

解説

受賞技術-28

省資源・環境調和型・高生産性 ステンレス製鋼プロセスの開発

Development of Environmentally-conscious Stainless Steel Making Process
Combining Resource Saving and Productivity Enhancement

加藤勝彦 日本製鉄(株)
八幡製鉄所ステンレス部
Katsuhiko Kato 室長

1 諸言

省資源・環境調和型・高生産性ステンレス製鋼プロセスとは、高炉-転炉一貫プロセスに強還元電気炉を組み合わせることで、クロムを中心とした有価資源リサイクル最大化を可能とするプロセスである。

日本製鉄グループでは、持続可能な発展に貢献していくことは、国連の持続可能な開発目標SDGs (Sustainable Development Goals) の達成にも寄与する重要課題と位置付け、様々な取組みを行っている。今回の開発技術も、レアメタルであるクロムをはじめとする省資源化、地球環境負荷低減に大きく寄与するものであり、本成果は平成29年度 大河内記念生産特賞、平成31年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 (開発部門) 等を受賞している。本稿では、本技術の概要について報告する。

2 開発の背景と目標

ステンレス鋼 (以下、SUSと略す) は、クロム (以下、成分をCr等の元素記号で示す) 系とCr-Ni系の二種類に分けられる。当社八幡製鉄所では、このうちCr系成分のフェライト系SUSを中心に、自動車、家電、厨房用品、容器、タンク、建築土木といった多種多様な用途向けに、要求特性を満足する様々なSUS鋼材の生産を行っている。

SUSの主要構成元素であるCrは、鉱石確認可採埋蔵量から計算した可採年数が15年¹⁾とレアメタルの中で短く、貴重な資源である。一方で、世界のSUS粗鋼生産量は、2000年以

降の中国を中心とする経済発展により4600万tまで増加しており²⁾、Cr資源の節約を図ることは今後益々重要な課題になると思われる。

また、SUSスラグには環境省土壌環境基準からCr低減技術とFレスが必要とされている。

当社ではSUSの主要元素であるCr有効活用による省資源化、系外排出量ミニマム化による環境負荷低減が実現できる、高炉・転炉一貫プロセスに還元溶解電気炉を加えた省資源・環境調和型・高生産性SUS製鋼プロセスの開発を目標とした。

3 開発の経過

本技術開発は、以下4つのStageを踏んで実行した。

3.1 Stage1:試験溶解炉による基礎検討 (2005年~2007年)

本資源循環システムは2005年に着想し、プロセスコンセプトを定量的に明らかにする為に、100kgの大気溶解炉実験を実施、高Cr含有溶湯上でのCr酸化物還元技術に関して、①還元性、②還元速度、③Cr酸化物低減限界に及ぼすSiとスラグ組成の影響、④溶鉄の温度影響、⑤鉄浴の攪拌影響 について実験室規模で検討した。

3.2 Stage2:60t電気炉での基礎技術開発 (2006年)

100kg大気溶解炉で開発した技術ポイントである、①高Cr含有溶湯での還元性、②還元速度に及ぼすスラグ組成影響、③Cr酸化物低減限界に及ぼすスラグ組成影響、④溶鉄の温

*第64回 (平成29年度) 大河内記念生産特賞、平成31年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 (開発部門) 受賞技術

度影響、⑤鉄浴の攪拌影響等について、八幡転炉で生成したCr酸化物含有スラグを用いて、日鉄ステンレス(株)山口製造所光エリアの実機60t電気炉での確認を実施した。その結果、100kg 大気溶解炉での最適スラグ組成が実機でも適用可能であることを確認、実機規模での高Cr溶湯によるCr酸化物還元条件を特定した。

3.3 Stage3: 汎用工業技術開発 (2005年~2010年)

Cr塊成ダスト適用開始とともに、Stage1, 2の結果に基づき、90t実炉であるYES (Yawata Environment-friendly Smelter) の詳細設計を実施し、2010年4月よりYES設備を稼働、YESによる資源循環システムの本格運用を開始した。

YES稼働後、Cr含有鋼屑の溶解と転炉Cr酸化物含有スラグの高速・高効率還元処理を安定的に継続する技術を確認し、資源循環システム技術を完成させた。

3.4 Stage4: 適用比率拡大 (2017年~)

YES稼働当初はSUS溶製の約半数に適用した。日鉄グループ再編により、八幡製鉄所以外からCr含有の有用発生物の受入量が増しており、現在YES適用率の拡大を推進中である。

4 開発の内容と特徴

4.1 従来プロセス概要

SUS製造プロセスの代表例は、合金使用量の多いCr-Ni系SUSは主に電気炉-AODが、Cr系SUSでは高炉-転炉、もしくは電気炉-転炉にVODを組み合わせるプロセスとなっている。

