

JFE スチール東日本製鉄所（千葉地区）における ステンレス鋼製造技術の改善

Improvement of Refining Process of Stainless Steel in East Japan Works (Chiba), JFE Steel

藤堂 渉 TODO Wataru JFE スチール 東日本製鉄所（千葉地区）製鋼部製鋼技術室 主任部員（係長）
仮屋 和広 KARIYA Kazuhiro JFE スチール 東日本製鉄所（千葉地区）スラグ部長
小笠原 太 OGASAWARA Futoshi JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 主任研究員（副課長）

要旨

JFE スチール東日本製鉄所（千葉地区）では、ステンレス鋼を生産している。特徴的なプロセスとして溶融還元炉（SRF 炉）を用いて、クロム源としてクロム鉱石とステンレス精錬で発生したダストを混合して使用している。しかし、ダスト単独での還元反応の調査は十分に行われていなかった。そこで、本研究では X 線回折測定にてクロム鉱石とダストの鉱物組成を調査し、ダストの主要鉱物はクロム鉱石と比較して低融点のスピネルであることを発見した。また、熱重量測定を行うことで炭素による還元挙動を調査し、ダストは 1350℃で還元可能であり、クロム鉱石（1550℃）よりも最低還元反応温度が低温になることを確認した。さらに実機試験を実施し、ダストの溶融還元反応における溶融還元温度を 1550℃から 1450℃に低下させた。その結果、スラグ液相率を従来と同等に確保する事で良好な還元状態を維持する事ができ、昇熱炭材と酸素の低減効果を得た。

Abstract:

In JFE Steel East Japan Works (Chiba), the stainless steel is produced. In stainless steelmaking process, one of the most specific equipment is the Smelting Reduction Furnace (SRF). In SRF, raw materials which are mixture of chromium ore and dust generated from SRF are reduced. However, smelting reduction characteristic of the dust has not been investigated. In this work, mineralogical structures of the chromium ore and the dust were investigated by X-ray diffraction measurement. In addition, reduction temperatures of the chromium ore and the dust were investigated by thermo gravimetric measurement. Crystal structure of the dust is FeCr_2O_4 spinel which can be reduced by carbon at lower temperature than that of Cr ore (MgCr_2O_4 spinel). From thermogravimetric analysis, reduction temperature of the dust was 1350°C whereas that of the chromium ore was 1550°C. Therefore, actual SRF test was conducted. As a result, reduction temperature of the dust used was reduced to, 1450°C. The amount of carbon materials used for heating of the molten iron was decreased.

1. 緒言

JFE スチール東日本製鉄所（千葉地区）第 4 製鋼工場（千葉 4 製鋼）では、主にステンレス鋼を製造している。製造方法の特徴は、溶融還元炉を有し、クロム鉱石に代表される含クロム酸化物の溶融還元を行っていることである。これによりクロム原料に自由度を持たせ、安価原料の利用を可能としながら、省エネルギー化、環境負荷軽減に寄与している¹⁻³⁾。この溶融還元と脱炭精錬で発生するダストは、比較的粒度の粗い粗粒ダストとスラリー状の細粒ダストに分けられるが、細粒ダストはダスト精錬炉（STAR 炉）でリサイクルし、粗粒ダストは発生量に見合った量をクロム鉱石に

混合し、溶融還元でメタル分を還元・回収している。

クロム鉱石の溶融還元は、主要鉱物である MgCr_2O_4 スピネルのスラグへの溶融度を高めるために高温を保持し、また還元反応の吸熱を補償する必要があり、大量の昇熱材を使用する。今回、クロム鉱石と粗粒ダストの鉱物組成の差異に着目して溶融還元温度を低温化する事で、溶融還元炉の熱効率改善を行った。本報告では、クロム鉱石と粗粒ダストの X 線解析による鉱物組成の調査結果、熱重量分析を用いた炭素還元による還元温度の調査結果および還元温度低温化の実機実験結果について報告する。

