

# 討10 ステンレス鋼精錬技術の改善

新日本製鐵(株)光製鐵所

池原康允

小菅俊洋

○有吉春樹

## I はじめに

光製鐵所ではEF-AODプロセスによりステンレス鋼を製造している。今回、AOD溶製に於ける精錬用ガスの低減及び大幅な製鋼時間の短縮を目指したAOD新プロセスの確立を目的に、(1)脱炭期に於ける吹錬技術の向上、(2)プロコン導入による吹錬制御の開発、(3)迅速還元技術について検討し、現場試験を実施した。AOD脱炭技術として、高炭域に於ては純酸素吹錬法、中炭域に於てはガス比連続切替法、低炭域に於てはAr攪拌脱炭法を、また還元技術として迅速還元法を確立し、その結果、還元用Si原単位、Arガス原単位及び耐火物原単位的大幅な向上が得られた。その概要について以下に報告する。

## II ステンレス鋼脱炭技術の改善

### II. 1 背景

AODの精錬コストの内、還元用Si、Arガス、耐火物の占める割合は大きく、これらのコストをいかに下げるかが重要である。Fig. 1 に従来法と新法(O-Process)の吹錬方法の比較を示す。従来法は脱炭期において酸素とArのガス比を4段階に切替えて吹錬していたが、今回吹錬法の抜本的な見直しを行い、AOD法の特徴を最大限に発揮し得る脱炭技術の開発を目指し、(1)高炭域での希釈ガスの必要性、(2)中炭域での脱炭酸素効率の向上、(3)低炭域での酸素ガスの必要性について検討した。

### II. 2 操業条件

新法及び従来法の各操業条件をTable 1に示す。

### II. 3 試験結果及び考察

#### (1) 純酸素吹錬法<sup>1)</sup>

純酸素吹錬法と従来法(O<sub>2</sub>/Ar = 4/1)の脱炭酸素効率の比較をFig. 2に示す。鋼中平均[%C] ≥ 0.7で純酸素吹錬法の脱炭酸素効率はAr希釈を行う従来法と同等である。この結果について、Hilty<sup>2)</sup>の平衡式(1)及びChipman<sup>3)</sup>の平衡式(2)より考察を行った。

Hiltyの式

$$\text{Log} \frac{[\%Cr] \cdot P_{CO}}{[\%C]} = -\frac{13800}{T} + 8.76 \quad (1)$$

Chipmanの式

$$\text{Log} \frac{[\%Cr]^{3/4} \cdot P_{CO}}{[\%C]} = -\frac{11520}{T} + 7.58 - 0.02[\%Cr] \quad (2)$$

[%Cr] = 20, P<sub>CO</sub> = 0.6, 0.8, 1.0の各条件での(1), (2)式の平衡値とAOD精錬中の[%C], 温度推移の比較をFig. 3に示す。純酸素吹錬ではP<sub>CO</sub> = 1と考えられ、両式で示されるP<sub>CO</sub> = 1の平衡[%C]値より、精錬中の[%C]は鋼中[%C] ≥ 0.5の高炭域

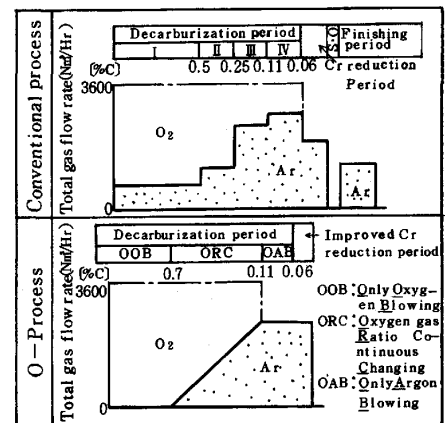


Fig.1 Schematic diagram of Conventional process and O-Process

Table 1 Operational condition of OOB, ORC and OAB method

Gas	Carbon range	Conventional method		O-Process	
		Gas ratio	Flow rate (Nm³/hr)	Gas ratio	Flow rate (Nm³/hr)
O <sub>2</sub>	[%C] ≥ 0.7	4/1	2880	OOB	3600
	0.5 ≤ [%C] < 0.7	4/1	1200	ORC	1200
Ar	0.2 ≤ [%C] < 0.5	4/1	2400	OOB	2400
	0.11 ≤ [%C] < 0.25	4/1	2400	ORC	2400
Total	0.06 ≤ [%C] < 0.11	4/1	800	OAB	0
	0.06 ≤ [%C]	4/1	2400	OAB	2400

