

## 電気炉における鍛錬スケール使用による有価金属回収

## Valuable Metal Recovery Method by the Addition of Forging Oxide Scale to the Electric Arc Furnace

関 佑太\*  
Yuta Seki生方 貴\*  
Takashi Ubukata鈴木 忠\*  
Tadashi Suzuki上田 奏\*  
Sou Ueda深谷 宏\*\*  
Hiroshi Fukaya博士(工学) 高橋 史生\*\*  
Dr. Fumio Takahashi博士(工学) 梶川 耕司\*\*  
Dr. Koji Kajikawa

## 要 旨

鍛錬工程や熱処理工程では材料を加熱した際に空気中の酸素と鉄が結合し、酸化鉄の被膜（スケール）が生成する。スケール中には主成分の酸化鉄の他に材料中の有価金属も含有しており、特に Ni や Mo 等の酸素との親和力が低い元素は容易に回収可能であると考えられる。さらに、スケールには酸素が含まれていることから電気炉溶解初期においてもスケールから酸素が供給でき、溶鋼温度が低温の時期から高酸素の状態とすることによる脱 P を促進する効果も期待できる。そこでラボレベルでの予備試験によりスケールからの Ni および Mo の回収が可能であることを確認し、実機に対し 1 チャージあたり 5ton のスケールを電気炉に添加した結果、有価金属の回収による材料費の削減および従来と同等以上の良好な脱 P 効果が確認できた。

## — Synopsis —

In forging and heat treatment process, a heated material reacts with oxygen in the atmosphere and iron oxide layer (oxide scale) is formed. Oxide scale includes valuable metals in addition to the main component iron oxide. Especially lower oxygen affinity elements such as Ni or Mo are estimated to be readily recovered in an electric arc furnace. Additionally, since scale addition to the electric arc furnace enables to supply oxygen at low molten steel temperature condition, the improvement of dephosphorization efficiency can be expected.

Because the recovery of the valuable metals from the scale was confirmed from preliminary test, we have added 5ton/charge of scale to the electric arc furnace.

As a result, material cost is reduced owing to recovery of valuable materials and dephosphorization efficiency became equal to or better than that of conventional process.

\*: 室蘭製作所  
Muroran Plant\*\*: 室蘭研究所  
Muroran Research Laboratory

## 1. 緒 言

当所で製造する大型鍛鋼品の鍛錬工程および熱処理工程では材料の加熱の際に空気中の酸素と鉄が結合し、酸化鉄の被膜(スケール)が生成する。生成したスケールは鉄鋼原料として社外へ売却されており、これまで所内での再利用は行われていなかった。

スケールの主成分は酸化鉄であるが、材料中の有価金属元素も含まれている。主力製品であるNi-Cr-Mo-V鋼は高価なNiやMoを多く含有しているため、そのスケールにもNi、Moが含有されていると推定される。また、スケールは既に精錬された鋼の酸化物であるため、不純物元素(P, Cu, As, Sn, Sb等)が少ない。よって、スケールを所内で発生した鍛鋼屑や切削屑と同様に電気炉へ装入する材料として使用すれば不純物元素量を増加させることなくNi、Mo等の有価金属が回収可能であると推定される。

今回、Ni-Cr-Mo-V鋼スケールの性状を調査し、ラボレベルでの実証試験、および実機における電気炉へのスケール添加を実施し、有価金属の回収を行った事例について紹介する。

示す。面積率はメタル側界面から離れるに従って減少しているのに対し、Ni濃度はメタル界面近傍の約20mass%から最大で約67mass%まで濃化していることが確認された。このことから、スケール中の金属粒はFeが酸化されることにより体積が減少し、Niが金属相に濃化するものと考えられる。

本調査により、スケール中のNiは酸化物ではなく、Fe-Ni金属相の粒として存在していることが明らかとなった。これは、スケールを溶鋼に添加した場合、酸化還元反応を介すること無くNiを回収できる可能性を示唆している。

