論 説

ステンレス鋼電炉溶解技術の開発

中山 傑*, 中坪修一*, 西村 司*, 津野雅英*

Development of Technologies in Stainless Steelmaking
by EFSuguru Nakayama, Shuichi Nakatsubo, Tsukasa Nishimura
and Masahide Tsuno

Synopsis

Development of technologies in stainless steelmaking by electric furnace since 1988 are discussed.

Those are bottom gas bubbling to obtain reaction between molten steel and slag, sealed melting for the better recovery of metal elements, and Cr-Ore injection for the reduction of raw material cost and control of silicon in molten steel.

1. 結 言

ステンレス鋼の溶解精錬は、1960年までは主に電気炉（EF）で行われていたが、その後、AOD、VODなどの二次精錬技術の開発、発展により、溶解はEF、脱炭、脱酸、脱硫などは二次精錬炉へと機能分化が進んだ。

二次精錬に関してはこれまで多くの技術開発が実施されてきたが、溶解専用となったEFについては必ずしも十分な検討がなされてなかった。しかしながら主に製造コスト上の観点からEF操業は看過できず、改めて見直しの必要があると考える。

本稿では上記観点より過去3年間に開発し、実生産に適用したEF新操業技術について述べる。

2. ステンレス鋼溶解炉としてのEFの最適化

ステンレス鋼の鋼塊・鋳片製造コストは、その90%がステンレス鋼スクラップ、合金などの、主原料コストでしめられる。したがって主に製造コスト上の観点から、EFにおける溶解は、いかに有価な金属成分のロス（主に酸化ロス）を低減するかがポイントとなる。

大同特殊鋼㈱星崎工場製鋼部門の主力工程は20 tEF 2基-20 tAOD-145中2ストランドBillet-CCであり、主に線材圧延用のステンレス鋼を製造している。Fig. 1に20 tEFの最適化につき、考え方、及びその実現法を整理した。

(1) 底吹き、O₂レス操業化

EFにおけるスラグ-メタル間の反応強化を目的に、不活性ガスの底吹き技術を開発し、確立した。底吹きの実施により、従来スクラップ溶残り防止のため使用していたO₂ガス吹き込みを中止し、メタル成分の酸化抑制を図った。

1990年11月8日受付

*大同特殊鋼㈱星崎工場

(2) FE 密閉化技術

EF におけるメタル酸化は、炉蓋、出滓口などのすき間からの侵入空気の影響が大きい。そこで炉体をシールし、集塵吸引量を低減することにより EF 密閉化を図った。

(3) 中空電極インジェクション技術

EF 精錬においてはメタルロス低減のための還元処理と、AOD 精錬の予備処理として、Si コントロールが必要である。密閉状態での還元、脱 Si を可能とするため中空電極を用いた粉体インジェクション技術を開発した。電極直下の高温雰囲気中で反応が進行する本インジェクション技術を適用することにより、還元剤として Al 灰、脱 Si 剤として Cr 鉱石の反応効率を高めることをねらった。

以下に上記の各技術につき詳細を述べる。

3. 底 吹 き 技 術

(1) 炉床、羽口構造

ガス底吹き操作を安定して実施するには、炉底部、ガス羽口部、羽口マスレンガ部、及び炉壁スラグライン部の耐用確保が重要である。

Fig. 2 に耐火物施工法と羽口構造を、Table 1 に耐火物材質を示す。羽口数は一本であり、炉底中央部に埋設されている。ガスは羽口中に埋設した 2 本のステンレス細管を通じ、溶鋼中に吹き込まれる。

炉床部は従来 MgO スタンプ施工法であったが、炉底の溶損が大きく、しいては羽口及び羽口マスレンガの耐用に大きく影響するため、スタンプ施工より溶損速度の小さい MgO-C 質レンガに

Fig. 1. Technical requirements for the stainless steel melting furnace.

Table 1. Refractories for EFs and those lives.

