

クロム鉱石溶融還元プロセスによる ステンレス鋼の製造

© 1990 ISIJ

技術報告

田岡 啓造*・多田 睦*・山田 純夫*
野村 寛*・大西 正之*・馬田 一*²

Production of Stainless Steel with Smelting Reduction of Chromium Ore by Two Combined Blowing Converter

Keizo TAOKA, Chikashi TADA, Sumio YAMADA,
Hiroshi NOMURA, Masayuki OHNISHI and Hajime BADA

Synopsis:

Kawasaki Steel Chiba Works has developed the new stainless steel making process by two combined converter with smelting reduction of chromium ore.

Saving energy by replacing electric power, enlarging flexibility of material choice, and high productivity were considered to be the basic concept of stainless steel making.

Chromium ore are specially pretreated for pelletizing and prereduced with rotary kiln. Prereduced chromium pellet and coke are fed into combined blowing converter, K-BOP, with top charging method. As for Austenitic stainless steel grade, stainless steel scrap are charged into the K-BOP for smelting reduction prior to the blowing. Scrap can be melted during the first stage blowing. Hence, there is no disturbance for the smelting reduction operation.

The utilization of the new smelting reduction process have succeeded in the improvement of productivity and energy cost for stainless steel without electric arc furnace.

Key words: smelting reduction; stainless steel; top and bottom blowing converter; Cr ore; coke; slag; stainless scrap.

1. 緒 言

高級鋼の代表鋼種であるステンレス鋼は、主原料としてクロム、ニッケルなどの高価な合金鉄を多量に使用することから安価な原料を使用する技術の開発が重要である。川崎製鉄千葉製鉄所では、昭和56年のステンレス鋼製鋼部門の千葉集約以来、ステンレス鋼製造技術開発の基本方針を①生産性の向上、②安価かつ自由度の高い原料選択、③脱電力による省エネルギーにおいて開発してきた。その結果脱りん溶銑の使用技術、上底吹き転炉(K-BOP)における安価な熱補償技術、高速吹錬技術などを確立できた^{1)~3)}。

これらの技術をもとに銑鋼一貫製鉄所に立地するという利点をいかして、よりいっそうのステンレス鋼の製造コストの低減と生産性向上をはかるため、クロム鉱石溶融還元プロセスによるステンレス鋼の製造技術を開

発した。本プロセスの特徴は電気炉を使用しないことによる生産性の高さと原料選択の自由度が高いことにある。

2. 千葉製鉄所におけるクロム鉱石の溶融還元によるステンレス鋼の製造プロセス

千葉製鉄所第1製鋼工場におけるクロム鉱石溶融還元によるステンレス鋼の製造プロセスを Fig. 1 に示す。

ロータリーキルンで65%まで予備還元したクロムペレットをクロム源とし、2基のK-BOPを用い、1基を溶融還元炉、他の1基を脱炭炉としたプロセスで、ステンレス鋼の溶製を行っている。溶融還元炉では、脱りん溶銑装入後、還元剤であり熱源であるコークスをクロムペレットと同時に連続投入し、還元精錬を行う。出鋼された粗溶鋼は、除滓後脱炭炉に装入される。また、オー

平成2年3月19日受付 (Received Mar. 19, 1990)

* 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*2 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

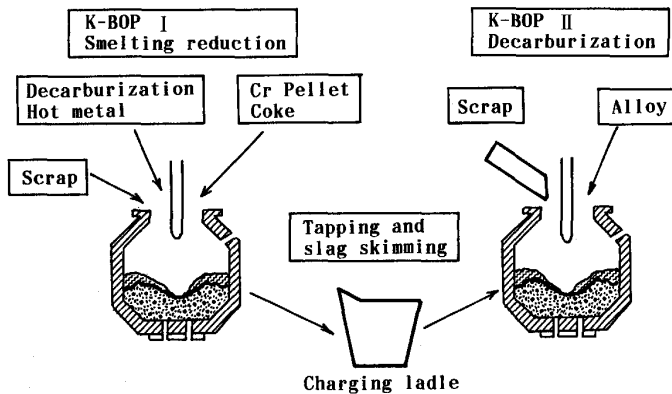


Fig. 1. Smelting reduction process (AISI 304 grade).

Table 1. Outline of smelting reduction process.