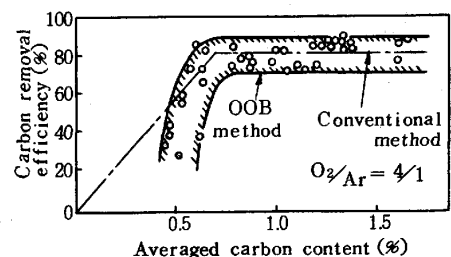


Fig.2 Carbon removal efficiency during Only-Oxygen-Blowing stage

で高くなっている。これより、 $[\%C] \geq 0.7$  の高炭域では、Ar希釈して $P_{CO}$ を下げなくても優先脱炭が起こるものと考えられ、本試験結果はこれと一致する。純酸素吹錬では単位時間内の酸素供給速度が従来法に比べて増加するため、脱炭速度が $0.02 [\%/mm]$ 上昇し、精錬時間が短縮された。また純酸素吹錬では、羽口の受熱指数が増し羽口溶損量が増加することが懸念されたが、従来法と同等であった。

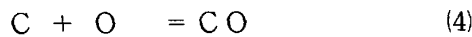
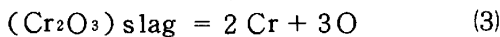
(2) ガス比連続切替法

中炭域では、ガス比をコントロールし $P_{CO}$ を下げれば平衡 $[\%C]$ が低炭側へ移行するため、脱炭酸素効率の向上に有効である。Fig. 4に示すように、従来法ではステップ切替のため $[\%C]$ の減少に従って脱炭酸素効率が低下していた。これに対し、新法では、鋼中 $[\%C]$ の変化につれて、プロコンによりガス比を連続的に切替え脱炭酸素効率を高位に推移させることを可能とした。本法を適用した結果をFig. 5に示す。

$0.25 \leq [\%C] \leq 0.7$  の範囲で脱炭酸素効率が6%向上し、還元用Si原単位が $0.7 \text{ kg/T}$ 低減した。

(3) Ar攪拌脱炭法<sup>1)</sup>

Ar攪拌脱炭法と従来法の脱炭速度の比較をFig. 6に示す。 $O_2/Ar = 1/3$ の従来法とAr攪拌脱炭法の脱炭速度がほぼ同等であることから、低炭域での脱炭は鋼中 $[C]$ の拡散律速であると予測される。Ar攪拌脱炭中の $[O]$ 、 $[C]$ の変化をFig. 7に示す。図中の破線は脱炭が鋼中 $[C]$ と $[O]$ のみによって起こるとした場合の化学量論値を、図中 $(\circ)$ は実績を表している。この実績と化学量論値の違いは、脱炭中にスラグから酸素が供給されていることを示唆している。Fig. 8に脱炭中の脱炭量 $(\Delta [C])$ と鋼中 $[\%Cr]$ 変化を示す。脱炭量が多くなるにつれて鋼中 $[\%Cr]$ が増加する傾向がみられることから、スラグ中の $Cr_2O_3$ が酸素供給源の1つと考えられる。以上の結果から、Ar攪拌脱炭の脱炭反応は次式(3)、(4)で示される。



脱炭後の溶存 $[O]$ が化学量論値より多いこと、及びAr攪拌脱炭法と従来法の脱炭速度が同等であることから、(4)式が律速段階にあり、Ar攪拌脱炭法の脱炭反応は、鋼中 $[C]$ の拡散律速であると推察される。

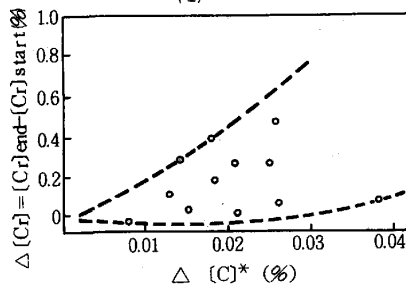


Fig 8 Relation between  $\Delta [Cr]$  and  $\Delta [C]$  during OAB stage

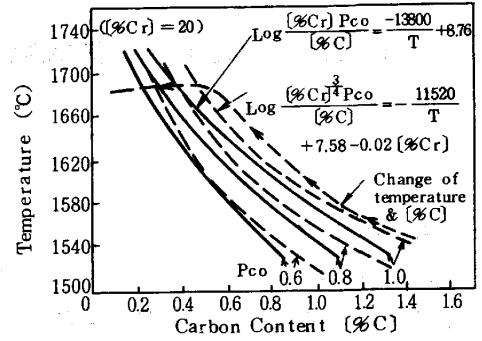


Fig 3 Comparison of calculated curves according to Hilty & Chipman with operational data

