

八幡製鉄所における省資源、環境調和型、高生産性 ステンレス鋼製鋼プロセスの開発*1

Development of Resource Saving, Environmentally Conscious, High Productivity Stainless Steel Making Process at Yawata Works

加藤 勝彦*
Katsuhiko KATO

府高 幹男
Mikio FUTAKA

浅原 紀史
Norifumi ASAHARA

森 雄一郎
Yuichiro MORI

近藤 正章
Masaaki KONDO

田中 康弘
Yasuhiro TANAKA

楠 伸太郎
Shintaro KUSUNOKI

抄 録

八幡製鉄所においてはクロム系ステンレス鋼の製造を行っているが、Cr資源の可採年数は、希少金属の中では比較的短く、今後、希少性が増すものと考えられ、無駄の無い利用法が求められる。また、ステンレス鋼は中国をはじめとする海外での生産能力増強により、国際競争環境が厳しくなっている。製造時の省資源と環境調和（Cr有効利用、還元用Fe-Si削減、排出スラグ量削減）の観点と、製造コスト削減、および需要増減に対する弾力性向上の観点から、強還元溶解電気炉（YES）によるSUSスラグ、ダストからのCr還元回収技術を中心とした革新的なプロセスを開発した。

Abstract

Yawata Works manufactures chromium-based stainless. The scarcity of Cr resources will increase because reserve-production ratio is relatively small among rare metals. So, it is required to fully utilize it. In addition, the international competitive environment for stainless steel has become severe due to the increase in production capacity overseas, including China. In this report, the development of an innovative process centered on the technology for reducing and recovering Cr from SUS slag and dust using an electric furnace (YES) is described, to establish environmentally conscious, cost saving and production flexible stainless steel manufacturing process.

1. 研究開発の背景と目標

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。日本製鉄（株）八幡製鉄所では、このうちCr系成分のフェライト系SUSを中心に生産しており、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比較的短く、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対2000年比2.3倍の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レスプロセスが必要とされている。

普通鋼と同様、SUSにおいても、中国を中心とする海外メーカーの鋼材供給能力の増強により目下のところ供給過剰状態に陥り、2016年の世界平均のSUS製造稼働率は62%³⁾まで落ち込んでいる。そもそも国際商品であるSUSは、製品における一層の機能向上と差別化、汎用鋼、高級鋼ともに製造段階における省資源と環境調和、生産コストの削減に関する長期継続的な追求が国内外の市場でグローバル競争力の源泉となる。また、短期的な景気変動の下で、鋼材需要の増減に迅速に対応できるように、よりフレキシ

*1 本報は第64回大河内賞受賞業績報告書からの転載である。

ブルな生産体制, 即ち生産弾力性の向上が求められている。

日本製鉄では 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, かつ国際競争力強化を図り, フレキシブルな生産が実現できる, 高炉・転炉一貫プロセスに強還元溶解電気炉を加えた資源循環型 SUS 製鋼プロセスの開発を目標とした。

2. 研究開発の経過

本技術開発は 4 つの Step を踏んで実行した(表 1)。即ち, 100kg 試験溶解炉による基礎検討 (Step 1), 60t 電気炉による中規模試験基礎技術開発 (Step 2), その結果に基づき, 強還元溶解電気炉 YES (Yawata Environment-friendly Smelter, 以下 YES と記す) 新設と実際の高炉・転炉一貫プロセスとの同期操業による汎用工業技術開発 (Step 3) を行い, 適用

率拡大 (Step 4) を図った。以下, 経過を示す。

(1) Step 1 : 試験溶解炉による基礎検討 (2005 年~2007 年)

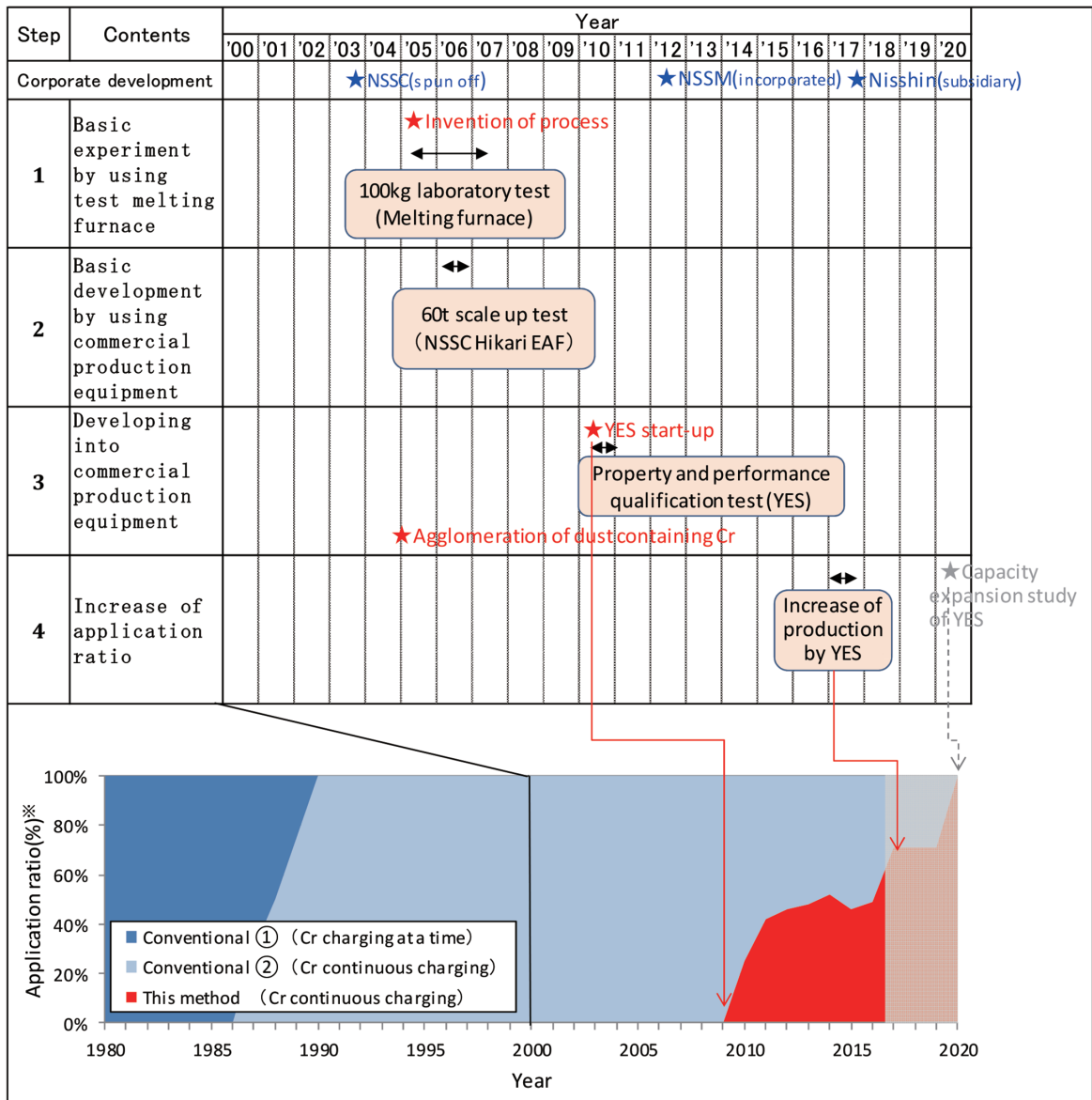
YES による資源循環システムは 2005 年に着想し, プロセスコンセプトを定量的に明らかにするために, 100kg の大気溶解炉実験で実施, 高 Cr 含有溶湯上での Cr 酸化物還元技術に関して, ①還元性, ②その還元速度, ③ Cr 酸化物低減限界に及ぼす Si とスラグ組成の影響, ④溶鉄の温度影響, ⑤鉄浴の攪拌影響について実験室規模で検討した。

(2) Step 2 : 60t 電気炉での基礎技術開発 (2006 年)

SUS を交流アーク式電気炉で溶解処理していた新日鐵住金ステンレス(株)光製造所において, 2006 年に 60t 実炉における Cr 酸化物含有スラグの還元試験を実施した。

100kg 大気溶解炉で開発してきた YES の技術ポイント

表 1 YES による資源循環システムの開発, 実用化経過
Development review of multi-material recycling system by YES (Yawata Environmental-friendly Smelter)



※Application ratio : YES operation ratio synchronized with LD operation for stainless.
All ferrous scrap & oxide containing Cr are currently reduced.