八幡製鉄所では、高炉溶銑を用いた製造プロセスを採用しており、従来プロセスの概要を図1に示す。

高炉から出銑した溶銑中のC濃度は4.5%であり、鋼材要求特性に応じてCを適切な濃度まで低減する必要がある。転炉で、溶銑にO₂ガスを吹き付けて脱C(粗脱C)しながら、フェロクロム合金(以下、FeCrと略す)等のCr原料を添加溶解し、C燃焼熱を利用して二次精錬工程以降の処理に必要な温度まで昇温する。粗脱Cと同時に精錬剤として石灰等を投入して溶融スラグを造り、酸化反応により脱Siする。粗脱C時にCrの一部が酸化されてCr酸化物となりスラグに溶解してしまうため、転炉精錬末期にフェロシリコン合金(以下、FeSiと略す)を投入し、Cr酸化物をSiで還元してCr源をスラグから溶鋼中に回収した後に、転炉から取鍋に出鋼する。

次に、二次精錬工程で真空下にて仕上げ脱Cを行った後、H, N, O成分の除去と、合金添加による成分調整を行う。二次精錬後に、連続 casting機によって鉄鋼半製品である鋼片を製造する。

この従来法では、転炉配合原料比に占めるFeCrの比率が高く熱裕度が低いため、Cr含有発生物のリサイクル使用量が制約された。また、脱炭精錬時に生じた高濃度クロム酸化物をFeSiで還元回収する為に、多量のスラグが発生した。更に、Cr酸化物を還元回収後に出鋼した為、空気巻込みによる溶鋼中N濃度が増大し二次精錬での脱N負荷が増大した。

