I495730

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I495730 B**

**(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 08 月 11 日**

(21)申請案號：102131509 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 12 月 25 日

(51)Int. Cl.： *C21C7/06 (2006.01)* *C21C5/28 (2006.01)*
*C21C5/36 (2006.01)* *C21C1/02 (2006.01)*
*C22B7/04 (2006.01)*

(30)優先權：2008/12/26 日本 2008-331686
2009/01/27 日本 2009-015046

(71)申請人：杰富意鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：菊池直樹 KIKUCHI, NAOKI (JP) ；松井章敏 MATSUI, AKITOSHI (JP) ；高橋克則 TAKAHASHI, KATSUNORI (JP) ；當房博幸 TOUBOU, HIROYUKI (JP) ；岸本康夫 KISHIMOTO, YASUO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW I251026 JP 7-316621A
JP 9-59709A JP 10-237525A

審查人員：王欽彥

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 25 頁

(54)名稱

從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法

(57)摘要

本發明提供一種從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，係經由：將脫磷爐渣等之含有磷的製鋼爐渣，使用碳、Si、Al 等還原劑予以還原處理，將該爐渣中的鐵氧化物及磷氧化物以含磷熔融鐵型式還原、回收的第 1 步驟；將除去了鐵氧化物及磷氧化物的製鋼爐渣於燒結步驟中使用作為 CaO 源，而將所製造的燒結礦再循環至高爐中的第 2 步驟；將上述還原處理所回收的含磷熔融鐵，進行脫磷處理至含磷熔融鐵中的磷濃度為 0.1 質量%以下為止，於 CaO 系助熔劑中使磷濃縮的第 3 步驟；與將此磷濃度為 0.1 質量%以下之含磷熔融鐵混合至高爐熔鐵中作為鐵源的第 4 步驟；則可從製鋼爐渣中廉價地回收磷及鐵，同時可將回收的磷及鐵分別有效活用作為資源。

公告本

# 發明摘要

※ 申請案號：102131509 (TW98144947分案)

※ 申請日：98.12.25 ※IPC 分類：C21C 7/06 (2006.01)
C21C 5/28 (2006.01)
C21C 5/36 (2006.01)
C21C 1/02 (2006.01)
C22B 7/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法

【中文】

本發明提供一種從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，係經由：將脫磷爐渣等之含有磷的製鋼爐渣，使用碳、Si、Al 等還原劑予以還原處理，將該爐渣中的鐵氧化物及磷氧化物以含磷熔融鐵型式還原、回收的第 1 步驟；將除去了鐵氧化物及磷氧化物的製鋼爐渣於燒結步驟中使用作為 CaO 源，而將所製造的燒結礦再循環至高爐中的第 2 步驟；將上述還原處理所回收的含磷熔融鐵，進行脫磷處理至含磷熔融鐵中的磷濃度為 0.1 質量%以下為止，於 CaO 系助熔劑中使磷濃縮的第 3 步驟；與將此磷濃度為 0.1 質量%以下之含磷熔融鐵混合至高爐熔鐵中作為鐵源的第 4 步驟；則可從製鋼爐渣中廉價地回收磷及鐵，同時可將回收的磷及鐵分別有效活用作為資源。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

# 發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法

【技術領域】

本發明係關於從熔鐵之預脫磷處理所生成的脫磷爐渣等之含磷的製鋼爐渣中，回收該製鋼爐渣中所含有之鐵及磷的方法。

【先前技術】

起因於鐵礦石成分，於高爐中所熔製的熔鐵中係含有磷(P)。磷對於鋼材而言為有害成分，故自習知起為了提高鋼鐵製品的材料特性，而在製鋼步驟中進行脫磷處理。於此脫磷處理中，一般將熔鐵中或熔鋼中的磷以氧氣和氧化鐵予以氧化，其後，將已氧化的磷固定至以 CaO 作為主成分的爐渣中而除去。將熔鐵中或熔鋼中的磷以氧氣予以氧化時因為鐵亦被氧化，故即使在未添加氧化鐵的情況，於爐渣中亦以氧化鐵的形態含有鐵。於熔鐵之預脫磷處理和轉爐之脫碳精鍊等所發生之含磷的製鋼爐渣，習知係作為土木用材料等而被排出至製鋼製程的系外，含磷製鋼爐渣中的磷及鐵未被回收。另外，所謂預脫磷處理，係指在熔鐵於轉爐中進行脫碳精鍊前，預先除去熔鐵中之磷的處理。

近年來，由環境對策及節省資源的觀點而言，實施包含製鋼爐渣的再循環使用、削減製鋼爐渣的發生量。例如，將已預脫磷處理之熔鐵於轉爐脫碳精鍊中發生的爐渣(將轉爐脫碳精鍊中發生的爐渣稱為「轉爐爐渣」)，作為鐵源及製渣劑用之 CaO 源，並經過鐵礦石等之燒