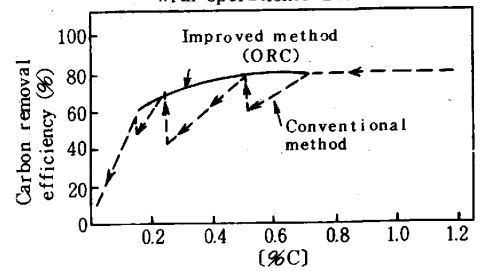


Fig 4 Effect of ORC method on carbon removal efficiency

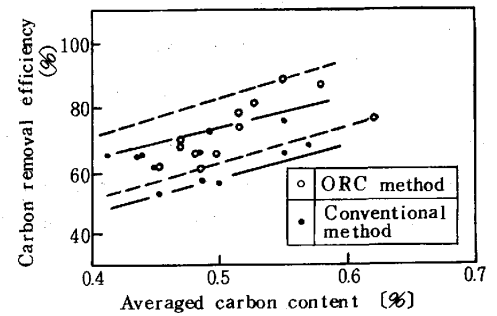


Fig 5 Comparison of carbon removal efficiency of ORC with conventional method

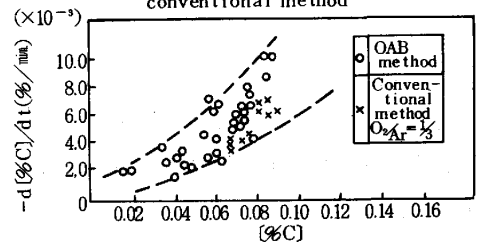


Fig 6 Relation between  $[\%C]$  and  $-d[\%C]/dt$  during OAB stage

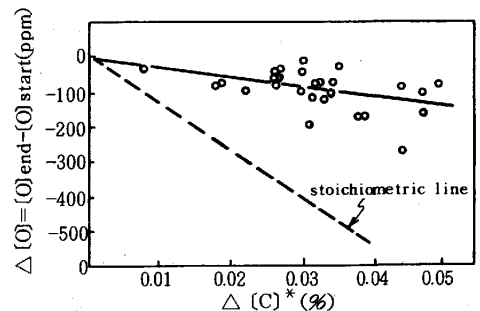


Fig 7 Relation between  $\Delta [C]$  and  $\Delta [O]$  during OAB stage

### Ⅲ ステンレス鋼還元技術の改善<sup>4)</sup>

#### Ⅲ. 1 背景

AOD精錬に於て耐火物コストの占める割合は大きく耐火物の溶損防止を図ることは極めて重要である。

AOD精錬中の耐火物溶損状況をFig.9に示す。還元期以降で溶損が急激に進行することが分る。したがって、耐火物原単位を低減し、炉寿命の延長を図るには、還元期以降の精錬時間の短縮が重要である。そこで、還元期以降の精錬時間の短縮を目指し、迅速還元法及び迅速脱硫法の開発を行った。

#### Ⅲ. 2 操業条件

従来法と迅速還元、脱硫法の操業条件の比較をTable 2に示す。

#### Ⅲ. 3 試験結果及び考察

##### (1) 迅速還元法

還元前塩基度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) と還元後のスラグ中 ( $\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) の関係をFig.10に示す。還元前塩基度が高いほど、出鋼後のスラグ中 ( $\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) が高くなる傾向がある。還元反応はスラグ中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  のスラグ-メタル界面への物質移動律速で整理されるとし、還元速度定数を(5)式で表し、還元前  $(\text{CaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$  との関係を示したのがFig.11である。

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{(\% \text{Cr}_2\text{O}_3)_s}{(\% \text{Cr}_2\text{O}_3)_f} \quad (5)$$

$K$  ; 反応速度定数 [min<sup>-1</sup>]

$t$  ; 時間 [min]

$(\% \text{Cr}_2\text{O}_3)_s$  ; 還元前スラグ中 ( $\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ )

