

技術報告

予備処理溶銑を用いたクロム系ステンレス鋼の溶製

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**

Refining Stainless Steel in Top and Bottom Blowing Converter with Dephosphorized Hot Metal

Sumio YAMADA, Keizo TAOKA, Ryuichi ASAHO,
Mitsuo HIROSE, Takuo IMAI, and Michiharu OZAWA

Synopsis:

K-BOP, one of combined blowing processes, is favorable for refining stainless steel by diluting gas practice because of its inherent advantage of preferential carbon oxidation suppressing excessive chromium oxidation. In K-BOP, application of dephosphorized hot metal to production of stainless steel can realize energy saving.

One of the application technique is a duplex process in which crude molten metal is produced by mixing dephosphorized hot metal with optimum chromium bearing molten steel from electric melting furnace (EF). This crude molten metal has higher heat energy i.e. sensible heat and heat of oxidation of C, Si, Mn, Cr than that from overall EF practice. Consequently it is possible to refine stainless steel at higher temperature and this leads to the benefits of higher chromium yield.

The other technique is "Hot Metal Process" in which dephosphorized hot metal are decarburized and all ferro alloys must be charged in converter. Consequently input heat energy is not enough to raise temperature of molten steel to aim point. For the compensation of the shortage of heat, the use of small size coke which is surplus and cheap material in works is found to be beneficial. To countermeasure the sulfur pick up by coke addition, K-BOP practice is associated with remarkable gaseous desulfurization and slag/metal desulfurization reaction. In "Hot Metal Process" production cost is decreased by 3.4% due to saving electric power for EF.

1. 緒 言

Cr の酸化を抑制しつつ効率的に脱炭する優先脱炭技術は、ステンレス鋼の溶製に必須な技術である。近年、真空脱炭法^{1)~4)}あるいは希釈脱炭法が⁵⁾⁶⁾開発され、優先脱炭技術は大きく進歩した。その結果、炭素含有量の高い原料の使用が可能となり、原料に対する柔軟性は飛躍的に向上し、ステンレス鋼の溶製コストは大幅に低減した。現在主流となつてているステンレス鋼の溶製法は、電気炉を主設備とした ELO-VAC 法¹⁾²⁾、AOD 法⁵⁾、CLU 法⁶⁾などであるが、転炉を用いた LD-VAC 法、LD-RH-OB 法⁴⁾も広く用いられている。転炉法の特長である高い脱炭能力を利用すれば、大量の高炭素クロム源の使用、あるいは脱りん溶銑の使用が可能となる。

川崎製鉄千葉製鉄所では、優先脱炭能力の高い上底吹き転炉を主設備とし、スクラップ溶解炉(電気炉)、溶銑予備処理設備を有したステンレス鋼溶製設備を新設し、安定した生産を続けている⁷⁾。本報では予備処理溶銑を用いた上底吹き転炉でのクロム系ステンレス鋼の溶製技

術について、その特徴をスクラップ溶解炉法と比較する。

2. 設 備

当所第1製鋼工場におけるステンレス鋼溶製設備の主な仕様を Table 1 に示す。

Table 1. Specifications on the main equipment of stainless making facilities at Chiba Works.

| Items | Specifications |
|--|---|
| (1) EF Capacity of Transformer Electrode Dust Collection Noise Reduction Wall and Roof | 85t UHP furnace 65 000 kVA 24 inches (3° slanted) Bag Filter, Clean House Clean House Water Cooling Jacket, Pipe |
| (2) Top and Bottom Blowing Converter Combination of Gases Oxygen Flow Rate Flux Injection Waste Gas Treatment | 85t×2 Inner O ₂ O ₂ +Ar(N ₂) Ar(N ₂) Outer Pr Pr+Ar(N ₂) Ar(N ₂) Top Lance max. 175 Nm ³ /min Bottom Tuyere max. 100 Nm ³ /min CaO or CaCO ₃ max. 500 kg/min OG Type |
| (3) Hot Metal Treatment Flux Injection Rate Oxygen Gas Mixing | CaO Based Fluxes max. 300 kg/min (ΔP control type) max. 5 Nm ³ /min (O ₂ /N ₂ =5) |

