



(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 I660049 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：107101421

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 15 日

(51)Int. Cl. : C21C7/064 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/19 日本 2017-007209

(71)申請人：日商杰富意鋼鐵股份有限公司(日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)  
日本(72)發明人：藤井勇輔 FUJII, YUSUKE (JP)；中井由枝 NAKAI, YOSHIE (JP)；正木秀弥  
MASAKI, HIDEYA (JP)；菊池直樹 KIKUCHI, NAOKI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

CN 102337370A CN 105274272A

JP 2016-141871A

審查人員：許嘉展

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 28 頁

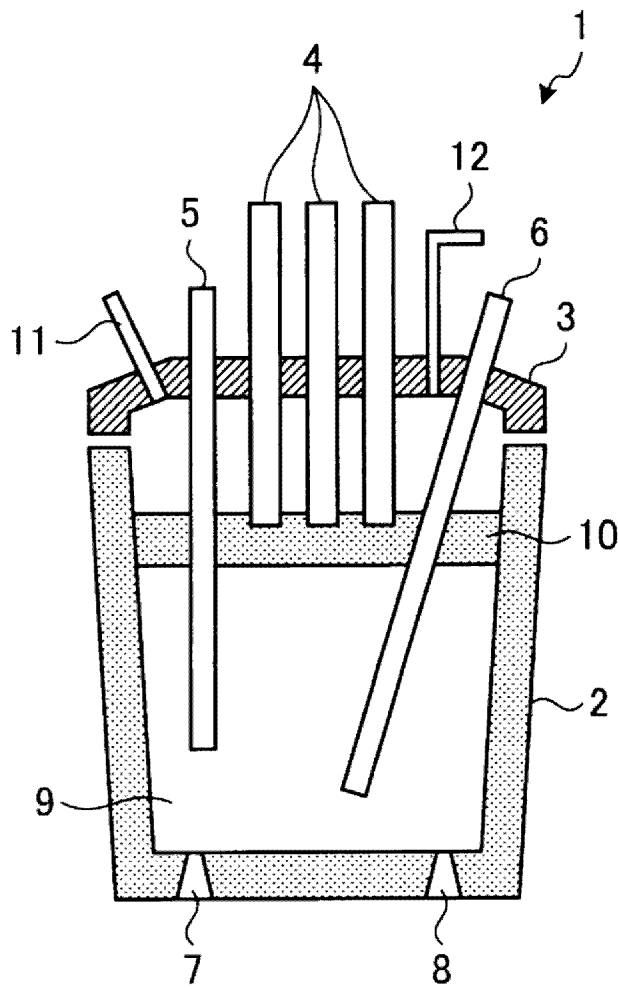
(54)名稱

鋼液的脫硫處理方法及脫硫劑

(57)摘要

本發明的鋼液的脫硫處理方法是如下方法，即藉由於收容鋼液的澆桶內添加包含生石灰的脫硫劑並於澆桶內對鋼液進行攪拌而減少鋼液中的硫磺濃度，且所述鋼液的脫硫處理方法的特徵在於使用包含細孔直徑處於 0.5 $\mu$ m~10 $\mu$ m 的範圍內的細孔的容積和為 0.1mL/g 以上的生石灰的脫硫劑來作為脫硫劑。藉此，即便不使用 CaF<sub>2</sub> 或預熔型助焊劑，亦可效率良好地進行脫硫處理。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . LF 設備