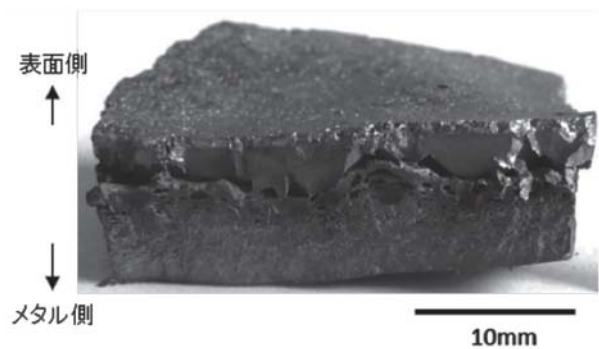


図1 スケール断面写真

## 2. 当所で発生するスケールについて

### 2-1. スケールの発生量

一般に鉄鋼製品のスケール厚さは数百 $\mu\text{m}$ ～数mm程度であるが、当所で製造する大型鍛鋼品では加熱保持時間が長くなることからその厚さは最大で30mm程度まで成長し、年間発生量は約9,000ton(平成25年度実績)となる。

### 2-2. スケールの性状調査

Ni-Cr-Mo-V鋼の鍛錬工程で採取したスケールの性状調査を実施した。図1に調査したスケールの断面写真を示す。スケールは厚さ8.80mmで層状構造を有しており、厚さ方向の中間部分には大きな空隙が確認された。スケールはこの空隙を境に容易に上部(表面側)と下部(メタル側)に剥離した。また、剥離したスケールの表面側は脆く粉々となった。このスケールの断面のEPMA( Electron Probe Micro Analyzer)分析によって表面側から $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相、 $\text{FeO}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相、 $\text{FeO}+$ 金属相の構成となっていることが推測された。図2にスケール断面の反射電子像を示す。メタル側には金属相(白粒)が存在しており、メタル側から3.04mmより表層側(視野A)では金属相は確認されなかった。スケール表面側が脆く砕けやすいのに対し、メタル側が砕け難いのは金属相が存在しているためであると考えられる。金属相の面積率とEDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)によるNi濃度を図3に