2. 千葉 4 製鋼のステンレス鋼製造プロセス概要

千葉 4 製鋼のステンレス製造プロセスの基本的なフロー

は、溶融還元炉と脱炭炉の転炉2基と Vacuum Oxygen Decarburization (VOD) から成る（図1）。高炉、溶銑予備処理を経た脱りん銑を溶融還元炉へ装入し、主にクロム鉱石を原料としてCrを還元する溶融還元を行い、含クロム溶銑とする。また、これと同時に含クロム溶銑の脱硫も行う。次に脱炭炉に装入し、粗脱炭を行う。その後、VODで減圧下にて脱炭することでCrの酸化を抑制しながら低C域まで脱炭し、最終成分調整を行う。本報告では、この中の溶融還元炉における改善について報告する。

溶融還元炉では含クロム酸化物（主にクロム鉱石）と炭材（還元・昇熱剤）を炉内へ投入し、 Cr_2O_3 の炭素還元を行って溶銑のクロム濃度を上昇させる溶融還元を行っている。図2に溶融還元炉での溶融還元の模式図を示す。まず、溶銑を炉内へ装入した後、クロム鉱石の溶融還元に必要な温度まで炭材と酸素の燃焼反応により昇熱を行う（昇熱期）。その後、クロム鉱石を添加用ランスから、炭材を炉上から連続供給し、 Cr_2O_3 の炭素還元反応により溶銑のクロム濃度を上昇させる（溶融還元期）。また、 Cr_2O_3 の炭素還元反応は大きな吸熱を伴うため大量の熱供給を行う必要があり、これは酸素と炭材中Cの燃焼反応により補償している。

図3に、千葉4製鋼のダストフローの概略図を示す。現在、千葉4製鋼では転炉から発生するダストの内、比較的粒度の粗い「粗粒ダスト」をクロム鉱石と混合して溶融還元を行っている。クロム鉱石と粗粒ダストの代表的な成分値を

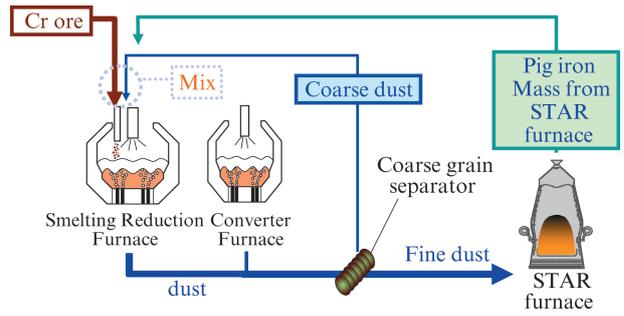


図3 千葉4製鋼のダストフロー

Fig. 3 Recycle process of dust generated from SRF and DCF

表1 Cr 鉱石と粗粒ダストの含有成分

Table 1 Chemical component of Cr ore and coarsedust

Material	Containing component					
	T.C (%)	T.Cr (%)	T.Fe (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)
Cr ore	0	37	14	10	12	0
Coarse dust	20	10	40	1	1	2

表1に示す。粗粒ダストはクロム鉱石に比べCおよびFe含有量が多く、クロム含有量は低位である。また、MgO、Al₂O₃に代表される脈石成分がクロム鉱石には多いという特徴がある。

3. 溶融還元炉の熱効率向上の考え方

溶融還元反応で良好な還元性を得るための重要な指標の一つは「温度」である。クロム鉱石の主要な鉱物は難溶性のMgCr₂O₄スピネルであり、これをスラグ中に溶解させることでスラグ中のCr₂O₃の還元反応を進行させる。そのため、クロム鉱石の溶融還元にはスピネルを溶融するだけの高温が必要であり、従来の知見から1550℃以上の温度とする事で良好な還元性が得られることが分かっている²⁾。従来、千葉第4製鋼工場では発生量に見合った量の粗粒ダストをクロム鉱石に混合して溶融還元を行っているが、その条件はクロム鉱石とダストの還元温度を同等として決定していた。しかし、ダストは天然鉱物のクロム鉱石とは鉱物組成が異なり、還元でクロム鉱石と同等の温度を必要としない可能性があった。粗粒ダストがより低温で溶融・還元可能であれば、クロム鉱石との混合使用から粗粒ダスト単体で使用する方法に変更する事で昇熱時間及び還元時間を短縮できるが、その還元温度や決定因子の調査は未だ行われていなかった。そこで今回、鉱物組成や還元反応温度などの基礎調査を行い、それを基に実機操業での溶融還元温度を低下させる事で溶融還元炉の熱効率向上に取り組んだ。