2 . . . 澆桶

3 . . . 蓋

4 . . . 電極

5、6 . . . 浸漬長矛

7、8 . . . 底吹多孔  
磚

9 . . . 鋼液

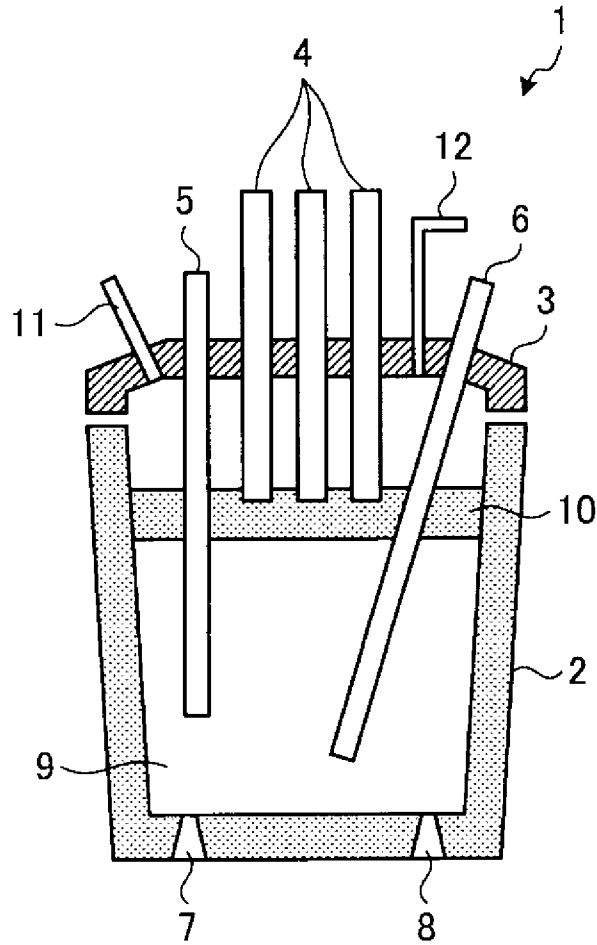
10 . . . 熔渣

11 . . . 原材料投入  
斜槽

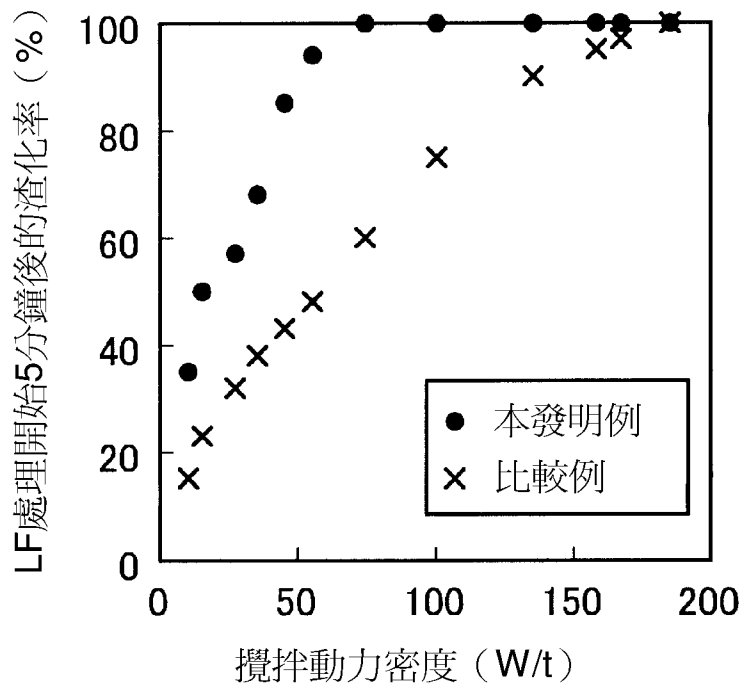
12 . . . Ar 氣體導入  
管

【圖1】

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋼液的脫硫處理方法及脫硫劑

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種鋼液的脫硫處理方法及脫硫劑。

【先前技術】

【0002】 近年來，由於伴隨著鋼的高附加價值化或鋼鐵材料的使用用途擴大等而出現的材料特性提高，因此對於高純度鋼製造的要求提高，尤其是對於作為使鋼鐵材料的韌性下降的元素的硫磺的含量少的極低硫鋼的要求變高。於鋼鐵材料的熔製過程中，有鐵水階段中的脫硫處理與鋼液階段中的脫硫處理，通常鋼鐵材料僅利用鐵水階段中的脫硫處理進行熔製。但是，於高級電磁鋼板或管線用鋼材等極低硫鋼的熔製過程中，僅利用鐵水階段中的脫硫處理並不充分，除了鐵水階段中的脫硫處理以外，進一步需要鋼液階段中的脫硫處理。

【0003】 通常，鋼液階段中的脫硫處理藉由具有鋼液的電弧加熱機構或攪拌機構、進而朝鋼液中的助焊劑或合金粉等粉體吹入機構的鋼包精煉（ASEA-SKF）法、真空電弧加熱脫氣（vacuum arc degassing，VAD）法、埋弧鋼包爐（ladle furnace，LF）法等澆桶精煉法進行。澆桶精煉法是藉由如下流程進行，即向收容有藉由轉爐中的脫碳精煉熔製而成的鋼液的澆桶內添加脫硫劑，對鋼液與脫硫劑進行攪拌、混合或電弧加熱，藉此使脫硫劑渣化，在藉