$(\% \text{Cr}_2\text{O}_3)_f$  ; 還元後スラグ中 ( $\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ )

還元前  $(\text{CaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$  が高くなると  $K$  が小さくなる傾向があることから、スラグ中の ( $\% \text{CaO}$ ), ( $\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) が多くなるほどスラグ融点が高くなり、滓化が遅れ、還元速度が低下したものと推察される。

以上のような結果に基づき、還元前スラグ組成をコントロールすることにより、Fig.12に示すように、3分間の炉内攪拌、出鋼攪拌により迅速還元が可能となった。

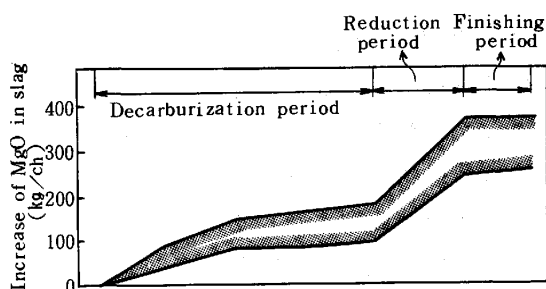


Fig.9 Change of refractory wear in AOD

Table 2. Operational condition of conventional and improved method

	Conventional method	Improved method
Blow pattern	CaO CaF <sub>2</sub> Fe-Si Cr Reduction period   Finishing period Tap	CaO CaF <sub>2</sub> Fe-Si Improv. Cr red. Tap
Gas flow rate	1,900 Nm <sup>3</sup> /Hr	2,400 Nm <sup>3</sup> /Hr
Gas volume	220 Nm <sup>3</sup> /ch	100 Nm <sup>3</sup> /ch
Cr Reduction and finishing time	17 min	3 min
Tapping time	0.5 ~ 1.0 min	1 ~ 2 min

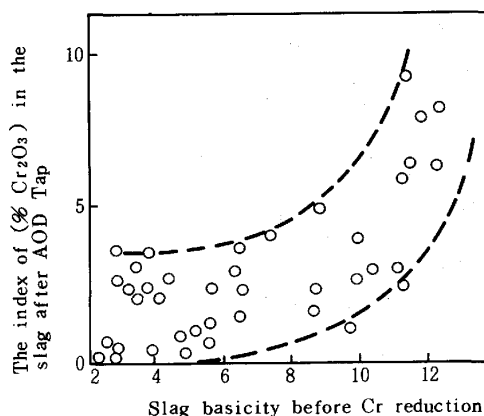


Fig.10 Relation between ( $\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) in the slag after AOD tap and slag basicity before Cr reduction.

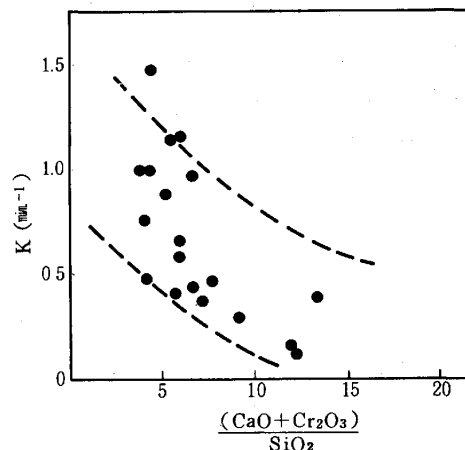


Fig.11 Relation between  $K$  and  $(\text{CaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$  before Cr reduction.

(2) 迅速脱硫法

脱硫反応は還元反応が進み、スラグの酸素ポテンシャルが下った後起こる。したがって還元をうまく行なうことが脱硫の前提条件である。脱硫反応を一次反応として(6)式で示される脱硫速度定数K'を求め、還元前スラグ組成 (CaO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/SiO<sub>2</sub> との関係を示したのがFig.13である。

$$K' = \frac{1}{t} \ln \frac{[\%S]_s}{[\%S]_f} / W_{cao} \quad (6)$$

K' ; 脱硫速度定数 [min<sup>-1</sup>, kg<sup>-1</sup>]

[\%S]<sub>s</sub> ; 脱硫前鋼中 [\%S]

[\%S]<sub>f</sub> ; 出鋼後鋼中 [\%S]

W<sub>cao</sub> ; 添加CaO量 [kg]