	Process	Remark
Cr ore pretreatment	Pre-reduced chromium pellet by rotary kiln	Decrease of dust loss from Cr ore
Converter operation system	Two K-BOP operation Smelting reduction furnace Decarburization furnace	Matching of continuous casting Optimization of refractory
Scrap melting	Smelting reduction of Cr ore with low grade stainless scrap	Utilize low grade scrap Homogeneous scrap melting by bottom blown gas

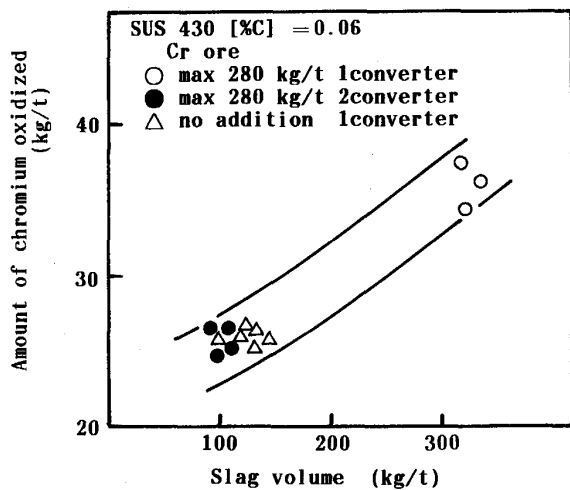


Fig. 2. Relation between slag volume and amount of chromium oxide.

ステナイト系ステンレス鋼においては、溶融還元炉でステンレス鋼リターンスクラップの溶解を併用したクロム鉱石の溶融還元を実施している。その結果、電気炉の完全停止が可能となり、生産性が向上した。

溶融還元プロセスの設計方針を Table 1 に示す。また、クロム鉱石の溶融還元と脱炭精錬を同一炉で行った時のスラグ量とクロム酸化量の関係を Fig. 2 に示す。スラグ量の増大ともない脱炭効率が低下し、顕著なクロム酸化量の増加が認められた。クロムの酸化を抑制するためには溶融還元において生成されるスラグを脱炭精

Table 2. Material mix of stainless steelmaking process (kg/t).

	MF-K-BOP		SC+SR		
	MF	K-BOP	K-BOP I	K-BOP II	Total
Normal scrap	351	—	—	—	—
Stainless scrap	333	—	240	125	365
Cr-pellet	—	—	260	—	260
Alloy	260	98	—	245	245
Hot metal	—	930	400	720	400
Hot ratio	—	—	51.5%	66.0%	34.5%

MF; Melting Furnace
K-BOP I; Smelting reduction converter
K-BOP II; Decarburization converter

錬に持ち込まないことが必要である。また溶融還元精錬と脱炭精錬のスラグ組成が大幅に異なることは最適な耐火物も異なることを意味しており、同一炉で溶融還元と脱炭精錬を行うことは不利である。さらには連続製造における連続鋳造とのマッチングを考慮し、溶融還元精錬と脱炭精錬の機能を2基の転炉に分けて操業するプロセスとした。

クロム鉱石の事前処理は、クロムサンドの飛散ロスの低減、転炉での熱供給負荷の軽減を考慮し、ロータリーキルンによる予備還元ペレット法を採用した。

また、スクラップハンドリング・システムを改造し、定常的に発生する、ステンレス鋼クラップ、地金等の転炉での使用を可能とし、電気炉を停止した。スクラップ溶解を併用した溶融還元法における原料配合の一例を Table 2 に示す。電気炉使用時と同等の比率でステンレス鋼スクラップの使用が可能である。

3. クロム鉱石の溶融還元操業

3.1 溶融還元操業における吹錬パターン

溶融還元操業における吹錬パターンを Fig. 3 に示す。クロムペレットと熱源である小塊コークスは、送酸速度に対して一定の比率で供給され、その比率を変化させることにより、精度良い温度コントロールが可能である。溶融還元吹錬は3期に大別される。ステンレス鋼スクラップを溶解しつつ鋼浴温度を所定の温度まで昇熱するスクラップ溶解期、鋼浴温度を一定に保ちながらクロムペレットの還元を行う溶融還元期、スラグに残留した酸化クロムの回収と生成スラグの冷却時における粉化防止を目的としてスラグ改質を行う仕上還元期から成り立っている。

溶融還元炉におけるスラグ組成の設計は、耐火物の保護、脱硫反応の促進、クロムペレットの還元促進の観点から塩基度 2.5, MgO/Al₂O₃=0.7 として操業している。ただし、このような組成のスラグは冷却過程において、ダイカルシウム・シリケートの相変態による粉化^{4)~6)}が問題となるためこれを防止するための改質処理を実施している。

3.2 溶融還元期における熱バランスと2次燃焼率

溶融還元プロセスにおいては、クロムペレット投入量を増加させることがコスト上重要である。連続製造時間とのマッチングから吹錬時間に制約があるため、クロムペレットの投入量を増大させるには溶融還元期の投入速度を増加させることが必要となる。投入速度は炉内の熱バランスより決定されるため、2次燃焼の促進により炉内の発生熱量を増大する技術が重要となる。