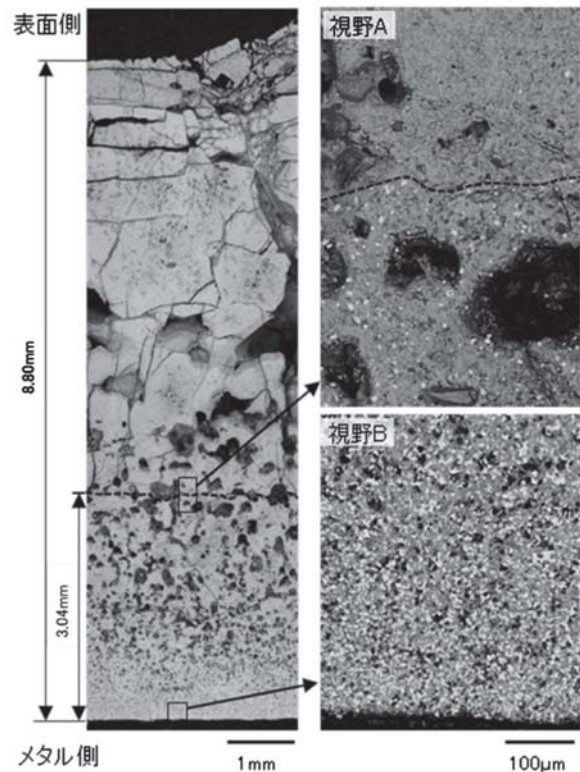


図2 スケール断面のSEM観察写真

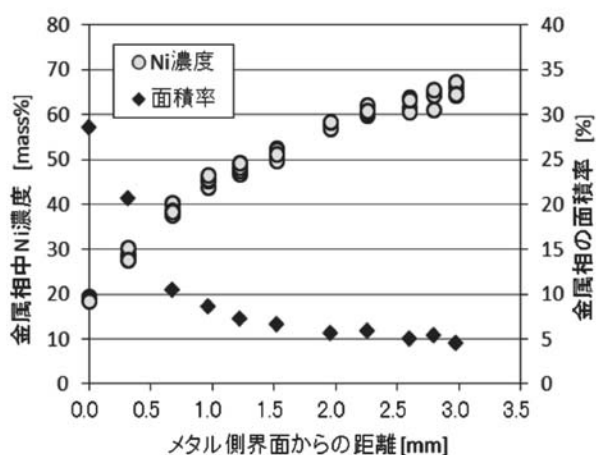


図3 スケール中金属相の面積率とNi濃度

### 3. 有価金属回収実証ラボ試験

スケールからのNi,Mo回収が可能であることを確認するため、ラボにて純鉄とスケールを縦型電気抵抗炉で同時に溶解し、Ni,Mo濃度の変化を調査した。

試料としてNi-Cr-Mo-V鋼の鍛錬工程で採取したスケールを粉砕したものを用いた。図4(a)に示すようにスケール25.09gと純鉄坩堝100.83gをMgO坩堝中に装入し、200ml/minのAr気流中において1620℃で1時間保持した後に炉の電源を切り急冷した。純鉄坩堝を使用した理由はスケールの融点が純鉄の融点より低いため、昇温中に溶融したスケールがMgO坩堝と反応するのを防止するためである。

実験後のサンプル写真を図4(b)に示す。スケールと純鉄坩堝は溶融し、下部の金属相と上部の酸化物相に分離していた。純鉄、スケールおよび実験後の金属相の分析結果を表1に示す。純鉄および金属相の分析は固体発光分光分析、スケールの分析は化学分析によって調査した。実験後の金属相のNi,Mo濃度は純鉄と比較して増加していることが確認された。その増加量はスケール中のNi,Mo濃度から計算される理論値の約9割に相当し、スケール中Ni,Mo量のほぼ全量を回収できることが確認された。

表1 実験前後の成分変化

成分[mass%]		Fe	Ni	Mo
実験前	純鉄	bal.	0.01	0.01
	スケール	70.7	3.25	0.44
実験後	金属相 (理論値)	bal.	0.75 (0.83)	0.10 (0.12)

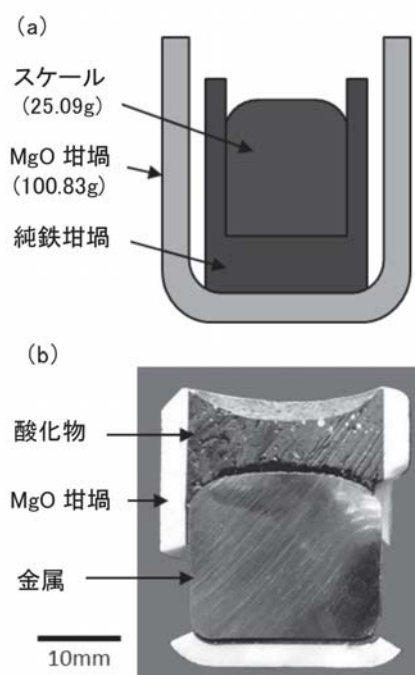
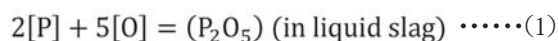