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溶鉄の温度影響、⑤鉄浴の攪拌影響等について、八幡製鉄所転炉で生成したCr酸化物含有スラグを用いて光製造所実機電気炉での確認を実施し、100kg大気溶解炉での最適スラグ組成が実機において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。なお、実機規模炉での試験により、100kg大気溶解炉では確認が困難であった還元後スラグの電気炉からの排出性の温度依存性についても確認し、安定的な工業生産条件を特定した。

(3) Step 3：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、Step 1, 2の結果に基づき、90t実炉であるYESの詳細設計を実施し、工期22か月で建設、2010年4月よりYES設備を稼働、同年中にYESによる資源循環システムの本格運用を開始した。

YES稼働当初は、未溶解による時間延長、ホットスポット耐火物の異常損耗の課題があったため、後述する未溶解防止対策と耐火物損耗抑止対策を行った。その結果、YESで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立し、YESによる資源循環システム技術を完成させた。なお、YESでのCr含有鋼屑リサイクル操業と転炉未還元操業を繰り返し実施することにより、鋼屑中のMnがスラグに濃縮されるため、高純化の必要のない汎用鋼種において転炉還元出鋼によりMn回収メリットを享受した。

(4) Step 4：適用比率拡大 (2017年～)

当初計画どおり、YESの操業は特別の場合を除き夜間に

実施、SUS溶製13チャージ(ch)/日のうち、49%に適用した(2016年度下期実績)。現在71%を目標に実行中である(表1)。2012年の旧新日本製鐵(株)と旧住友金属工業(株)との合併と、2017年の日新製鋼(株)日本製鉄グループ化により、八幡製鉄所以外からCr含有の有用発生物の受入量を増しており、現在八幡製鉄所でのYES適用率の拡大を推進中である。

3. 研究開発の内容と特徴

3.1 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-Argon Oxygen Decarburization(AOD)が、Cr系SUSでは高炉-転炉、もしくは電気炉-転炉にVacuum Oxygen Decarburization(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CをCOガスとして脱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

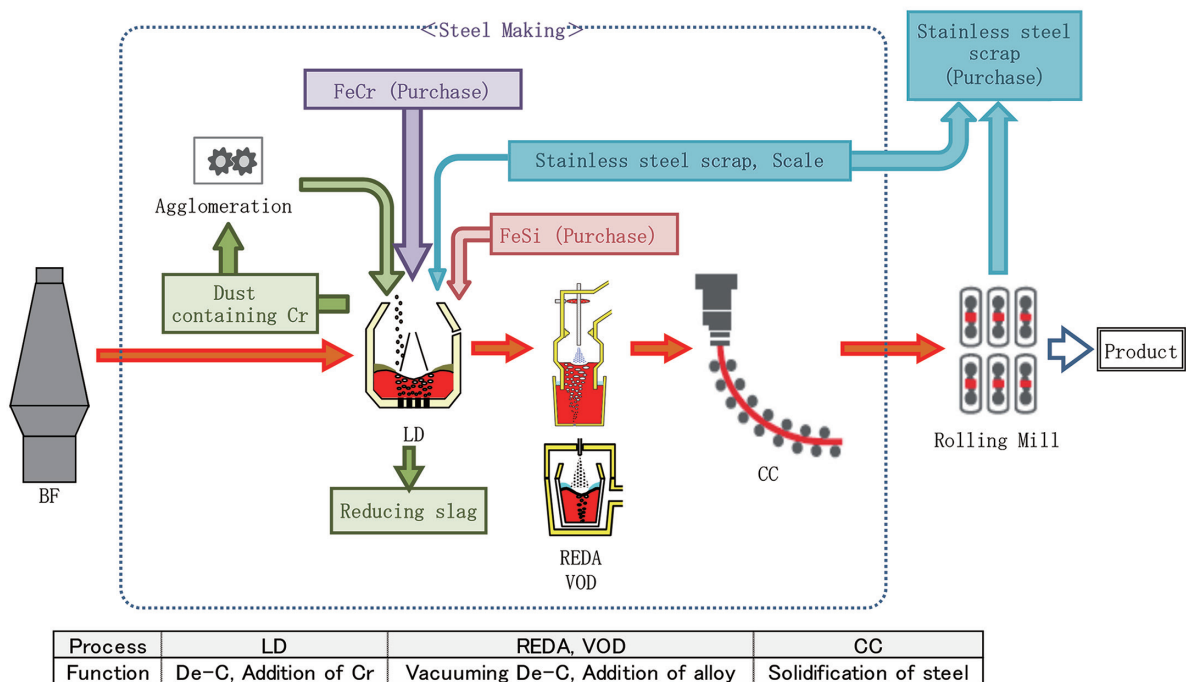


図1 従来法のSUS製造プロセス全体概要
Conventional manufacturing method for stainless steel

後に、転炉から取鋼に出鋼する。

次に、二次精錬工程で真空排気しCO分圧を下げた状態からO₂ガスを溶鋼に吹き付けて仕上げ脱Cを行った後、H、N、Oのガス成分の除去と、合金添加による成分調整を行う。二次精錬後に、連続铸造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で還元回収するために、多量のスラグが発生した。さらに、Cr酸化物を還元回収後に出鋼したため、空気巻き込みによる溶鋼中N濃度が増大し二次精錬での脱N負荷が増大した。

3.2 本開発技術

3.2.1 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削減できる。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マスマ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。

3.2.2 本技術を構成する要素技術

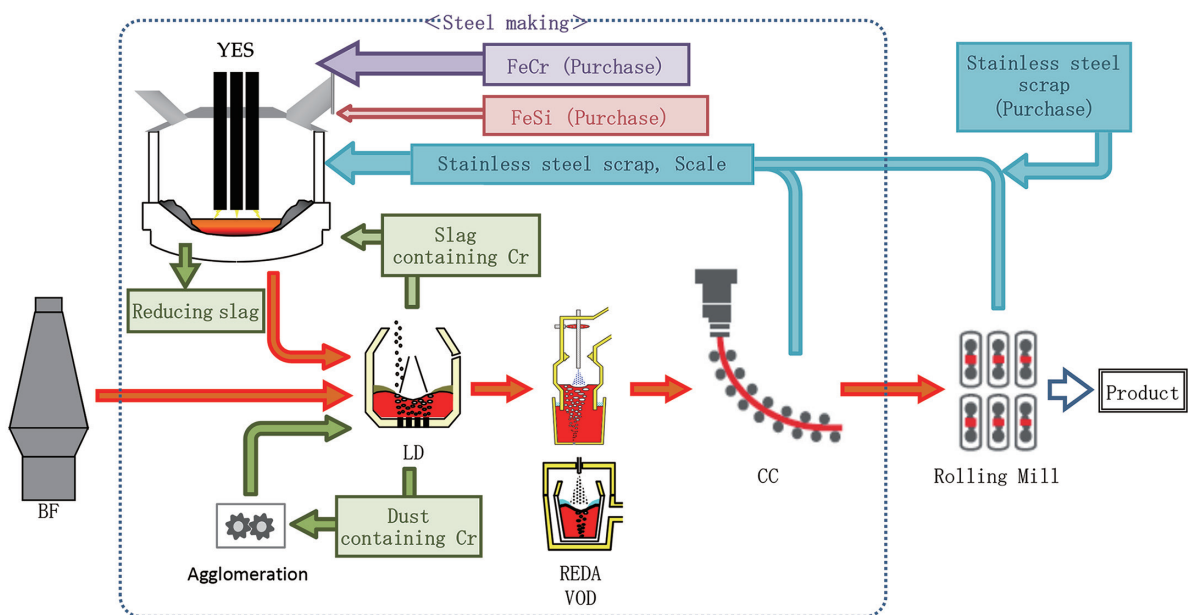
本技術は、以下5つの要素技術から構成されている。

- ①YESでの高速・高効率処理技術
- ②YESの耐火物保護技術
- ③高炉溶銑とYESによる含Cr溶銑の併用技術
- ④含Crダスト事前処理技術
- ⑤転炉におけるCr酸化物未還元製造技術