Usage	Chemical compositions (%)					Life (Heats)
	% MgO	% CaO	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	% C	
Hearth	81.0	—	0.1	0.7	16.2	750
Seating block	81.4	—	0.1	0.4	13.5	400
Tuyere	—	0.3	96.5	1.9	—	150
Side wall	84.0	—	0.1	0.6	12.0	150

よる施工とした。炉壁スラグライン部には従来より MgO-C 質レンガを使用してきたが、熱負荷の高い部分につき、 MgO 原料をランク上の電融 MgO に変更することで、耐用の向上を図った。

(2) 攪拌効果

底吹きガスとしては N_2 又は Ar ガスを用いている。各ガスの供給圧力は 9.5kg/cm^2 、吹き込み量は $100\ell/\text{min}$ である。Fig. 3 は Cu をトレーサーとし、底吹きによる攪拌効果を溶鋼均一混合時間で評価したものである。底吹きにより、均一混合時間220秒が得られ、この値は VOD の攪拌に匹敵する値¹⁾である。

(3) O_2 レス操業

EF 溶解は、スクラップ装入 (3~5 回/ch) と溶解を行う溶解期と、溶鋼成分確認後、還元、及び温度コントロールを行う昇熱期にわけられる。

底吹き適用前は社内リターン屑などの炉内溶残りが発生し、これを防止するため昇熱期に O_2 ガスを吹き込んでいた。底吹き操業化により炉内溶残りが無くなり、 O_2 レス操業が可能になった。

Fig. 2. Schematic drawing of lining for 20t EFs.

Fig. 3. Complete mixing time measured with Cu as tracer.

(4) Cr_2O_3 , MnO 低減効果

Fig. 4 に EF 出鋼後の取鋼スラグ中の ($\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) と塩基度の関係を示す。図中の点線は (1) 式で示される McCoy-Langenberg の平衡値²⁾である。底吹き操業により ($\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) は、ほぼ平衡値に達し、スラグ中の Cr ロスが約 $2.5\text{kg}/\text{溶鋼 ton}$ 減少した。

$$\log (\% \text{Cr}) = 4.887 - 8866/T + 0.34 \log [\% \text{Cr}] - 0.187 \log [\% \text{Si}] - 1.721 \log \{(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)\} \quad (1)$$

同様に、底吹き操業によりスラグ中の Mn ロスは約 $1.5\text{kg}/\text{溶鋼 ton}$ 減少した。

4. EF 密閉化技術

(1) 密閉化方案

EF 溶解中の侵入空気によるメタル成分の酸化を抑制するため、20tEF を密閉炉に改造した。Fig. 5 に密閉化実現のための改造内容を示す。

- (ア) 出滓口：ボルト押さえにより出滓口を閉鎖
- (イ) 出鋼口：出鋼口上部に上蓋設置、密閉強化
- (ウ) 天井：ガスケットシール方法としシール性を向上 (1 回/週の割合でシール交換)
- (エ) 炉側集塵：炉頂集塵化により集塵効率を向上 (溶解期ダンパー開度 = 全開 → 1/5 以下)

(2) 炉内雰囲気の変化

20tEF の密閉性を明らかにするために炉内雰囲気ガスのガス分析を実施した。結果を Table 2 に示す。炉内の O_2 は 5% レベルであり、非密閉炉の O_2 =

Fig. 4. Relationship between slag basicity and ($\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) with or without gas bubbling.

19%に比べ大幅に低減している。また排ガス成分の連続測定の結果、密閉化により NO_x の発生量が 1/3 に低減することがわかった。

(3) Si 酸化ロス低減効果

密閉溶解実施前後の EF 溶落ち時 (MD) の鋼中 Si 挙動の比較を Fig. 6 に示す。密閉化により、鋼中 Si ロス 0.05% 程度となり、非密閉の場合の 0.15% と比較し 0.1% の酸化ロス低減が確認された。非密閉溶解の場合、溶落ち Si 確保 (過酸化抑制、スラグ流動性確保) のため還元剤 (Al 灰, Fe-Si など) を添加しており、密閉化により還元剤使用量の低減が図れた。