結步驟而再循環至高爐中、或再循環作為熔鐵預處理步驟之 CaO 源。

已預脫磷處理的熔鐵(亦稱為「脫磷熔鐵」)、尤其是已預脫磷處理至製品之磷濃度程度之脫磷熔鐵於轉爐脫碳精鍊中發生的轉爐爐渣，因為幾乎不含有磷，故不必擔心因再循環至高爐而造成熔鐵中磷濃度的增加(突增)。相對地，如將預脫磷處理時發生的脫磷爐渣、和未預脫磷處理之熔鐵(亦稱為「通常熔鐵」)或即使已預脫磷處理但脫磷處理後之磷濃度亦未降低至製品之磷濃度程度的脫磷熔鐵，於轉爐脫碳精鍊時所發生的轉爐爐渣般，若將含磷之爐渣再循環至高爐中，則有不佳情況。即，以氧化物型式再循環至高爐中的磷，於高爐內被還原而使熔鐵的含磷量增加，其結果，陷入所謂來自熔鐵之脫磷負荷增加的不良循環。於是，針對含磷之製鋼爐渣的再循環，尤其是關於對於伴隨了還原精鍊之步驟的再循環，已提案有各種應防止磷之突增的提案。當然，於再循環至預脫磷處理等之氧化步驟的情況中，亦損及作為脫磷劑之機能，而再循環量受到限制。

例如，於專利文獻 1 中，揭示了藉由組合鉻礦石之熔融還原製鍊步驟，與該熔融還原製鍊所熔製之含鉻熔鐵的轉爐脫碳精鍊步驟而熔製不鏽熔鋼時，對上述含鉻熔鐵之脫磷處理所發生的脫磷爐渣，加入碳材並施以進行加熱之汽化脫磷處理，並將汽化脫磷處理後之脫磷爐渣再循環至上述熔融還原製鍊步驟中的技術。

又，於專利文獻 2 中，揭示了將熔融狀態之高爐爐渣、與熔融狀態之轉爐爐渣混合，並於此混合爐渣中，添加碳、矽、鎂之 1 種以上，同時吹入氧氣，將混合爐渣中的磷氧化物還原而作成磷蒸氣，且，將

混合爐渣中的硫(S)作成 $SO_2$，並使該等揮發而成為磷及硫較少的爐渣，將此爐渣再循環至高爐或轉爐中的技術。

又，更且，於專利文獻 3 中，揭示了使用以鹼金屬碳酸鹽作為主成分的造渣劑，將熔鐵或熔鋼之脫磷處理所生成的脫磷爐渣，以水及碳酸氣體處理而得到含有鹼金屬磷酸鹽的萃取液，並於該萃取液中添加鈣化合物，使磷以磷酸鈣型式析出並予以分離回收的技術。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2004-143492 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開昭 55-97408 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開昭 56-22613 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

但是，於上述先前技術中具有下列問題。

即，於專利文獻 1 中，脫磷爐渣雖經由汽化脫磷除去磷而可再循環，但已汽化脫磷的磷未被回收，由確保磷資源的觀點而言稱不止有效果的再循環方法。

於專利文獻 2 中，在屬於含磷爐渣之轉爐爐渣中，混合與轉爐爐渣大約同量的高爐爐渣，但近年來，高爐爐渣並非為廢棄物，而被定位成作為土木、建築資材之高利用價值的資源，將此種高爐爐渣使用作為轉爐爐渣之稀釋用時，就由經濟面而言並不利。

又，專利文獻 3 為濕式處理。即，在濕式處理之情況，不僅處理

所必要的藥品昂貴，且必須有龐大的處理設備，設備費及運轉費均昂貴。

本發明為鑑於上述情事而完成者，其目的在於提供一種在脫磷爐渣和轉爐爐渣等之含磷之製鋼爐渣的再循環時，從該製鋼爐渣廉價地回收磷及鐵，同時可將已回收的磷及鐵分別有效活用作為資源之從製鋼爐渣回收鐵及磷的方法。

(解決問題之技術手段)

為了解決上述課題之第 1 發明之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其特徵為具有：將製鋼精鍊製程中發生的含磷製鋼爐渣，使用含有碳、矽、鋁中之 1 種以上的還原劑予以還原處理，將上述製鋼爐渣中的鐵氧化物及磷氧化物以熔融狀態之含磷熔融鐵的型式從製鋼爐渣中還原、回收的第 1 步驟；將除去了鐵氧化物及磷氧化物的製鋼爐渣，於製鐵步驟或製鋼步驟中再循環作為 CaO 源的第 2 步驟；將上述還原處理所回收的含磷熔融鐵，使用不含氟之 CaO 系助熔劑，進行脫磷處理至含磷熔融鐵中的磷濃度為 0.1 質量%以下為止，於 CaO 系助熔劑中使磷濃縮的第 3 步驟；與將實施了上述脫磷處理之磷濃度為 0.1 質量%以下之含磷熔融鐵，混合至從高爐流出之高爐熔鐵中作為鐵源的第 4 步驟。

第 2 發明之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其特徵為於第 1 發明中，將轉爐中於熔鐵之脫碳精鍊中發生的爐渣(轉爐爐渣)，供至上述第 1 步驟之還原處理。

第 3 發明之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其特徵為於第 1 發明

中，將轉爐中於熔鐵之脫碳精鍊中發生的爐渣，與在熔鐵之預脫磷處理所發生之爐渣(脫磷爐渣)的混合物，供至上述第 1 步驟之還原處理。

第 4 發明之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其特徵為於第 1 至第 3 發明之任一者中，上述含磷熔融鐵係含有 3 質量%以上之碳的熔鐵。

第 5 發明之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其特徵為於第 1 至第 4 發明之任一者中，於高爐熔鐵存在下進行上述第 1 步驟之還原處理。

第 6 發明之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其特徵為於第 1 至第 5 發明之任一者中，上述第 2 步驟中已除去鐵氧化物及磷氧化物之製鋼爐渣的再循環方向，係鐵礦石的燒結步驟或高爐中的熔鐵製造步驟。