昭和 58 年 4 月 20 日受付 (Received Apr. 20, 1983)

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

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 2. Changes in chemical compositions and temperature by hot metal treatment.

| | | C | Si | Mn | P | S | Temp. |
|-------------|---------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| A Normal | Before Treat. | 4.50% | 0.18% | 0.30% | 0.140% | 0.035% | 1355°C |
| | After Treat. | 4.25% | Tr | 0.22% | 0.018% | 0.015% | 1250°C |
| B Low S | Before Treat. | 4.50% | 0.19% | 0.30% | 0.142% | 0.035% | 1357°C |
| | After Treat. | 4.25% | Tr | 0.22% | 0.019% | 0.007% | 1250°C |

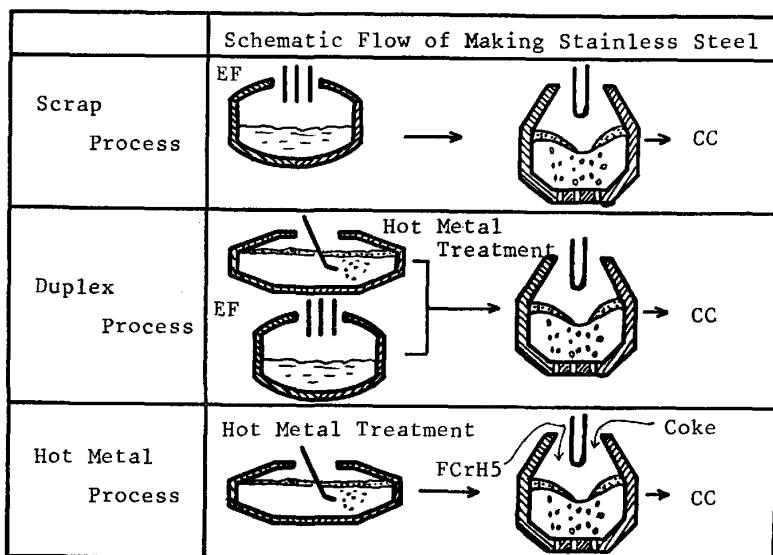


Fig. 1. Schematic flow of making stainless steel at Chiba Works.

電気炉は連々鋸に対処するために、変圧器容量定格 65 MVA の UHP 仕様とした。上底吹き転炉は低炭素濃度域での優先脱炭特性を高めるために、アルゴンガスおよび窒素ガスによる希釈脱炭が可能な設備とした。溶銑予備処理は吹き込み法であり、脱硫処理および脱りん処理が可能である。生石灰系フラックスを用いた脱りん処理では、酸素ガスの混合吹き込みが可能で、温度降下防止に効果を上げている。また溶銑予備処理はトピードカーおよび装入鍋での処理が可能で、後述するように溶製法によつて使い分けている。

3. 操業結果

3.1 溶銑予備処理

当所、第 6 高炉は出銑時の溶銑 Si 濃度が低いので、脱りん処理前の脱けい処理を省略することができる。Table 2 に処理前後の成分、温度を示す。溶銑 Si 濃度が 0.20% 程度であれば、約 60 kg/t-H·M のフラックス原単位で処理後 P 濃度は 0.020% 以下となる。その際の温度降下は約 100°C である。一般のステンレス鋼溶製を目的とした表中の A では、上底吹き転炉での還元脱硫を前提としているので脱硫よりも脱りんを重視している。しかし極低硫ステンレス鋼の場合には、溶銑 S 濃度を低くする必要がある。塩基度を高く調整すれば、表中の B に示すように S 濃度 0.010% 以下にすることも