① YESでの高速・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-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、反応速度は式(1)で表された。



Process	YES	LD	REDA, VOD	CC
Function	Multi material recycling, Addition of Cr	De-C	Vacuuming De-C, Addition of alloy	Solidification of steel

図2 本技術のSUS製造プロセス全体概要
New manufacturing method for stainless steel

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

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($\%CaO$)/ $\{(\%SiO_2)+(\%Al_2O_3)\}$

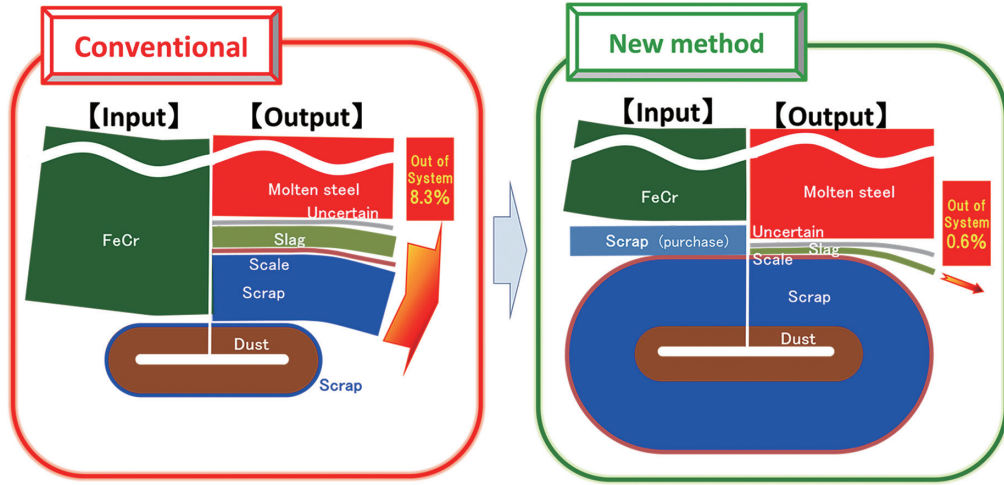


図3 Crマスフローの変化
Change of mass flow of Cr

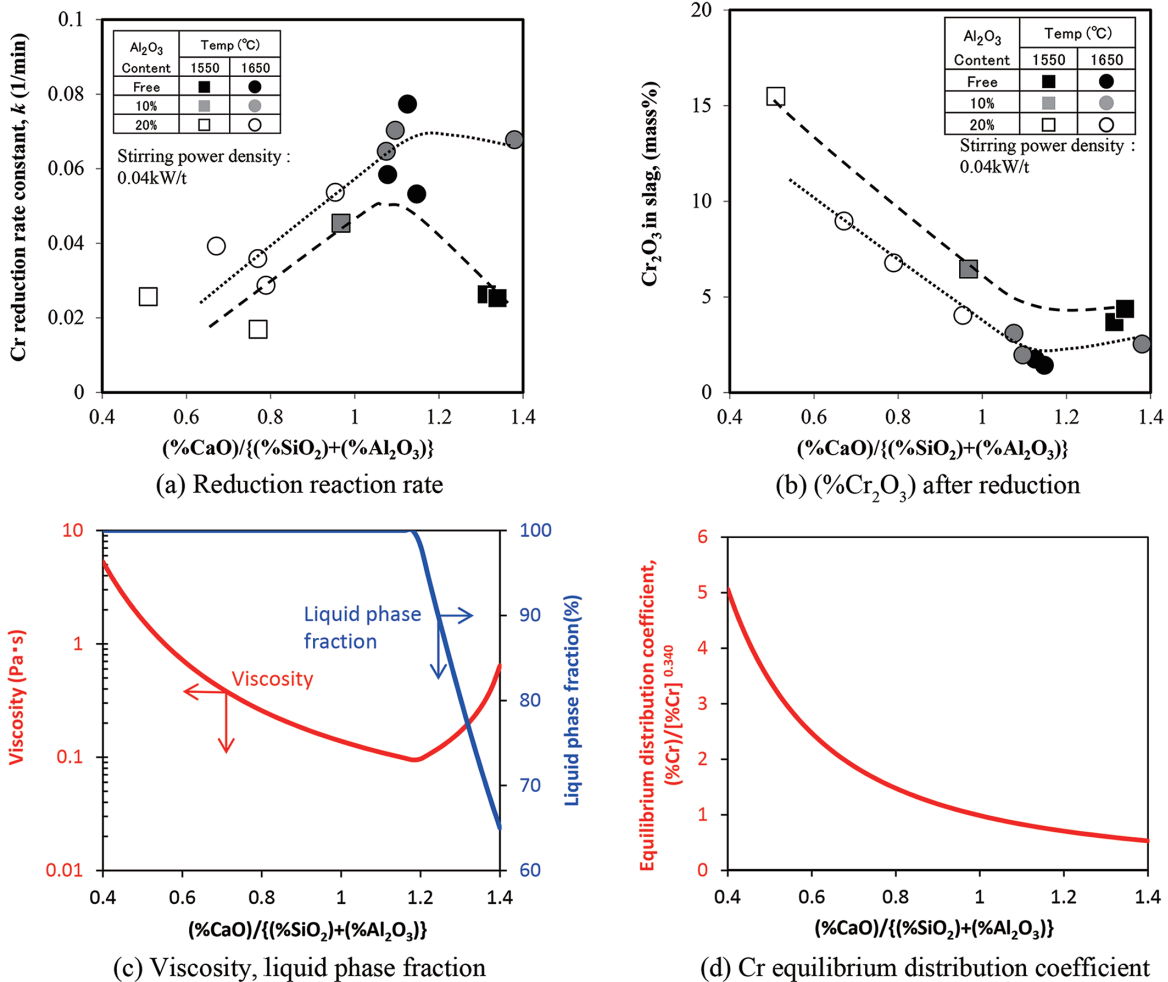


図4 Cr還元反応に及ぼすスラグ組成の影響
[Si]=0.2%, 1650°C, ε=0.04kW/tの条件

Influence of slag basicity on Cr reduction reaction at [Si]=0.2%, 1650°C, ε=0.04kW/t

(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⁹⁾で求め、固液共存領域は飯田の式で求めた粘度を媒体の粘度とし、森-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 (%Cr₂O₃) 濃度は低下した。これは熔融スラグの粘性低減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 (%Cr₂O₃) 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 (CaF₂) 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ることを確認した。

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、攪拌は行われないうち、炉底から少量の窒素ガス (以下、N₂ 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。YES でも当初は攪拌性を担保するために 3 本の底吹羽口からの N₂ ガス攪拌機能を備えていた。しかしながら、前述するように低熱伝導率原料の配合比率が高い YES では、伝熱を改善するまでの攪拌効果は得られなかった。

