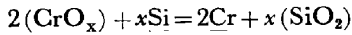
$$\Delta G^\circ = 34\,600 - 33.16T \text{ cal/mol}$$

温度を便利的に 1600°C とすると、 $\Delta G^\circ = -27\,500$ cal/mol になり、

$$\frac{h_{Cr} \cdot P_{CO}}{a_{CrO} \cdot h_C} = 1\,600$$

が得られる。金属中成分の活量は $\%Cr = 18$, $\%C = 2.0$ を本実験の値とすれば、 $\log f_{Cr} = e_{Cr}^C \cdot [\%C] = -0.12 \times 2.0 = -0.24$, $\log f_C = e_C^{Cr} \cdot [\%Cr] + e_C^O \cdot [\%O] = 0.22 \times 2.0 - 0.024 \times 18 = 0.008$ から $h_{Cr} = 10.4$ および $h_C = 2.04$ になり、さらに、反応界面がスラグ-金属界面でアルゴンの希釈がないとして $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ とすれば $a_{CrO} = \gamma_{CrO} \cdot X_{CrO} = 0.0032$ になる。スラグ中の CrO の活量係数は、本実験の代表的なスラグ組成を (SiO_2) = 30%, (Al_2O_3) = 30%, (MgO) = 35%, ($CrO + FeO$) = 5% として MgO の CaO 当量の 0.74 を用いると $\gamma_{CrO} = 0.172$ が得られる。よつて $X_{CrO} = 0.019$ になり、金属中炭素 2.0% と平衡するスラグ中の (Cr) = 1.7% が得られ、本実験での仕上げ還元後の (Cr) = 1~3% とほぼ一致する。

つぎにスラグ中のクロム濃度を金属中のシリコンとの反応で検討する。Fe-Cr-Si 合金とスラグ間の反応



については $x = 1.07$, スラグ中のクロム濃度は

$$\%(Cr) = \left[\frac{\%Cr^2}{K \cdot h_{Si}^{1.07}} \right]^{1/2}$$

のように提案されている⁵⁾。前述した本実験のスラグ組成では $K = 150$ になり、金属中のシリコン濃度 0.5% (0.3~0.7%) から $h_{Si} = 1.3$ ($e_{Si}^{Cr} = 0.11$, $e_{Si}^O = 0.18$, $e_{Si}^{CrO} = 0.008$) が得られ、これを上式に代入すると $\%(Cr) = 1.3$ が求まる。

以上の熱力学的な計算はスラグ中のクロムが金属中の炭素およびシリコンとの平衡値に達していることを示唆している。

Fig. 6 および Fig. 7 は生成 18%Cr 鋼中のりんおよび硫黄濃度を示す。原料の鉄中のりんは 0.009% と一定であるが、添加したコークス量が多くなり、鉍石中のりん濃度が高いほど生成金属中のりんは高くなっている。りんの物質収支は装入物中りんの 85~100% が金属中に分配されている。硫黄は原料の鉄中で 0.033%、鉍石中の濃度が高いほど生成金属中で高くなつたが、添加コークス量が多くなると逆に金属中で低くなつた。

Fig. 8 は装入物中の硫黄のうち金属およびスラグに

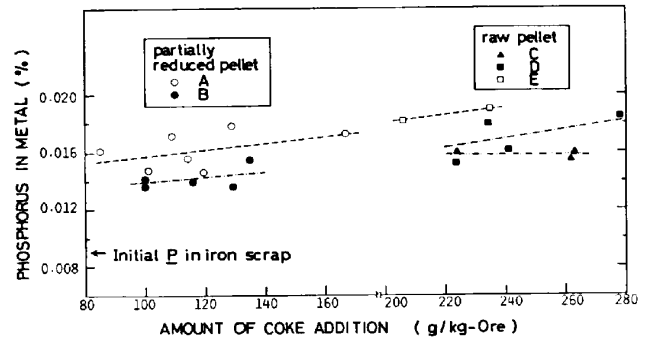


Fig. 6. Concentrations of phosphorus in the reduced metal for each pellet used.

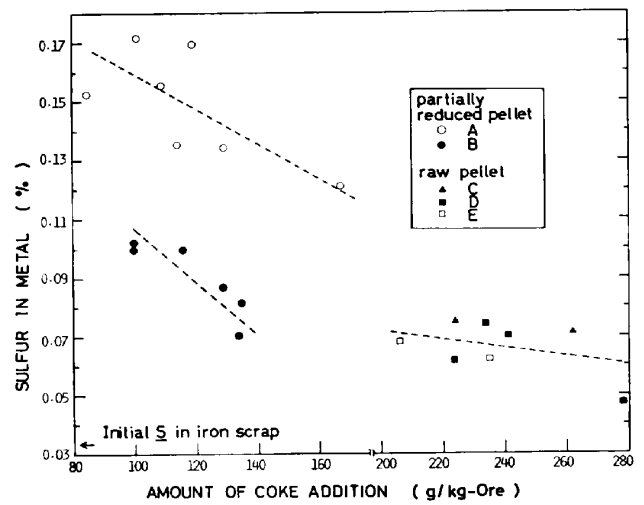


Fig. 7. Concentrations of sulfur in the reduced metal for each pellet used.

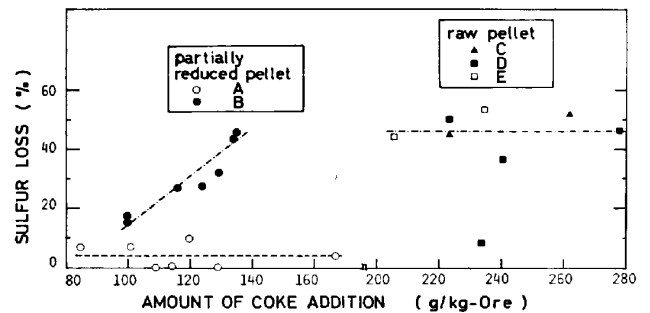


Fig. 8. Ratio of sulfur vaporization loss out of total sulfur input.