そこで、上吹きランスからの送酸条件を変化させ、2次燃焼率と熱バランスするクロムペレットの投入速度の

関係を調査した。その結果を Fig. 4 に示す。ランス高さを上昇すると2次燃焼率 10% あたりクロムペレット投入速度は 9.2% 上昇することになる。この点ではランス高さを高く保つ操業（高ランスハイト操業）が有利である。高ランスハイト操業時の熱バランスを従来法と比較した結果を Table 3 に示す。クロムペレットへの

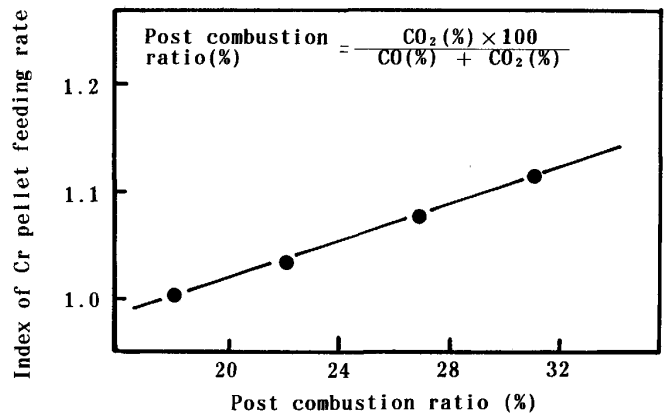


Fig. 4. Relation between post combustion ratio and Cr pellet feeding rate.

Table 3. Heat balance during smelting reduction period.

	Item	Conventional operation	High lance operation
Input	C → CO	70.8%	64.4%
	CO → CO ₂	24.6	41.5
	H ₂ → H ₂ O	4.6	4.6
	Total	100.0	110.5
Output	Cr pellet	49.2%	55.1%
	Flux	9.2	10.7
	Exhaust gas	31.3	34.9
	Unknown	10.3	9.7
	Total	100.0	110.5

		Scrap melting period	Smelting reduction period	Final reduction period
Condition of top charging system	Index of Coke feeding rate	1.0	1.0	↓ ↓ ↓ Addition of slag stabilizer
	Index of Cr pellet feeding rate	0	2.0	
Slag control		CaO/SiO ₂ = 2.5 MgO/Al ₂ O ₃ = 0.7		
Oxygen flow rate		280 ~ 350 Nm ³ /min		

Fig. 3. Blowing pattern of smelting reduction process.

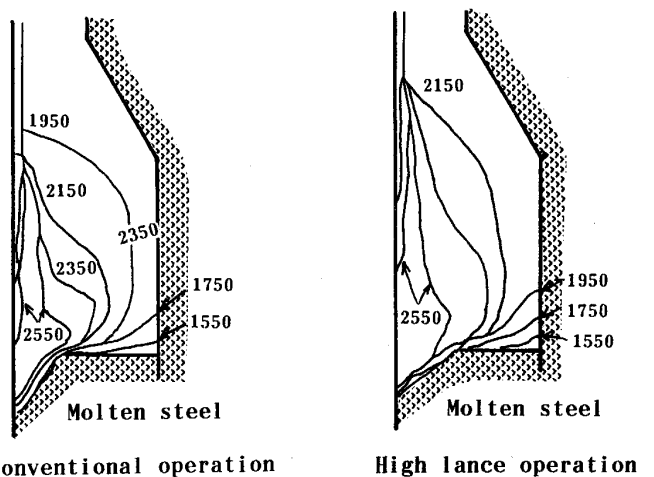


Fig. 5. Calculation result of exhaust gas iso-thermal line in the converter.

着熱はランス高さによらず両者とも約 50% 程度であり、30% は排ガス顕熱として系外へ持ち去られる。

2次燃焼率の上昇にともない炉内耐火物の表面温度が上昇し、耐火物の損耗が問題となる。Fig. 5 に2次燃焼率を変化させた時の炉内温度分布のシミュレーション結果を示す。炉口部の耐火物表面温度は約 200°C 上昇すると推定された。したがって過度の高ランスハイト操業は、耐火物の異常損耗をきたすため、ランスハイトを適正化した操業を行っている。

3.3 溶融還元炉における物質バランス

Fig. 6 にスクラップ溶解併用型溶融還元における鋼浴温度分布推移の一例を示す。約 75 min の吹錬時間で 16% [Cr] の粗溶鋼が得られる。鋼浴 [P] 濃度は吹錬の進行とともに上昇する。一方、鋼浴 [S] 濃度はスラグ組成のコントロールと仕上還元の適正化により脱硫が促進されることから低硫含クロム粗溶鋼が得られ、脱炭炉の脱硫負荷は軽減される。

Fig. 7 に P および S バランスを示す。インプット P の大半は、コークス及びクロムペレットであり、これらの 80% は鋼浴へ残留する。S バランスに関しては、コークスからのインプット S が大半を占めるが、吹錬中に気