そこで、低熱伝導率原料の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。攪拌改善の取組みは、表 2 に示す通り 4 つの Step で展開していった。

Step ①では、ガス種を N₂ 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。Step ②③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。Step ④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、実験室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ウェア 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ため、電極間の位置に底吹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 (Step ③) と各 2 本の羽口を配置した場合 (Step ④)、底吹ガス流量の総量が同じであっても、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。

表 2 炉内攪拌改善のステップ展開
History of improvement of bottom blowing

Step	Date	Item	Gas	Flow rate (Nℓ/min)	Number of tuyere
Initial	2010.04	YES start-up	N ₂	600	3
①	2010.10	Bottom blowing Gas: N ₂ → Ar	Ar	600	3
②	2010.11	Bottom blowing Gas flow rate: #1	Ar	990	3
③	2011.02	Bottom blowing Gas flow rate: #2	Ar	1200	3
④	2011.04	Bottom blowing tuyere arrangement	Ar	1200	6

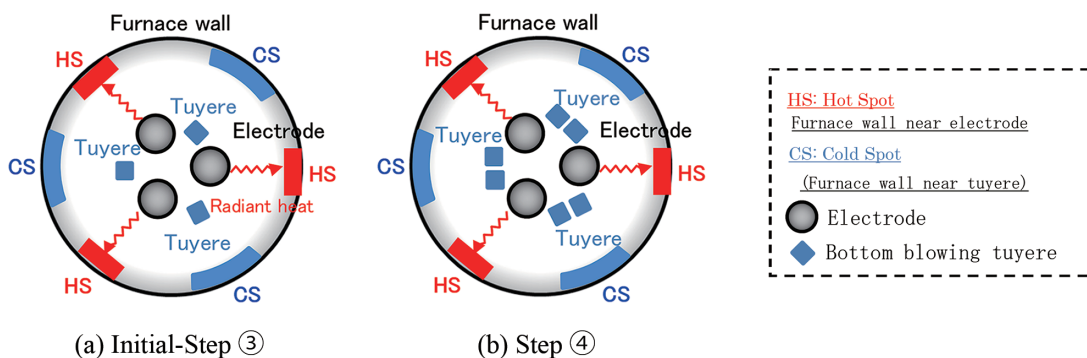


図 5 底吹羽口配置
Arrangement of bottom blowing tuyere

これは、数値流体解析に見られる通り、羽口3本から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く広がり均一化し淀み領域が大幅に低減した結果、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を解析し、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⁾。

$$Wp \propto Q^{0.52} \quad (2)$$

(2)式よりガス流量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(4)式から平均流速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。

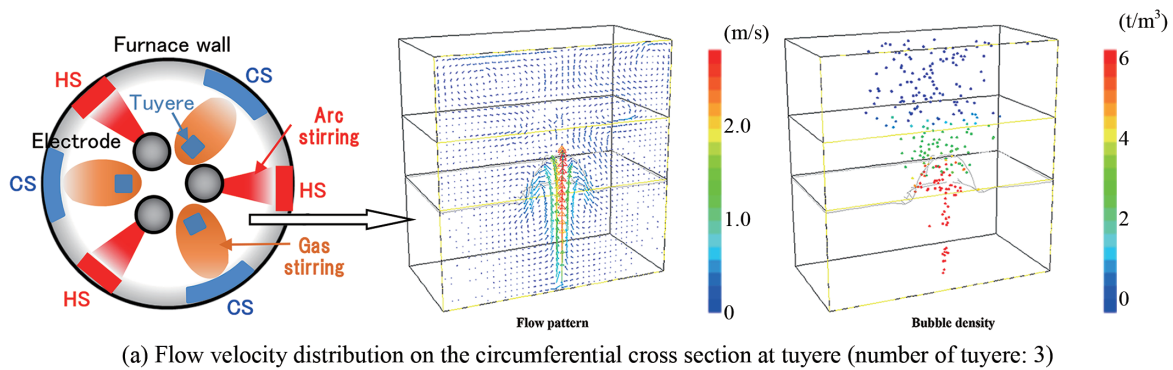
一方、平板乱流における平均熱伝達率の概略は(3)式で表わされる⁹⁾。

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

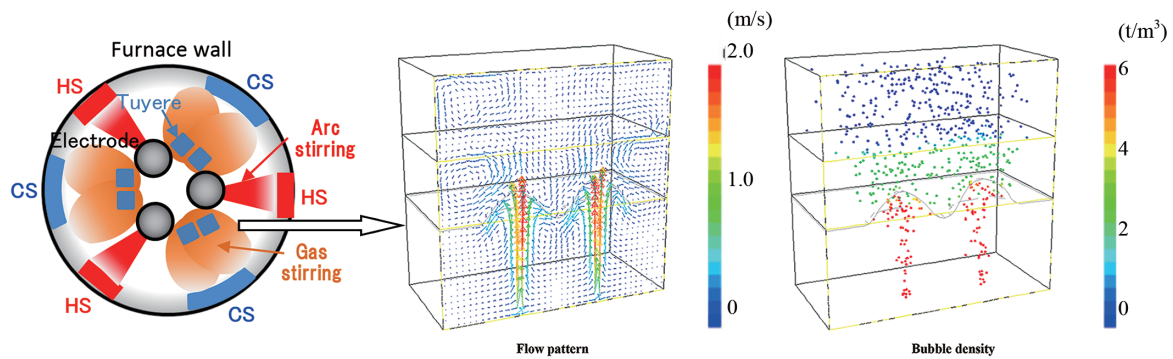
ここで、α_{cm}:平均熱伝達率(W/m/K)、u₀:流速(m/s)、l:平板の長さ(m)で、羽口本数3本から6本化により平均熱伝達率は、流速比の0.8乗則により増大したと考えられる。

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%以下までに低減した。各Stepでの改善効果を図7に示す。

100kg規模の溶解炉実験の結果に基づき、Fレスでのス



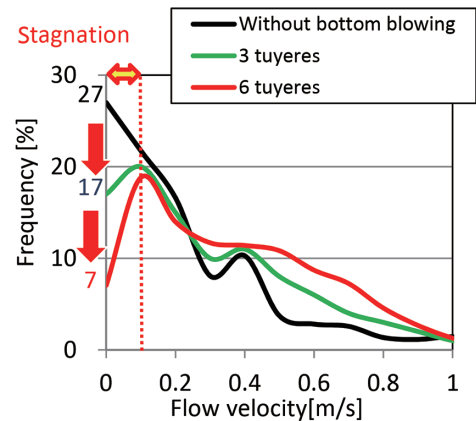
(a) Flow velocity distribution on the circumferential cross section at tuyere (number of tuyere: 3)



(b) Flow velocity distribution on the circumferential cross section at tuyere (number of tuyere: 6)

Nos. tuyere	Arrangement	Flow velocity distribution on slag-metal interface	Contour drawing
3			
6			