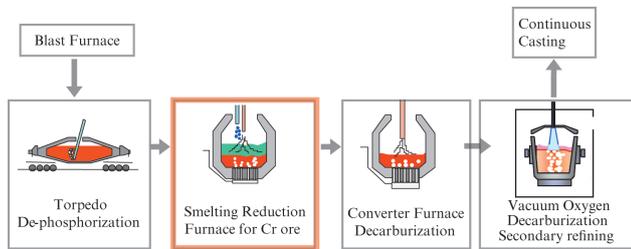


図1 千葉4製鋼ステンレス製造プロセスフロー

Fig. 1 Stainless steelmaking process in East Japan Works (Chiba)

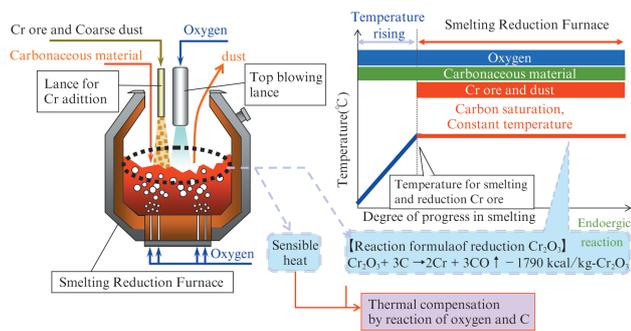


図2 溶融還元プロセスの模式図

Fig. 2 Smelting reduction process

4. 還元温度の基礎検討

4.1 XRD 測定による鉱物組成調査

熔融還元温度の適正化を行う上で、まず鉱物組成を調査した。図4、図5にクロム鉱石と粗粒ダストのX-ray diffraction (XRD) 測定の結果を示す。XRD 測定の結果から次の事が分かった。

- ・クロム鉱石、粗粒ダストともに主成分の Cr_2O_3 は Cr_2O_3 単体では存在しておらず、難溶性のスピネルとして存在している。
- ・クロム鉱石と粗粒ダストでは主なスピネルの構成元素が異なる。クロム鉱石は MgCr_2O_4 スピネルと $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ スピネルで構成される。粗粒ダストは主に FeCr_2O_4 スピネルで構成される。

また、日野らの報告⁴⁾によると、 FeCr_2O_4 スピネルと MgCr_2O_4 スピネルの炭素還元反応では、 MgCr_2O_4 スピネルの方が FeCr_2O_4 スピネルよりも還元に必要な温度が高温であるため、 MgCr_2O_4 スピネル構造を有さない粗粒ダストはクロム鉱石よりも低温で融解および Cr_2O_3 の還元が可能であると考えられる。

4.2 熱重量分析 (TG) による炭素還元温度調査

X線回折測定の結果を受け、クロム鉱石と粗粒ダストの炭素還元温度について詳しく調べるために、熱重量分析 (TG) による調査を行った。熱重量分析とは温度を変化させながら試料重量を測定する事で、重量変化を伴う反応が起こった際の反応温度と反応速度を調査する測定手法である。本