由脫硫劑的渣化而形成的熔渣與鋼液之間發生熔渣-金屬間反應而使鋼液中的硫磺成分轉移至熔渣中。

【0004】 此處，作為脫硫劑，可使用以  $\text{CaO}$ （生石灰）為主成分、且於其中加入有以脫硫劑的熔點下降為目的的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ （氧化鋁）、 $\text{CaF}_2$ （螢石）等的脫硫劑。為了藉由利用澆桶精煉法的脫硫處理方法而發生有效率的脫硫反應，重要的是使所添加的脫硫劑儘快渣化、以及提高攪拌強度來使藉由脫硫劑的渣化而形成的熔渣與金屬的接觸面積增大。脫硫劑通常放置於澆桶內的鋼液上方而添加，無論於添加後藉由電弧加熱來對脫硫劑進行渣化，還是於添加後利用與鋼液的攪拌、混合來對脫硫劑進行渣化，渣化均需要長時間。

【0005】 因此，為了促進脫硫劑的渣化，專利文獻 1 中揭示了如下方法，即添加作為生石灰、氧化鋁及螢石的混合品的助焊劑，其後進行起泡處理，將脫硫處理後的熔渣組成設為  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.5$ 、 $\text{CaF}_2 \geq 5$  質量%而對鋼液進行脫硫。另外，專利文獻 2 中揭示了如下方法，即為了促進脫硫劑的渣化，使用  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  的預熔型助焊劑（預先混合並均勻溶解而成者）或  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$  的預熔型助焊劑作為脫硫劑。另一方面，關於鋼液攪拌的強化，作為不提高攪拌用氣體流量而提高攪拌強度的方法，專利文獻 3、專利文獻 4、專利文獻 5 中揭示了將助焊劑混入攪拌用氣體中並加以吹入的方法。

[現有技術文獻]

## [專利文獻]

【0006】 專利文獻 1：日本專利特開平 8-260025 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 9-217110 號公報

專利文獻 3：日本專利特開昭 61-91318 號公報

專利文獻 4：日本專利特開昭 61-281809 號公報

專利文獻 5：日本專利特開 2000-234119 號公報

## 【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

然而，根據專利文獻 1 記載的方法，於使用含有  $\text{CaF}_2$  的脫硫劑的情況下，存在如下問題：藉由所生成的熔渣中的  $\text{CaF}_2$ ，形成澆桶的耐火物激烈地熔損，澆桶的壽命大幅縮短。另外，根據專利文獻 2 記載的方法，預熔型助焊劑價格非常高，而存在處理成本上升的問題。另外，含有  $\text{CaF}_2$  的脫硫劑中，亦同樣地產生所述問題。

【0008】 另一方面，專利文獻 3、專利文獻 4、專利文獻 5 記載的方法中，相對於吹入氣體流量而言助焊劑吹入量有限制（固氣比限制為  $5 \text{ kg/kg} \sim 30 \text{ kg/kg}$ ），可增加的攪拌力有限制。另外，於增加攪拌用氣體流量的情況下，會產生如下問題等，即澆桶內的鋼液液面的晃動（搖動）激烈，產生飛濺且原料金屬附著於蓋上，或者電極與鋼液之間發生短路等而電弧不穩定，從而電弧加熱變得困難。

【0009】 本發明是鑒於所述課題而成，其目的在於提供一種即便

不使用  $\text{CaF}_2$  或預熔型助焊劑亦可效率良好地進行脫硫處理的鋼液的脫硫處理方法及脫硫劑。

[解決課題之手段]

【0010】 本發明的鋼液的脫硫處理方法是如下方法，即藉由於收容鋼液的澆桶內添加包含生石灰的脫硫劑並於澆桶內對鋼液進行攪拌而減少鋼液中的硫磺濃度，且所述鋼液的脫硫處理方法的特徵在於：使用包含細孔直徑處於  $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和為  $0.1 \text{ mL/g}$  以上的生石灰的脫硫劑來作為所述脫硫劑。

【0011】 本發明的鋼液的脫硫處理方法的特徵在於：於所述發明中，所述生石灰包含 90% 以上的粒徑處於  $1 \text{ mm} \sim 30 \text{ mm}$  的範圍內的粒子。