(4) スラグ塩基度の変化と Cr_2O_3 , MnO 低減効果

密閉化により Si ロスが低減し、これに伴い還元剤 (Fe-Si, Al 灰) 使用量が低減した。これにより

スラグ中の SiO_2 , Al_2O_3 は減少し、スラグ塩基度の上昇さらにはスラグ量の低減がなされた。Fig. 7 にはスラグ中 ($\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) と塩基度の関係を示す。密閉化により平均スラグ塩基度 ($\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) は 0.76 から 0.95 に上昇し、スラグ中への Cr ロスは 1.5kg/溶鋼 ton 低減した。

(5) 密閉化によるメタルロス低減効果

密閉化によるスラグ中メタルロスの変化を Table 3 に示す。スラグ量の減少及び ($\% \text{Cr}_2\text{O}_3$), ($\% \text{MnO}$) などの低下により 2.2kg/溶鋼 ton のメタルロス低減が図れた。また密閉化以降、20t EF の集塵ダスト発生量が 3.2kg/溶鋼 ton から 1.8kg/溶鋼 ton へ 1.4kg/溶鋼 ton 減少した。以上、密閉化によりメタルロスは、トータル 3.6kg/溶鋼 ton 減少した。

	Conventional	Sealed construction
Construction
Method of dust collection	Side collection	Top collection
Slag spout	————	Closed by bolts fastening
Top of the shell	————	Gasket sealed
Tap hole	————	Closed by the cover
Environment	Dusty	Clean

Fig. 5. The content of reconstruction for sealing of EF.

Table 2. Results of gas analysis from EF's atmosphere. (%)

	Oxygen		Nitrogen		Carbon oxide		Others (Ar etc.)	
	Before MD	After MD	Before MD	After MD	Before MD	After MD	Before MD	After MD
Sealed melting	6.9	7.4	83.6	84.7	7.0	6.0	2.5	1.9
Conventional	20.5	18.0	77.6	81.5	1.0	0.3	0.9	0.2

Fig. 6. Change of [%Si] at melt down in EF.

Table 3. Comparison with metal loss in slag between conventional method and sealed melting.

	Metal loss in slag			Slag volume (kg/t)	Metal loss (kg/t)
	%(Cr_2O_3)	%(MnO)	%(FeO)		
Conventional	10.6	5.9	2.3	52.0	7.2
Sealed melting	9.6	5.1	2.4	41.1	5.0
Difference	1.0	0.7	+0.1	10.9	2.2

5. 中空電極インジェクション技術

(1) インジェクション装置, 方法

当工場 20t EF では, 三本電極 (14inch) のうち 1 本を中空電極 (穴径 30mm Φ) とし還元剤 (Al 灰), 及び脱 Si 剤 (Cr 鉱石) の粉体-インジェクションを実施している。Fig. 8 にインジェクション設備の概要を示す。サービスタンクは Al 灰用と Cr 鉱石用の 2 基であり, 選択打ち込み式となっている。使用粉末は粒度約 100mesh で, N_2 ガス (9.5kg/cm²) をキャリアーガスとし, 吹き込み速度 30~50

kg/min でインジェクションしている。

中空電極を使用し, EF 密閉状態で還元剤, あるいは脱 Si 剤の添加を可能とするとともに, アーク直下の高温域での添加による反応促進を図った。

(2) Al 灰インジェクション

EF 溶解時のメタルロス低減するには, 溶鋼中の Si コントロールが重要になる。現状, 溶鋼中 Si=0.25% を目標にして還元もしくは脱 Si を実施している。還元剤として使用される Al 灰は比較的低価格であるが, 粉末表面がアルミナ (融点 ~1800℃) でコートされているため難反応性であ

Fig. 7. Relationship between slag basicity and (%Cr₂O₃) with or without sealed melting.