化脱硫が進行することおよび仕上還元期に強力な脱硫反応が生じていることから 95% 以上の高い脱硫率を得ることができる。

Fig. 8 と Fig. 9 に溶融還元炉におけるクロムバランスおよびスラグ中 T. Cr (以下 (T. Cr)) とクロム歩留りの関係を示す。平均的なクロム歩留りは 94% 程度であり、残りはスラグおよびダストとして系外へ逃げている。特に (T. Cr) が上昇すると顕著なクロム歩留りの低下が認められるため、(T. Cr) の低減は重要となるが、溶融還元期終了時点ではなおスラグ中に 6~8% の (T. Cr) が残留する。このため、仕上還元を実施している。

3.4 仕上還元期と (T. Cr) の挙動

Fig. 10 に仕上還元期における (T. Cr) の推移を示す。仕上還元期における (T. Cr) の挙動は、(T. Cr) ≒ 4% を境として、高濃度側では一定の還元速度、低濃度側では (T. Cr) の濃度により還元速度が変化することが認められた⁷⁾。そこで、高濃度側では見掛け上 0 次反応、低濃度側では見掛け上 1 次反応と仮定し、下式で定義する反応速度定数 k_0, k_1 により (T. Cr) の挙動を整理した。

$$\text{0次反応} \quad \frac{d(\text{T. Cr})}{dt} = k_0$$

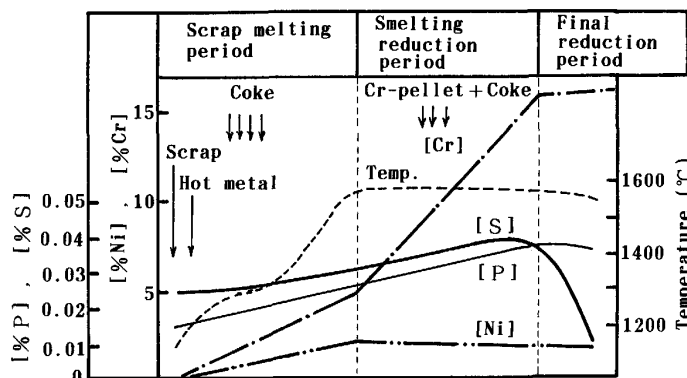


Fig. 6. Changes in chemical compositions and temperature of molten bath.

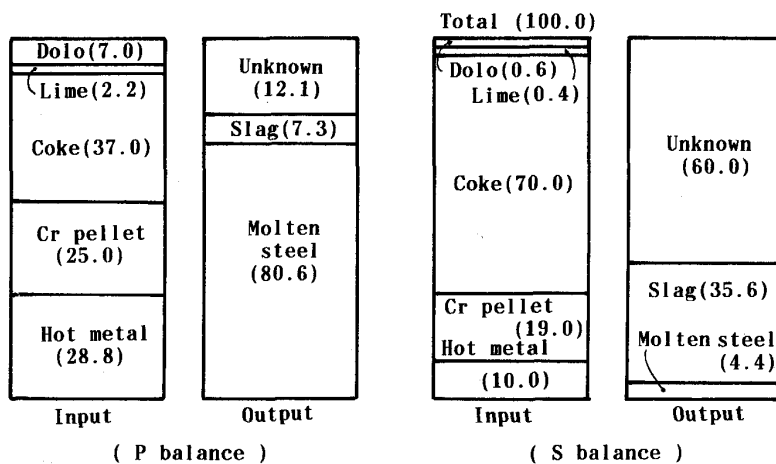


Fig. 7. Phosphorus and sulfur balance in smelting reduction.

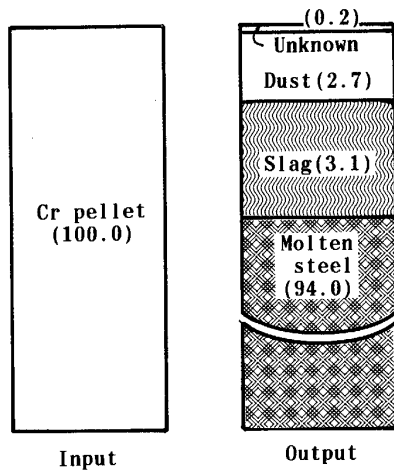


Fig. 8. Chromium balance in smelting reduction.

