

# 千葉製鉄所におけるステンレス鋼連続焼鈍酸洗設備の建設<sup>\*1</sup>

川崎製鉄技報  
16 (1984) 2, 109-115

渡辺 敏夫<sup>\*2</sup> 中里 嘉夫<sup>\*3</sup> 佐藤 隆三<sup>\*4</sup> 滝田 浩量<sup>\*5</sup> 落合 政信<sup>\*6</sup> 星野 實<sup>\*7</sup>

## Outline of Annealing and Pickling Line for Stainless Steel at Chiba Works

Toshio Watanabe, Yoshio Nakazato, Ryuzo Sato, Hirokazu Takita, Masanobu Ochiai, Minoru Hoshino

### 要旨

1982年10月に千葉製鉄所に初めてステンレス鋼の母板を主とする連続焼鈍酸洗設備が完成し稼動に入った。

本設備はこれからの時代の要請に即応して、厚さ8mm、幅1600mmまでの広範囲の各種ステンレス鋼や高炭素系特殊鋼を高能率で生産できる大型設備である。

本設備の建設にあたっては環境保全上から徹底した公対策を図った。特に従来から未解決であった硝酸の高効率回収を脱鉄工程の導入により可能とした。これは新技術開発事業団の委託開発により実現している。

本設備は本ラインはもちろん付帯処理も含めて順調に稼動を続けている。

### Synopsis:

A new annealing and pickling line has been put on stream at Chiba Works in October 1982.

Meeting with the demands of the age, this large-scale line efficiently produces coils of large dimensions, i.e. maximum 8 mm thick and 1600 mm wide, available from various kinds of stainless steel and high carbon special steel.

In this construction careful consideration was given to the thoroughgoing protection of environment. Especially a new method to regenerate  $\text{HNO}_3$  and HF efficiently was successfully developed by introducing Fe-removing process. This development was commissioned to Kawasaki Steel by Research Development Corporation of Japan (J.R.D.C.).

This AP line and its auxiliary acid recovery plant to which the above-mentioned new systems have been introduced, are now in smooth operation.

その特徴を述べる。

### 1 緒 言

当社のステンレス鋼の生産は、従来千葉製鉄所の熱延工程を除いて他の工程全てを阪神製造所で行っていたが、合理化の一環として冷延工程を阪神製造所に残し、その上工程をすべて千葉製鉄所に集約する体制変更を行った。

製鋼部門の移転に引続いて、千葉製鉄所に新しい連続焼鈍酸洗設備を建設し、1982年10月から操業を開始したので、ここにその概要を紹介する。

### 2 連続焼鈍酸洗設備の建設方針

本設備はステンレス熱延コイルの焼鈍酸洗を行い、阪神製造所および一般のユーザーに熱延コイルを供給することを主な目的としている。

処理品目は、ステンレス鋼のこれから時代の要請に応えて、従来からの寸法構成に加え1600mmまでの広幅材および8mmまでの厚物材の処理も可能とし、鋼種は一般的なNi系、Cr系の他に各種合金鋼、高炭素特殊鋼も加え、さらにこれからの新しい冷延製品製造体制に呼応すべく冷延仕上品も対象とした。

つぎに連続焼鈍酸洗設備（以下AP工場と略称する）の考え方と

#### 2.1 AP工場の配置と構成

AP工場は、フェライト系ステンレス鋼の焼鈍を普通鋼の大型バッチ焼鈍炉を利用して焼鈍効率を上げるために、第2冷間圧延工場の焼鈍ヤード脇に独立棟として配置した。

工場内には、上記バッチ焼鈍用にコイルのビルトアップが行えるCBライン(Coil Build-up Line)とAPライン(A annealing and Pickling Line)を併設してある。

AP工場に供給するホットコイルは、熱間圧延工場からトレーラにより運搬され、製品は同じくトレーラにより製品倉庫に搬出される。トレーラ方式の採用は鉄道方式よりも効率よくJust in timeでコイルを搬送できるので工場設計上効果的である。

#### 2.2 品質管理の強化

ステンレス熱延板の品質はAPライン通過後に初めて明らかになるので、千葉製鉄所にAP工場までが一貫化されることにより、製鋼、熱延等上工程へのフィードバックが従来の阪神製造所のときよりも容易で速くなる。このため品質管理の精度の向上が図れる。

#### 2.3 納期短縮・サービス体制の強化

素材コイルの物流が阪神製造所のときに比べて簡潔になること、

\*1 昭和58年2月1日原稿受付

\*2 千葉製鉄所冷間圧延部冷延技術室主任(部長補)