る。従来、炉前より電極直下ヘランス インジェクションしていたが、中空電極を用いアーク直下の高温雰囲気(≧3000℃)⁹⁾にインジェクションすることで還元効率が20%上昇した。

(3) Cr 鉱石インジェクション

AOD 処理においてはスタート Si が脱炭効率に大きな影響を及ぼす。スタート Si が高い場合、脱炭に優先して Si 酸化反応が進行し、発生した SiO₂により CaO 滓化が促進され、結果として

Fig. 8. Method of injection through the electrode hole.

$a_{Cr_2O_3}$ が下がる。これにより溶鋼中の Cr の優先酸化が進行し、脱炭効率が低下する。従って[Si]が0.25%以上とならぬよう、必要に応じ EF で脱 Si 処理を実施している。

特に密閉化により EF での Si ロスは大幅低減しており、脱 Si の必要性が高まった。密閉状態での脱 Si 方法として低価格な Cr 源である Cr 鉱石の中空電極からのインジェクションを検討した。

Fig. 9 は Cr 鉱石脱 Si と従来の O₂吹精脱 Si を比較したものである。Cr 鉱石を中空電極からインジェクションすることで、密閉状態でもメタル酸化

With O ₂ blow (conventional)	With Cr-Ore injection through the electrode hole
<p>Oxygen blowing with lance pipe</p> $ \begin{aligned} &[Si] + O_2(g) = (SiO_2) \\ &\left(\frac{4}{3}Cr + O_2(g) = \frac{2}{3}(Cr_2O_3)\right) \\ &2[Fe] + O_2(g) = 2(FeO) \end{aligned} $	<p>Cr-Ore injection through the electrode</p> <p>Slag spout sealed</p> $ \begin{aligned} &(Cr_2O_3) + \frac{3}{2}[Si] = \frac{3}{2}(SiO_2) + 2[Cr] \\ &(FeO) + \frac{1}{2}[Si] = \frac{1}{2}(SiO_2) + [Fe] \end{aligned} $
Comparison in the characteristics	
(1) Burning with O ₂ gas(much fever) (2) Open the slag spout (use the lance pipe) (3) Reaction efficiency is 30% (with metal oxidation)	(1) Reaction with Cr-Ore(slight fever) (2) Close the slag spout (injection through the electrode) (3) Reaction efficiency is 80% at 1600°C (without metal oxidation)

Fig. 9. Comparison with the method of Si oxidation.

Table 4. Chemical compositions and properties of Cr-Ore.

Cr-Ore Compositions (wt %)						Powder size	Melting point
FeCr ₂ O ₄	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	C		
65.6	4.7	2.5	15.8	10.5	0.02	70mesh	~1900℃

を伴わずに脱 Si が可能となると同時に、余剰 Si による Cr 鉱石還元メリットが得られた。Table 4 に Cr 鉱石の基本組成と物理特性を示す。

(4) Cr 鉱石インジェクションの反応速度と反応効率

Cr 鉱石の添加により密閉状態での脱 Si が可能となったが、Cr 鉱石は融点~1900℃の難還元性の酸化物であり、その使用にあたっては反応効率向上が大きな課題であった。Cr 鉱石の添加方法として、中空電極インジェクションとパッチ添加を実施し、反応速度の比較を行った。

中空電極インジェクション添加の場合、添加開始から10分後で80%の還元が進行する。一方パッチ添加の場合、10分後で40%の還元にとどまる。これよりアーク直下の高温で反応が進行する中空電極インジェクション添加が有効であることがわかった。

Fig. 10 は実操業下での Cr 鉱石の反応効率を示したものである。Cr 鉱石インジェクション量にかかわらず、約80%と良好な反応効率を得られた。

(5) 電力原単位の変化

—Cr 鉱石脱 Si の熱力学的考察—

Cr 鉱石使用による脱 Si を従来の O₂ 吹精と比較した場合の必要熱量変化分 Q_{ideal} は(2)式で表わされる。

$$Q_{ideal} = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad \cdots \cdots (2)$$