(c) Flow analysis results



(d) Flow velocity distribution

図6 数値流体解析による炉内攪拌状況の評価
Evaluation of stirring in the furnace by flow analysis

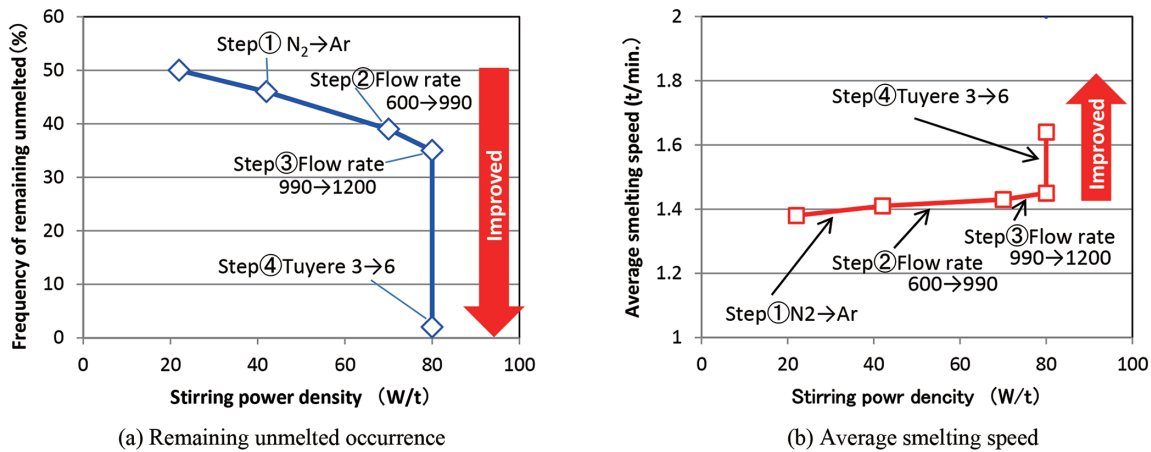


図7 炉内攪拌改善による未溶解改善状況
Prevention from remaining unmelted by improvement of bottom blowing

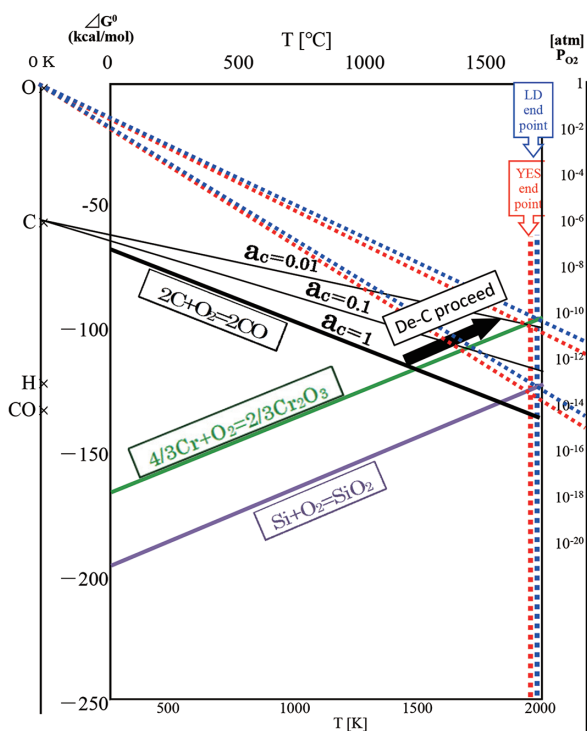


図8 酸化物の標準生成自由エネルギー変化と温度の関係
Relation between oxide standard producing free energy change and temperature

ラグ組成の適正化 (塩基度 CSA=1.0~1.2), 溶湯温度 1650℃, [Si]=0.2% の条件下で, 底吹ガス種変更, ガス流量増, 羽口配置最適化による底吹攪拌力の大幅な強化の結果, 多量の Cr 酸化物含有スラグを高速, 高効率に還元できた。

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

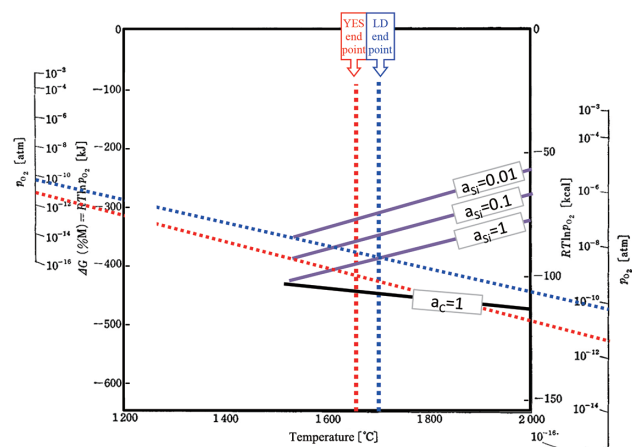


図9 溶鉄中の C, Mn, Si の酸化の自由エネルギー変化 [kJ/mol-O₂] (図中の a_M はヘンリー基準 1wt% 標準の活量を示す)

Oxidation free energy change of C, Mn and Si in iron (a_M: Activity at 1 wt%, Henry's law)

グを投入溶解して [C]=4mass% で C 飽和に近い Cr 含有疑似溶銜を製造するため, 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⁾ (図 9, 10)。

電気炉操業の場合, スラグ-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ないと言われていたが, 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, 図 11 に示す通り, 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 YES の耐火物保護技術

交流式アーク溶解炉では, 溶解期の末期以降で電極近傍 (ホットスポット, 以下 HS と記す) の炉壁耐火物が約 5000℃ にも及ぶアーク放射熱により高負荷となるため, 耐

<Calculation condition>

	[C]	[Cr]	[Si]	Temp
LD	0.50%	16%	1%	1700°C
YES	4%	38%	1%	1650°C

<Results>

	a _{Cr}	a _{Si}	P _{O₂} (Si-SiO ₂)
LD	13.8	0.9	4.0×10 ⁻¹¹ atm
YES	12.8	4.4	2.4×10 ⁻¹² atm

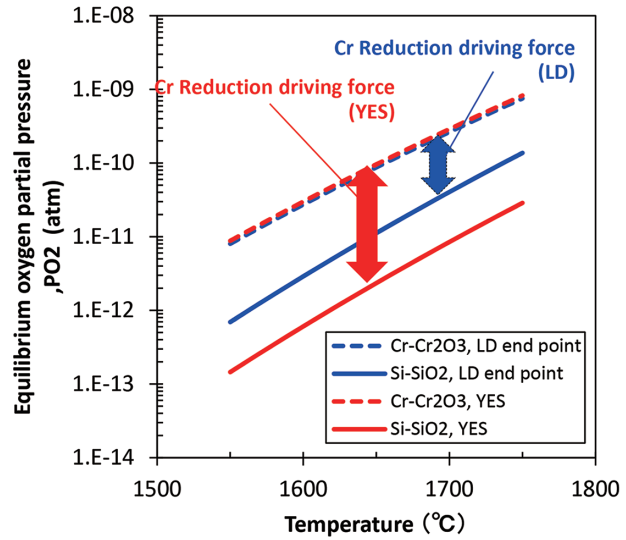


図 10 [Si] 活量差による転炉と YES の Cr 酸化物還元力の比較
Comparison of reducing capacity of chromium oxide on various silicon activity between LD and YES

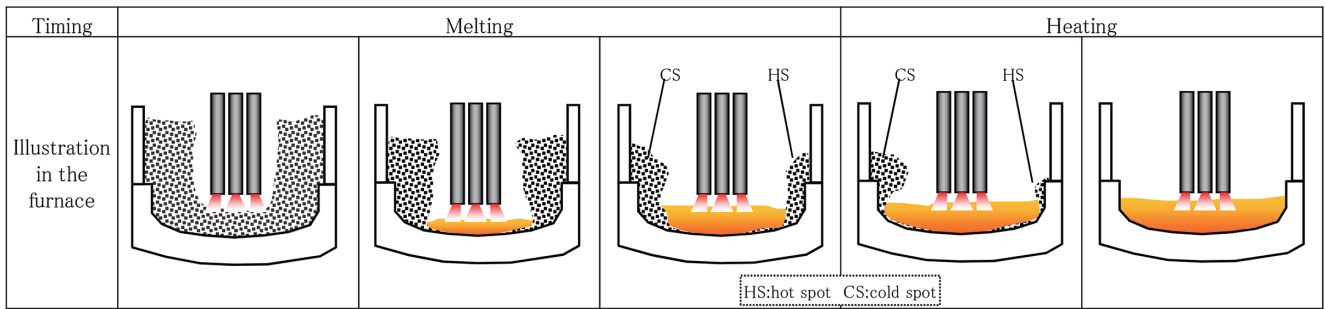


図 12 交流アーク式溶解炉での溶解プロセス
Schematic diagram of AC electric furnace operation process