\*3 本社技術本部電磁・ステンレス技術部部長

\*4 千葉製鉄所冷間圧延部第2冷間圧延課課長前

\*5 千葉製鉄所保全部冷延監督課課長

\*6 千葉製鉄所管理部技術総括室主任

\*7 川鉄化学(株)千葉工場第2化成課課長

および関東地区のユーザーに対する納期の短縮とサービス体制の強化が図れる。

#### 2.4 焼純コストの低減

フェライト系ステンレス鋼は、CB ラインで最大 42t の大単重コイルにビルトアップしてから 4 段積の大型ベル炉で焼純するので、阪神製造所のときよりもコストダウンが図れる。

オーステナイト系ステンレス鋼を焼純する AP ラインの連続焼純炉は、熱経済を図って、排ガスによる予熱帯をもつ一体炉とし、排ガスにより燃焼空気の予熱も行う。また炉体の断熱材にはセラミックウールを大量に用いることによって熱容量を下げ、炉の始動停止時間を短縮した。

焼純に用いるガスは千葉製鉄所で発生する C ガス（コークス炉ガス）なので阪神のときの LPG や電気加熱に較べて低コスト化が図れる。

#### 2.5 無公害化

千葉製鉄所においては環境保全のために徹底した無公害化を図っているが、AP 工場においても最新の技術を駆使して完璧な無公害化を行った。

特に廃酸処理に関しては、従来この種の設備では廃酸を中和処理後廃棄していたが、本設備では硝酸の廃酸処理には溶媒抽出法を用いた高効率の廃酸回収法を開発した。

### 3 設備の概要

AP ラインのレイアウトを Fig. 1 に、全景を Photo 1, 2 および 3 に示す。



Photo 1 General view of APL (Entry section and furnace)



Photo 2 General view of APL (Large size coils at entry section)

#### 3.1 基本仕様

##### 3.1.1 AP ライン

(1) 素材コイル: ステンレス鋼一般、ステンレス特殊鋼および高炭素系特殊鋼

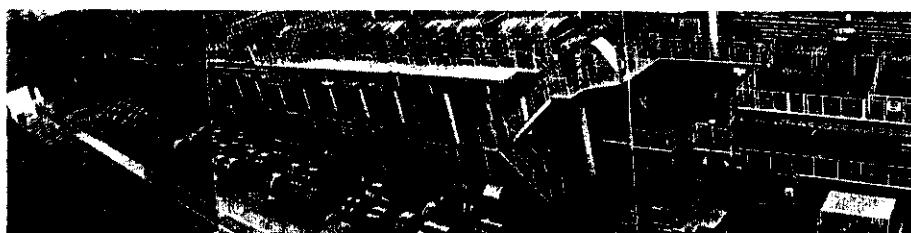


Photo 3 General view of APL (Center and delivery section)

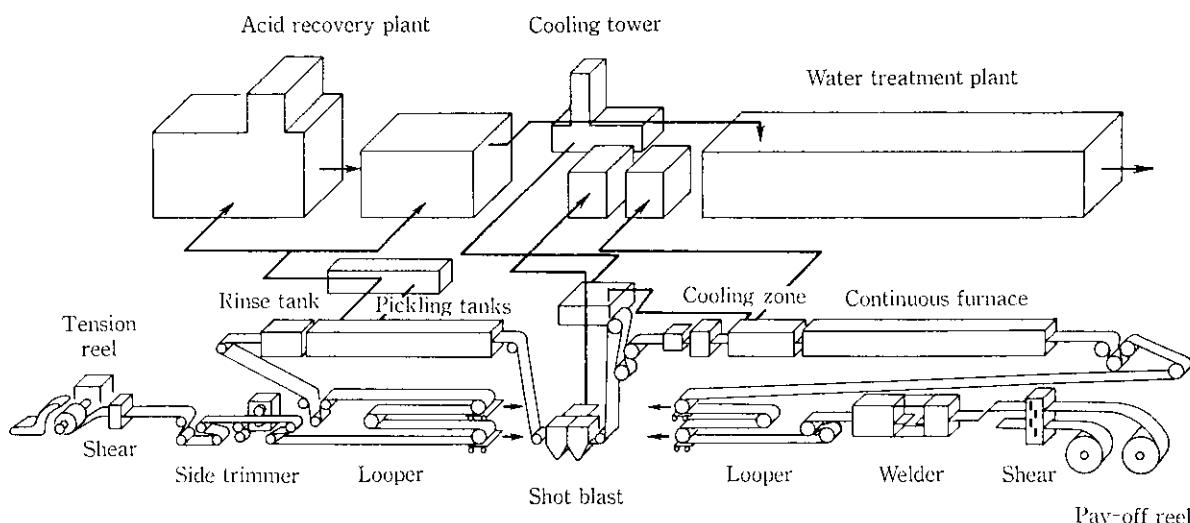


Fig. 1 Schematic diagram of APL

- (2) 板 厚: (ホット) 3~8 mm ( $\pm 10\%$ )  
                   : (コールド) 0.8~6 mm ( $\pm 10\%$ )  
     板 幅: 650~1600 mm
- (3) コイル: (入側重量) 15 t (#1 P.O.R.), 42 t (#2 P.O.R.)  
                   (出側重量) 21 t  
                   (内径) 510, 610, 660, 760 mm  
                   (外径) 入側 1750 mm (#1), 2612 mm (#2)  
                   出側 2134 mm (紙入 2193 mm)
- (4) 速 度: (入側セクション): Max. 60 m/min