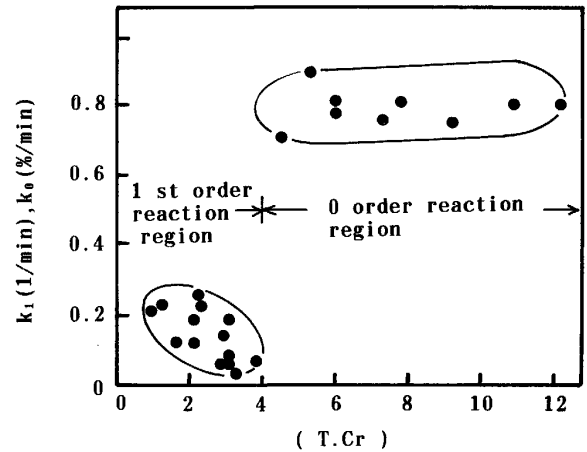


Fig. 11. Relation between chromium content in slag and rate constants (k_1 , k_0).

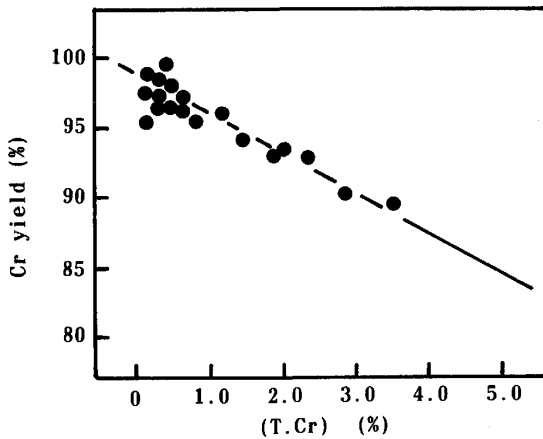


Fig. 9. Relation between chromium content in slag and Cr yield of smelting reduction furnace.

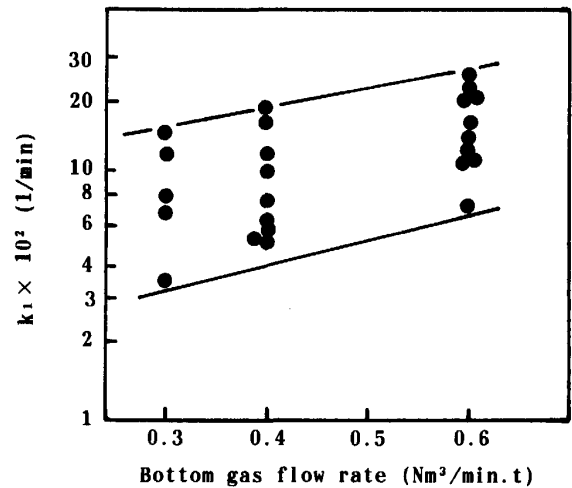


Fig. 12. Influence of bottom gas flow rate on the rate constant.

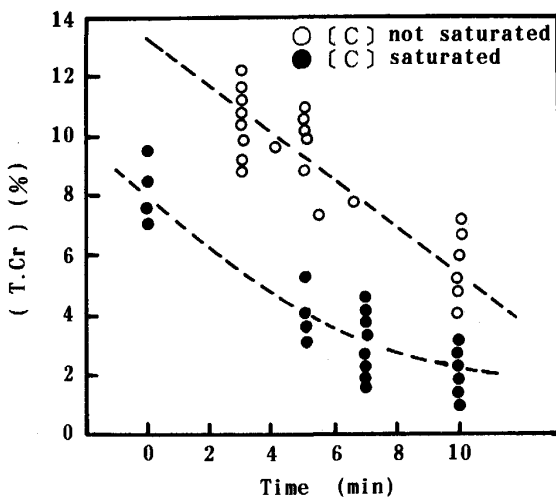


Fig. 10. Relation between final reduction time and chromium content in slag.

$$1 \text{ 次反 応 } \quad \frac{d(T.Cr)}{dt} = k_1 (T.Cr)$$

その結果を Fig. 11 に示す。(T.Cr) > 4% では k_0 はほぼ一定の値を示すが、(T.Cr) の低い領域では、 k_1 の値は大きくばらついている。

Fig. 12 に底吹きガス流量と 1 次反応速度定数 k_1 の関係を示す。底吹きガス流量の増大にともない k_1 も増加する。短時間で効率の良い仕上還元を行うためには底吹きガスの攪拌力の確保が重要となる。

3.5 クロムの供給速度と還元速度

Fig. 13 に熔融還元期におけるクロムの供給速度と熔融還元期終了時点の (T.Cr) の関係を示す。酸化クロムの供給速度があるレベルを超えると、(T.Cr) は急激

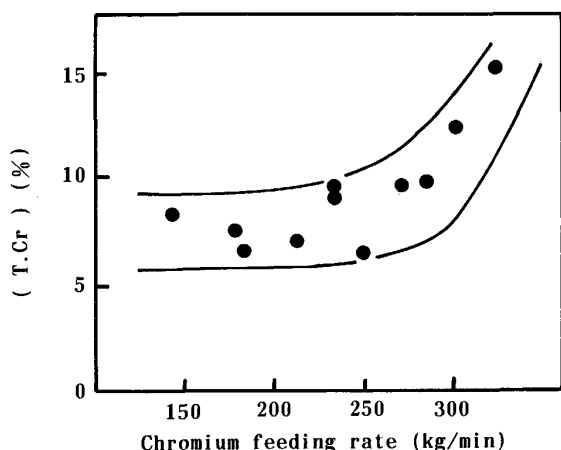


Fig. 13. Relation between chromium feeding rate and chromium content in slag.