図4 実験前後の試料状況  
(a) 実験前の試料設置状況模式図  
(b) 実験後の試料断面写真

### 4. スケールの電気炉装入によるその他の効果

#### 4-1. スケールからの酸素供給

電気炉へのスケール装入は有価金属の回収以外にも溶鋼への酸素供給の面で効果があると推定される。電気炉工程の模式図を図5に示す。電気炉ではアークと酸素でスクラップを溶解する溶解期、酸素吹精によりC、Si、Mn、Cr、Pを除去する酸化期に分けられる。溶解期ではスクラップの残存により酸素パイプの差し込みが出来ず酸素吹精が不可能であるため低酸素状態である一方、酸化期ではスクラップの溶解により酸素吹精が可能となり、高酸素状態となる。更にはC、Si、Mn及びCrの酸化反応熱で溶鋼温度も高温となる。ここで、電気炉工程の主要な目的の一つである脱P反応は次式のように考えられている。



また、平衡定数は次のように得られる<sup>(2)</sup>。

$$K_P = (a_{P_2O_5})/[a_P]^2[a_O]^5 \dots\dots\dots(2)$$

$$\log K_P (= (a_{P_2O_5})/[\%P]^2[\%O]^5) = \frac{36850}{T} - 29.07 \dots(3)$$

上記式より脱P反応は低温且つ高酸素状態で優先的に進行する。そこで、酸素を含有しているスケールをスクラップと共に電気炉に装入することで酸素吹精が出来ない溶解期でもスケールから酸素が供給でき、脱Pに有利な低温且つ高酸素状態を達成出来る。



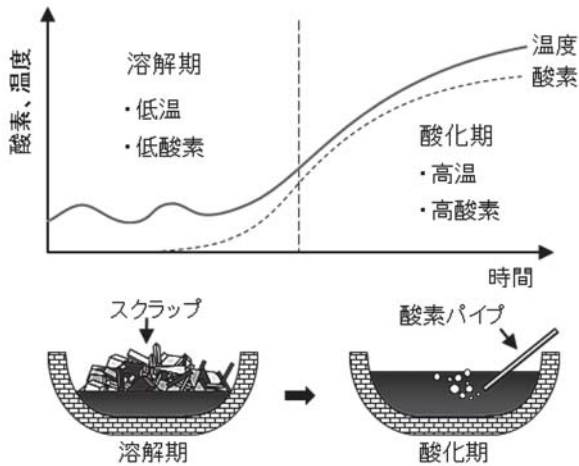


図5 電気炉工程模式図

4-2. スケール添加によるエネルギー原単位への影響

スケールの主体は酸化物であり、スケールとして添加した酸化物に相当する酸化発熱量が減少すると考えられる。本項では酸化発熱減少分を電力で補い、スケールに含まれる酸素に相当する酸素吹精量を削減できると仮定してスケール添加がエネルギー原単位に及ぼす影響について評価した。

表2に計算により算出したスケール成分を、表3に各元素の単位発熱量<sup>(1)</sup>を示す。スケールの成分は計算を単純化するため、Ni-Cr-Mo-V鋼の主要成分であるFe, Mn, Ni, Mo, Crのみに着目し、Fe, Mn, CrはそれぞれFeO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に酸化、Ni, Moは酸化しないものと仮定して計算した。表2および表3を用いてスケール1tonに含まれるFe, Mn, Crの酸化発熱量を計算した結果は1,016kWhとなり、スケール中の酸素は217kg (O<sub>2</sub>:152Nm<sup>3</sup>)と見積もることが出来る。つまり、スケール1tonの電気炉添加により、1,016kWh/スケールtonの発熱量損失があり、152Nm<sup>3</sup>/スケールtonに相当する酸素吹精量が削減可能であると考えられる。ここで、過去のNi-Cr-Mo-V鋼溶製時の平均電力原単位は402kWh/溶鋼ton、平均酸素原単位は31.7Nm<sup>3</sup>/溶鋼tonとなっており、溶解重量120tonに対して5tonのスケールを添加した場合には平均電力原単位の10.5%悪化、平均酸素原単位は20%の削減が見込まれる。