(中央セクション): Max. 40 m/min  
                   (出側セクション): Max. 60 m/min

(5) 生産能力: 20 000 t/month

### 3.1.2 CB ライン

(1) 素材コイル: AP ラインと同じ

(2) 板厚, 板幅: AP ラインと同じ

(3) コイル: (入側重量) 15 t

(出側重量) 3~42 t

(内径) 510, 610, 760 mm

(外径) 入側 1750 mm

出側 2612 mm

(4) 速 度: Max. 100 m/min

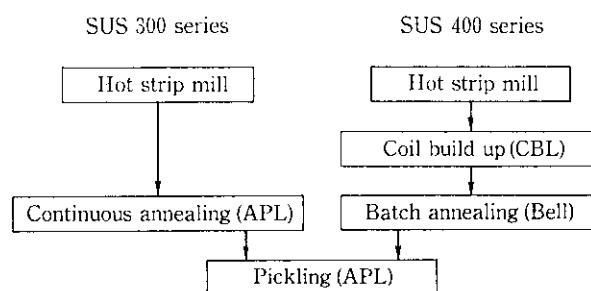


Fig. 2 Annealing and pickling process of stainless steel

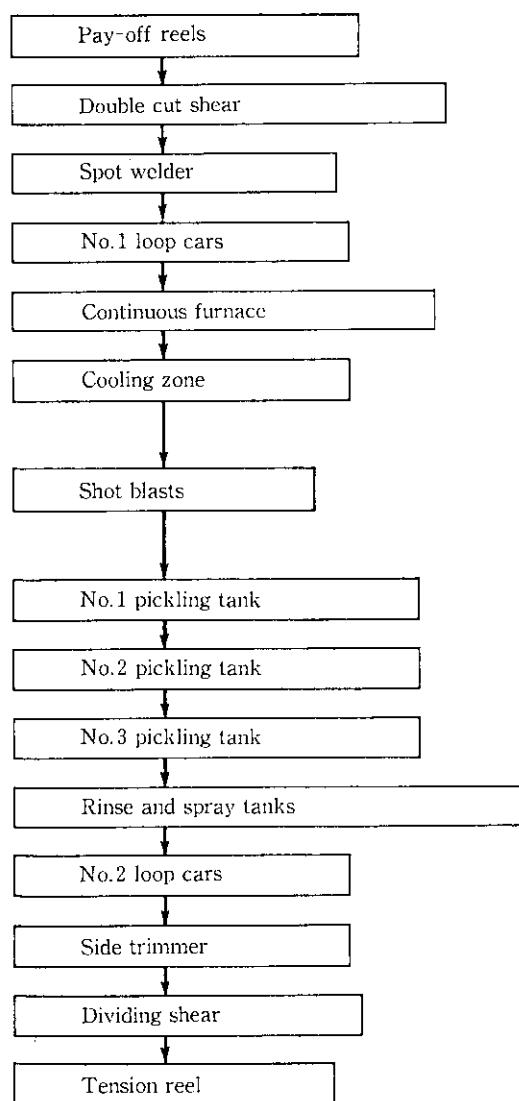


Fig. 3 Arrangement of AP line

### 3.2 製造工程

ステンレスの主な製造工程を Fig. 2 に、AP, CB ラインの設備構成をそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 に示す。