4.2 本開発技術

4.2.1 プロセス概要

本技術の操業プロセス概要を図2に示す。本技術のフローでは、転炉で生成したCr酸化物含有スラグを、Cr含有鋼

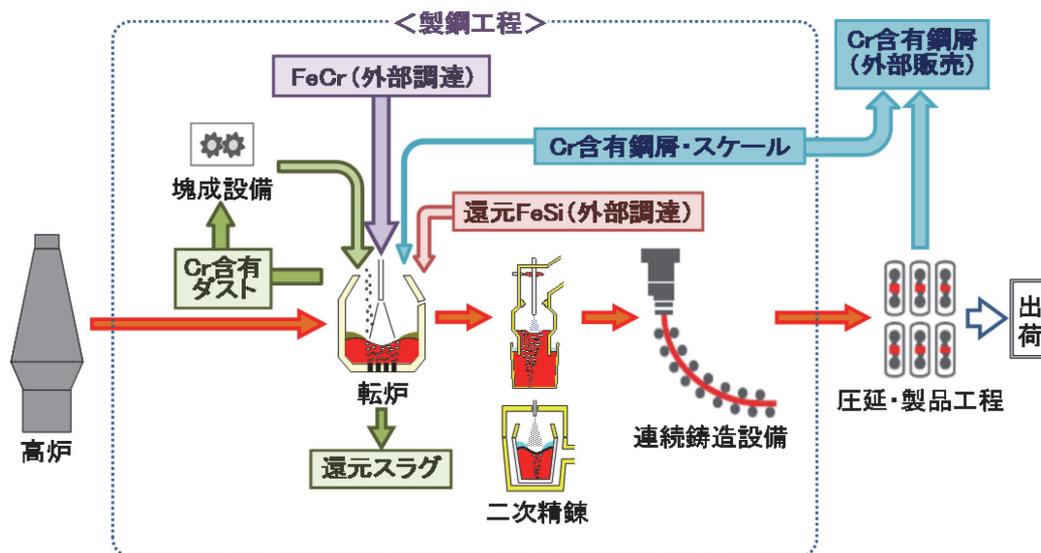


図1 従来のSUS製鋼プロセス全体概要³⁾

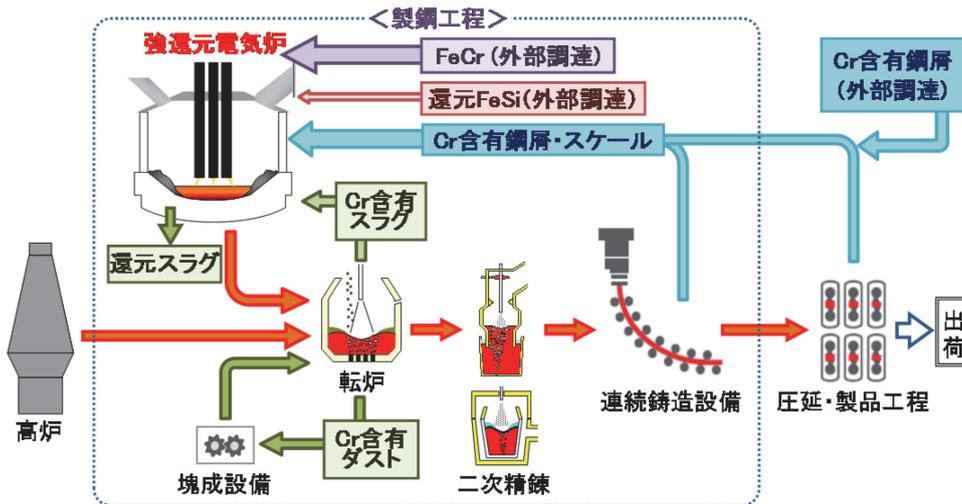


図2 開発技術のSUS製鋼プロセス全体概要³⁾

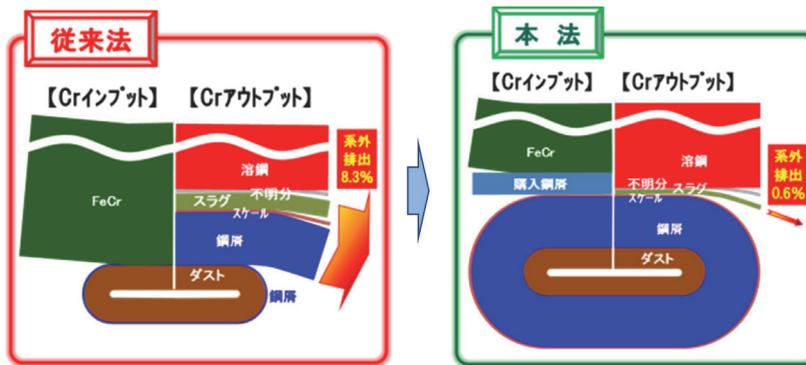


図3 開発前後のCrマスフロー変化³⁾

屑、FeCr原料とともにYESで溶解しCrを還元する。その後、YESの含Cr溶銑と予備処理を行った高炉溶銑を転炉に装入し粗脱Cを行う。粗脱C後の溶鋼は未脱酸のまま出鋼し、生成した転炉未還元スラグはスラグパンで回収しYESへ輸送する。出鋼した溶鋼は二次精錬工程にて真空処理を実施し、連続铸造設備で鋼片を生成する。

本技術では、YESでの電気エネルギー活用による熱裕度拡大で、Cr含有発生物の全量リサイクル溶解処理が可能となる。また、転炉未還元スラグを汎用FeCrとともに溶解することにより、汎用FeCr中のSiでCr酸化物還元ができ、還元FeSiの大幅削減の結果、スラグ発生量を大幅に低減できる。転炉出鋼前の還元を行わないため、溶鋼中N濃度を低減でき、二次精錬負荷の軽減にも繋がる。

従来法と本技術におけるCrマスフロー全体の変化を図3に示す。Crの系外排出によるロス量は、従来法に比べて大幅な低減を実現した。

4.2.2 本技術を構成する要素技術

本技術を構成する要素技術の中から、本稿では、YES高速・高効率処理技術、含Crダスト事前処理技術について概説する。

(1) YES高速・高効率処理技術

YESでの高速・高効率処理技術は世界に類を見ない技術である。電気炉操業の場合、スラグー鋼浴間の比反応面積が小さいこと、反応時間が十分にとれないことなどから、一般的には平衡状態には到達しがたいと言われている⁴⁾。これに対し、YESではFレスでのスラグ組成適正化と炉内攪拌最適化により平衡まで還元を進行させ、スラグ生成量削減とスラグ残留Cr酸化物の最小化によりスラグ系外排出Crをミニマム化した。

まず始めに、100kg規模の溶解炉実験により体系的な調査を行い、Cr酸化物の還元速度を評価した。種々の条件下で、Cr酸化物の還元反応は概ね一次反応に従うことを確認し、反応速度は下式(1)で表された。

$$-\frac{d(\%Cr_2O_3)}{dt} = k(\%Cr_2O_3) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 k は一次のCr還元反応容量係数 (1/min)、 $(\%Cr_2O_3)$ はスラグ中Cr酸化物成分濃度 (mass%) である。以降、反応速度の大きさは一次のCr還元反応容量係数 k で評価した。