外、すなわちダストおよび気相中に移行した硫黄の割合である。半還元ペレットAの還元ではほとんどの硫黄が金属とスラグに吸収されたが、半還元ペレットBではコークス添加量が多くなるにつれて気相中に移行する硫黄の割合が増え、最高で 45% 程度に達している。未還元ペレットではコークス量によらずに 40~50% の硫黄が揮散している。ダスト中の硫黄量は装入物中硫黄量の 5~15% を占め、装置系外に出た硫黄もかなりあると推定される。本実験の場合、硫黄の起源の 90% はコーク

Table 2. Typical compositions of slag and dust. (%)

	Cr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	FeO	S	P	C
Slag	1~7	20~30	20~30	30~43	~1.0	0.5~1	0~0.2	trace	
Dust	7~9	20~39	0~1	30~35	~0.1	11~12	0.5~1.4	0.02~0.04	4~7

Slag : 800~1000 g/4 kg-metal, Dust : 70~120 g/4 kg-metal.

	Scrap melting 3 kg iron	Partially reduced pellet + Coke or Raw pellet charging 2.3-3.0 kg pellet	Smelting and reduction 0.05-0.20 kg Coke	4 kg metal
Plasma	40-70 V 200 A 2.2 kWh	70-110 V 200-250 A 14.5 kWh	50-60 V 200 A 2.2 kWh	18.9 kWh
Induction	0.8 kWh	4.1 kWh	1.1 kWh	6.0 kWh
	10-15 min	45-55 min	15-20 min	24.9 kWh 80-90 min

Total electricity consumption 6230 kWh/ton-steel

Heat loss distributed to cooling water			
	Plasma torch	1.61 kWh/kg	25.9 %
	Copper anode	0.18	2.9
	Induction coil	1.54	24.7
	Furnace roof	0.73	11.5
	Total		65.0

Fig. 9. An example of electric consumption and heat distribution to cooling water system at the production of 18% Cr steel.

ス中にあり、硫黄のガス種として SiS, COS, S などが考えられるが、鉍石還元時の気化脱硫がどのような機構で進行するのか詳細は不明である。しかし生成する CO ガス量が多いものほど気化脱硫量が多いことは、CO による硫黄ガス逸散作用が大きな役割を果たしていると考えられる。Table 2 は実験終了時のスラグおよびダストの成分を示した。プラズマ炉におけるダスト成分は通常のアーク炉によるフェロクロム製造法に比較して、クロム、鉄および炭素量が少なく、シリカおよびマグネシアが多い。これはアーク炉におけるダストが装入物粉の飛散による形跡があるのに対して、プラズマ炉では還元されて蒸発、再酸化した成分が多い。しかしダスト発生量は 18~30 g/kg-Metal もあり、これはアーク炉の量の 2~3 倍近い値になる。

Fig. 9 は 18%Cr 粗鋼溶製時のプラズマおよび誘導電力の電力消費量を各段階別に示した。鉄スクラップの溶解には約 1000 Wh/kg-Fe, 4 kg の 18%Cr 鋼の溶解、還元のために合計 24.9 kWh が消費され、電力消費量は 6230 Wh/kg. 18%Cr-Fe になっている。しかし前述したように、鉄、ペレット、コークスなどの装入物を全量前装入して溶解、還元を行った場合、電力消費量は 4700~5000 Wh/kg. 18%Cr-Fe 程度になり、使用電力量は大幅に節減される。また Fig. 9 には溶解、還元時にプラズマ炉の冷却水が持ち去る熱量をトーチ、銅製底電極、誘導コイル、炉蓋についてそれぞれ全消費電力に対する割合とともに示した。それによれば、冷却水

系は全体で投入熱量の 65% を持ち去っている。

4. 結 言

本研究ではアルゴンのプラズマアーク溶解炉を誘導攪拌とともに併用して、18% クロム粗鋼を作る目的でクロム鉍石の半還元および未還元ペレットの熔融還元を行った。プラズマアークは鉍石の溶解および還元のために安定した運転が可能である。電力消費量は 5000 Wh/kg. 18%Cr 程度になり、クロム歩留りは 90~97% が得られた。これはプラズマ炉が仕上げ還元およびスラグ精錬を含んだ溶解炉として現実的に利用可能なことを示していると思われる。この場合、作動ガスは鋼質の種類あるいは脱窒工程の有無によつてアルゴン-窒素などの安価なガスが使用できる可能性もある。

文 献

- 1) R. C. URQUHART, P. R. JOCHENS, and D. D. HOWAT: INFACON 74 (1975), p. 195
- 2) M. MAEDA, N. SANŌ, and Y. MATSUSHITA: Conservation & Recycling (1981) 4, p. 137
- 3) C. A. PICKLES, S. S. WANG, A. MCLEAN, C. B. ALCOCK, and R. S. SEGSWORTH: Trans. ISIJ, 18 (1978), p. 369
- 4) J. K. TYLKO, J. J. MOORE, and K. J. REID: Paper presented at AIME Annual Meeting, Chicago, Feb. 26 (1981)
- 5) W. J. RANKIN and A. K. BISWAS: Trans. Inst. Min. Metall., 87 (1978), C60
- 6) 前田正史, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982) 7 p. 759