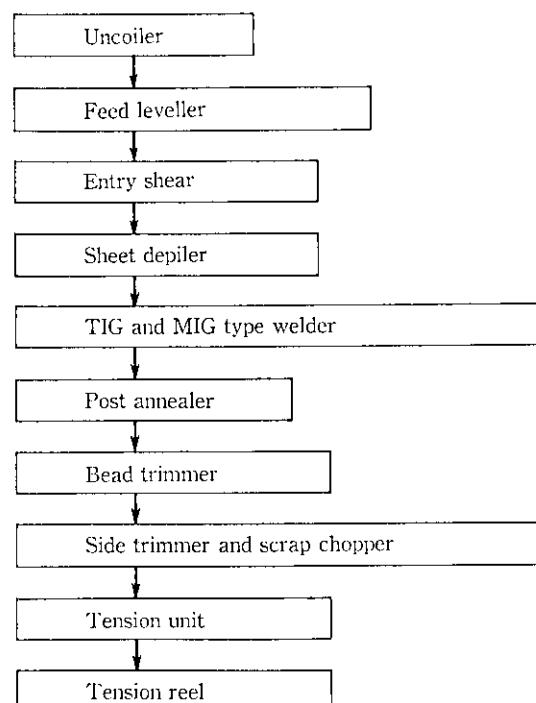


Fig. 4 Arrangement of CB line

### 3.3 入側セクション

素材コイルは天井クレーンによりコイルスキッドまで運ばれ、ペイオフリールに自動装入される。コイル先端はレベラーを経てダブルカットシャーに到りオフゲージ部またはリーダーストリップが自動切断され、端部研磨機で先行コイル後端と後行コイルの先端の表裏計 4 面が同時に自動研磨された後スポットウェルドされる。

先行コイルの尾端部は、自動減速後停止し切断された後、研磨位置まで自動送りされ待機する。

溶接点トラッキング用パンチはスポット溶接の直後に行われ、コイル端のノッティングは溶接機の直前で行われる。

### 3.4 中央セクション

No. 1 ループカーを出たコイルは連続焼純炉に入る。SUS 400 系のステンレス鋼は前もってバッチ焼純炉で焼純が終っているのでこ

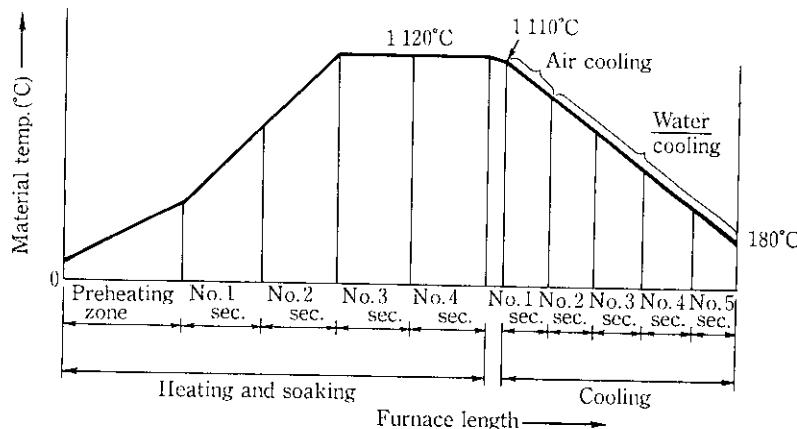


Fig. 5 Heat pattern for SUS 304

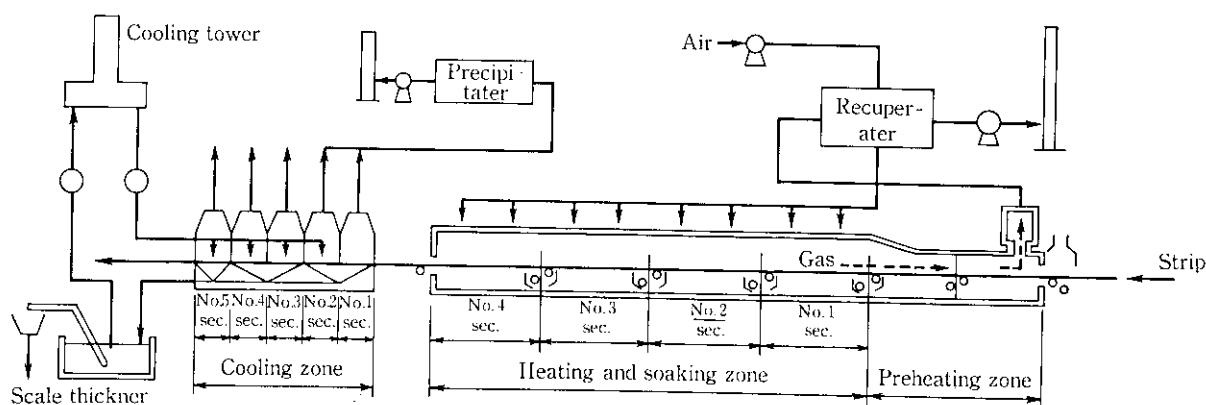


Fig. 6 Schematic diagram of continuous annealing furnace

Table 1 Specifications of continuos annealing furnace

| Item                               | Specification   |
|------------------------------------|---|
| Furnace total length               | 62.5 m  |
| Preheating zone                    | 17.5 m  |
| Heating and soaking zone           | 45 m  |
| Cooling zone                       | 17.5 m  |
| Refractories                       | Ceramic fibre<br>(Bricks for bottom)                  |
| Fuel                               | Coke-oven gas   |
| Maximum furnace temp.              | 1250°C  |
| Maximum burner capacity            | $13900 \times 10^3$ kcal/Nm <sup>3</sup>              |
| Cooling zone precipitator capacity | 1440 Nm <sup>3</sup> /min, 0.02 g/Nm <sup>3</sup> max |