一定の攪拌条件下でスラグ組成を変化させた場合の反応速度および到達 $(\%Cr_2O_3)$ 、粘度・液相率を図4に示す。種々の指標との相関を調査した結果、図中の横軸に示すように実験終了時点のスラグ塩基度 $(\%CaO) / \{(\%SiO_2) + (\%Al_2O_3)\}$ (以下、塩基度CSAと記す) を指標とした時に最も相関が強かった。なお、スラグ粘度と組成の関係は、液相領域は飯田の式⁵⁾で求め、固液共存領域は飯田の式で求めた粘性を媒体の粘度とし、森一乙武の式⁶⁾で固相を考慮した粘度を推定した。液相率と組成の関係は、平衡計算熱力学プログラムであるsolgasmix⁷⁾にて計算した。

塩基度CSAが1.1以下の領域では、塩基度CSAが高くなるほど還元速度は増大し、還元処理後の到達 $(\%Cr_2O_3)$ 濃度は低下した。これは熔融スラグの粘性低下による物質移動速度の向上によるものと考えられる。一方、塩基度CSAが1.1を超えて過剰に高くなると、反応速度の低下が見られた。これはスラグの液相率が低下して固液共存状態となって粘度が急激に上昇し、スラグ全体の流動性が悪化したためと考えられる。

以上より、100kg溶解炉実験の結果から、塩基度CSAが1.0~1.2が、スラグの完全液相 (液相率100%) を維持しつつ低粘性が確保される領域であり、溶鋼との混合 (エマルジョン状態) が促進されるために最も還元速度が大きく、同時に還元処理後の $(\%Cr_2O_3)$ 濃度も低位になることが明らかとなった。なお、本検討は環境負荷の観点から蛍石レスが前提である。

100kg規模の溶解炉実験の結果に基づき、塩基度CSA = 1.0~1.2、攪拌強度0.04kW/t、1650℃、 $[Si] = 0.2\%$ の条件で60t電気炉での還元試験を実施した。その結果、100kg溶解炉と同じ還元結果が得られた。

次に取り組んだのが、溶解期全般に渡り伝熱溶解改善効果が期待される炉内攪拌条件の改善である。電気炉は一般的に鋼屑の溶解により粗溶湯を製造する設備であり、攪拌は行われないか、少量の底吹窒素ガス (以下、 N_2 ガスとも記す) 吹込み、もしくは炉底に設けられた電磁攪拌装置による攪拌が行われている。

低熱伝導率原料の配合比率が高いYESでは、伝熱溶解促進を図るために、炉内攪拌改善による溶解促進に取り組んだ。

Step①では、ガス種を N_2 ガスから溶湯への吸収の無い不活性ガスのアルゴンガス (以下、Arガスとも記す) に変更した。Step②③では、羽口1本当たりのガス量を増やして攪拌強化を図った。Step④では、羽口本数を倍増 (3本→6本) して更なる攪拌強化を図った。図5に各Stepでの底吹羽口配置を示す。