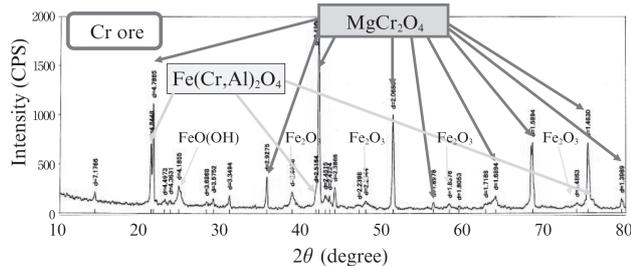


図4 Cr 鉱石の XRD 測定結果

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of Cr ore

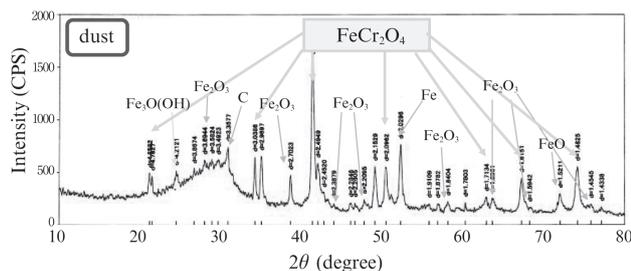


図5 粗粒ダストの XRD 測定結果

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of coarse dust

測定では Cr_2O_3 の炭素還元反応時の CO 発生による重量変化を捉える事を目的としている。

今回は、表2の条件で測定し、重量変化速度 (mg/min) と温度の関係について調査した。なお、測定試料は表2に示す2水準で、還元・浸炭を考慮してC飽和雰囲気となるように、炭材量を調整した。図6、図7に測定結果を示す。クロム鉱石は MgCr_2O_4 スピネルの分解・還元により 1550℃以上必要であるのに対し、粗粒ダストは FeCr_2O_4 スピネルの分解・還元に必要な 1350℃以上の温度で還元反応が進行する事が分かった。

表2 TGの測定方法と測定資料

Table 2 Method and sample of TG

Sample	① Cr ore and Carbon ② Coarse dust and Carbon
Sample weight	50 mg
Temperature conditions	25°C ↓ +10°C/min 1650°C ↓ 30 min constant temperature 1650°C ↓ -10°C/min 25°C