エネルギー原単位の悪化とはなるものの、Ni, Mo回収によるコスト削減効果が大きいいため、実機試験における評価を実施した。

表2 Ni-Cr-Mo-V鋼スケールの成分

	[mass%]					
	Fe (FeO)	Mn (MnO)	Ni	Mo	Cr (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	O
Ni-Cr-Mo-V鋼スケール成分(計算値)	73.68 (94.75)	0.25 (0.32)	2.82	0.31	1.25 (1.79)	21.7

表3 各酸化源元素の単位発熱量

反応式	単位発熱量
Fe+1/2O <sub>2</sub> →FeO	1.32kWh/kg
Mn+1/2O <sub>2</sub> →MnO	1.95kWh/kg
Cr+3/4O <sub>2</sub> →1/2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.05kWh/kg

5. 実機試験

5-1. 実機試験の概要

表4に実機試験の概要を示す。実機試験においてはStep1として予備試験、Step2として本試験と段階を経て進めることとした。電気炉へのスケールの添加により、溶鋼中C濃度の高い溶解期での急激な酸素供給はC+O→CO反応によるボイル(突沸)や過剰なスラグフォーミングを誘発し、作業口からスラグが溢れ出る等の安全性へのリスクが懸念された。そのため、Step1ではスケール添加量を1~3ton/ch、適用数3chとし、安全性および作業性の確認を調査した。Step2の本試験の条件として、スケール添加量が多い場合には電気炉スラグの組成が変化する可能性がある。スケール添加後のFeO量を通常Ni-Cr-Mo-V鋼溶製時の電気炉スラグ中FeO量と同等以下とするため、スケール添加量は5ton/chと設定し、有価金属(Ni,Mo)の回収、エネルギー原単位および脱Pへの影響を調査した。

表4 実機におけるスケール添加試験の概要

Step1「予備試験」	スケール添加量:1~3ton/ch
目的:スケール添加による安全性・作業性への影響調査(過剰なボイル、スラグフォーミングの有無)	
Step2「本試験」	スケール添加量:5ton/ch
目的:有価金属回収、各種原単位、脱Pへの影響調査 スケール添加時の最適操作条件の探索	

5-2. 実機試験結果

電気炉へのスケール添加の実機試験結果を作業性・安全性、有価金属回収、脱P、エネルギー原単位、およびコスト試算の5項目についてそれぞれ以下にまとめる。

①作業性・安全性

電気炉へのスケール添加ではスケールからの酸素供給よりボイルおよび過剰なスラグフォーミングが懸念されたが、予備試験、本試験ともにボイル及び過剰なスラグフォーミングは確認されておらず、スケール添加による作業性および安全性への影響は認められなかった。

②有価金属回収

Ni-Cr-Mo-V鋼のMo含有量はNiと比較して少なく、スケール添加による影響を判断することが困難であったため、Ni含有量で有価金属の回収を評価した。表5に本試験(Step2)におけるスケール添加によるNi回収量の実績を示す。ここで、配合Niはスクラップ配合による計算値を示している。また、実績Niは電気炉出鋼時のNi含有量を示している。実績Niと計算Niの差がスケールからのNi回収分に相当し、全ての試験において実績Niが配合Niを上回っている。平均のNi回収量はスケール1ton当り29.1kgとなり、表2に示したスケール中Ni濃度とほぼ一致した。このことから、電気炉へのスケール添加により有価金属が回収されたことを確認した。

表5 スケール添加によるNi回収量の実績(本試験: Step2)

	スケール [ton]	実績湯量 [ton]	配合Ni [mass%]	実績Ni [mass%]	Ni回収量 [kg]	単位スケール 当たりのNi回収量 [kg]
1回目	5.7	116.2	3.43	3.56	151	26.5
2回目	4.6	77.1	2.39	2.57	139	30.2
3回目	4.8	124.8	3.29	3.41	150	31.3
平均値	5.0	106.0	3.04	3.18	147	29.1