の炉は素通りする。SUS 300 系のステンレスは連続焼鈍炉で加熱均熱された後、初め空気冷却、次に水冷却されて焼鈍過程を完了する。Fig. 5 に SUS 304 の加熱冷却曲線の代表例を示す。

連続焼鈍炉は、予熱帶、加熱均熱帶および冷却帶で構成され、燃料にコークス炉ガスを使用する直火式カタナリ炉である。炉壁にはセラミックファイバーを用い、廃ガスによる材料の予熱と熱交換器を用いた燃焼空気予熱を行って省エネルギーを図っている。Fig. 6 に炉の全体構成を、Table 1 に炉の主な仕様を示す。

焼鈍完了後の板は 2 台のショットブラストの投射を受けて表面の酸化スケールが破碎研磨される。

Table 2 Specifications of shot blast machines

| Item                    | Specification  |
|-------------------------|--|
| Number of machines      | 2  |
| Type                    | Impeller type  |
| Number of impellers     | 2 × 4  |
| Shot blasting density   | 100 kg/m <sup>2</sup>                                    |
| Impeller motor capacity | 2 × 4 × 75 kW  |
| Bag filter capacity     | 2 × 350 Nm <sup>3</sup> /min, 0.02 g/Nm <sup>3</sup> max |

ショットブラストのインペラは直流モーターで駆動され、投射されるショット粒の運動量を加減することによって鋼板表面の適切な脱スケールと表面粗度、硬度の調整を行うことができる。Table 2 にショットブラストの仕様を示す。

ショットブラストを完了した鋼板は酸洗槽に入る。

第 1 酸洗槽は中性塩電解槽（ルスナー方式）であり、冷延板の仕上酸洗にのみ用いる。

第 2 酸洗槽は硫酸槽である。第 3 酸洗槽は硝酸または硝酸酸洗を行う槽である。この組合せはステンレス鋼熱延板の従来からの標準的な酸洗方法である。

酸洗槽の液はタンクヤードのサーチュレーションタンクとの間で熱交換器で一定温度に保たれながら循環し、その系に対して一定量の給酸と排酸を行うことによって安定した酸濃度管理が可能となっている。

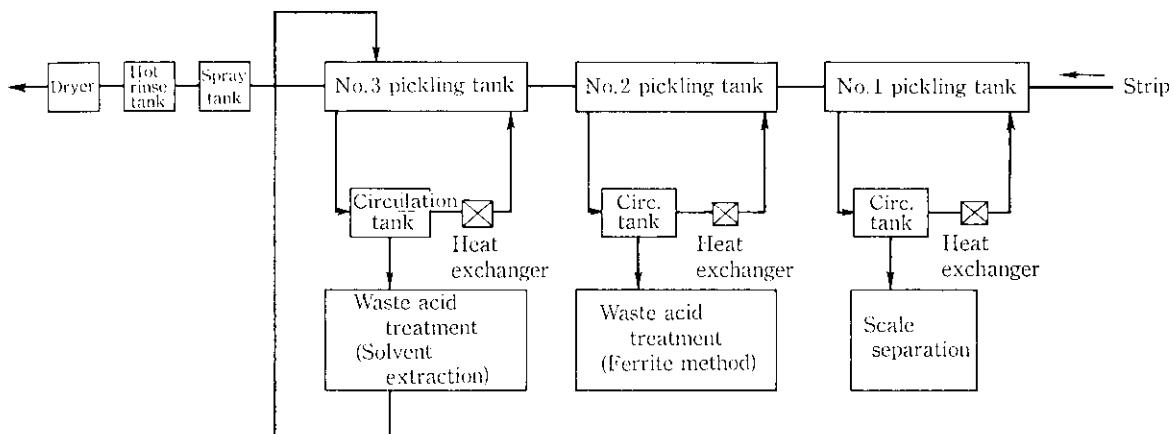


Fig. 7 Schematic diagram of pickling system

Table 3 Specifications of pickling tanks

| Tank No. | Type of bath                    | Solution          | Circulation capacity (m³/h) | Length (m) |
|----------|---------------------------------|-------------------|-----------------------------|------------|
| 1        | Ruthener type electrolytic bath | Na₂SO₄            | 4 × 90                      | 21         |
| 2        | Catenary type dipping bath      | H₂SO₄             | 180                         | 20         |
| 3        | Catenary type dipping bath      | HNO₃ + HF or HNO₃ | 60                          | 18.5       |