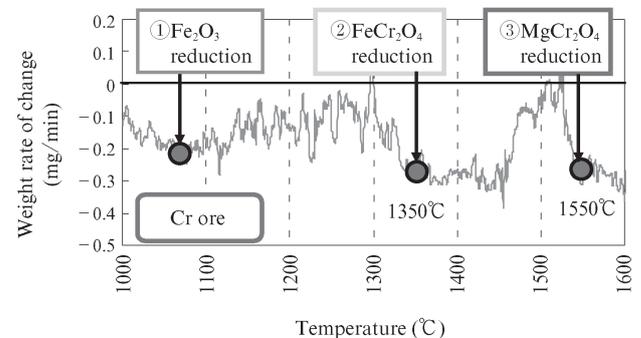


図6 Cr 鉱石と炭素の TG 測定結果

Fig. 6 Thermo gravimetric analysis of Cr ore and carbon

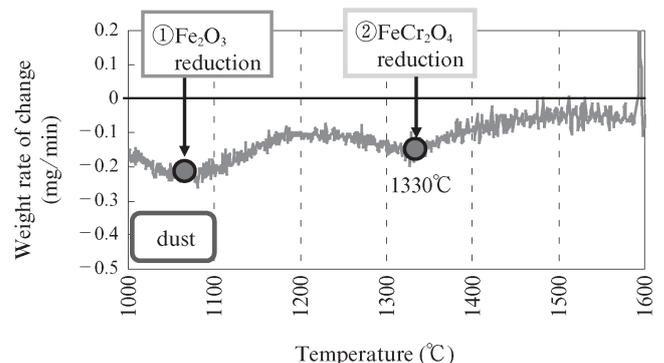


図7 粗粒ダストと炭素の TG 測定結果

Fig. 7 Thermo gravimetric analysis of coarse dust and carbon

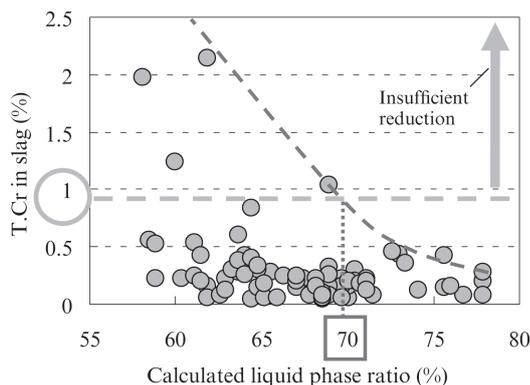


図8 スラグの計算液相率とスラグ中クロム含有量の関係

Fig. 8 Relationship between ratio of liquid phase and T. Cr in slag

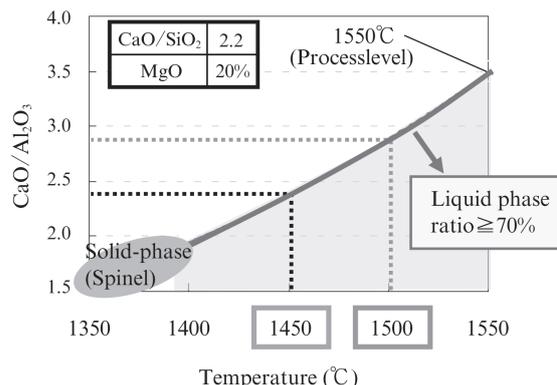


図9 スラグ液相率 70%での温度と CaO/Al₂O₃ の関係

Fig. 9 Relationship between temperature and CaO/Al₂O₃ in slag at liquid phase ratio of 70%

4.3 還元温度の基礎検討まとめ

クロム鉱石については $MgCr_2O_4$ スピネルの分解・還元は高温を要し、還元に必要な温度は $1550^{\circ}C$ であった。これは従来知見と良い一致を見る。対して、粗粒ダストは $MgCr_2O_4$ スピネル構造を持たないために $1350^{\circ}C$ 以上の温度で還元可能である可能性が示唆された。よって、実機にて粗粒ダストの溶融還元温度を低温化する実験を行った。

4.4 溶融還元低温化のスラグ設計

溶融還元反応の反応サイトはスラグと炭材、あるいは溶鉄との界面であるため、良好な還元性を得るためにスラグ性状のコントロールは非常に重要である。今回、溶融還元温度を低温化するに当たり、従来と同等の還元反応速度を得るためにスラグ成分目標を見直した。図8に従来のスラグ計算液相率とスラグ中の酸化クロム含有割合から算出した還元性指数（1.0以上で還元不良と判断）を示す。これよりスラグの計算液相率が70%以上で還元性指数が安定して1.0以下となることがわかる。よってスラグの計算液相率が70%以上となるようにスラグの目標組成を決定した。

温度低下時のスラグ組成と液相率の関係を確認するため、熱力学計算ソフト FactSage で計算を行った。図9に計算によって得られたスラグ液相率70%での温度と CaO/Al_2O_3 の関係を示す。温度が低下する事により同組成での液相率は低下するが、各実験温度に合わせて CaO/Al_2O_3 を低下させる事で液相率を確保できる。

5. 実機実験（溶融還元温度低温化）

5.1 溶融還元温度低温化による熱効率改善の考え方

図10に溶融還元炉の熱効率改善の考え方を示す。現状はクロム鉱石と粗粒ダストを混合使用している。本実験では、各々を分別して使用し各原料に適した温度での溶融還元を

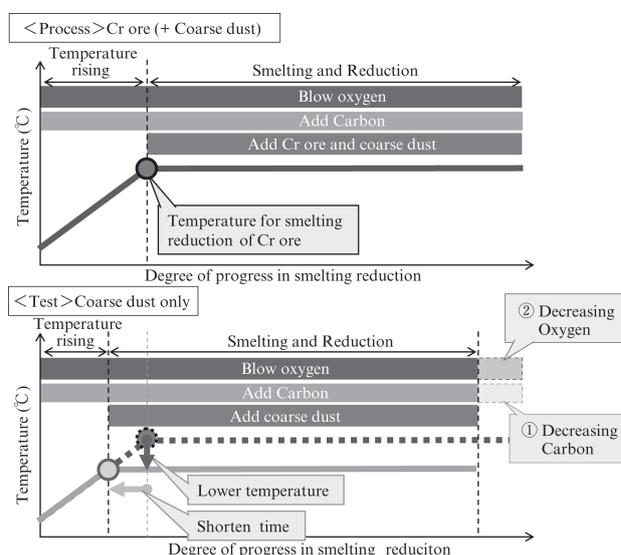


図10 溶融還元温度低温化による熱効率改善の考え方

Fig. 10 Concept of improving thermal efficiency in smelting reduction at lower temperature