第 7 發明之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其特徵為於第 1 至第 5 發明之任一者中，上述第 2 步驟中已除去鐵氧化物及磷氧化物之製鋼爐渣的再循環方向，係熔鐵的脫磷步驟或轉爐中的熔鐵脫碳精鍊步驟。

第 8 發明之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其特徵為於第 1 至第 7 發明之任一者中，將上述第 3 步驟所使用之濃縮磷的 CaO 系助熔劑(濃縮後)，利用作為磷資源。另外，一般於第 3 步驟使用於磷濃縮的 CaO 系助熔劑，係回收作為磷濃縮爐渣。

(對照先前技術之功效)

若根據本發明，於熔鐵之預脫磷處理所發生的脫磷爐渣、和使用通常熔鐵或脫磷不充分之脫磷熔鐵之轉爐脫碳精鍊所發生之轉爐爐渣等之含磷之製鋼爐渣的再循環時，首先，將製鋼爐渣中的鐵氧化物及磷氧化物以含磷熔融鐵型式進行還原、回收，已除去鐵氧化物及磷氧化物的製鋼爐渣，係再循環作為製鐵步驟或製鋼步驟中之 CaO 源，含

磷熔融鐵係進行脫磷處理至磷濃度為 0.1 質量%以下為止並與高爐熔鐵混合；另一方面，含磷熔融鐵中之磷，係經由脫磷處理於 CaO 系助熔劑中，被濃縮至足以回收作為磷資源的程度。因此，於製鋼爐渣之製鐵步驟或製鋼步驟的再循環使用中，不會造成熔鐵的磷濃度上升、或者損及作為脫磷劑的機能，且可實現將製鋼爐渣所含有之鐵及磷分別有效活用作為資源。

【圖式簡單說明】

圖 1 為示出本發明所使用之脫磷處理設備之概略圖。

圖 2 為示出高磷熔鐵於脫磷處理中之磷的舉動圖。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

本發明者等人有鑑於將在熔鐵之預脫磷處理時所發生的脫磷爐渣、和使用通常熔鐵或即使經預脫磷處理但脫磷處理後之磷濃度仍較製品之磷濃度程度高之脫磷熔鐵的轉爐脫碳精鍊時發生之轉爐爐渣等之含磷的製鋼爐渣，於製鐵步驟或製鋼步驟中再循環使用作為脫磷劑和造渣劑用之 CaO 源之目的，首先，檢討解除該製鋼爐渣所含有之磷對於從高爐中流出之熔鐵的影響。

預先被施以預脫磷處理至製品之磷濃度為止之熔鐵於脫碳精鍊時所發生的轉爐爐渣，不致造成熔鐵之磷濃度突增，且經過鐵礦石之燒結步驟而被再循環使用至高爐中作為造渣劑。因此，若由含磷製鋼爐渣中除去磷，則可再循環使用至高爐中。於是，檢討由含磷製鋼爐渣中除去磷。

於含磷製鋼爐渣中，磷係以 $P_2O_5$ 氧化物含有，又，一般而言製鋼爐渣係以 CaO 及 $SiO_2$ 作為主成分。此處，因為磷相較於鈣(Ca)及矽(Si)，其與氧的親和力較弱，故可知若將含磷製鋼爐渣以碳、矽、鋁等還原，則含磷製鋼爐渣中的 $P_2O_5$ 可輕易被還原。此時，於含磷製鋼爐渣中，鐵係以 FeO 和 $Fe_2O_5$ 之形態(以下，總歸稱為「$Fe_xO$」)的氧化物含有，此等鐵氧化物因為與氧的親和力同等於磷，故若將含磷製鋼爐渣以碳、矽、鋁等還原，則可知製鋼爐渣中的 $Fe_xO$ 同時被還原。

又，磷對於鐵中的熔解度高，可知經由還原生成的磷係在經由還原所生成的鐵中迅速熔解。此處，本發明係以由含磷製鋼爐渣中除去磷，改質成含磷量低的製鋼爐渣為目的，已知在將藉還原所生成的磷與製鋼爐渣迅速分離時，期望藉還原所生成的鐵以成為熔融狀態之方式，於高溫下進行還原。即，若藉還原所生成的鐵呈熔融狀態，則熔融鐵與原來的爐渣易分離，因此促進藉還原所生成之鐵自製鋼爐渣分離出。又，可知藉由於此熔融鐵中，熔解生成的磷，則使磷自製鋼爐渣中的分離亦迅速化。可知在將製鋼爐渣作成熔融狀態之情況，更加促進其與含磷鐵的分離。

此時，亦可知所生成之熔融鐵的熔點愈低，則愈促進熔融鐵與爐渣之分離，故較佳係使碳熔解於生成的熔融鐵中，並以熔融鐵型式生成熔鐵。具體而言，可知若碳濃度為 3 質量%以上，則熔鐵的液相線溫度為 1300℃以下，故較佳係將熔鐵之碳濃度確保為 3 質量%以上，使碳熔解於所生成的熔融鐵中時，係使用碳作為還原劑，或在以矽和鋁等作為還原劑之情況，可使碳與製鋼爐渣共存。經由此等處理，所生

成的熔融鐵發生浸碳而自動變成熔鐵，同時含有高濃度磷(為了區別此熔鐵與高爐熔鐵，而稱為「高磷熔鐵」)。

又，預先另外裝入高爐熔鐵，以高爐熔鐵與含磷製鋼爐渣共存之狀態進行還原處理，藉此可滿足上述全部條件，且亦可知其促使磷自製鋼爐渣中之分離。即，可知若為可調製熔鐵之條件，則較佳係預先另外裝入高爐熔鐵並進行含磷製鋼爐渣的還原處理。另外，所得之高磷熔鐵係經由所插入的高爐熔鐵而被稍微稀釋。