【0012】 本發明的脫硫劑的特徵在於：包含細孔直徑處於  $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和為  $0.1 \text{ mL/g}$  以上的生石灰，所述生石灰包含 90% 以上的粒徑處於  $1 \text{ mm} \sim 30 \text{ mm}$  的範圍內的粒子。

【0013】 本發明的鋼液的脫硫處理方法的特徵在於：於所述發明中，以滿足下述數式 (1) 所示的攪拌動力密度的條件的方式對所述鋼液進行攪拌。再者，於本說明書中，所謂「 $\text{Nm}^3$ 」是指氣壓  $101325 \text{ Pa}$ 、溫度  $273.15 \text{ K}$  的標準狀態下的氣體的體積。

【0014】 [數 1]

$$\varepsilon = 6.183 \times \frac{Q \times T_1}{W} \times \left( \ln \left( 1 + \frac{h}{1.02 \times 10^{-4} \times P} \right) + \left( 1 - \frac{T_g}{T_1} \right) \right) \geq 100 \quad \dots (1)$$

$\varepsilon$ ：利用氣體的鋼液的攪拌動力密度（W/t）、 $Q$ ：氣體流量（Nm<sup>3</sup>/min）、

$W$ ：鋼液量（t）、 $T_1$ ：鋼液溫度（℃）、 $T_g$ ：氣體溫度（℃）、

$h$ ：浴深（m）、 $P$ ：環境壓力（Pa）

**【0015】** 本發明的鋼液的脫硫處理方法的特徵在於：於所述發明中，於所述鋼液自轉爐出鋼開始至脫硫處理開始後 10 分鐘以內投入至鋼液中的鋁的量滿足下述數式（2）。

**【0016】** [數 2]

$$([\text{sol.Al}]_1 - [\text{sol.Al}]_2 + 0.05) \leq W_{\text{Al}} \leq ([\text{sol.Al}]_1 - [\text{sol.Al}]_2 + 0.1) \quad \dots (2)$$

$[\text{sol.Al}]_1$ ：熔製對象鋼種的 Al 濃度規格上限值（質量%）

$[\text{sol.Al}]_2$ ：轉爐出鋼後的鋼液中 Al 濃度（質量%）

$W_{\text{Al}}$ ：澆桶脫硫處理開始 10 分鐘以內投入的 Al 量（kg/t）

**【0017】** 本發明的鋼液的脫硫處理方法的特徵在於：於所述發明中，以所述澆桶內的氧濃度成為 15% 以下的方式向所述澆桶內吹入 Ar 氣體。

[發明的效果]

**【0018】** 根據本發明的鋼液的脫硫處理方法及脫硫劑，即便不使用 CaF<sub>2</sub> 或預熔型助焊劑亦可效率良好地進行脫硫處理。

**【圖式簡單說明】****【0019】**

圖 1 為實施本發明時使用的 LF 設備的側面概略圖。

圖 2 為表示本發明例及比較例的渣化率的圖。

**【實施方式】**

**【0020】** 本發明的發明者等人為了解決所述課題，而著眼於石灰的粒度及細孔徑或鋼液成分並重覆進行了努力研究。更具體而言，本發明的發明者等人以如下為目的而重覆進行了各種試驗、研究，即，於使用含  $\text{CaO}$  物質作為脫硫劑的主要構成物質並藉由利用澆桶精煉法的脫硫處理對硫磺濃度為 0.0030 質量%以下的低硫鋼進行熔製時，即便不使用  $\text{CaF}_2$  作為脫硫劑的一部分，另外即便脫硫劑並非預熔型助焊劑，亦可使作為脫硫劑而添加的助焊劑迅速渣化，而效率良好地進行脫硫處理。

**【0021】** 結果，本發明的發明者等人發現為了促進作為脫硫劑而添加的助焊劑的渣化，重要的是添加助焊劑時的鋼液的溫度、 $\text{sol.Al}$  濃度、石灰的粒度及石灰的細孔徑。其中，鋼液的溫度由來自轉爐的出鋼時的鋼液的溫度而決定，過分地提高出鋼時的鋼液的溫度會使轉爐耐火物的熔損增大且導致處理成本的增加而並非上策。

**【0022】** 因此，本發明的發明者等人發現藉由使用以石灰所具有的細孔中細孔直徑處於  $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和為  $0.1 \text{ mL/g}$  以上的生石灰為主成分的粉狀脫硫劑，可高效率地進