Q_1 : Cr 鉱石の昇熱に必要な熱量

Q_2 : FeCr₂O₄ の分解に必要な熱量

Q_3 : O₂ 吹精脱 Si 反応と比較した場合の発熱量差

鉱物組成は前出 (Table 4) に示す通りであり、各鉱物の比熱より Q_1 は次式で表される (ただし Cr 鉱石は室温より昇熱し、1600℃で反応するものとする)。

$$Q_1 = \int_{298}^{1873} C_{pFeCr_2O_4} dT \times \frac{1}{223.8} \times \frac{65.6}{100} + \int_{298}^{1873} C_{pFeO} dT \times \frac{1}{71.8} \times \frac{4.7}{100} + \int_{298}^{1873} C_{pAl_2O_3} dT \times \frac{1}{102.0} \times \frac{15.8}{100} + \int_{298}^{1873} C_{pMgO} dT \times \frac{1}{40.3} \times$$

$$\frac{10.5}{100} = -335 \text{ kcal/Cr 鉱石 kg} \quad \cdots \cdots (3)$$

次に、FeCr₂O₄ の分解熱は次式で示される。

$$FeCr_2O_4 = FeO + Cr_2O_3 - 33 \text{ kcal/mol (at 1600 } ^\circ\text{C)}$$

$$Q_2 = -\frac{33}{223.8} \times \frac{65.6}{100} \times 100$$

$$= -96 \text{ kcal/Cr 鉱石 kg} \quad \cdots \cdots (4)$$

最後に O₂ 吹精脱 Si と Cr 鉱石脱 Si の場合の発生する反応熱を比較する。

Si 1 mol 燃焼させる場合の反応は次式で表わされる。

$$Q_6 = -138 \text{ kcal/Si mol} \quad \cdots \cdots (7)$$

Cr 鉱石 1kg が反応した場合の反応熱は次式の通り。

Fig. 10. Cr yield on Cr-Ore injection through the electrode hole.

$$Q_3 = \left(\frac{Q_4 - Q_6}{2} \times \frac{1}{152} \times \frac{45}{100} + \frac{Q_5 - Q_6}{2} \times \frac{1}{71.8} \times \frac{27}{100} \right) \times 1000 = -645 \text{ kcal/Cr 鉱石 kg}$$

.....(8)

(3), (4), (8)を(2)式に代入すると

$$\begin{aligned} Q_{\text{ideal}} &= Q_1 + Q_2 + Q_3 \\ &= -1.1 \times 10^3 \text{ kcal/Cr 鉱石 kg} \\ &= -1.3 \text{ kWh/Cr 鉱石 kg} \end{aligned}$$

Fig. 11 に Cr 鉱石インジェクション量と EF 電力原単位の関係を示す。図中実線は、電力原単位悪化の理論値 Q_{ideal} をアーク効率 $\eta=1.0, 0.7, 0.4$ の3通りで示したものである（一般に、溶解期は $\eta=0.7$, MD 以降は $\eta=0.4$ が用いられる）。Cr 鉱石を溶解期に添加した場合はアーク効率 $\eta=0.7$ 以上の領域に、MD 以降に添加した場合は $\eta=0.4$ 以上の領域に分布していることがわかる。これより Cr 鉱石添加の熱補償という観点からは、溶解期での添加がより効率的といえる。

6. 総 括

EF 底吹き、密閉化、及び中空電極インジェクション操業の確立により大幅なメタル酸化低減が図れた。すなわち O_2 吹精量の減少、大気酸化ロス低減により、歩留りの良化、及び還元剤の低減が達成できた。一方メタル酸化熱が減少した分の電力が悪化した。Fig. 12 に EF 諸元値（歩留り、電力、電極、溶解材料）の変化を示す。

トータルとして大幅な製造コスト低減を達成した。

Fig. 11. Relationship between amount of Cr-Ore injection and power consumption.

(文 献)

- 1) 中西ら: Ironmaking and Steelmaking, 5 (1978)
- 2) C.W. McCoy and F.C. Langenberg: J. Metals, 16 (1964), 423
- 3) 松村久雄: 第114・115回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1986), 109

Fig. 12. Change of various consumption.