還元前スラグ融点を低くコントロールすることにより、還元が迅速に進むためスラグ-メタル間反応が促進され、脱硫速度が上昇するものと考えられる。還元前スラグコントロールを行なった場合と従来法で、AOD出鋼後の (CaO + MgO)/(SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と (S) / [S] の関係について比較を行った結果をFig.14に示す。迅速還元、脱硫を行っても従来法と同等の脱硫能が得られることが分った。

(3) 耐火物の溶損

Fig.15に迅速還元、脱硫法の適用率と部位別の耐火物溶損量を示す。適用率が増すにつれて、羽口周辺部及びスラグライン部とも耐火物溶損量が減少し、部位別の溶損量の差も小さくなっていることから、耐火物溶損が均一に、しかも非常に少なくなっていることが分る。

IV. まとめ

AOD新プロセスの開発により、実操業で希釈ガスで 5.9 Nm<sup>3</sup>/T、還元用Siで 1.2 kg/T、製鋼時間で14分の節減、短縮ができた。又AOD炉寿命では連続出鋼 525回の世界記録を樹立した。

文献

- 1) 鈴木, 西村, 池原, 有吉, 高野, 森重; 鉄と鋼 69 (1983) 12 S874
- 2) D. C. Hilty et,al; Trans. AIME 203 (1955)
- 3) J. Chipman; JISI 180 (1955) P97
- 4) 池原, 小菅, 西田, 日野, 有吉, 森重; 鉄と鋼 69 (1983) 12 S875

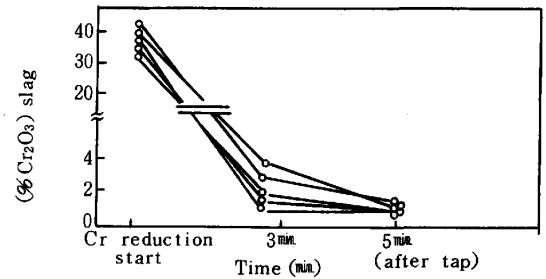


Fig. 12 Change of (%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) slag during improved Cr reduction method

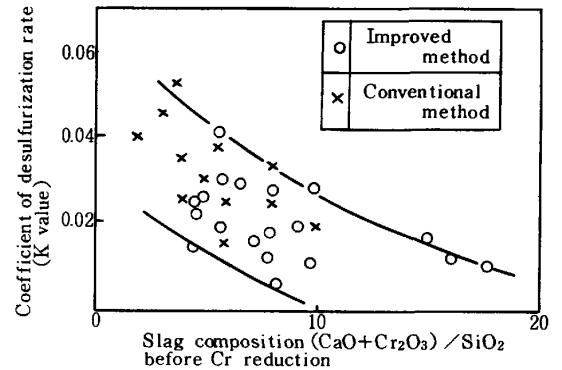


Fig. 13 Comparison of desulfurization rate between conventional and improved Cr reduction method

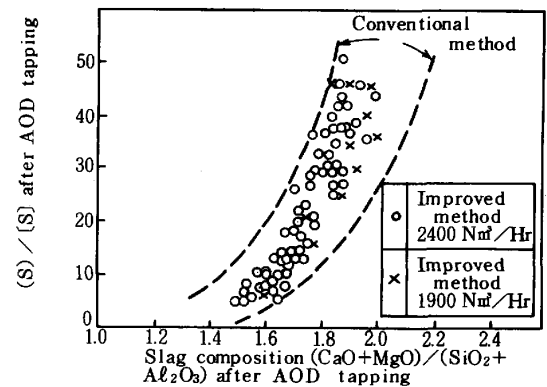


Fig. 14 Relation between (S)/[S] and slag composition (CaO+MgO)/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) after AOD tapping

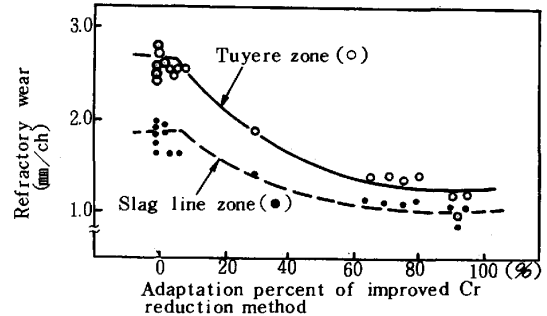


Fig. 15 Relation between refractory wear and adaptation percent of improved Cr reduction method