③脱P

図6にスケールを添加した本試験の結果およびスケールを添加していない場合のスラグ中P濃度 $P_s$ およびメタル中P濃度 $P_m$ の推移を示す。スラグ中P濃度 $P_s$ はスケール添加実施の有無によらず同等であるが、メタル中P濃度 $P_m$ は1550~1600℃の温度範囲においてスケール未添加が約0.0015mass%であるのに対してスケール添加の1、2回目においては0.0025~0.0030mass%と悪化している。この原因を調査した結果、鍛錬中に材温低下防止を目的に使用している保温材にリン酸系バインダーが含まれており、スケールにその保温材が付着したことによりP濃度が高くなったと推定される。

保温材が付着したスケールを使用した場合であっても電気炉出鋼時の目標P濃度を逸脱することは無かったものの、脱P効率向上の評価のため、スケールを選別し、保

温剤の付着していないスケールを使用することとした。3、4回目の試験がスケールを選別して使用した結果であるが、メタル中P濃度は比較例と同等であり、良好な脱P効果が確認された。今後、スケールは保温材を使用しないザク圧着工程で採取したスケールを使用していく。

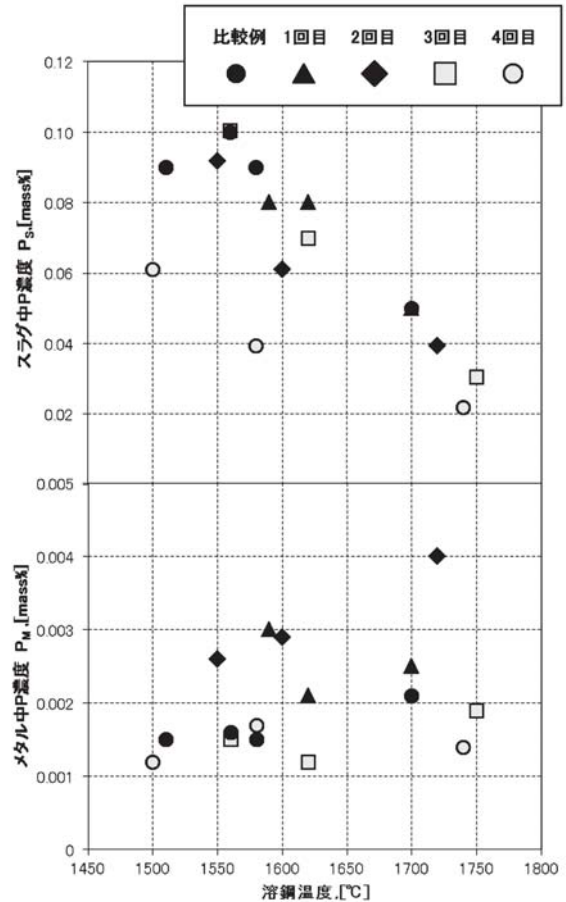


図6 電気炉操作中のスラグおよびメタルP濃度推移

④エネルギー原単位

スケール添加有無による電力原単位および酸素原単位への影響について調査した。図7にこれまで実施した計11チャージのスケール添加試験、および同時期に溶解したNi-Cr-Mo-V鋼(計217チャージ)における電力原単位と酸素原単位の相関図を示す。また、表6にスケール添加有無による平均電力原単位および平均酸素原単位の比較を示す。スケールを添加していないチャージの平均電力原単位が388.8kWh/装入tonであるのに対し、スケールを添加したチャージでは407.4kWh/装入tonと悪化が認められたものの、平均酸素原単位はいずれも約33Nm<sup>3</sup>/装入tonと差がほぼ認められなかった。事前に検討した電力原単位の悪化が試算10.5%に対して実績が5.0%、酸素原単位の改善が試算20%に対し、実績で0%となった。これは試算においてスケール中に存在する全ての酸

素が反応した場合を想定していたのに対して、実績では全ては反応せずにロスしたためであると推定される。

## 6. 結 言

当所で発生する副産物であるスケールの有用性を見出し、スケールに含まれる有価金属の回収とスケールからの酸素供給による電気炉脱P効率の向上を目的に電気炉へのスケール添加を実施した。以下にその結果を示す。