に増加する。これは熔融還元期終了時の (T. Cr) がクロム酸化物の供給速度と還元速度のバランスにより大きく左右されることを示している。

一方、仕上還元期における (T. Cr) の還元挙動から、反応速度定数 k_0 に基づくクロムの還元速度を求めると 280 kg/min となり、供給速度がこのレベルを超えると (T. Cr) が増加すると考えられる。これは Fig. 13 に示す酸化クロムの供給速度と (T. Cr) の関係にはほぼ一致する。

したがって、実操業においては、クロムペレットの供給速度を適正化するとともに、仕上還元期に強攪拌することが、(T. Cr) の低減に有効である。

4. 仕上還元期におけるスラグ改質

熔融還元炉ではクロム鉱石の脈石分に起因して多量のスラグが発生する。このスラグは冷却時にダイカルシウ

ム・シリケートの相変態にともなう体積膨張により粉化する^{4)~6)}。そのため有効に利用することが困難であった。スラグの粉化を防止し、路盤材等への有効利用を図るため、Table 4 に示す組成のほう素酸化物(コレマナイト)によるスラグ改質実験を行った⁸⁾。

Fig. 14 にスラグ改質材の添加方法を示す。炉内添加法はノロ鍋前置法と比べ偏析もなく安定したスラグ改質が可能であることからこれを工程化した。スラグ改質材の添加量を変えてスラグ改質状況を調査した結果、スラグの粉化を防止するためには Fig. 15 に示すようにスラグ中に 0.15 wt% 以上の B_2O_3 が存在することが必要であることがわかった。未改質スラグおよび改質スラグの X 線回折パターンから γ 型-ダイカルシウム・シリケート (γ - $2CaO \cdot SiO_2$) の X 線強度を比較した結果、粉化スラグにはみられた (γ - $2CaO \cdot SiO$) のピークが改質スラグではほとんど認められなかった。また、改質スラグの物性テスト⁹⁾¹⁰⁾を行った結果を Table 5 に示す。高炉スラグあるいは転炉スラグ並みの品質が得られ路盤材とし

Table 4. Chemical composition of stabilizer (wt%).

B_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	lg-loss
39.7	1.21	10.9	21.2	2.84	21.4

Table 5. Physical and chemical properties of stabilized slag.

	Abrasion value (%)	Mass of unit volume (kg/l)	Specific gravity in absolute dry condition	Water absorption (%)	Expansion in 80°C water
Standard*	<35	>1.5	>2.45	<3.0	<1.5
Sample	16.9	1.88	2.74	2.51	0.18
BF slag	26~34	1.7~1.8	2.4~2.6	1~3	—
BOF slag	15~20	1.8~2.2	3.0~3.5	1~3	1~5

* JIS A5001 Crushed stone for road construction

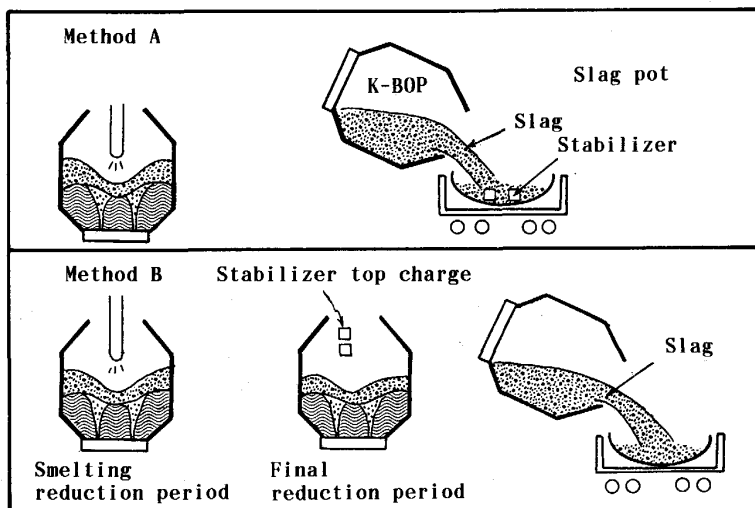


Fig. 14. Comparison of slag stabilizing method.