行脫硫處理，從而想到了本發明。再者，生石灰的細孔徑分佈藉由以下所示的方法進行測定。

【0023】 首先，作為前處理，於 120°C 下對生石灰進行 4 小時恆溫乾燥。繼而，使用麥克幕泰斯 (Micromeritics) 公司製造的奧特普 (Autopore) IV9520，藉由水銀壓入法求出進行了乾燥的生石灰的細孔直徑處於約 0.0036 μm ~ 200 μm 的範圍內的細孔分佈，計算出累積細孔容積曲線。進而，根據算出的累積細孔容積曲線求出細孔直徑處於 0.5 μm ~ 10 μm 的範圍內的細孔的容積和。

【0024】 使用以下的數式 (3) 所示的瓦什伯恩 (Washburn) 式子計算出細孔直徑。再者，數式 (3) 中，P 表示壓力，D 表示細孔直徑，σ 表示水銀的表面張力 (=480 達因 (dynes) /cm)，θ 表示水銀與試樣的接觸角 (=140 度 (degrees))。

【0025】 [數 3]

$$P \times D = -4 \times \sigma \times \cos \theta \quad \dots (3)$$

【0026】 自高爐中出鐵的鐵水在鐵水鍋或魚雷車等鐵水搬送用容器中被接收，並搬送至進行接下來的步驟的脫碳精煉的轉爐中。通常，於所述搬送途中對鐵水實施脫硫處理或脫磷處理等鐵水預處理，本發明為製造低硫鋼的技術，因此實施脫硫處理。另外，即便於就低硫鋼的成分規格方面而言無須進行脫磷處理的情況下，為了防止來自轉爐出鋼後的脫硫處理中的轉爐熔渣的複磷

而實施脫磷處理。

【0027】 其次，在轉爐中對實施了脫硫處理及脫磷處理的鐵水實施脫碳精煉，將所得的鋼液於澆桶中出鋼。關於轉爐中的脫碳精煉，由於對鐵水已實施了脫硫處理及脫磷處理，因此使用少量的生石灰（ $\text{CaO}$ ）及少量的白雲石（ $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$ ）或煅燒白雲石（ $\text{MgO-CaO}$ ）作為助焊劑，而於爐內形成熔渣（以下，稱為「轉爐熔渣」）。所述轉爐熔渣承擔促進鐵水的脫磷反應的作用，但由於已對鐵水實施了脫磷處理，因此主要的作用是防止吹煉過程中的鐵飛濺的產生及抑制轉爐爐襯耐火物的熔損。

【0028】 於出鋼末期，轉爐熔渣混入至鋼液中而流出至澆桶內，因此為了防止該情況，實施通常所實施的熔渣流出防止對策。即便實施熔渣流出防止對策，亦難以完全防止轉爐熔渣的流出，澆桶中某程度量的轉爐熔渣混入至鋼液中而流出。於出鋼後，亦可將混入並流入至鋼液中的轉爐熔渣自澆桶中去除，但是轉爐熔渣中的  $\text{SiO}_2$  成分有助於之後作為脫硫劑添加的含  $\text{CaO}$  物質的渣化，因此亦可不去除。

【0029】 為了於澆桶內形成規定組成的  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系的脫硫用熔渣，而於澆桶內添加作為助焊劑的含  $\text{CaO}$  物質、含  $\text{MgO}$  物質、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  物質及含  $\text{SiO}_2$  物質。其中，如上所述， $\text{MgO}$  與  $\text{CaO}$  相比脫硫能力低，因此亦可不添加含  $\text{MgO}$  物質。另外，為了鋼液的脫氧及熔渣的還原（熔渣中的  $\text{Fe}$  氧化物及  $\text{Mn}$  氧化物的還原），於澆桶內添加金屬  $\text{Al}$ 。

【0030】 該些物質亦可利用藉由 ASEA-SKF 法、VAD 法及 LF 法中的任一種方法來實施脫硫處理的後步驟的設備來添加，但就促進 CaO 的渣化的觀點而言，較佳為於自轉爐向澆桶的出鋼時或剛出鋼後添加於澆桶內。剛出鋼後添加的生石灰較佳為於生石灰所具有的細孔中細孔直徑處於  $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和為  $0.1\ \text{mL/g}$  以上，且包含 90% 以上的粒徑處於  $1\ \text{mm} \sim 30\ \text{mm}$  的範圍內的粒子。