- ・予備調査としてスケールの性状調査を実施した結果、Niは酸化物ではなく金属相として存在していることが明らかとなった。また、ラボレベルでの有価金属回収実証試験の結果によりスケールからのNiおよびMoの回収が可能であることが判明した。
- ・実機試験で電気炉へのスケール添加を実施した結果、作業性および安全性に影響は無く、有価金属の回収を確認した。また、スケール添加による良好な脱P効果が確認された。
- ・電気炉へのスケール添加によりエネルギー原単位の悪化が認められたものの、有価金属回収のコストメリットが高く、材料費およびエネルギー費のトータルで3.82%のコスト削減となった。

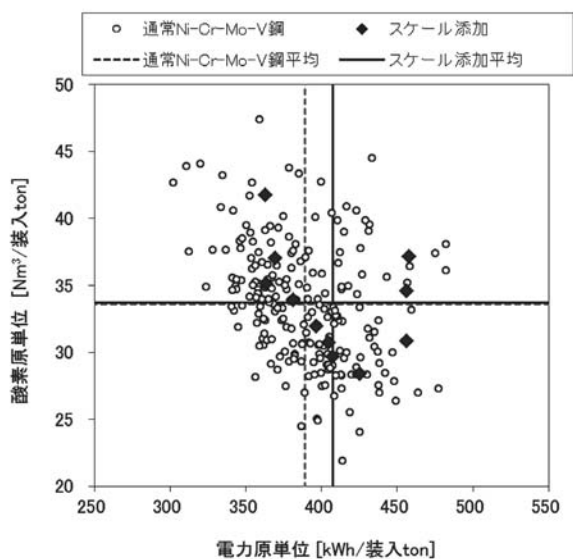


図7 Ni-Cr-Mo-V鋼の電力原単位と酸素原単位の相関図

表6 スケール添加の有無による電力原単位と酸素原単位の比較

	電力原単位 [kWh/装入ton]	酸素原単位 [Nm <sup>3</sup> /装入ton]
通常Ni-Cr-Mo-V鋼 (N=217)	388.8	33.6
スケール添加 (N=11)	407.4	33.7
差分	▲18.6	▲0.1

### ⑤コスト試算

スケール添加によるコスト試算結果を図8に示す。従来売却していたスケールを使用するため売却分のコスト悪化(-0.28%)、有価金属の回収によるコスト改善(4.66%)、エネルギーコスト悪化(-0.56%)となり、100tonの溶鋼に対して5tonのスケールを添加した場合の材料費およびエネルギー費トータルのコストとしては+3.82%のコスト改善となった。

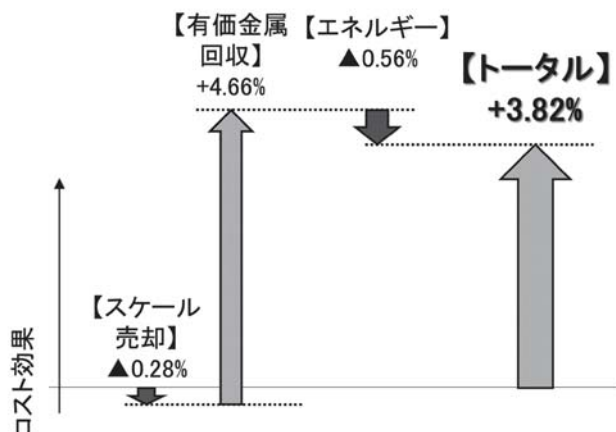


図8 スケール添加によるコスト効果試算結果

## 参 考 文 献

- (1) 森井廉：電気炉製鋼法：高能率、低電力、高品質への挑戦 日本鉄鋼協会 (2000)
- (2) 萬谷志郎：金属化学入門シリーズ2 鉄鋼精錬；日本金属学会 (2000)