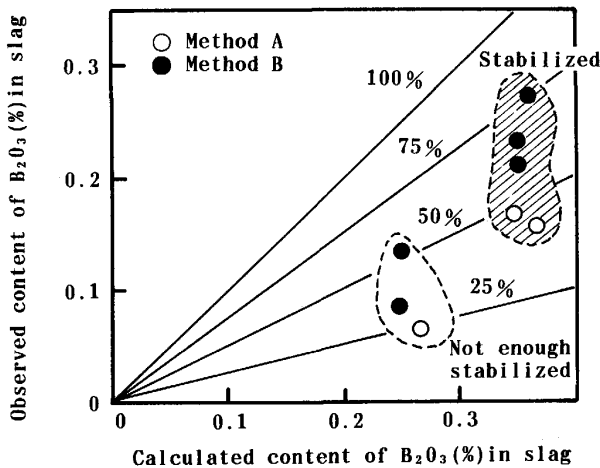


Fig. 15. Relation between calculated and observed content of B₂O₃ (%) in slag.

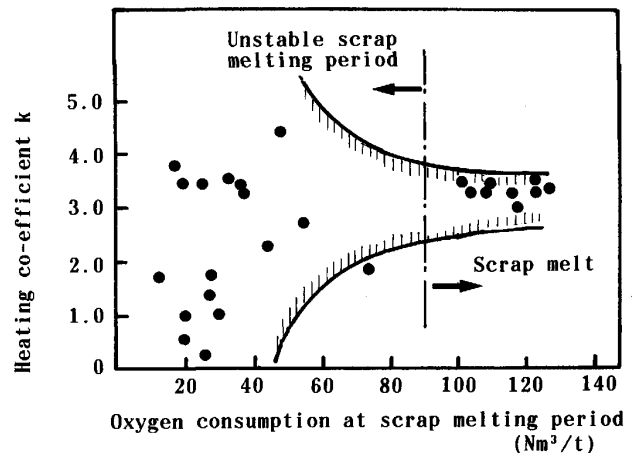


Fig. 16. Relation between oxygen consumption and heating co-efficient.

て活用することが可能となった。

5. スクラップ大量使用技術

原料配合の自由度拡大という観点から、2基の転炉を用いるクロム鉱石溶融還元プロセスにおいてもステンレス鋼スクラップの大量使用技術の確立は重要である。特にオーステナイト系ステンレス鋼では主原料であるニッケルが高価であることから、ステンレス鋼スクラップの有効利用に努めており、スクラップ溶解を併用した溶融還元を実施している。スクラップ溶解併用型溶融還元では、スクラップ溶解後、いかに精度良く溶鋼温度を推定し、溶融還元期へ移行するかが重要なポイントになる。Fig. 16 にスクラップ溶解期におけるサブランス投入時期と下式で定義する昇熱係数 k の関係を示す。

$$k = \frac{(T_1 - T_2)}{\Delta O_2} (W_{HM} + W_{SC})$$

k : (°C·t/Nm³)

W_{HM} : 溶銑重量 (t)

W_{SC} : スクラップ重量 (t)

T_1 : サブランス投入時溶鋼温度 (°C)

T_2 : 溶銑温度 (°C)

ΔO_2 : サブランス投入酸素量 (Nm³)

サブランス投入時期が早すぎるとスクラップの未溶解により k 値が大きくばらつく。このため溶融還元期への移行時期の推定には、 k 値の収束時期を把握することが重要となる。実操業においてはスクラップの配合により溶解する条件は決まるので k 値を把握することにより精度良い温度コントロールが可能である。

Fig. 17 によりいっそうのスクラップ多量溶解技術の開発を目的として行ったホットヒール操業 (種湯を用い

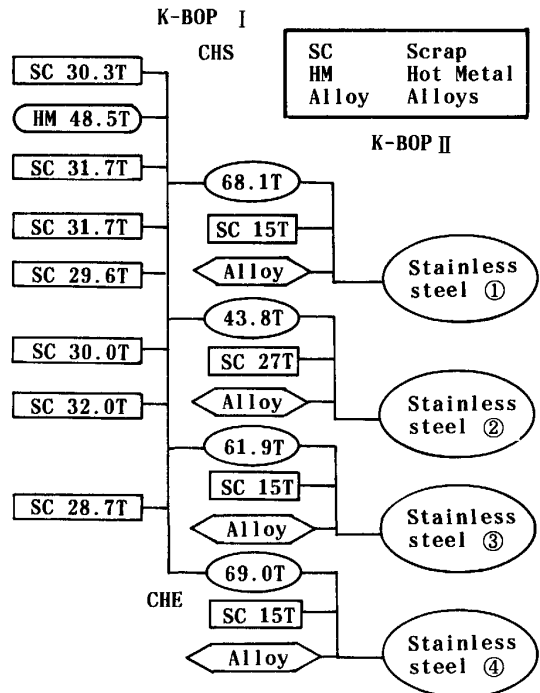


Fig. 17. Hot heal operation diagram.