実機規模の電気炉では、ラボ溶解炉に比較して相対的にスラグが浅く広く分布する形状となるため、スラグの偏在化に

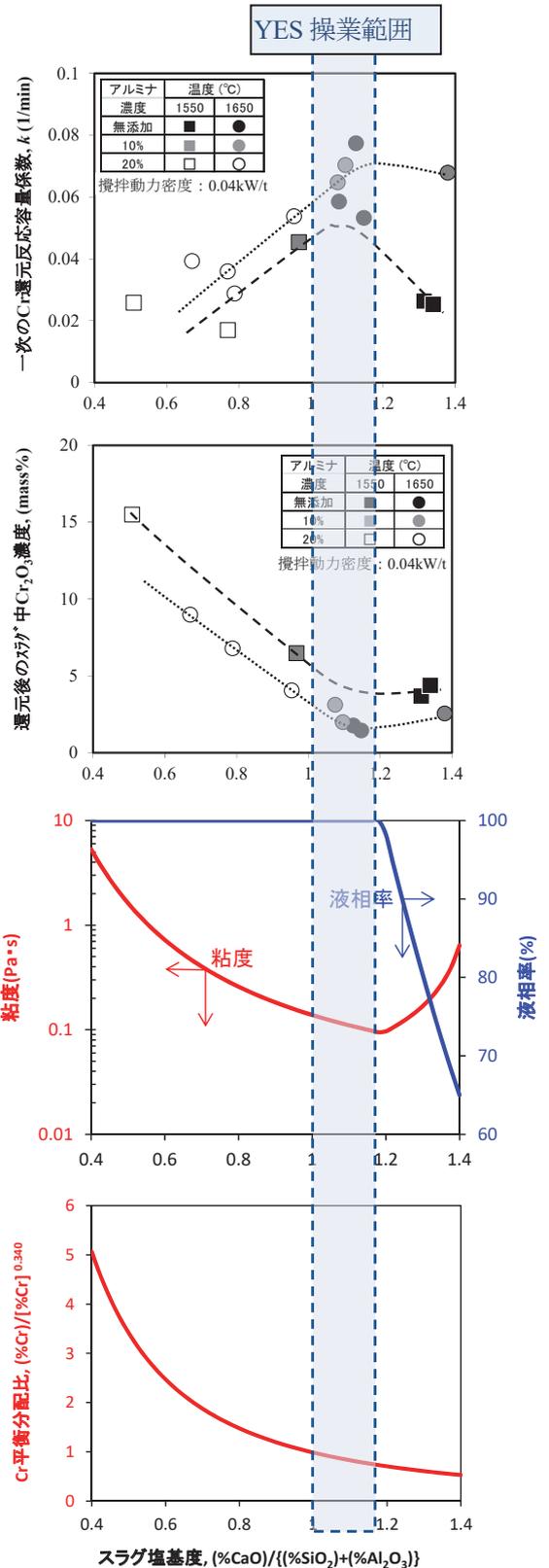


図4 Cr還元反応に及ぼすスラグ組成の影響³⁾

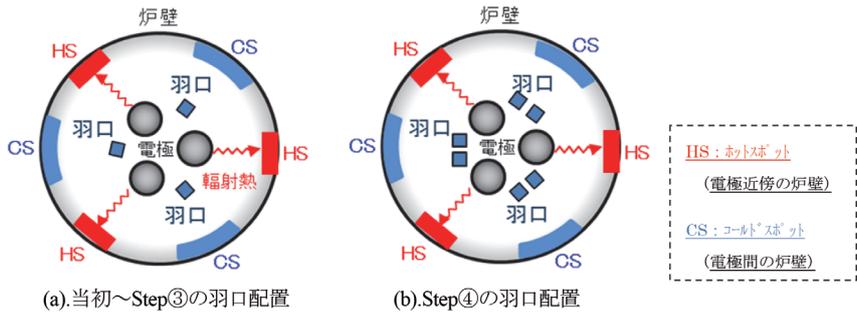


図5 電気炉底吹羽口配置³⁾

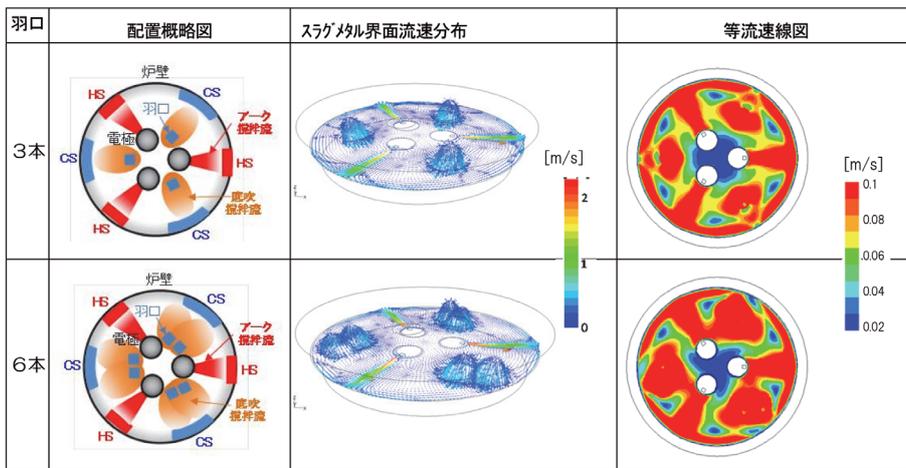


図6 数値流体解析による炉内攪拌状況の評価³⁾

よるCr還元反応速度の低下が懸念される。

そこで、通電加熱に伴う攪拌を加味しながら、底吹きガスの吹込み位置を数値流体解析(汎用熱流体解析ソフトFLUENT)によって最適化した。解析結果の一例を図6に示す。交流式アーク炉の場合、3本の電極からのアーク放電によって生じる炉壁方向の電磁気力によって電極直下から電極に最も近いホットスポットと呼ばれる炉壁に向かう表面流動が発生するが、電極間には淀み部が形成される為、電極間の位置に底吹き羽口を配置することで、スラグの速度分布を空間的に均一化し効率的な攪拌を実現した。電極間への羽口配置においても、電極間に各1本の羽口を配置した場合(Step③)と各2本の羽口を配置した場合(Step④)、底吹きガス流量の総量と同じであっても、各2本を配置することで未溶解発生率は35%から1%に改善された。これは、図7に示す炉内流速分布に見られる通り、羽口3本→6本化により、電極間の攪拌流が炉内溶湯表面に空間的に広がり均一化し淀み領域が大幅に低減し、効率的な攪拌を実現した結果と推察される。