含磷製鋼爐渣中之磷及鐵的質量比(P/Fe)為 0.005~0.075，故在還原後之熔融鐵(高磷熔鐵)中含有磷為 0.5~7.5 質量%左右。相對地，目前，由高爐中流出之高爐熔鐵的磷含量為 0.1 質量%左右。因此，在無法將磷濃度為 0.5~7.5 質量%之高磷熔鐵脫磷至磷濃度 0.1 質量%左右之高爐熔鐵程度之情況，將使上述高磷熔鐵的運用受到限制，視情況亦發生無法利用為鐵源的情形。

於是，目前，使用高爐熔鐵之預脫磷處理所使用的脫磷處理設備，將使磷濃度調整至 4.0 質量%(水準 1)、2.0 質量%(水準 2)、1.1 質量%(水準 3)、0.5 質量%(水準 4)之 4 水準的高爐熔鐵，使用作為替代高磷熔鐵，並實施脫磷試驗。高爐熔鐵之磷濃度係使用鐵-磷合金加以調整。

圖 1 中，示出所使用之脫磷處理設備的概略圖。於圖 1 中，收容已調整磷濃度之高磷熔鐵 2 的熔鐵鍋 4，被積載於台車 5 並被搬入至脫磷處理設備 1 中。於此脫磷處理設備 1 中，設置可在熔鐵鍋 4 的內部上下移動之上吹噴槍 6 及噴射噴槍 7。其構成係由上吹噴槍 6，將氧氣或鐵礦石等之氧化鐵吹送至高磷熔鐵 2 中，又，由噴射噴槍 7，將 CaO

系助熔劑或氧化鐵吹入至高磷熔鐵 2。於脫磷處理設備 1 中，進一步設置將 CaO 系助熔劑和氧化鐵上置添加至熔鐵鍋 4 內部之漏斗、旋槽等之原料供給設備，但於圖 1 中省略之。

使用此脫磷處理設備 1，由上吹噴槍 6 吹入氧氣，同時由噴射噴槍 7，以氮氣作為搬送用氣體而吹入粉體狀的 CaO 系助熔劑，以實施高磷熔鐵 2 之脫磷處理。所吹入之 CaO 系助熔劑進行熔融而形成脫磷爐渣 3。此時，高磷熔鐵中的磷經由氧氣而被氧化成為 $P_2O_5$，並被攝入已渣化的 CaO 系助熔劑中而進行高磷熔鐵 2 的脫磷。實驗條件示於表 1。另外，使用生石灰作為 CaO 系助熔劑，且不含有螢光石等之氟源者。又，在熔鐵中添加既定量之 CaO 時，亦可併用噴射噴槍 7 並由上吹噴槍 6 與氧氣一起吹送至熔鐵浴面。

[表 1]

| | |
|---|---|
| 高磷熔鐵量 | 200 噸 |
| 上吹氧氣量 | 10~40$Nm^3$/t |
| CaO 添加量 | 10~80kg/t |
| 氮氣量 | 0.2$Nm^3$/t |
| 脫磷處理時間 | 20 分鐘 |

圖 2 示出以實驗進行之脫磷處理中之高磷熔鐵中的磷舉動。此處，橫軸為氧源單位($Nm^3$/熔鐵噸)，縱軸為熔鐵中的磷濃度(質量%)，水準係以記號加以區別(另外，$Nm^3$ 係指溫度 0℃、大氣壓 1013hPa、相對濕度 0%之基準狀態中的體積)。如圖 2 所示般，可知脫磷反應速度係於

脫磷處理開始前之熔鐵中磷濃度愈高則愈大。又，已知即使是一般對於高爐熔鐵所進行之脫磷處理方法，對於高磷熔鐵 2 亦可進行與高爐熔鐵同等之磷濃度 0.1 質量%左右為止的脫磷處理。因此，脫磷處理後之高磷熔鐵 2 毫不遜色於高爐熔鐵，確認可作為鐵源而混合使用於高爐熔鐵中。另外，由與高爐熔鐵區別之觀點而言，關於對高磷熔鐵施以上述脫磷處理使磷濃度降低後的熔鐵，亦稱為高磷熔鐵。

又，將以此脫磷處理所生成之脫磷爐渣的組成示於表 2。將此脫磷爐渣以磷濃縮爐渣型式回收並有效活用作為磷資源時，較佳係作成與磷酸礦石之組成 $3CaO \cdot P_2O_5$(CaO 與 $P_2O_5$ 之質量比=54：46)同等程度，因此，脫磷爐渣係以含有至少 20 質量%之 $P_2O_5$ 為目標。

[表 2]

| | 脫磷爐渣之組成(質量%) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | CaO | $SiO_2$ | $P_2O_5$ | $Fe_xO$ | MgO | MnO |
| 水準 1 | 38 | 3 | 43 | 14 | 1 | 1 |
| 水準 2 | 34 | 5 | 37 | 21 | 2 | 1 |
| 水準 3 | 27 | 7 | 28 | 30 | 4 | 4 |
| 水準 4 | 20 | 11 | 20 | 39 | 5 | 5 |