容易である。

装入鍋を用いた予備処理は、トピードカーでの処理と比べて効率が高く、約 55 kg/t-H·M のフラックス原単位で処理後 P 濃度は 0.020% 以下となる。しかし装入鍋での処理の場合にはフリーボードが 1 m 程度必要となるので、受銑量（装入溶銑量）が減少する。したがつて、後述する全溶銑法には適用できない。合わせ湯法のみ適用している。

3.2 クロム系ステンレス鋼の溶製結果

当所のステンレス鋼溶製プロセスを Fig. 1 に示す。溶銑を使用しないスクラップ法、溶銑を約半量使用する合わせ湯法および溶銑のみを使用する全溶銑法の 3 プロセスによつて溶製している。

スクラップ法における上底吹き転炉精錬時の成分、温度の推移を Fig. 2 に示す。電気炉で溶解されたクロム溶鋼は脱炭精錬および還元精錬を受け、所定の成分のステンレス溶鋼となる。希釈脱炭の効果で Cr の酸化ロスは低く抑えられているが、0.05% 程度の低炭素濃度域では Cr の酸化は増大し、スラグ中の T.Cr は 15% 程度となる。このスラグ中の酸化クロムを回収するため、FeSi の添加およびアルゴンガスによる強攪拌を実施する。その結果スラグ中の T.Cr は 0.5% 以下となり、電気炉と上底吹き転炉を組み合せた通算 Cr 歩留りは 96% 程度となる。この還元処理の際にスラグ塩基

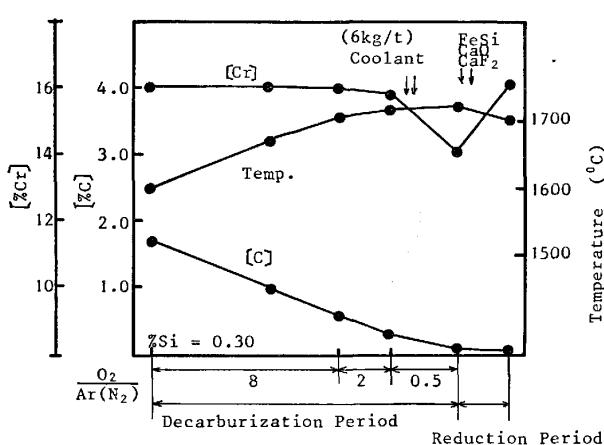


Fig. 2. Changes in chemical compositions and temperature of molten steel in Scrap Process.

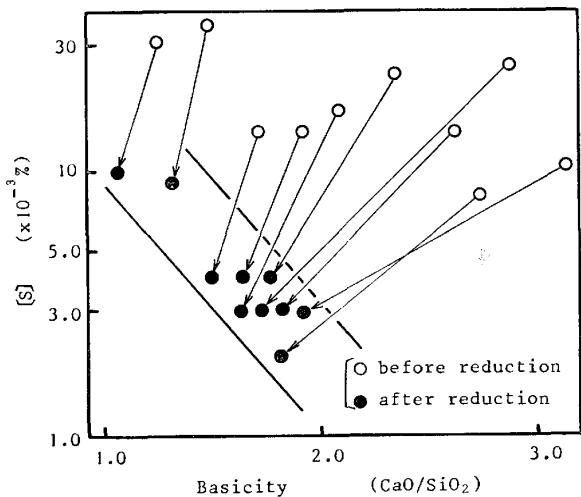


Fig. 3. Relationships between basicity of slag and sulfur content of molten steel.