行う事で、同量のクロム鉱石および粗粒ダストを使用する際に必要な昇熱炭材の低減と、送酸量低減によるダスト発生量減少（歩留増）が期待できる。

5.2 実験方法

表3に実験水準を示す。 $1450^{\circ}C$ 以下とすると出湯鍋への地金付きが懸念されるため、実機低温化実験の試験水準は $1450^{\circ}C$ までとした。

5.3 実験結果

5.3.1 還元状態

図11に各実験水準における還元性指数の平均値を示す。いずれも還元状態は従来条件と同等であり、還元不良は見られなかった。

表 3 実験水準

Table 3 Experiment condition

	Temperature for smelting and reduction	Chromium source	Slag control
Convention	1 550 °C	Coarse dust only	Calculated liquid phase ratio ≥ 70%
Test ①	1 500 °C		
Test ②	1 450 °C		

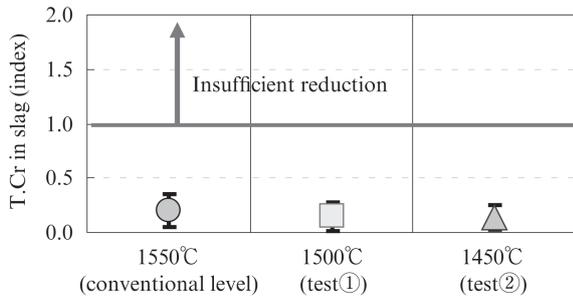


図 11 還元温度とスラグ中クロム含有量の関係

Fig. 11 Relationship between temperature and T. Cr in slag

5.3.2 熱効率改善

図 12 に各実験水準における、ダスト投入量当たりの炭材使用量を示す。溶融還元温度低温化による必要熱供給量の減少により、同ダスト投入量当たりの炭材量が 1 500°C で 16%、1 450°C で 29% 低減した。

図 13 に各実験水準における、ダスト投入量当たりの酸素量を示す。溶融還元温度を低温化する事で、同ダスト投入量当たりの酸素量が 1 500°C で 11%、1 450°C で 22% 減少した。

転炉からの発生ダスト量は酸素量と相関があるため、酸素量減少により発生ダスト量も低減する。送酸量低減によるダスト発生量低減効果を推定した結果を、昇熱期と溶融

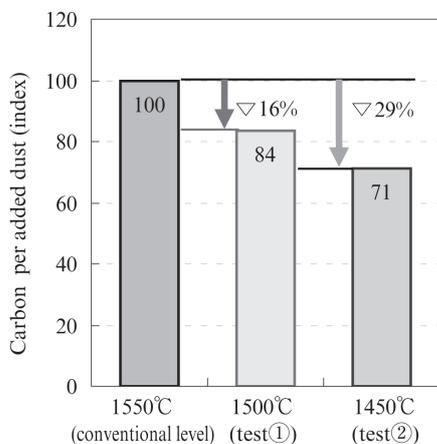


図 12 溶融還元温度低温化による炭材使用量の変化

Fig. 12 Amount of carbon per added dust in examined smelting reduction temperature

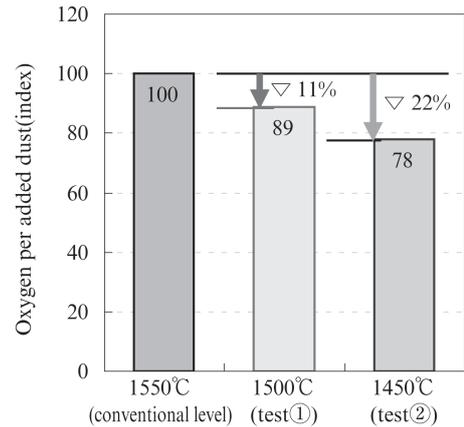


図 13 溶融還元温度低温化による酸素供給量の変化

Fig. 13 Amount of oxygen per added dust in examined smelting reduction temperature