如表 2 所示，即使脫磷處理前之熔鐵中磷濃度為 0.5 質量%之水準 4，於所生成之脫磷爐渣中係含有 $P_2O_5$ 為 20 質量%，更且，可知水準 1 及水準 2 中，脫磷爐渣中之 $P_2O_5$ 濃度比 CaO 濃度更高，且比 $3CaO \cdot P_2O_5$ 之組成更加濃縮了 $P_2O_5$。即，可知所生成的脫磷爐渣(磷濃縮爐渣)可充分活用作為磷資源。另外，作為磷資源之主要活用用途，可列舉對於磷肥料的應用。

另外，已知高爐熔鐵之預脫磷處理中所使用的 CaO 系助熔劑，係經由添加 5 質量%左右之螢火石等之氟源，則可促進 Cao 的渣化並促進脫磷反應。但是，將上述方法所生成的脫磷爐渣(磷濃縮爐渣)使用作為例如磷肥料之情況，因為自磷肥料(脫磷爐渣)溶出氟，相對於土壤環境基準之氟溶出值造成問題，故在本發明中不使用氟源。

本發明為根據上述試驗結果而完成者，本發明係從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其特徵為具有：

・將製鋼精鍊製程中發生之含磷製鋼爐渣，使用含有碳、矽、鋁中之 1 種以上的還原劑予以還原處理，將上述製鋼爐渣中之鐵氧化物及磷氧化物，以熔融狀態之含磷熔融鐵的型式從製鋼爐渣中還原、回收的第 1 步驟；

・將已除去鐵氧化物及磷氧化物之製鋼爐渣，於製鐵步驟或製鋼步驟中再循環作為 CaO 源的第 2 步驟；

・將上述還原處理所回收的含磷熔融鐵，使用不含氟之 CaO 系助熔劑，進行脫磷處理至含磷熔融鐵中之磷濃度為 0.1 質量%以下為止，於 CaO 系助熔劑中使磷濃縮的第 3 步驟；與

・將實施了上述脫磷處理之磷濃度為 0.1 質量%以下之含磷熔融鐵，混合至從高爐流出之高爐熔鐵中作為鐵源的第 4 步驟。

根據上述構成之本發明，在將熔鐵之藉預脫磷處理所發生的脫磷爐渣和由使用通常熔鐵或未充分脫磷之脫磷熔鐵之轉爐脫碳精鍊所發生之轉爐爐渣等之含磷製鋼爐渣的再循環時，首先，將製鋼爐渣中的鐵氧化物及磷氧化物以含磷熔融鐵的型式還原、回收，並已除去鐵氧

化物及磷氧化物的製鋼爐渣，可在製鐵步驟或製鋼步驟中再循環作為CaO源。更且，含磷熔融鐵被脫磷處理至磷濃度為0.1質量%以下並混合至高爐熔鐵中，另一方面，含磷熔融鐵中之磷，係經由該脫磷處理而於CaO系助熔劑中，被濃縮至可充分回收作為磷資源之程度，故亦不會造成熔鐵之磷濃度上升等弊病，可實現將製鋼爐渣中所含有之鐵及磷分別有效活用作為資源型式。

另外，即使是預先施以預脫磷處理至製品之磷濃度程度為止之熔鐵於脫碳精鍊時發生的轉爐爐渣，磷含量亦非為零，而含有磷。因此，此轉爐爐渣雖可應用本發明，但該爐渣之磷含量低，即使直接再循環至高爐等中，磷的影響亦可忽略，經由應用本發明反而將導致費用上升。因此，本發明中作為對象之所謂含有磷的製鋼爐渣，係指屬於製鋼步驟之各種精鍊和其預處理所發生之製鋼爐渣中，含有若將此製鋼爐渣再循環至高爐等中，則使熔鐵或熔鋼的磷濃度上升，對於通常之作業造成成本上升之濃度以上之磷的製鋼爐渣。

作為經由還原處理除去了鐵氧化物及磷氧化物之製鋼爐渣的再循環方法，係如上說明般。

・於鐵礦石之燒結步驟中利用作為CaO源(造渣劑)，其後，於高爐中之熔鐵製造步驟中使用作為裝入原料的方法。此外，較佳例亦可列舉：

・於高爐中之熔鐵製造步驟中直接使用作為造渣劑的方法，或

・於高爐熔鐵之預脫磷處理中使用作為脫磷劑之CaO系助熔劑的方法，或

・於轉爐之熔鐵之脫碳精鍊步驟中使用作為造渣劑的方法，以及

・於高爐熔鐵之脫硫處理中使用作為 CaO 系脫硫劑的方法等。其他以外之步驟，只要是製鐵廠中的製鐵步驟及製鋼步驟，若為使用生石灰的步驟，則可使用作為替代生石灰。

更且，若示出實施本發明上之適當的含磷製鋼爐渣例，則以

・使用通常熔鐵或未充分脫磷之脫磷熔鐵之轉爐脫碳精鍊所發生的單獨轉爐爐渣、及

・此轉爐爐渣與熔鐵之預脫磷處理所發生之脫磷爐渣的混合物為適當。

其係因轉爐爐渣為鹼度(質量%CaO/質量%$SiO_2$)較高(通常 3~5 左右)，於將第 2 步驟應用於鐵礦石之燒結步驟之情況中可有利於作為 CaO 源。但，由於轉爐爐渣為鹼度較高，且燒結步驟時之渣化性差，故在欲提高渣化性之情況，可於轉爐爐渣中混合脫磷爐渣。脫磷爐渣為鹼度為 1.5~2.5 左右，經由所含有之 $SiO_2$ 以提高渣化性。即，於使用轉爐爐渣和脫磷爐渣之混合物之情況，係於燒結步驟中，即使未使用氟源，亦可順利進行燒結，又，由於含磷熔融鐵之磷濃度變高，故第 3 步驟中所回收之脫磷處理後的 CaO 系助熔劑(磷濃縮爐渣)的磷濃度上升，促進作為磷資源的活用。但是，單獨使用脫磷爐渣時，因鹼度低且不足以作為燒結步驟的 CaO 源，故不佳。