沢田らによれば、水系の底吹きガスによる攪拌速度をk-εモデルの数値計算で得られた流速場で解析した結果より、気液混合領域の平均液体流速Wpは吹込みガス量Qと以下の比例関係になる⁸⁾。

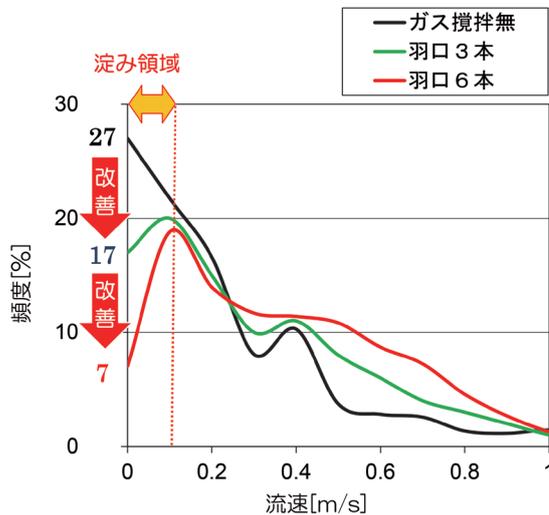


図7 電気炉内流速分布³⁾

$$W_p \propto Q^{0.52} \dots\dots\dots (2)$$

式(2)よりガス流量Qが2倍になると平均流速は1.4倍となることから、Step④の1本羽口当りの平均流速をWp₄とすると、Step③では式(2)から平均流速1.4Wp₄となり、同一流量で羽口を倍増した場合、平均流速は(Wp₄×2) / 1.4Wp₄ = 1.4

倍となる。

一方、平板乱流における平均熱伝達率の概略は式 (3) で表わされる⁹⁾。

$$\alpha_{cm} \propto \frac{u_0^{0.8}}{l^{0.2}} \quad (3)$$

ここで、 α_{cm} : 平均熱伝達率 (W/m/K)、 u_0 : 流速 (m/sec.)、 l : 平板の長さ (m)

従って、羽口本数3→6本化により平均熱伝達率は、流速比の0.8乗則により増大したと考えられる。

これら攪拌改善による伝熱の促進を図った結果、未溶解発生率を1%以下迄に低減した。

今回確立したYESでの高速・高効率還元と、従来法の転炉出鋼前還元の違いについて、エリンガム図と平衡酸素分圧から説明する¹⁰⁾。転炉での脱C処理において溶湯中 [C] 濃度が4.5mass%から0.5mass%へ低下すると、酸素分圧が 10^{-15} atmから 10^{-10} atm近くまで上昇するので [Cr] の酸化が進行していく (図8)。

一方、YESにおいては、FeCrとCr含有屑、未還元スラグを投入溶解して [C] = 4mass%でC飽和に近いCr含有溶銑を製造するため、低酸素分圧還元雰囲気での溶解処理が可能