度を1.7程度にすれば、Fig. 3に示すような脱硫反応が起こり、S濃度は低下し目標値以下になる。

合わせ湯法は電気炉を用いて、目標値の約2倍のCr濃度の粗溶鋼を溶解し、脱りん溶銑と合わせ湯することにより目標のCr濃度の粗溶鋼をつくることを特徴としている。電気炉で溶解するスクラップ量が減少するので電力コストの削減が可能となるが、粗溶鋼の炭素濃度が高くなるので上底吹き転炉での脱炭負荷は増大する。しかし上吹きランスの併用により2.50 Nm³/t-minという高送酸速度での脱炭処理が可能であり、精錬時間の延長は5min程度ですむ。合わせ湯法における精錬時の成分、温度の推移をFig. 4に示す。合わせ湯法では熱源に余裕があるので、脱炭精錬中に冷却材の添加を行い、鋼浴温度を最適条件に維持することができる。またスラグ重量という観点からも合わせ湯法は粗溶鋼のSi濃度が0.15%と低く、Crの酸化ロス低減には有利である。

| | C(%) | Si(%) | Cr(%) | Temp.(°C) |
|-----------|------|-------|-------|-----------|
| Hot Metal | 4.25 | — | — | 1250 |
| EF | 3.20 | 0.30 | 32.2 | 1600 |
| Mixed | 3.75 | 0.15 | 16.1 | 1425 |

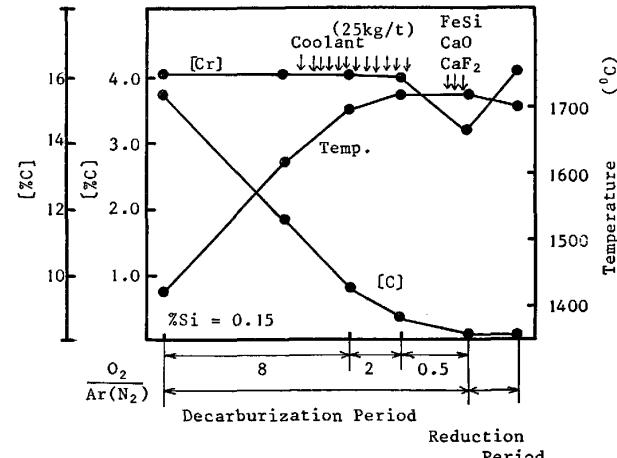


Fig. 4. Changes in chemical compositions and tempererature of molten steel in Duplex Process.

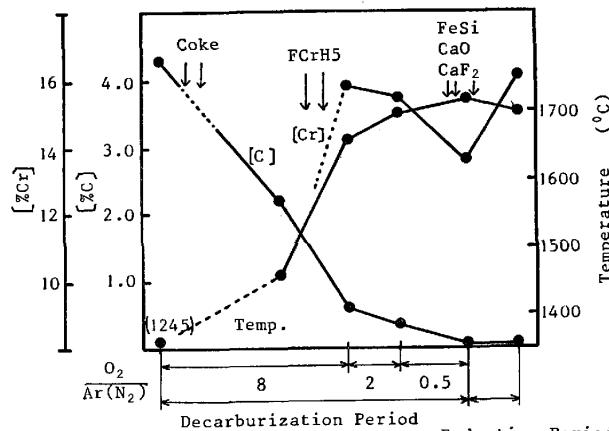


Fig. 5. Changes in chemical compositions and temperature of molten steel in Hot Metal Process.

全溶銑法は電気炉を使用せず、脱りん溶銑のみを使用し、Cr源である高炭素FeCrを上底吹き転炉で溶解する方法で、従来の転炉2回吹鍊法と類似したプロセスである。全溶銑法における溶銑配合率は約72%と低く、しかも脱りん溶銑は温度も低くSi濃度もゼロであり、高炭素FeCr中のC、Siの酸化反応熱を合わせても熱不足となる。従つて低コストでかつ安定した熱補償技術の開発が全溶銑法を成立させる鍵となる。上底吹き転炉は後述するような高い気化脱硫能を有しており、S含有量は高いが安価であるコークスを使用することができ、全溶銑法を採用するのに有利である。Fig. 5に全溶銑法における精錬時の成分、温度の推移を示す。他のプロセスと比べて、精錬中期までの鋼浴温度は低く、Crの酸化ロス(Cr濃度の低下)は大きい。またコークス燃