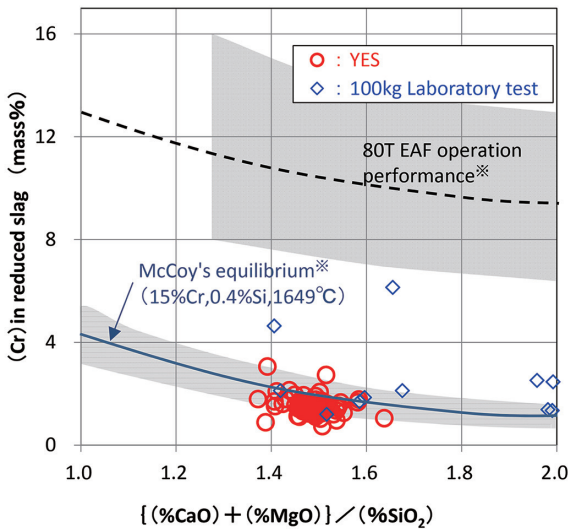


図 11 スラグ中 Cr 含有量の平衡値と実操業値の比較
Comparison between Cr content in slag between equilibrium value and operation results

火物の異常損耗防止が安定的な溶解炉操業の継続には必要となる(図 12)。

YES においても、稼働開始当初は HS 耐火物の異常損耗が発生したため、耐火物損耗対策を段階的に講じた。アー

ク式溶解炉における耐火物損耗に関しては、南條ら¹²⁾が(4)式に示す耐火物損耗係数を示しており、YES での通電パターン最適化の際に参考とした。

$$R_{ef} = \frac{P_a \times E_a}{d^2} \quad (4)$$

ここで、 R_{ef} は耐火物損耗係数、 P_a はアーク電力、 E_a はアーク電圧、 d は電極から耐火物までの距離である。

通電パターン最適化、吹付補修改善、稼働率向上と、転炉で発生した Cr 酸化物含有スラグの YES での還元処理の際に電極から放出されるアーク長を多量の熔融スラグ層の厚さ以下に制御した結果(図 13)、稼働開始直後に課題となった HS 耐火物損耗量の 1/10 の低減を実現した(図 14)。

③高炉溶銜と YES による含 Cr 溶銜の併用技術

安価で品位の高い鉄源である高炉溶銜の活用と、電気エネルギーを活用した操業自由度の高い YES を融合した、資源循環型 SUS 製鋼プロセスによる SUS 製造技術を確認するためには、YES 含 Cr 溶銜の Cr 濃度は高炉溶銜による希積分を考慮して高 Cr 濃度とする必要がある。即ち、転炉出鋼量は製造コストミニマム化を指向する観点から仕上げ精錬工程における最大処理量を目指すため、YES 出湯量

を一定とした場合、転炉出鋼時のCr濃度を製品Cr濃度に
 応じて変化させるには、YES出湯時のCr濃度を調整する
 必要があり、その濃度は製品濃度の概ね2倍となる。図
 15にYES出湯時のスラグ／溶湯のCr実績分配比の關係
 を示す。図より、YES操業域はより高Cr域であり、スラ
 グへの分配をより下げた強還元操業の結果、一般電気炉の
 1/4まで分配比を低減、Cr酸化物を理論平衡値まで還元で
 きた。これは、大規模工業炉で世界初である。

④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

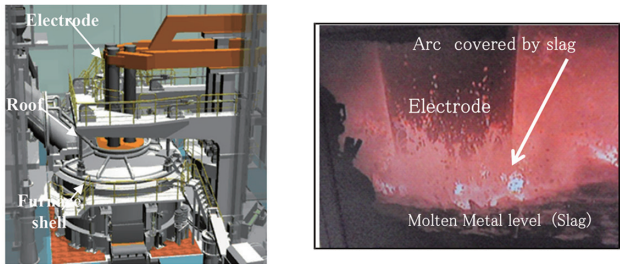


図13 YESでの多量スラグ処理時の電極浸漬状況
 Appearance of electrode submerged into slag during YES
 operation

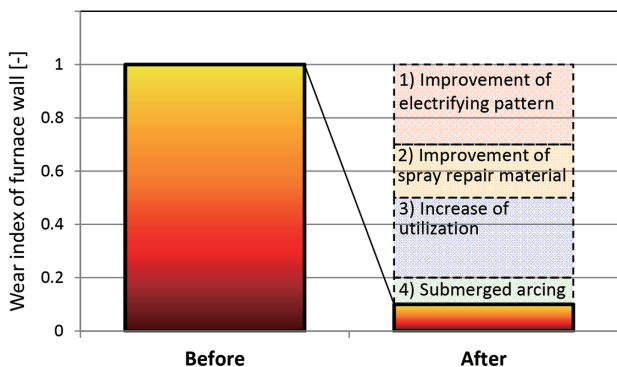


図14 YES炉壁耐火物損耗への対応と改善代内訳
 Results of measures for preventing wear of refractory at
 furnace wall in YES

素吹き込みによる高速脱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。一方で高速での脱炭に伴い発生する大量のCOは燃
 料ガスとして有用であるため、CO回収装置としてOxygen
 converter Gas recovery system (OG)法を開発し、1962年に
 その第1号機を八幡製鉄所で現在SUSを製造しているN
 鋼1号転炉に実機化している。この結果、それまでは大気
 放散されていたCOガスの燃料ガスとしての回収が可能と
 なった。転炉内で大量に発生するCOガスを回収するには、
 発生速度に見合った速度でのガス吸引が必要のため、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。
 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
 減可能とする処理技術を開発した。図16に転炉ダスト回
 収システムとCr含有ダスト処理概要を示す。

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

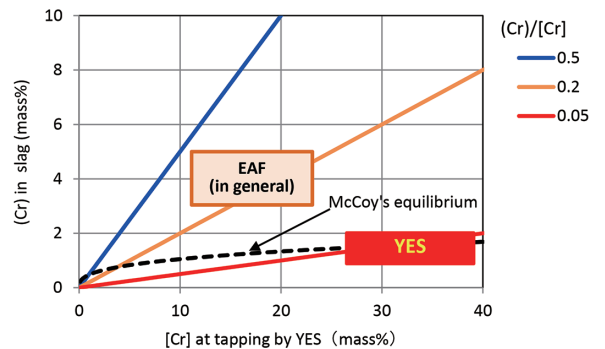


図15 YES出湯時のスラグ／溶湯のCr濃度およびCr実績
 分配比
 Improvement of chromium distribution between slag and
 metal by YES