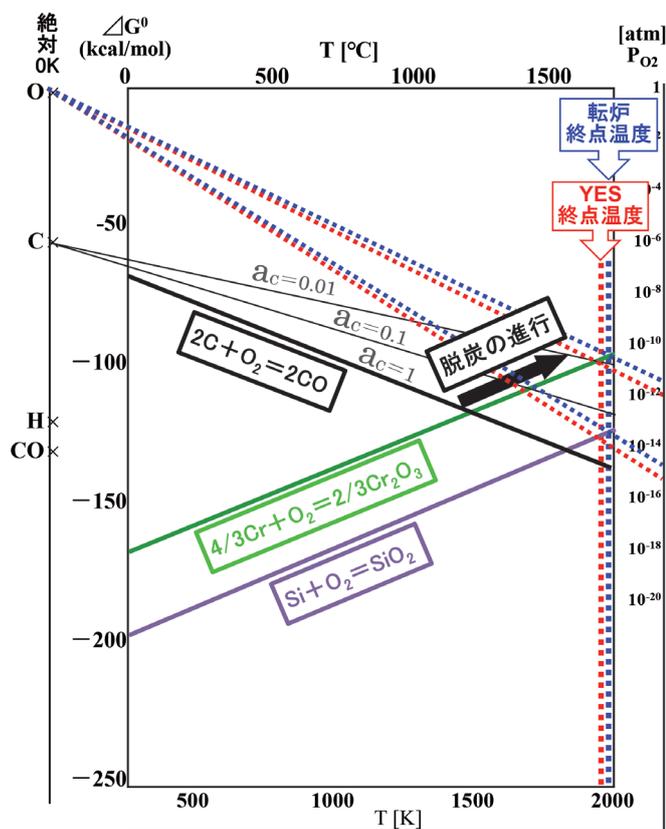


図8 酸化物の標準生成自由エネルギー変化と温度の関係³⁾

となる。さらに、[C] 濃度が高いほど [Si] の活量が増すので、YES還元雰囲気では転炉粗脱C後と比較して [Si] 活量が5倍高く、これら2つの効果からCr酸化物の還元条件としてYESが圧倒的に優位となる¹¹⁾。

電気炉操業の場合、スラグー鋼浴間の比反応面積が小さいこと、反応時間が十分にとれないことなどから、一般的には平衡状態には到達しがたいと言われている⁴⁾が、YES還元では前述するスラグ組成適正化と炉内攪拌最適化を図った結果、概ね平衡状態まで還元が進行しており、スラグ残留Cr酸化物の最小化が図れた。

(2) 含Crダスト事前処理技術

転炉での精錬は、炉上部及び炉底部からの大流量の純酸素吹込みによる高速脱C処理が特徴の高い生産性を有した設備であり、製鋼精錬設備として全世界に広く普及している。転炉内で大量に発生するCOガスを回収するためには、発生速度に見合った速度でのガス吸引が必要であり、炉内での脱炭反応で生じる微細なダストの多くも随伴される為、OG法では水による湿式集塵が行われダストの分離回収が図られている。

八幡製鉄所でのSUS製造においては、前述の通り熱裕度が厳しく発生物のリサイクルが困難であったため、OG法で回収されたCr含有ダストリサイクル時の熱消費を低減可能とする事前処理技術を開発した。

OGダスト処理は、その粒度が非常に細かく一般的なブリケット成形を行っても空気中の酸素と反応して鉄の酸化が進み貯留槽内等での発熱・発火が生じ防災上のリスクを伴う事から、従来よりダスト状態で長時間かけて酸化乾燥を行う方法が一般的だった。しかしながら長時間の酸化乾燥ではダスト中の鉄分の多くが酸化してしまい、転炉等へリサイクルする場合には鉄酸化物の還元エネルギーが必要となり、熱裕度の低いSUS溶製転炉でのリサイクルは困難であった。そこで、高圧押出成形法により表面に緻密な酸化被膜を形成させることで、酸素の内部への侵入を防いで鉄分酸化の抑止と発熱・発火リスクの解消を図ることに成功した。表1にダスト塊成法比較を示す。

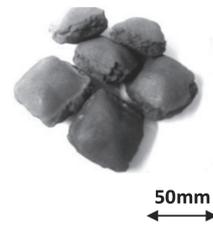
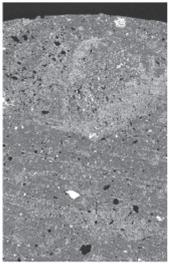
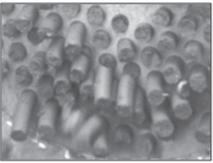
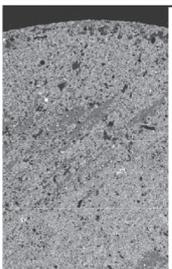
YESによる資源循環システムに、ダスト高圧押出成形技術を併用することで、Cr含有発生物として鋼屑・スラグに加えダスト・スケール等の全量リサイクル化を達成した。

5 開発の成果

YESによる資源循環システムによりCr含有発生物リサイクルを実施した結果、従来法と比較して、FeCr使用量は11%削減、還元FeSi使用量は88%削減、石灰使用量は67%削減、スラグ発生量は38%削減できた。