て連続的にスクラップ溶解を行う操業) の概要を示す。脱りん溶銑をホットヒールスタート時の種湯とし、連続的にステンレス鋼スクラップを溶解することにより、オーステナイト系ステンレス鋼を連続的に製造した。

Fig. 18, Fig. 19 にホットヒール操業時の熱バランスおよびスクラップ溶解に必要な炭材量の関係を示す。スクラップの連続操業自体に大きな問題はなくスクラップ 1 t の溶解には 200 kg のコークスが必要であることがわかった。しかしながら通算の溶銑率が低いこと、またステンレス鋼スクラップ自体の [P] 濃度が高いことから

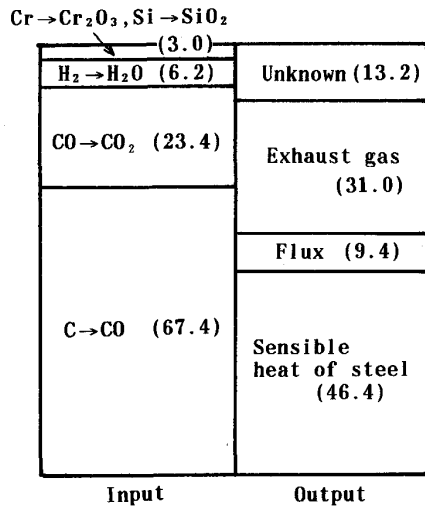


Fig. 18. Heat balance in hot heal process (scrap ratio 100%).

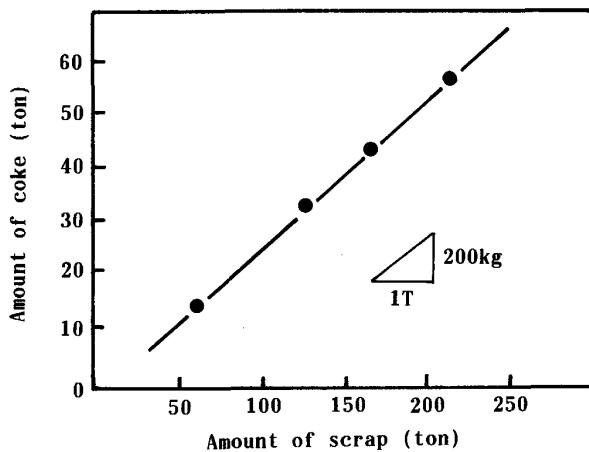


Fig. 19. Relation between scrap and coke consumption.

製品[P]濃度の上昇が認められた。工程的に実施するにはりん対策が必要となる。

6. 結 言

川崎製鉄千葉製鉄所におけるクロム鉱石溶融還元操作によるステンレス鋼の製造技術について述べた。本プロセスはクロム鉱石の溶融還元からスクラップの大量使用に至るまで、原料配合の自由度が高く生産性の高いプロセスである。

実操業において得られた知見を以下に示す。

- (1) (T. Cr) のレベルは鋼浴 [C] 一定のもとでは、クロムの供給速度と還元速度のバランスに支配される。
- (2) 仕上還元期の強攪拌が (T. Cr) の低減に効果的である。
- (3) 多量に発生するクラグの粉化防止には、仕上還元期におけるほう素酸化物の添加が有効である。
- (4) スクラップの大量使用に関しても、操業上大きな問題点はなく、スクラップ 1 t の溶解には 200 kg のコークスが必要であることを確認した。

文 献

- 1) 大谷尚史, 柴田 勝, 朝穂隆一, 浜田俊二, 矢治源平, 加藤嘉英: 川崎製鉄技報, **15** (1983), p. 113
- 2) 山田純夫, 田岡啓造, 朝穂隆一, 広瀬充郎, 今井卓雄, 小沢三千晴: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1886
- 3) 田岡啓造, 野村 寛, 駒村宏一, 江本寛治, 数土文夫, 藤井徹也: 川崎製鉄技報, **17** (1985), p. 202
- 4) M. A. BREDIG: J. Am. Ceram. Soc., **33** (1950), p. 188
- 5) 吉木文平: 鉱物工学 (1960), p. 491 [技報堂]
- 6) 吉木文平: 耐火物工学 (1962), p. 388 [技報堂]
- 7) 藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 齊藤 力, 石川英毅, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 680
- 8) 関 明, 阿曾良雄, 大久保慎, 数土文夫, 石坂邦彦: 川崎製鉄技報, **18** (1986), p. 20
- 9) JIS A5001 道路用碎石
- 10) JIS A5015 道路用スラグ