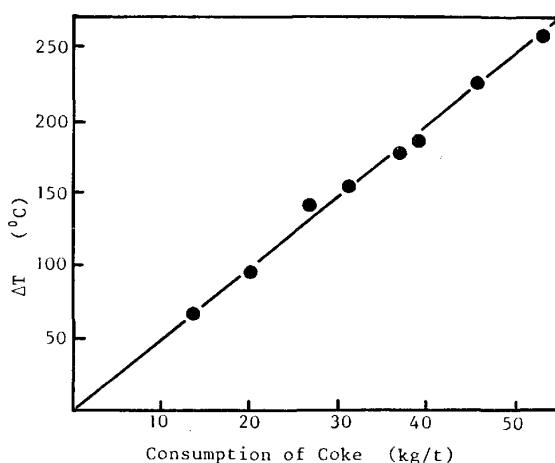


Fig. 7. Relationship between consumption of coke and increase of temperature of molten steel in Hot Metal Process.

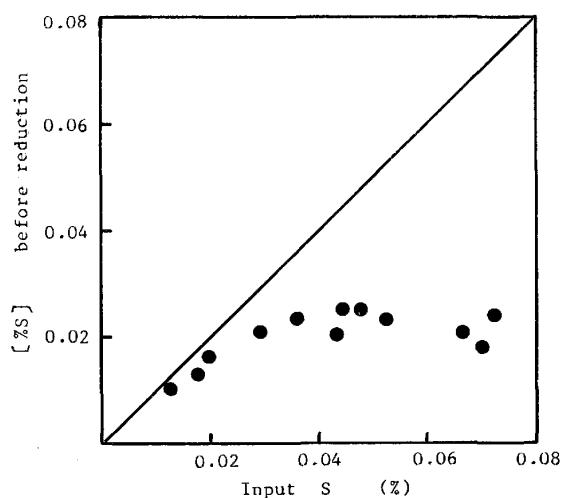
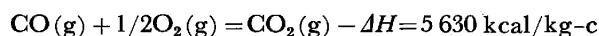


Fig. 8. Relationship between input S and sulfur content of molten steel before reduction.

CO 顯熱 $25^{\circ}\text{C} \rightarrow 1550^{\circ}\text{C} \Delta H = 1008 \text{ kcal/kg-c}$ ¹⁰
 アッシュ顯熱 $25^{\circ}\text{C} \rightarrow 1700^{\circ}\text{C} \Delta H = 466 \text{ kcal/kg}$ ¹¹—
 アッシュ

ステンレス鋼精錬で2次燃焼が起こるのは、Crの酸化ロスを抑制するために、ラント高さを高く設定しているからであり、廃ガス中のCO濃度も約75%と普通鋼の場合の85%と比べて低い。普通鋼吹錬にコークスを用いた場合にはスラグ重量が少ないにもかかわらず $4.6^{\circ}\text{C/kg-coke}$ の温度上昇量しかない。熱量換算では $1280 \text{ kcal/kg-coke}$ であり理論値とほぼ等しい。2次燃焼による入熱量と廃ガス成分の変化から推定できる発熱量を比較すると、2次燃焼の熱効率は約40%となる。ここでCOガスの発熱量には以下の値を用いた。



第2の問題点であるコークス添加による加硫の状況をFig. 8に示す。コークス原単位に伴いインプットSは

| | | | |
|----------|-------------------------|-----------------|----------------------------|
| (input) | Hot Metal (43.9%) | Coke (25.6%) | FCrH5 Fluxes (30.5%) |
| (output) | Molten Steel (54.6%) | Slag (10.7) | Unknown (34.7%) |

Fig. 9. A typical sulfur balance before reduction (Hot Metal Process).