又，作為供於第 1 步驟之還原處理的製鋼爐渣，於使用轉爐爐渣和脫磷爐渣之混合物之情況，係經由脫磷爐渣中所含有的 $SiO_2$ 而提高所還原處理之製鋼爐渣的渣化性，於還原處理時，亦表現出促進還原

所得之含磷熔融鐵與製鋼爐渣分離的效果。

另外，所發生的轉爐爐渣全量供於本發明之第 1 步驟之還原處理亦無妨，在熔鐵之預脫磷處理中使用轉爐爐渣時，由省資源之觀點而言亦為有效，因此，將所發生的一部分轉爐爐渣，於熔鐵之預脫磷處理步驟中使用作為 CaO 源，且將此剩餘的轉爐爐渣，供於第 1 步驟之還原處理亦無妨。

[實施例]

[實施例 1]

於下述之製鐵-製鋼步驟中、應用了本發明：將從高爐流出的高爐熔鐵，以魚雷車接受熔鐵，並將魚雷車所收容的高爐熔鐵施以脫矽處理及預脫磷處理，其後將高爐熔鐵移換至熔鐵鍋，並對熔鐵鍋內之高爐熔鐵施以機械攪拌式脫硫處理，將此脫硫處理結束後之高爐熔鐵裝入轉爐，於轉爐中施以脫碳精鍊，如此由高爐熔鐵中熔製熔鋼。從高爐流出熔鐵至轉爐脫碳精鍊結束為止之高爐熔鐵及熔鋼的化學成分之例子示於表 3。

[表 3]

| | 化學成分(質量%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | P | Mn | S |
| 所接受熔鐵之高爐熔鐵 | 4.5 | 0.25 | 0.105 | 0.15 | 0.03 |
| 脫矽、脫磷後之高爐熔鐵 | 4.4 | 0.02 | 0.050 | 0.02 | 0.03 |
| 脫硫後之高爐熔鐵 | 4.4 | 0.02 | 0.050 | 0.02 | 0.002 |
| 轉爐脫碳結束後之熔鋼 | 0.03 | 0.01 | 0.012 | 0.01 | 0.003 |

如表 3 所示般，於脫矽、脫磷後之高爐熔鐵中含有 0.05 質量%之磷，比製品之磷濃度程度(0.025 質量%以下)高，使用此高爐熔鐵以轉爐脫碳精鍊所發生之轉爐爐渣中，係含有 1.5 質量%左右之磷($P_2O_5$ 為 3.4 質量%左右)。若將此製鋼爐渣於燒結步驟中使用作為 CaO 源，則發生高爐熔鐵之磷的濃化。於是，對此轉爐爐渣中實施應用本發明之試驗(本發明例 1)。

將 250 噸之轉爐爐渣、50 噸之高爐熔鐵、及作為還原劑之焦炭裝入至三相交流式之電弧爐中，使電弧發生將轉爐爐渣及焦炭加熱，實施轉爐爐渣的還原處理。高爐熔鐵係在經由爐內預先存在熔融熱湯而將製鋼爐渣加熱，以促進製鋼爐渣還原之同時，迅取地攝取製鋼爐渣之還原所生成的含磷鐵，而促進含磷鐵與製鋼爐渣之分離之目的下，而予以裝入者。另外，高爐熔鐵的溫度為 1300℃。經由 30 分鐘的還原處理，與預先裝入的高爐熔鐵合併取得約 100 噸的高磷熔鐵。表 4 中，示出還原處理之條件，表 5 中，示出還原處理前後之製鋼爐渣的組成。

[表 4]

| | |
|---|---|
| 製鋼爐渣裝入量 | 250 噸 |
| 高爐熔鐵裝入量 | 50 噸 |
| 焦炭原單位 | 40kg/t-爐渣 |
| 電力量 | 1000kWh/t |
| 處理時間 | 30 分鐘 |
| 熔鐵溫度 | 1300~1400℃ |

[表 5]

| | | 爐渣之組成(質量%) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | CaO | $SiO_2$ | P | $Fe_xO$ | MgO | MnO |
| 本發明例 1 | 還原處理前 | 47 | 15.5 | 1.5 | 25 | 4.5 | 1.2 |
| | 還原處理後 | 65 | 25 | 0.1 | 1.1 | 7.7 | 0.3 |
| 本發明例 2 | 還原處理前 | 35 | 17 | 2.0 | 27 | 4.9 | 2.7 |
| | 還原處理後 | 50 | 24 | tr | tr | 7.0 | 0.1 |

又，亦對熔鐵之預脫磷處理發生之脫磷爐渣與上述轉爐爐渣之混合物(混合比＝1：1)實施應用了本發明之試驗(本發明例 2)。另外，轉爐爐渣之組成係與本發明例 1 所使用之轉爐爐渣(參照表 5)相同，脫磷爐渣之組成為 CaO：22 質量%、$SiO_2$：18 質量%、P：2.4 質量%、$Fe_xO$：28 質量%、MgO：5.2 質量%、MnO：4.1 質量%。

