

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96116208

※ 申請日期：96/05/08

※IPC 分類：C21C 7/06 (2006.01)

C21G 1/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋼生產方法 / METHOD IN CONNECTION WITH STEEL PRODUCTION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

奧托昆布公司 / Outokumpu Oyj

代表人：(中文/英文)

漢努 亞尼歐 / Hannu Aarnio

住居所或營業所地址：(中文/英文)

芬蘭艾斯波市里希頓藤路 7 號

Riihitontuntie 7, FI-02200 Espoo, Finland

國 籍：(中文/英文)

芬蘭 / Finland

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

斯文-艾力克 藍納 / LUNNER, Sven-Eric

國 籍：(中文/英文)

瑞典 / SWEDEN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 芬蘭；2006/05/10；20060460

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於處理在中和來自鋼(較佳係不銹鋼)之酸洗步驟的用過之受金屬污染之酸洗劑中所生成之氫氧化物污泥，及使用氫氧化物污泥中之氟化鈣替代天然螢石作為與鋼生產相關之助熔劑之鋼生產方法。其中利用以連續方式操作之 pH 電極監測反應性中和介質之添加，且將 pH 值調整於 9.0 與 9.5 間之範圍內。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a method in connection with steel production for handling of hydroxide sludge formed in the neutralization of spent metal-contaminated pickling agents from a pickling step for steel, preferably stainless steel and for using calcium fluoride in the hydroxide sludge to replace the natural fluorspar as a fluxing agent in connection with steel production. Accordingly, the addition of the reactive neutralization medium is monitored by the pH electrodes operated in continuous fashion, and the pH value is adjusted at the range between 9,0 and 9,5.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種將可使用作為鋼生產(較佳係不銹鋼生產)中之助熔劑之產物中的組成最佳化的方法。

【先前技術】

鋼(尤其不銹鋼)之生產包括退火及酸洗階段。退火係一種目的在於使鋼的微結構再結晶及使鋼具延展性的熱處理。在退火階段中，於鋼表面上生成一氧化物層，且於氧化物層正下方生成一不含鉻的層。此兩層皆係藉由酸洗而移除。

在酸洗階段中，利用酸(最常係不同酸的混合物)處理經過退火的鋼產物，藉此將表面中不期望的金屬沈積物帶離。硝酸(HNO_3)及氫氟酸(HF)的混合物對用於酸洗不銹鋼最為有效。溶解的金屬形成金屬錯合物及需自製程移除的沈積物。包括含有氟化物之混合酸(諸如硝酸及氫氟酸的混合物)之用過的酸洗液尤其難以處理。此外，在不銹鋼生產中之例如鐵、鉻及鎳氧化物的含量亦構成處理上的問題。

於酸洗後，以水沖洗鋼產物，藉此形成酸性沖洗水。呈金屬錯合物及沈積物形態的溶解金屬以及酸性沖洗水構成數種會對環境造成衝擊的廢棄物質，必需進行特殊處理以不致導致數種環境損害。與其他製程工業中的情況相似，鋼工業中亦有回收廢棄產品且終結循環的目標。

WO 公告 2005/098054 描述一種鋼生產方法，其係用於

處理在中和來自鋼(較佳係不銹鋼)之酸洗步驟的用過之受金屬污染之酸洗劑中所生成的氫氧化物污泥。用過之酸洗液之中和係藉由加入鹼(通常係氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)而進行至 pH 約 9-10, 但也可以使用其他的鹼性添加劑, 例如碳酸鈣(CaCO_3)、氫氧化鈉(NaOH)。在中和之前, 可能會在硫酸鈉水溶液(neolyte)酸洗步驟發生液體(pH 6-6.5)的鉻還原。可藉由選擇性催化移除控制或過氧化氫處理而進行酸洗酸中之游離酸的再生及含硝煙氣(NO_x)的還原。於中和後, 將經中和的酸洗液脫水至至少 30 重量%之乾物質含量。此經脫水產物被稱為氫氧化物污泥, 其至少在於酸洗液中使用氫氟酸之情況中及在不銹鋼生產之情況中尤其含有氟化鈣(CaF_2)、硫酸鈣(CaSO_4)及鐵、鉻及鎳之氫氧化物以及鈣或鐵之鉬酸鹽。將氫氧化物污泥乾燥及煅燒或燒結成機械穩定的產物, 以便可使用氫氧化物污泥中之氟化鈣替代天然螢石作為與鋼生產相關的助熔劑。

在 WO 公告 2005/098054 中, 進一步說明經證實所採取之於旋窯中煅燒氫氧化物污泥的實驗產生穩定的產物。此等實驗未被進一步說明, 因氫氧化物污泥具有 55-60%之異常高的含水量, 其會於煅燒期間產生異常的問題。由實驗所得的一項結論為若氫氧化物污泥中之含水量及旋窯的旋轉速度夠低, 則氫氧化物污泥的細粉部分可能會被還原。