Table 3. Sulfur content of waste gas and spray water for dust collection during oxidation with coke addition.

| | S Content | chemistries |
|----------------------------------|-----------|-----------------------------------|
| Waste Gas (after Dust Collector) | 40 ppm | $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$ |
| Waste Water for Dust Collection | 50 ppm | SO_4^{2-} |
| Molten Steel | 0.023% | — |

増加するが、吹き止め時のS濃度は0.025%を越えず、0.022%程度で安定する。脱硫率で評価すれば70%を越えており、通常吹錬と比べて大幅に脱硫能は高い。この理由を解明するために、吹き止め時点でのSバランスを調査した。結果の一例をFig. 9に示す。アウトプットSには34.7%もの不明項があり、スラグ-メタル反応だけでは説明できないことが明らかとなつた。この不明Sを調査する目的で、廃ガスおよび集塵水のサンプリングを行い、S濃度の分析を行つた。結果の一例をTable 3に示す。廃ガス中にも集塵水中にも普通鋼吹錬時の約5倍という高濃度のSが存在していることが分かつた。全溶銑法の精錬時間は普通鋼の3倍であり、不明アウトプットSは気化脱硫によるものであると考えられる。

一般に気化脱硫については実験データに乏しく、十分な検討はできていない。しかしスラグからの脱硫については熱力学的にも可能性が高く、TURKDOGANら¹²、PELTONら¹³、MORIら¹⁴の報告がある。例えば上底吹き転炉での条件に最も近いMORIらの実験条件、すなわち $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2.91$ 、 $\text{CaF}_2=4.4\%$ 、 $\text{T.Fe}<0.01\%$ 、 $\text{T.S}=0.28\%$ 、酸素分圧 1.1 atm 、スラグ温度 1550°C での結果によれば、20 minで90%以上の気化脱硫が認められている。

実炉での炉内ガスの酸素分圧は溶鋼成分、スラグ成分から 10^{-9} atm 程度と見積られるので気化脱硫が起こる条件とはならない。しかし当所の上底吹き転炉では底吹き羽口と上吹きラントからの酸素ジェットの位置がずれているので、酸素ジェットがスラグ面に直接衝突し、局所的に酸素分圧の高い部分が生じている可能性がある。また、底吹きガス流量が大きいので、スラグのスプラッシュが多量に発生し、酸素ジェットと接触する機会

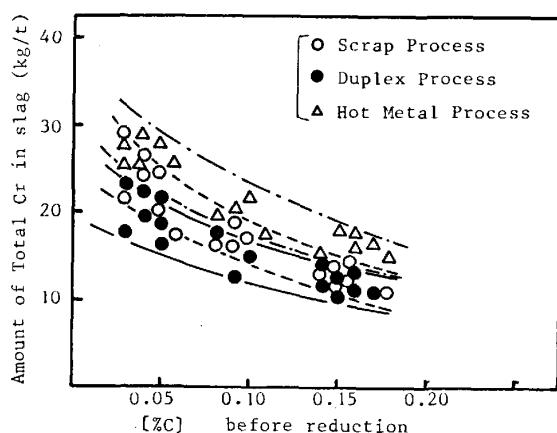


Fig. 10. Comparison of carbon content vs. amount of T. Cr in slag among three processes.

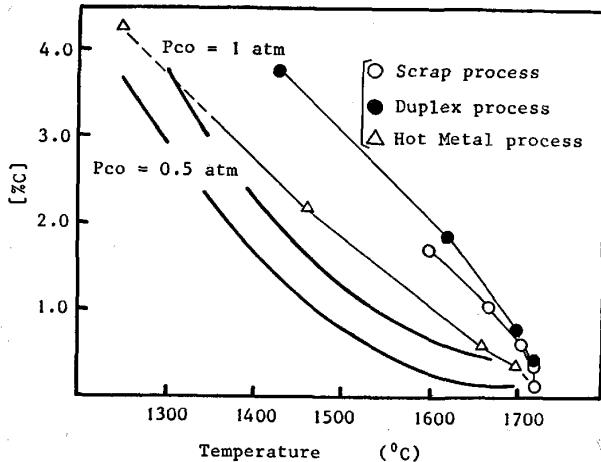


Fig. 11. Deviations of actual carbon content and temperature from theoretical relationship by Hiltiy's Equation¹⁵.