於上述之電弧爐中，裝入轉爐爐渣與脫磷爐渣之混合物 250 噸、高爐熔鐵 50 噸、和作為還原劑的焦炭，發生電弧將混合爐渣及焦炭加熱，實施混合爐渣之還原處理。高爐熔鐵係在經由使爐內預先存在熔融熱湯而將混合爐渣加熱，促進混合爐渣還原之同時，迅速地攝取混合爐渣之還原所生成的含磷鐵，以促進含磷鐵與混合爐渣分離之目的下，予以裝入者。

相較於上述之本發明例 1，爐內爐渣為早期熔融，並經由 25 分鐘的還原處理，與預先裝入的高爐熔鐵合併得到約 100 噸的高磷熔鐵。還原處理之條件同上述表 4。上述表 5 中示出還原處理前後之混合爐渣的組成。

本發明例 1 及本發明例 2 均將所得之高磷熔鐵由電弧爐中流出熱湯至熔鐵鍋，其後，將爐內殘留之約 200 噸的製鋼爐渣排出至爐渣鍋。所得之高磷熔鐵的化學成分，於本發明例 1 中，為碳：4.3 質量%、矽：0.01 質量%、錳：2.2 質量%、磷：3.0 質量%、硫：0.05 質量%，於本發明例 2 中，為碳：4.3 質量%、矽：0.01 質量%、錳：3.1 質量%、磷：4.5 質量%、硫：0.05 質量%。本發明例 2 之磷濃度較高，其他為同等。

含磷製鋼爐渣之 P/Fe，若換算成 P 濃度則為 0.5~7.5 質量%，本實施例中使用高爐熔鐵並稀釋至約 1/2 之濃度，於此情況中 P 濃度為 0.25~3.75 質量%，上述磷濃度為此範圍內，與先前之實績一致。對於此高磷熔鐵，使用圖 1 所示之脫磷處理設備施行脫磷處理。表 6 中，示出本發明例 1 及本發明例 2 中對於高磷熔鐵進行的脫磷處理條件。

[表 6]

| | 本發明例 1 | 本發明例 2 |
|---|---|---|
| 高磷熔鐵量 | 100 噸 | 100 噸 |
| 上吹氧氣量 | 25$Nm^3$/t | 25$Nm^3$/t |
| CaO 添加量 | 25kg/t | 25kg/t |
| 氮氣量 | 0.2$Nm^3$/t | 0.5$Nm^3$/t |
| 脫磷處理時間 | 25 分鐘 | 25 分鐘 |

經由此脫磷處理，高磷熔鐵之磷濃度係於本發明例 1 及本發明例 2 均減少至 0.1 質量%為止。脫磷處理前後之高磷熔鐵的化學組成示於表 7。

[表 7]

| | | 高磷熔鐵之化學成分(質量%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Si | P | Mn | S |
| 本發明例 1 | 脫磷處理前 | 4.3 | 0.01 | 3.0 | 2.2 | 0.05 |
| | 脫磷處理後 | 4.0 | 0.01 | 0.1 | 0.01 | 0.05 |
| 本發明例 2 | 脫磷處理前 | 4.3 | 0.01 | 4.5 | 3.1 | 0.05 |
| | 脫磷處理後 | 4.0 | 0.01 | 0.1 | 0.01 | 0.05 |

將脫磷處理後之高磷熔鐵，混合至高爐熔鐵，並對混合之熔鐵施行脫矽、脫磷處理，其後，經過脫硫處理步驟， 裝入至轉爐。於轉爐施行通常的精鍊，熔製指定成分的熔鋼。又，經由此高磷熔鐵的脫磷處理，於本發明例 1 及本發明例 2 均得到 CaO：62 質量%、$SiO_2$：2.2 質量%、P：28 質量%、$Fe_xO$：2.8 質量%、MgO：4 質量%、MnO：0.8 質量%之脫磷爐渣(磷濃縮爐渣)。此磷濃縮爐渣可利用作為磷肥料。

另一方面，還原處理後的轉爐爐渣係於冷卻後，於鐵礦石之燒結步驟中，使用作為造渣劑用之 CaO 源，且所製造之燒結礦係裝入至高爐作為鐵源，熔製高爐熔鐵。所熔製之高爐熔鐵的磷濃度為 0.1 質量%左右，完全無問題。

相對地，將上述製鋼步驟中發生的轉爐爐渣直接再循環作為燒結礦之 CaO 源之情況中，由高爐中流出之熔鐵的磷濃度變高，於熔鐵之預脫磷處理中之脫磷劑(氧源及 CaO 系助熔劑)的原單位及發生之脫磷爐渣量為 1.5 倍，生產性降低 20%。

另外，於本發明中，轉爐爐渣所含有之鐵分之約 80 質量% 為被回

104. 4. 27 年 月 日修(更)正替換頁

收，其係與將轉爐爐渣直接再循環作為燒結礦之 CaO 源之情況大約同等。

(產業上之可利用性)

根據本發明，則可由脫磷爐渣和轉爐爐渣等含磷之製鋼爐渣中廉價地回收磷及鐵，且回收後之製鋼爐渣在製鐵步驟或製鋼步驟中可再循環作為 CaO 源，而且回收之磷及鐵可分別有效活用作為資源。因此，實現製鋼步驟中之資源的高度有效活用。