酸洗槽を出た板は、高圧スプレータンク、ホットリンザンクを経てドライヤーで乾燥され酸洗が完了する。Table 3 に酸洗槽の仕様を、Fig. 7 に酸洗系統図を示す。

### 3.5 出側セクション

No. 2 ループカーラーを出た板はサイドトリマーで耳切りをした後検査セクションで、幅・厚み計測、表・裏面目視検査を経て、出側シャーで分割切断および不良部の切捨てをしてテンショナリールに巻き取られる。

### 3.6 廃酸処理設備

酸洗槽から排出される各種の廃酸は、無公害化および廃液中に含まれる金属および酸（硝酸と弗酸）の回収による資源のリサイクル化を図っている。

酸洗廃液は各酸洗槽ごとに独立の処理を行っている。

第1酸洗槽の中性塩廃液は遠心分離機によりスケールを除去し、廃水は水処理設備に送られる。

第2酸洗槽の硫酸廃液は苛性ソーダで中和した後空気により強制酸化することによりフェライト化される。スラジは遠心分離して除去し廃水は水処理設備に送られ、さらに塩化カルシウムで中和して石膏を分離する。

第3酸洗槽の硝弗酸廃液は後述する溶媒抽出法により、Fe, Ni, Cr 分および硝弗酸の分離、回収を行う。これは溶媒を用いて脱鉄工程を導入することにより酸回収を高効率で行える省エネ型の画期的な方法である。

### 3.7 集塵・排気洗浄・水処理

AP ラインより排出される上述以外の公害対象物質については、

以下のような設備により環境保全の徹底を図っている。

まず連続焼鈍炉には当社開発の低 NOx バーナーを採用し煙突部で NOx 量の監視をしている。

炉の出口および冷却帶で発生するスケール粉塵は湿式集塵機（ロートクリン）で、ショットブラストの粉塵はバグフィルターで集塵している。またスケールスラジについては専用の水処理を行っている。

第1, 第2酸洗槽系の排気は湿式フュームスクラバーで処理し、第3酸洗槽系の排気は乾式アンモニア接触還元法による完全な処理を行っている。

上記各処理から発生する排水は集合して水処理設備により完全に無公害化処理を施している。

### 3.8 計算機の利用

Fig. 8 に AP 工場で採用している計算機システムを示す。これによって、生産管理、品質管理、操業管理を行っている。

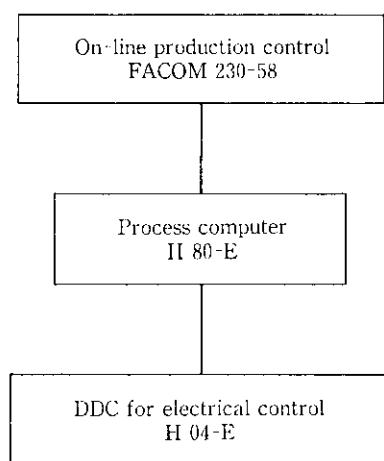


Fig. 8 Computer control system

以下に各計算機の主な機能を示す。

(1) ラインコンピュータ

オンライン生産管理を行う。

(2) プロセスコンピュータ

上位のラインコンピュータから製造仕様を受けて、速度、張力、溶接条件および電解条件等のプリセット、溶接点のトラッキ

ング制御を行い、走行や酸洗条件を含む運転、品質データの収集、実績データの送信、DDCへの設定値の伝送を行う。

### (3) 運転制御 DDC

入出側自動運転制御およびライン運転主幹制御（速度、張力等）を行う。

これら各機能は順調に稼動し十分に満足できる状態にある。

## 4 廃酸処理設備の特徴

従来この種の設備での廃酸処理は中和法が主流であり多量の廃棄物が発生していたが、今回の建設にあたっては新しい廃酸処理法を開発して資源の再利用と徹底した環境対策を施した。

酸洗廃液中には、金属イオン（主成分 Fe, Cr, Ni）と遊離酸（硫酸、硝酸、弗酸）が含まれており、成分が多いので、これらの廃酸を処理するに際しては、効率のよい酸の回収方法と金属の処理方法の開発が必要であった。その目標として次の条件を設定した。

- (1) 有効成分はできる限り利用可能な成分として回収する。
- (2) 回収された物質は資源として再利用する。
- (3) 将来規制が予想される窒素については、排出量を極力減少させる。