【0031】 關於含 CaO 物質、含 MgO 物質、金屬 Al、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  物質及含  $\text{SiO}_2$  物質的添加量，考慮到流出至澆桶內的轉爐熔渣的質量及成分組成，以包含所述轉爐熔渣在內添加的助焊劑渣化後於澆桶內生成的熔渣的組成成為  $\text{SiO}_2$  含量 = 5 質量% ~ 15 質量% 的範圍內且  $[(\text{質量}\% \text{CaO}) + (\text{質量}\% \text{MgO})] / (\text{質量}\% \text{Al}_2\text{O}_3) = 1.5 \sim 3.0$  的範圍內的方式，較佳為  $[(\text{質量}\% \text{CaO}) + (\text{質量}\% \text{MgO})] / (\text{質量}\% \text{Al}_2\text{O}_3) = 1.8 \sim 2.5$  的範圍內的方式，規定含 CaO 物質、含 MgO 物質、金屬 Al、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  物質及含  $\text{SiO}_2$  物質的各自的添加量。

【0032】 該情況下，更佳為以生成的熔渣的  $(\text{質量}\% \text{MgO}) / (\text{質量}\% \text{CaO})$  成為 0.10 以下的方式規定各自的添加量。而且，將該些物質以規定的添加量添加於澆桶內。關於金屬 Al，並非所添加的所有量成為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，亦溶解於鋼液中而殘留。因此，預先藉由試驗求出溶解於鋼液中的溶解 Al 量與成為熔渣中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量的比率，基於該比率來設定金屬 Al 的添加量。不添加  $\text{CaF}_2$ 。

【0033】 再者，於本發明中，所謂「將脫硫處理後的澆桶內熔渣

的組成調整為實質上不含  $\text{CaF}_2$  的組成」是指不使用  $\text{CaF}_2$  等氟化物作為  $\text{CaO}$  的渣化促進劑而調整脫硫處理後的熔渣組成，即便不可避免地混入至所使用的含  $\text{CaO}$  物質或含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  物質等中而帶來的氟存在於脫硫處理後的熔渣中，亦定義為實質上不含  $\text{CaF}_2$  的熔渣。

【0034】 作為所添加的含  $\text{CaO}$  物質，使用生石灰（ $\text{CaO}$ ）、石灰石（ $\text{CaCO}_3$ ）、消石灰（ $\text{Ca(OH)}_2$ ）、白雲石（ $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$ ）、煨燒白雲石（ $\text{MgO-CaO}$ ）等，作為含  $\text{MgO}$  物質，使用鎂砂（ $\text{MgO}$ ）、白雲石（ $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$ ）、煨燒白雲石（ $\text{MgO-CaO}$ ）等。

【0035】 關於石灰的粒度，就反應效率及添加良率的觀點而言，較佳為平均粒徑處於  $1\text{ mm}\sim 30\text{ mm}$  的範圍內。就減少排氣系統中吸入的量的觀點而言，理想的是微粉的量少，較佳為平均粒徑  $30\text{ mm}$  以上的石灰少。平均粒徑的測定方法為如下所述。採用  $1\text{ kg}$  的脫硫劑，分別於  $500\text{ }\mu\text{m}$  以下、 $500\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ mm}$ 、 $1\text{ mm}\sim 5\text{ mm}$ 、 $5\text{ mm}\sim 10\text{ mm}$ 、 $10\text{ mm}\sim 15\text{ mm}$ 、 $15\text{ mm}\sim 20\text{ mm}$ 、 $20\text{ mm}\sim 25\text{ mm}$ 、 $25\text{ mm}\sim 30\text{ mm}$ 、 $30\text{ mm}$  以上的 9 個階段進行過篩，利用重量比率計算平均粒徑，並藉由以下所示的數式（4）求出。