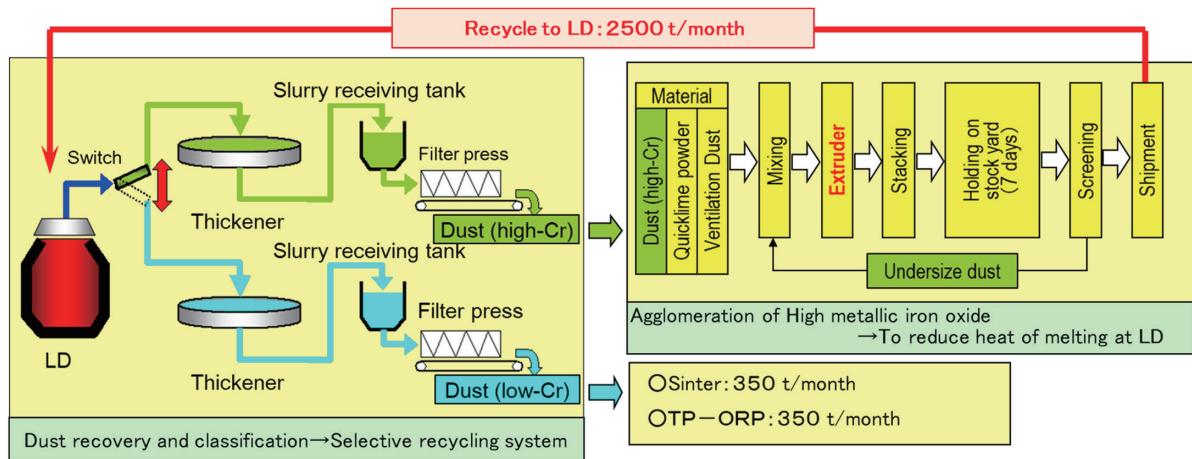


図16 転炉ダスト回収システムとCr含有ダスト処理概要
 Schematic diagram of LD dust recovery and recycling system

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ことから、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。図 17 に Cr 含有ダスト高圧押出成形法の概要を、表 3 にダスト塊成法比較を示す。

YES による資源循環システムでは、YES での電気エネルギーを活用した熱裕度改善がポイントであるが、YES での Cr 含有鋼屑、FeCr の溶解、Cr 酸化物含有スラグの還元処理を実施することで、転炉での熱裕度の拡大が可能となる。これに上記ダスト高圧押出法技術を併用することで、Cr 含有発生物として鋼屑、スラグだけでなくダスト、スケール等の全量リサイクル化を達成した。

⑤転炉における Cr 酸化物未還元製造技術

YES 適用当初は Si 源が大幅に低減した状態で操業を開始したものの、Si 源の大幅な低減に伴うスラグ生成量の大幅な低下から溶鉄表面を覆うスラグ量が不足し、図 18 の概念図に示す通り、転炉での上底吹酸素による高速脱炭時の溶鉄スプラッシュによる転炉上部や上吹酸素用ランスへの地金付着の激化を招き、安定的な操業の継続が困難な状況となった。

そこで、現場操業の習熟を重ね、FeCr の一部を転炉上方から連続投入することによりスラグ生成を行うこととした。その結果、転炉上部や上吹酸素用ランスへの地金付着は抑制され、転炉での未還元出鋼操業技術を確立した。転炉未還元出鋼では、スラグ中の Cr 酸化物の還元を行わず、還元処理とともに進行する溶鋼の脱酸も行われない。この結果、溶鋼中 O 濃度を高位に保ったまま取鍋に出湯し、次工程の二次精錬工程へ移す。出湯時に SUS 溶鋼が空気と触れるため吸 N する。ガス-溶鋼間における吸 N 速度に対する O 濃度の影響について、長ら¹³⁾は式 (5) で表わして

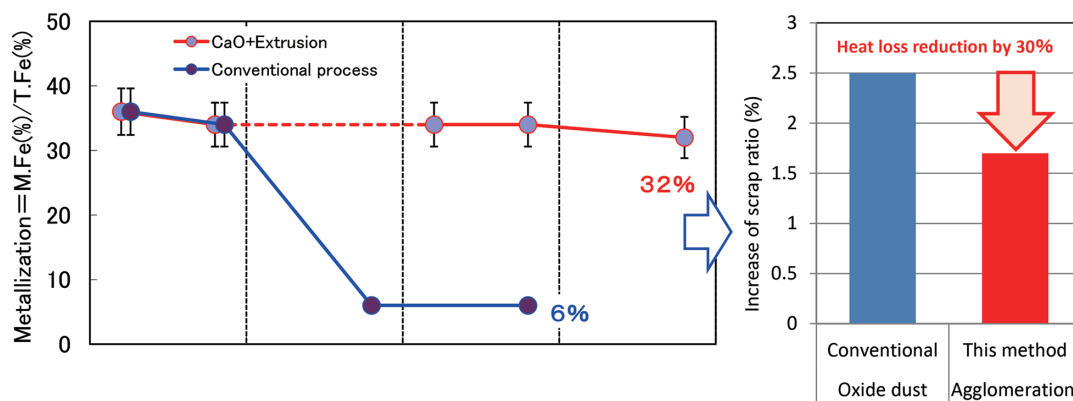


図 17 Cr 含有ダスト高圧押出成形法の概要
Extrusion procedure of dust containing chromium

表 3 ダスト塊成法比較
Comparison of agglomeration method

	Appearance	Oxygen distribution	Composition and property																						
Briquette (Conventional)			<p><Composition> (mass%)</p> <table border="1"> <tr> <th>T.Cr</th> <th>T.Fe</th> <th>M.Fe</th> <th>FeO</th> <th>Fe₂O₃</th> <th>CaO</th> <th>Metallization</th> </tr> <tr> <td>5</td> <td>65</td> <td>4</td> <td>21</td> <td>63</td> <td>3</td> <td>6%</td> </tr> </table> <p><Property></p> <table border="1"> <tr> <th rowspan="2">Open pore (%)</th> <th colspan="2">Average oxygen (%)</th> </tr> <tr> <th>Line analysis</th> <th>Plane analysis</th> </tr> <tr> <td>20.1</td> <td>22.2</td> <td>21.5</td> </tr> </table>	T.Cr	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	Metallization	5	65	4	21	63	3	6%	Open pore (%)	Average oxygen (%)		Line analysis	Plane analysis	20.1	22.2	21.5
T.Cr	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	Metallization																			
5	65	4	21	63	3	6%																			
Open pore (%)	Average oxygen (%)																								
	Line analysis	Plane analysis																							
20.1	22.2	21.5																							
Extruder (This method)			<p><Composition> (mass%)</p> <table border="1"> <tr> <th>T.Cr</th> <th>T.Fe</th> <th>M.Fe</th> <th>FeO</th> <th>Fe₂O₃</th> <th>CaO</th> <th>Metallization</th> </tr> <tr> <td>8</td> <td>60</td> <td>20</td> <td>47</td> <td>5</td> <td>10</td> <td>33%</td> </tr> </table> <p><Property></p> <table border="1"> <tr> <th rowspan="2">Open pore (%)</th> <th colspan="2">Average oxygen (%)</th> </tr> <tr> <th>Line analysis</th> <th>Plane analysis</th> </tr> <tr> <td>9.2</td> <td>15.2</td> <td>16.1</td> </tr> </table>	T.Cr	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	Metallization	8	60	20	47	5	10	33%	Open pore (%)	Average oxygen (%)		Line analysis	Plane analysis	9.2	15.2	16.1
T.Cr	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	Metallization																			
8	60	20	47	5	10	33%																			
Open pore (%)	Average oxygen (%)																								
	Line analysis	Plane analysis																							
9.2	15.2	16.1																							