還元期に分けて図 14 に示す。昇熱期短縮により昇熱期の酸素量が減少し発生ダストは 1 500°C で 17%、1 450°C で 31% 低減する。溶融還元期は目標温度低下により副原料顕熱が低下することで昇熱に必要な酸素量が減少し、発生ダストは 1 500°C で 10%、1 450°C で 19% 低減すると推定される。

図 15 に各水準における溶融還元期のダスト添加量当たりの昇熱量を示す。溶融還元温度を低温化する事で溶融還元期のダスト、炭材、酸素の顕熱ロスが低減し、昇熱量が減少した。(1 500°C で 8%、1 450°C で 14%)

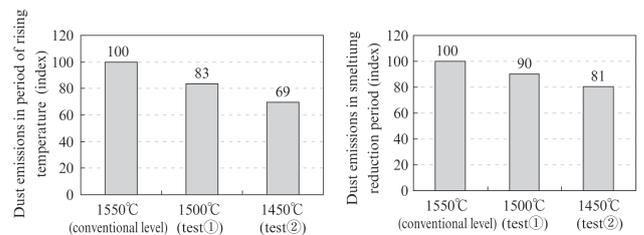


図 14 溶融還元温度低温化による昇熱期および溶融還元期のダストロスの変化

Fig. 14 Assessment of dust loss

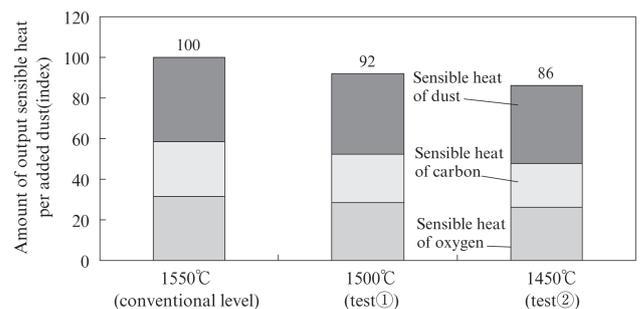


図 15 ダスト添加量当たりの昇熱量指数

Fig. 15 Amount of output sensible heat per added dust (index)

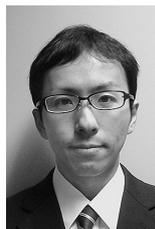
5. 結言

クロム鉱石と粗粒ダストの鉱物組成の差異に着目し、溶融還元温度低温化による熱効率改善を図った。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) X線回折測定にて、クロム鉱石と粗粒ダストではスピネルの構成元素が異なり、粗粒ダストはクロム鉱石と比較して易還元性である低融点のスピネル構造であることを確認した。
- (2) 熱重量測定にて、粗粒ダストは1350℃以上で還元可能であり、クロム鉱石（1550℃）よりも低温であることを確認した。
- (3) 粗粒ダストの溶融還元精錬における溶融還元温度を1550℃から1500℃、1450℃に低下させた実験を行った。その結果、スラグ液相率を従来と同等に確保することで良好な還元状態を維持することができ、昇熱炭材・酸素の低減効果を得た。

参考文献

- 1) 鍋島祐樹, 小倉滋, 山田純夫. 川崎製鉄技報. 1996, vol. 28, no. 4, p. 206.
- 2) 岸本康夫, 田岡啓造, 竹内秀次. 川崎製鉄技報. 1996, vol. 28, no. 4, p. 213.
- 3) 金子陽平, 納雅夫. JFE 技報. 2008, no. 20, p. 79.
- 4) 日野光元, 長坂徹也, 樋口謙一, 萬谷志郎. 日本学術振興会. 製鋼第19委員会, 19委-11565.



藤堂渉



仮屋和広



小笠原太