も多い。反応界面積あるいは界面での酸素分圧の見積りができないので、定量的な評価は困難であるが、当所の上底吹き転炉が気化脱硫に有利な転炉であることは確かである。

4・2 脱炭精錬中のCrの酸化

脱炭精錬中のCrの酸化ロスは溶製プロセスによつて異なる。Fig. 10に各プロセスにおける溶鋼炭素濃度とCrの酸化ロス量の関係を示す。合わせ湯法が最も少なく、炭素濃度0.05%で約19kg/t-steelである。スクラップ法では約22kg/t-steel、全溶銑法では約26kg/t-steelと増加する。

この差は脱炭精錬中の炉内条件の差により生ずるもので、鋼浴温度、炭素濃度、Cr濃度、CO分圧等によつて影響を受ける。スラグ-メタル平衡に関しては、②式で表されるHILTY¹⁵の式が一般に用いられている。

$$4 \log [\% \text{Cr}] - 3 \log [\% \text{C}] - 4 \log P_{\text{CO}} = \left(\frac{160}{T} \right)$$

Table 4. Comparison of production cost of steel in ladle by each process (SUS 430).

| | Scrap Process | Duplex Process | Hot Metal Process |
|------------------|---------------|----------------|-------------------|
| Raw Materials | 69.75% | 71.19% | 71.70% |
| Hot Metal Treat. | — | 0.58 | 0.92 |
| Melting Furnace | 12.56 | 8.19 | — |
| Converter | 17.69 | 17.19 | 23.98 |
| Total | 100.0% | 97.15% | 96.60% |

$$-0.0476) \cdot [\% \text{Cr}] - \frac{1432}{T} [\% \text{C}] + \frac{57100}{T} - 35.16 \quad \text{②}$$

②式を用いてCr濃度16%の場合の鋼浴温度と炭素濃度の関係を求め、Fig. 11に示す。Crの酸化を抑制しつつ脱炭を進めるには、平衡より高温側（高炭素濃度側）で精錬を行う必要がある。Fig. 12には各プロセスの精錬中の炭素濃度と鋼浴温度の推移を併記したが、Crの酸化ロスが最も少ない合わせ湯法が最も高温精錬であり、Crの酸化ロスの大きい全溶銑法が最も低温精錬となつておりFig. 10の結果と良く対応している。このような全溶銑法の不利を解消するには、さらに熱源を加えて高温精錬にすれば良いのであるが、生産能率の点で困難である。全溶銑法において生産能率を決めるのは転炉精錬時間であり、熱源添加に伴う酸素原単位の増大は必然的に精錬時間の延長を引き起こすので大きなデメリットを生じ、実操業では適用できない。

4・3 経済性

予備処理溶銑を用いたステンレス鋼溶製技術の開発目的は、主原料に対する柔軟性を高めることについた。我が国のようにスクラップ価格と溶銑価格に大差がなく、電力コストの高い状況では、スクラップ使用より溶銑使用の方が有利である。Table 4に当所におけるクロム系ステンレス鋼の溶製コストをプロセスごとに示す。予備処理費用は総費用の1%未満であり、全体に与える影響は大きくない。主原料費用は予備処理溶銑使用比率が増すにつれ上昇する。これは高炭素FeCrの使用量が増加するためであり、スクラップ法と比較すると、合わせ湯法で2.06%増、全溶銑法で3.08%増加する。