YESでのCr酸化物含有スラグの還元においては、従来か

表1 ダスト塊成法の比較³⁾

	外観	酸素分布	製品組成・特性																				
ブリケット法 (従来法)			<p><製品組成> (mass%)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>T.Cr</th> <th>T.Fe</th> <th>M.Fe</th> <th>FeO</th> <th>Fe₂O₃</th> <th>CaO</th> <th>金属化率</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>5</td> <td>65</td> <td>4</td> <td>21</td> <td>63</td> <td>3</td> <td>6%</td> </tr> </tbody> </table> <p><製品特性></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>開孔気孔率 (%)</th> <th>平均酸素濃度線分析 (%)</th> <th>平均酸素濃度面分析 (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>20.1</td> <td>22.2</td> <td>21.5</td> </tr> </tbody> </table>	T.Cr	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	金属化率	5	65	4	21	63	3	6%	開孔気孔率 (%)	平均酸素濃度線分析 (%)	平均酸素濃度面分析 (%)	20.1	22.2	21.5
T.Cr	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	金属化率																	
5	65	4	21	63	3	6%																	
開孔気孔率 (%)	平均酸素濃度線分析 (%)	平均酸素濃度面分析 (%)																					
20.1	22.2	21.5																					
押出成形法 (本技術)			<p><製品組成> (mass%)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>T.Cr</th> <th>T.Fe</th> <th>M.Fe</th> <th>FeO</th> <th>Fe₂O₃</th> <th>CaO</th> <th>金属化率</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>8</td> <td>60</td> <td>20</td> <td>47</td> <td>5</td> <td>10</td> <td>33%</td> </tr> </tbody> </table> <p><製品特性></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>開孔気孔率 (%)</th> <th>平均酸素濃度線分析 (%)</th> <th>平均酸素濃度面分析 (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>9.2</td> <td>15.2</td> <td>16.1</td> </tr> </tbody> </table>	T.Cr	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	金属化率	8	60	20	47	5	10	33%	開孔気孔率 (%)	平均酸素濃度線分析 (%)	平均酸素濃度面分析 (%)	9.2	15.2	16.1
T.Cr	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	金属化率																	
8	60	20	47	5	10	33%																	
開孔気孔率 (%)	平均酸素濃度線分析 (%)	平均酸素濃度面分析 (%)																					
9.2	15.2	16.1																					

ら滓化促進剤として一般的に使用されている蛍石は一切使わず、Fレスでの多量Cr酸化物の高速・高効率還元技術を開発し工業生産プロセスとして確立した。その結果、発生するスラグ中へのF含有はなく、改訂された環境省土壌環境基準を満足するYES操業技術を確立した。YESでの高効率な還元技術の結果、系外に排出する一次精錬スラグ発生量を38%削減した上で、スラグ中の残留Cr濃度も半減しており、環境負荷を低減した。

YESでのCr酸化物還元技術を確立した結果、転炉での出鋼前還元処理が不要となり、出鋼中の吸N抑制により出鋼後[N]濃度を低減できた。これにより、高純フェライト系SUSで問題となる粒界腐食(結晶粒界へのCr炭窒化物形成によるCr欠乏相起因による腐食)防止のための[N]濃度に応じて添加するTi、Nbといった合金削減に繋がるとともに、製品成分の高純化(低N化)による加工性向上に寄与した。また、二次精錬での脱N負荷が軽減した結果、二次精錬処理時間短縮、再処理比率低下により生産性が向上した。

6 結言

Cr系SUS製造プロセスにおいては、Cr含有鋼屑のリサイクルが困難、スラグ発生量大、Cr系外ロスなど、省資源化・環境負荷に課題があった。

本技術開発により、Cr酸化物を多量・高速・高効率に還元する技術を開発し、Cr含有発生物の全量リサイクル・還元用FeSiの大幅削減による省資源化、スラグ発生量低減とスラグ残留Cr酸化物の最小化・Fレス化による環境負荷低減を可

能とし、エコプロダクツ[®]の安定供給を通して社会に貢献する事ができた。

本技術は、2005年～2010年の5年間に亘る研究開発成果と、2010年の実機化後9年間の操業ノウハウの集大成である。今後、本技術の適用拡大を進め、省資源と環境調和を実現する新しいSUS製造技術として、引き続き社会への貢献を果たしていきたい。

参考文献

- 1) 平成23年版_環境・循環型社会・生物多様性白書, 環境省編, (2011), 15.
- 2) 日本ステンレス協会 世界のステンレス粗鋼生産量データに基づく
- 3) 第64回大河内賞 受賞業績報告書, (2018)
- 4) C.W.McCoy and F.C.Langenberg:J. Metals, 16 (1964), 421.
- 5) 飯田孝道: 超高温研究, 8 (1971) 2, 1.
- 6) 森芳郎, 乙武直: 化学工学, 20 (1956) 9, 488.
- 7) 山田巨, 松宮徹: 新日鉄技報, 342 (1991), 38.
- 8) 沢田郁夫, 大橋徹郎: 鉄と鋼, 73 (1987) 6, 669
- 9) 機械工学便覧 改訂第5版, 日本機械学会編, (1968), 11.
- 10) 第3版鉄鋼便覧 第I巻 基礎, 日本鉄鋼協会編, (1981), 81.
- 11) 第3版鉄鋼便覧 第I巻 基礎, 日本鉄鋼協会編, (1981), 147.

(2019年10月30日受付)