(4) 排水中の溶解金属イオンは環境基準値以下とする。

その結果第2酸洗槽の廃酸はフェライト化、第3酸洗槽の廃酸は溶媒抽出法で処理することに決定した。

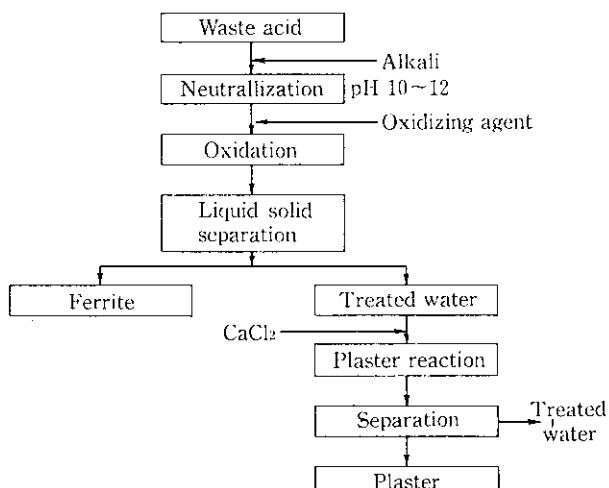


Fig. 9 Block diagram of waste acid treatment plant

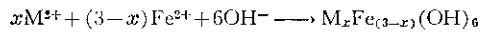
### 4.1 フェライト化設備

フェライト化法は、廃酸中に含まれる重金属類を、第一鉄イオンの存在で中和（pH 10~12）し、温度 70~80°C の条件で強制空気酸化してスピネル型フェライト<sup>[1-3]</sup>を製造する方法である。

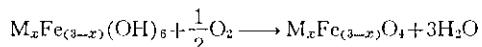
フェライト化法は、従来、低濃度廃液処理に利用されていたが、高濃度廃液処理に利用されるのはこれが初めてである。

フェライトの反応式は次の通りである。

中和反応:



酸化反応:



設備仕様を Table 4、製造工程を Fig. 9 に示す。

### 4.2 溶媒抽出設備

第3酸洗槽より発生する廃混酸（HNO<sub>3</sub>+HF）は、溶媒抽出法<sup>[4,5]</sup>で処理する。この設備は西村・渡辺抽出研究所の技術を基本に、新技術開発事業団の委託研究として技術開発したものである<sup>[6]</sup>。

この装置は、硝酸、弗酸の回収率を向上させることを目的として設計された。第1段階では、廃酸から溶媒 A（アルキルりん酸系抽出剤）により Fe を抽出した後、弗化物系剝離剤で Fe を剝離し、できた結晶を焼成することにより酸化鉄を回収する。第2段階では金属化合物イオンを HCl で置換し、溶媒 B（中性りん酸エスチル）による HNO<sub>3</sub>、HF の抽出および水剝離により硝弗酸水溶液が回収される。抽残物の Cr, Ni は、水酸化合物として前述のフェライト化設備でフェライトとして回収する。また、この工程で副生する酸化鉄は高純度のものが期待される。

設備仕様を Table 5、製造工程を Fig. 10 に、装置の全景を Photo 4 に示す。

## 5 操業

本設備は 1982 年 10 月の稼動以来順調に生産量を伸ばしてきている。鋼種については SUS 304, SUS 430 を中心として Mo 入りなどの特殊鋼も扱い、所定の品質を安定して生産しており、8 mm 厚の製品や 1 600 mm 幅の広幅材も需要に応じて処理している。

脱鉄工程を特徴とした溶媒抽出による廃酸回収については、研究開発の結果新しい知見を得て期待通りの成果を挙げることができた。

Table 4 Specification of ferrite plant

| Capacity<br>(m <sup>3</sup> /h) | Composition of waste acid (g/l) |                  |    |    | Treated water (mg/l) |          |                  |              | Moisture (%)   |         |
|---------------------------------|---------------------------------|------------------|----|----|----------------------|----------|------------------|--------------|----------------|---------|
|                                 | Total acid                      | Fe <sup>2+</sup> | Cr | Ni | Fe <sup>3+</sup>     | Total Cr | Cr <sup>6+</sup> | S.S.         | Ferrite sludge | Plaster |
| 2                               | 230                             | 54               | 12 | 10 | <1.0                 | <0.1     | <0.05            | <50<br>(ppm) | <85            | <15     |

Table 5 Specification of solvent extraction plant

| Capacity<br>(m <sup>3</sup> /h) | Composition of waste acid (g/l) |    |    |    |    | Composition of recovery acid (g/l) |     |      |     |     | Yield (%)        |     |
|---------------------------------|---------------------------------|----|----|----|----|------------------------------------|-----|------|-----|-----|------------------|-----|
|                                 | HNO <sub>3</sub>                | HF | Fe | Cr | Ni | HNO <sub>3</sub>                   | HF  | Fe   | Cr  | Ni  | HNO <sub>3</sub> | HF  |
| 1                               | 156~180                         | 40 | 28 | 16 | 18 | >165                               | >30 | <0.5 | <15 | <16 | >95              | >90 |