電気炉での費用には電力、電極、耐火物などが含まれる。当然、スクラップ法の電気炉費用が最も高い。合わせ湯法では溶銑を約半量使用するので電気炉費用は約65%まで減少する。50%にならないのは高炭素FeCrの使用比率が高くなり、電気炉粗溶鋼当たりの電力原単位が高くなるからである。

上底吹き転炉の費用には、フランクス、各種ガス、合金鉄、耐火物などが含まれる。スクラップ法と合わせ湯

法の転炉費用はほぼ等しいが、全溶銑法はスクラップ法と比べて36%高い。これは小塊コークスの使用、酸素原単位の増加、Crの酸化ロスの増加に伴うFeSi原単位の増加によるものである。しかし全体では電気炉を省略する効果が大きく、全溶銑法が最も経済的な溶製法となる。

5. 結 言

川崎製鉄千葉製鉄所では上底吹き転炉によるクロム系ステンレス鋼の溶製において、予備処理溶銑を利用した経済的な溶製法を確立した。予備処理溶銑を用いた溶製法には電気炉の粗溶鋼を約半量用いる合わせ湯法と、電気炉を省略してしまう全溶銑法がある。

(1) 合わせ湯法は入熱に余裕のあるプロセスで、生産能率を阻害することなく、高温精錬が可能である。そのため、Crの酸化ロスはスクラップ法より約3.0 kg/t-steel少ない。

(2) 全溶銑法は高炭素FeCrを全量上底吹き転炉で溶解するので熱不足が生じるが、製銑所内で余剰となつている小塊コークスを熱源として用いることにより、安定かつ経済的に熱補償ができる。

(3) コークス使用による熱補償量は、上吹きランプによる2次燃焼を含めて4.9°C/kg-cokeである。この時の2次燃焼の熱効率は約40%である。

(4) コークス中のSによる加硫の問題は、上底吹き転炉の高い気化脱硫能を活用することにより、解決できる。

(5) 全溶銑法では、生産能率を阻害しない限界まで熱補償量を増しても、スクラップ法より低温精錬となり、Crの酸化ロスは約4.0 kg/t-steel増加する。

(6) 我が国のスクラップ価格、電力価格を考慮すると、電気炉を省略できる全溶銑法が最も経済的なクロム系ステンレス鋼の溶製法である。

文 献

- 1) H. BAUER, H.J. FLEISHER, and J. OTTO: J. Vacuum Sci. Technol., 7 (1971) 6, p. 137
- 2) R.F. CARLSON and R.B. SHAW: Iron Steel Eng., 49 (1972) 8, p. 53
- 3) W. ACKERMANN: Stahl Eisen (1970), p. 1456
- 4) 神居詮正、大久保静夫、惠藤文二: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2064
- 5) J.M. SACCOMANO, R.J. CHOULET, and J.D. ELLIS: J. Met., 21 (1969), p. 59
- 6) Crenson-Loire: CLU Proccss, An Advance Technique (1975)
- 7) 大谷尚史、柴田勝、朝穂隆一、浜田俊二、矢治源平、加藤嘉英: 川鉄技報, 15 (1983), p. 21
- 8) 森下仁、山田純夫、反町健一、久我正昭、数土文夫、原義昭: 鉄と鋼, 69 (1983), S 148
- 9) DIN 51850
- 10) JIS G 0702 1961
- 11) O. KUBASCHEWSKI and E.L. EVANS: Metall. Thermochem, London (1956) p. 320
- 12) E.T. TURKDOGAN and M.L. PEARCC: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963) Aug., p. 940
- 13) A.D. PELTON, J.B. SEE, and J.F. ELLIOT: Metall. Trans. B., 5 (1974), May, p. 1163
- 14) T. MORI, A. MORO-OKA, and H. KOKUBU: Australia-Japan Extractive Metallurgy Symposium, Sydney, Australia (1980)
- 15) D.D. HILTY, W.D. FORGENG, and R.L. FOLKMANN: J. Met. 7 (1955) 7, p. 253