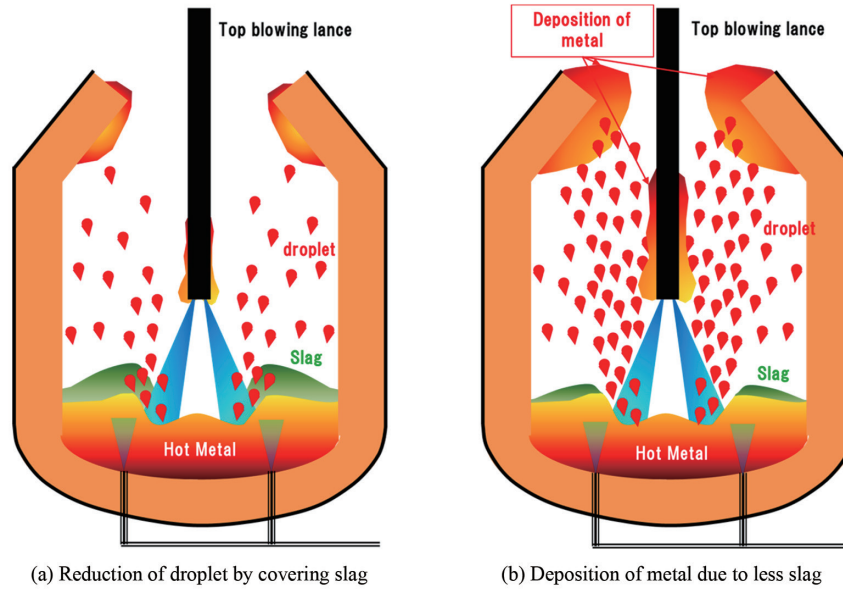


図 18 転炉における地金飛散の概念図
Schematic diagram of metal droplet (spitting) during BOF operation

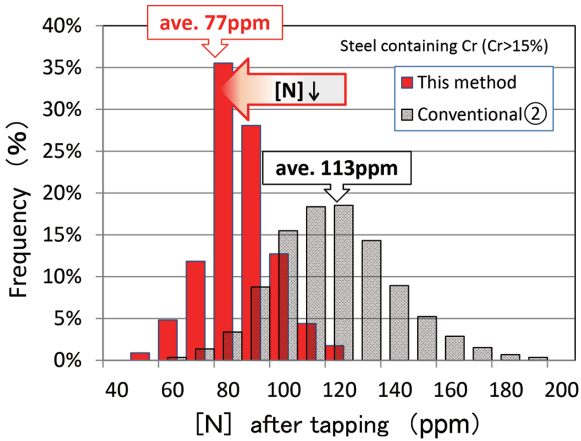


図 19 転炉出鋼前還元の有無による出鋼後取鍋内の N 濃度分布の変化
Nitrogen in the ladle after tapping with or without reduction in the BOF before tapping

いる。

$$\frac{d[N]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot \frac{k}{[O]^{2/3}} ([N]_{eq} - [N]) \quad (5)$$

ここで、 $[N]_{eq}$ は気相と平衡する溶鉄中の N 平衡重量濃度 (mass%)、 $[N]$ は時間 t における N 重量濃度 (mass%)、 k は N 吸収速度定数、 V は溶鉄の体積 (m^3)、 A はガス-メタル界面積 (m^2) である。

転炉で未還元出鋼を行った場合、(5) 式より溶鋼中の O 濃度が高位のままであることから、界面化学反応速度定数は大幅に低下し、雰囲気空气中窒素の溶鋼への吸 N 反応は抑制されることとなる。

図 19 に転炉出鋼前の還元有無による出鋼後取鍋内の N 濃度実績分布を示す。転炉未還元出鋼の場合、取鍋内溶鋼の N 濃度分布は明らかに低下しており、未還元出鋼による吸 N 抑制効果が確認された。この結果、高純フェライト

系 SUS に求められる低 N 化のための REvolutionary Degassing Activator (REDA) もしくは VOD 工程での脱 N 負荷が軽減され生産性が向上する。さらに、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 Ti、Nb 等の高価な合金の削減が可能となり、製品品質を悪化することなく製造コストを低減できる。製品成分の高純化 (低 N 化) による加工性向上にも寄与するものである。

4. 研究開発の成果

YES 導入による資源循環型 SUS 製鋼プロセスを開発し、実用化した。SUS 製造における Cr 含有発生物の再生利用最大化、Cr 含有発生物からの Cr 系外排出量ミニマム化を図り、レアメタルである Cr の省資源化、スラグ量低減および残留 Cr 含有量低下、並びに F レス化による環境負荷低減、国際競争力強化、需要変動に迅速に応じるフレキシブル生産を可能とした。

(1) 省資源化

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、FeMn 使用量は 3% 削減、石灰使用量は 67% 削減、スラグ発生量は 38% 削減できた。これにより原料コストの大幅削減と、石灰溶解に必要な熱エネルギー、スラグ、スラグ中への Cr ロスを削減した。

(2) 環境負荷低減

YES での Cr 酸化物含有スラグの還元においては、従来か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（転炉もしくはYES）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4%から2%に半減しており、環境負荷を低減した。

(3) 生産性向上

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。

(4) 国際競争力強化

YESによる溶解炉複合製鋼プロセスの適用で、Cr含有発生物の全量リサイクル化を達成するとともに、溶解還元電気炉であるYESでの脱硫機能により低硫FeCrから汎用FeCrへの置換が図れた。同時に、製品[N]含有量の低減により、Ti、Nb合金削減や高い加工性のSUS鋼材を安定供給できるなど、国際競争力強化が図れた。

(5) 生産弾力性向上

YESによる溶解炉複合製鋼プロセスの適用で、Cr含有発生物の全量リサイクル化を達成した結果、Cr源に加えて鉄源の回収により新たな鉄源として創出したことで、鉄源の上方弾力性が向上した。

5. 今後の展望

Cr系SUS製造プロセスにおいては、Cr含有銅屑のリサ

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・競争力に課題があった。

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、国際競争力の強化を可能とし、エコプロダクツの安定供給を通して社会に貢献することができた。

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7年間の操業ノウハウの集大成である。本技術は、日本金属学会 技術開発賞（2017年9月）、産業環境管理協会 資源循環技術・システム表彰 経済産業大臣賞（2017年10月）、大河内記念財団 大河内記念生産特賞（2018年3月）、文部科学大臣表彰 科学技術賞・開発部門（2019年4月）を受賞した。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、社会に一層貢献できるように尽力する。

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
- 2) ステンレス協会：世界のステンレス粗鋼生産量
- 3) ISSF：統計データ
- 4) McCoy, C.W., Langenberg, F.C.: J. Metals. 16, 421 (1964)
- 5) 飯田孝道：溶融金属の物性. 超高温研究. 8(2), 1 (1971)
- 6) 森芳郎, 乙武直：化学工学. 20, 488 (1956)
- 7) 山田亘, 松宮徹：新日鉄技報. (342), 38 (1991)
- 8) 沢田郁夫, 大橋徹郎：鉄と鋼. 73, 669 (1987)
- 9) 日本機械学会：機械工学便覧. 改訂第5版. 1968, p.11-22
- 10) 日本鉄鋼協会編：第3版鉄鋼便覧. 第1巻 基礎. 1981, p.81
- 11) 日本鉄鋼協会編：第3版鉄鋼便覧. 第1巻 基礎. 1981, p.147
- 12) 南條敏夫, 安川昭造：工業加熱. 12(3), 23 (1975)
- 13) 長隆郎, 井上道雄：鉄と鋼. 54, 19 (1968)



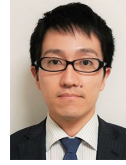
加藤勝彦 Katsuhiko KATO
八幡製鉄所 ステンレス部
ステンレス企画室長
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 〒804-8501



近藤正章 Masaaki KONDO
八幡製鉄所 製鋼部 炉材技術室 班長



府高幹男 Mikio FUTAKA
八幡製鉄所 工程業務部 出荷物流室長



田中康弘 Yasuhiro TANAKA
八幡製鉄所 製鋼部 戸畑製鋼工場
精錬課長



浅原紀史 Norifumi ASAHARA
プロセス研究所 製鋼研究部 主幹研究員



楠伸太郎 Shintaro KUSUNOKI
八幡製鉄所 製鋼部長



森雄一郎 Yuichiro MORI
八幡製鉄所 製鋼部 戸畑製鋼工場
特殊精錬課長