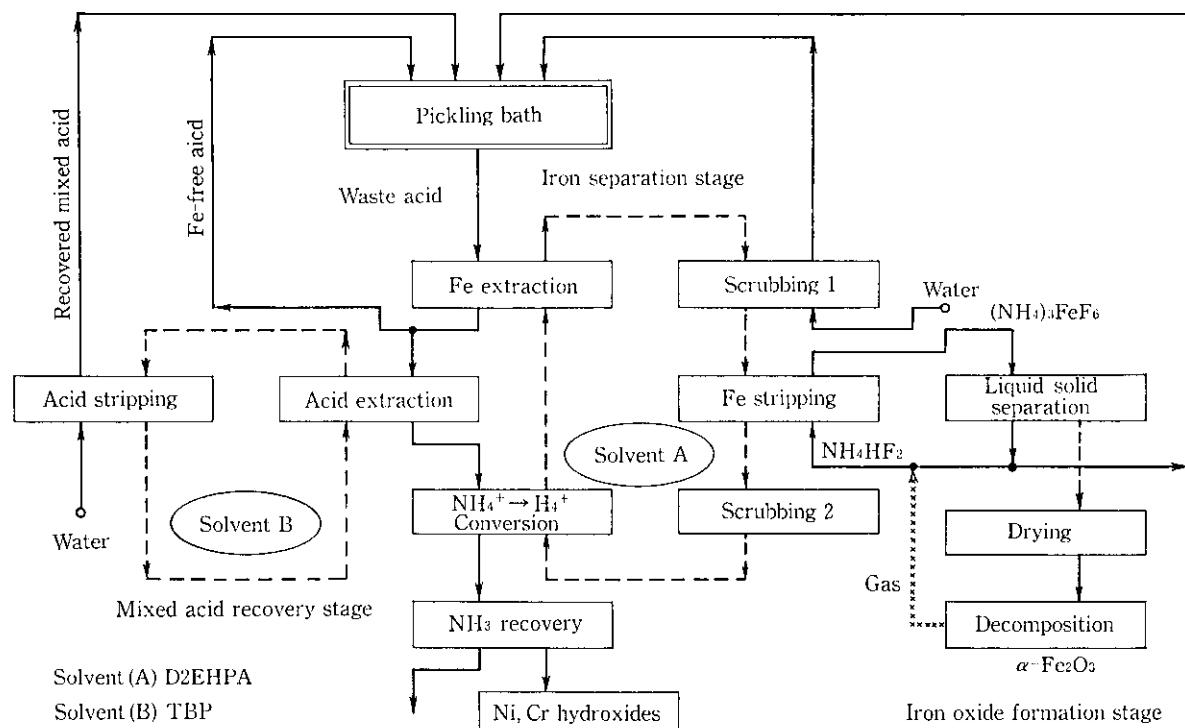


Fig. 10 Block diagram of nitric-hydrofluoric acid recovery plant



Photo 4 General view of solvent extraction recovery plant

## 6 結 言

千葉製鉄所に初めて設置したステンレス熱延板の連続焼純酸洗設

備の概要を紹介した。

当ラインは、これから時代の要請に応じた厚物、広幅コイルも対象として、あらゆるステンレス鋼の品質に対応した生産目標としている。

また一方、当然のことながらこれからの設備は十分な環境保全の趣旨を貫かなければならない。当設備はこの観点からも徹底した対策を施した。

特に、従来未解決であった硝酸廃液の脱鉄を特徴とする酸回収の開発が新技術開発事業団の委託研究として実現し、今後の鉄鋼酸洗廃液処理技術に新しい道が開かれたことは意義深い。

今後、本設備によって高度化するステンレス鋼の新しいニーズに応えて生産を行うことはもちろん、本システムによる資源の有効利用を推進して行く所存である。

終りに、当設備の実現に不可欠であった上記開発を許諾された新技術開発事業団、当ラインの建設および操業の立上げに御協力いただいた多數のメーカーの方々、ならびに関係参画された各位に紙面を借りて深甚な謝意を表したい。

## 参考文献

- 1) 木山雅雄: 粉末及粉体冶金, 23 (1976) 3, 77
- 2) 菅野生, 他: 特公昭 51-22307
- 3) 菅野生, 林三郎: PPM-1976-2
- 4) 藤脇保文: 燃料及燃焼, 47 (1980) 1, 39
- 5) 西村山治, 渡辺彭夫: 特公昭 56-42674, 57-49112; 特開昭 52-17389, 57-42545, 58-15039, 58-81402
- 6) 川崎製鉄(株), 川鉄化学(株): “鉄鋼酸洗廃液の鉄抽出による酸の回収技術”開発実施報告書(昭和59年3月)