【符號說明】

1 脫磷處理設備

2 高磷熔鐵

3 脫磷爐渣

4 熔鐵鍋

5 台車

6 上吹噴槍

7 噴射噴槍

104年 4月 27日修(更)正替換頁

APR 2 7 2015
替換頁

# 申請專利範圍

1. 一種從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其特徵為具有：

將製鋼精鍊製程中發生的含磷製鋼爐渣，使用含有碳、矽、鋁中之1種以上的還原劑進行還原處理，將上述製鋼爐渣中的鐵氧化物及磷氧化物以磷濃度為0.5質量%以上之熔融狀態之含磷熔融鐵型式從製鋼爐渣中還原、回收的第1步驟；與

將上述還原處理所回收的含磷熔融鐵，使用不含氟之CaO系助熔劑，進行脫磷處理至含磷熔融鐵中的磷濃度為0.1質量%以下為止，於CaO系助熔劑中使磷以$P_2O_5$之形式濃縮20質量%以上的第2步驟。

2. 如申請專利範圍第1項之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其中，將轉爐中於熔鐵之脫碳精鍊中發生的爐渣，供至上述第1步驟之還原處理。

3. 如申請專利範圍第1項之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其中，將轉爐中於熔鐵之脫碳精鍊中發生的爐渣、與在熔鐵之預脫磷處理所發生之爐渣的混合物，供至上述第1步驟之還原處理。

4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其中，上述含磷熔融鐵含有3質量%以上碳的熔鐵。

5. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其中，於高爐熔鐵之存在下進行上述第1步驟之還原處理。

6. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之從製鋼爐渣回收鐵及磷之方法，其中，將上述第2步驟所生成之於CaO系助熔劑中濃縮有磷之

104. 4. 27
年 月 日修(更)正替換頁

脫磷爐渣，利用作為磷資源。

104. 4. 27
年 月 日修(更)正替換頁

# 圖式



圖 1

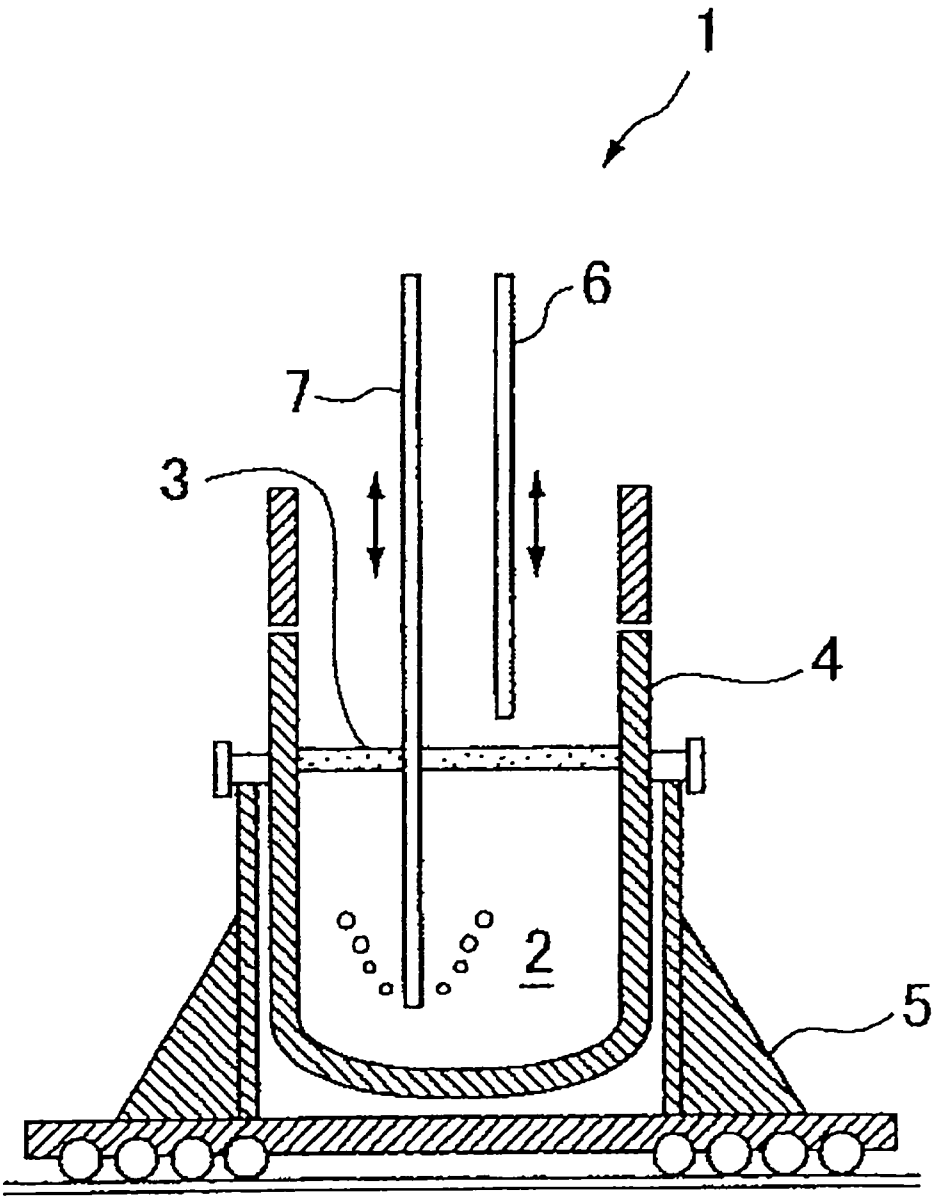


圖 2