【發明內容】

本發明之目的為消除先前技術的一些缺點, 及達成一種

處理在中和來自鋼(較佳係不銹鋼)之酸洗步驟的用過之受金屬污染之酸洗劑中所生成之氫氧化物污泥，以於旋窯中產生穩定產物之經改良及最佳化的方法。本發明之基本特徵列於隨附的申請專利範圍中。

【實施方式】

本發明係以上述 WO 公告 2005/098054 中所述之方法為基礎，以將作為熔融廠(melt shop)之熔渣生成物之氫氧化物污泥的組成最佳化。根據本發明，以受控制的方式進行來自鋼生產(尤其係來自不銹鋼生產)的用過之酸洗液的中和，以於在旋窯中煅燒及／或燒結製程之後獲得穩定產物。因此，在用過之酸洗液的中和中，利用自動 pH 測量。利用自清潔(self-cleaning)的 pH 電極監測中和介質之添加。pH 電極係以連續方式操作，且此等 pH 電極將 pH 值調整於 9.0 與 9.5 之間的範圍內。此 pH 範圍係藉由添加待中和之用過酸洗液總質量之至多 5%(較佳至多 2%)之反應性中和介質而達成。

待於中和中處理之氫氧化物污泥的組成係強烈地視不同不銹鋼等級之生產而定，因不同的不銹鋼等級需以不同方式處理及酸洗。因此，pH 測量係自動進行，且中和介質之添加係以連續方式受監測。此外，避免添加過量的中和介質，以確保待中和之氫氧化物污泥中基本上不存在額外的中和介質。

在本發明方法中之中和介質係含鈣化合物，其與待中和之用過酸洗液的混合物具有良好的溶解度。中和介質較佳

係氫氧化鈣(Ca(OH)_2)，其具有反應性相當良好的良好性質。此意謂適用於本發明方法之氫氧化鈣基本上不含常見雜質，諸如二氧化矽(SiO_2)。用於中和的另一種選擇為碳酸鈣(CaCO_3)。

當使用氫氧化鈣作為根據本發明之中和介質時，最好將中和產物(氫氧化物污泥)之水分調整於 45-50%之範圍內。如與有利於在旋窯中進一步加工用之此範圍比較，氫氧化物污泥包含過量的水分時，於脫水中或於蒸發中藉由利用熱空氣加熱氫氧化物污泥而除去過剩的水分。

使具有較佳含水量之氫氧化物污泥於旋窯中在 950-1050°C 之溫度範圍下進一步處理，以獲致經充分燒結且機械穩定及無塵的旋窯產物。若須要，使旋窯產物進一步於壓塊機中在作為黏合物質之基本上不含碳之氟化鈣粉末(CaF_2)的存在下處理，而得到作為煤磚的期望強度。可將所產生的旋窯產物及／或煤磚例如在 AOD 轉爐中或在用於不銹鋼生產的 CLU 轉爐中替代一般的螢石(CaF_2)或與其結合而利用作為助熔劑。

根據本發明，當以待中和之用過酸洗液總質量之至多 5%(較佳至多 2%)的量使用氫氧化鈣時，注意到在氫氧化物污泥中獲致以下優點，而於在旋窯中處理後改良最終產物的品質：

1. 可使旋窯產物中之氟化鈣(CaF_2)濃度維持在旋窯產物總質量之 45-55%的程度，此有利於熔渣形成物。
2. 可使細粉(旋窯產物之粒度低於 2 毫米)之量維持在較

佳為旋窯產物總質量之 25%之低的量值下。

3. 煤磚之品質在足以供貯存及例如於 AOD 轉爐或於 CLU 轉爐中進一步處理的長時間下維持強度。需要添加黏合物質諸如氟化鈣(CaF_2)粉末，以使煤磚具有所需的強度。

4. 可使旋窯產物中之有害六價鉻(Cr^{6+})之濃度維持在低於旋窯產物總質量之 0.5%的量值下。

十、申請專利範圍：

1. 一種鋼生產方法，用於處理在中和來自不銹鋼之酸洗步驟的用過之受金屬污染之酸洗劑中所生成之氫氧化物污泥，及使用氫氧化物污泥中之氟化鈣替代天然螢石作為與鋼生產相關之助熔劑，其特徵在於利用以連續方式操作之 pH 電極監測反應性中和介質之添加，且將 pH 值調整於 9.0 與 9.5 間之範圍內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鋼生產方法，其中，藉由添加待中和之用過酸洗液總質量之至多 5% 的中和介質來調整 pH 值。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋼生產方法，其中，藉由添加待中和之用過酸洗液總質量之至多 2% 的中和介質來調整 pH 值。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋼生產方法，其中，該用於調整 pH 值之中和介質係為氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋼生產方法，其中，該用於調整 pH 值之中和介質係為碳酸鈣(CaCO_3)。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋼生產方法，其中，該經中和氫氧化物污泥之含水量係在 45-50% 之間。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋼生產方法，其中，將該經中和之氫氧化物污泥於旋窯中在 950-1050°C 之溫度範圍內煅燒及燒結。

8. 如申請專利範圍第 7 項之鋼生產方法，其中，使用基本上不含碳之氟化鈣粉末(CaF_2)作為黏合物質，將來自旋窯之產物壓塊。