【0036】 [數 4]

$$D_a = \frac{\sum_i (w_i)}{\sum_i (w_i / d_i)} \quad \dots (4)$$

$D_a$ ：平均粒徑（mm）

$d_i$ ：各粒徑範圍中的平均粒徑（篩目中央值）（mm）

$w_i$ ：各篩上的熔渣重量（kg）

【0037】 作為含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  物質，使用鋁浮渣（含有 20 質量%~70 質量%的金屬 Al、剩餘部分的主成分為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、鋁土（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、燒製氧化鋁（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）等。鋁浮渣亦成為金屬 Al 的代替。作為含  $\text{SiO}_2$  物質，使用矽砂（ $\text{SiO}_2$ ）、矽灰石（ $\text{CaO-SiO}_2$ ）等。該情況下，於流出至澆桶內的轉爐熔渣的質量多的情況下，亦可無須添加含  $\text{SiO}_2$  物質。另外，關於含  $\text{MgO}$  物質，若不添加含  $\text{MgO}$  物質，熔渣組成亦可成為 $[(\text{質量}\%\text{CaO})+(\text{質量}\%\text{MgO})]/(\text{質量}\%\text{Al}_2\text{O}_3)=1.5\sim 3.0$  的範圍內，較佳為 1.8~2.5 的範圍內，則亦可不添加。

【0038】 繼而，將收容鋼液的澆桶搬送至藉由 ASEA-SKF 法、VAD 法及 LF 法中的任一種方法來實施脫硫處理的設備中，實施鋼液的脫硫處理。本發明中，以利用 LF 設備實施脫硫處理的情況為例進行說明。圖 1 為實施本發明時使用的 LF 設備的側面概略圖。圖 1 中，符號 1 表示 LF 設備，符號 2 表示澆桶，符號 3 表示升降式蓋，符號 4 表示電弧加熱用電極，符號 5、6 表示浸漬長矛，符號 7、8 表示底吹多孔磚，符號 9 表示鋼液，符號 10 表示熔渣，符號 11 表示原材料投入斜槽，符號 12 表示 Ar 氣體導入管。

【0039】 在所述 LF 設備 1 中，將裝載於移動式台車（未圖示）的收容鋼液 9 的澆桶 2 配置於蓋 3 的正下方的規定位置，使蓋 3 下降而密接於澆桶 2 的上端部，於該狀態下，自 Ar 氣體導入管 12

供給 Ar 氣體並將由澆桶 2 與蓋 3 包圍的空間設為 Ar 氣體環境。較佳為以澆桶 2 內的氧濃度成為 15% 以下的方式自安裝於爐蓋周圍的配管吹入 Ar 氣體。藉由使澆桶 2 內的氧濃度減少，可減少 LF 處理過程中與空氣中的氧反應而損失的 Al 量。自澆桶 2 吹入的 Ar 氣體的流量較佳為設為  $\pi L^2/4Q$  的值成為 50~150 (m/min) 的範圍內的流量，更佳為成為 70~100 (m/min) 的範圍內的流量。此處，L 為澆桶的直徑 (m)，Q 為 Ar 氣體流量 (Nm<sup>3</sup>/min)。原因在於：若 Ar 氣體的流量少，則氧濃度未充分下降，反之若 Ar 氣體流量過多，則鋼液溫度下降。

【0040】 於未預先向澆桶 2 內添加含 CaO 物質、含 MgO 物質、金屬 Al、含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物質及含 SiO<sub>2</sub> 物質的情況下以及該些物質的添加量不足的情況下，於該狀態下，經由原材料投入斜槽 11 向澆桶 2 內投入該些物質的助焊劑及金屬 Al。金屬 Al 較佳為於開始 10 分鐘以內以滿足以下所示的數式 (5) 的方式添加。即，就促進脫硫處理的方面而言，較佳為根據轉爐出鋼後的 Al 濃度添加金屬 Al 來提高鋼液中的 Al 濃度。

【0041】 [數 5]

$$([\text{sol.Al}]_1 - [\text{sol.Al}]_2 + 0.05) \leq W_{\text{Al}} \leq ([\text{sol.Al}]_1 - [\text{sol.Al}]_2 + 0.1) \quad \dots (5)$$

[sol.Al]<sub>1</sub>：熔製對象鋼種的 Al 濃度規格上限值 (質量%)

[sol.Al]<sub>2</sub>：轉爐出鋼後的鋼液中 Al 濃度 (質量%)

$W_{Al}$ ：澆桶脫硫處理開始 10 分鐘以內投入的 Al 量 (kg/t)

【0042】 繼而，視需要對電極 4 進行通電而產生電弧，對鋼液 9 進行加熱，與此同時將所添加的助焊劑渣化，然後使浸漬長矛 5 或浸漬長矛 6 浸漬於鋼液 9 中，自浸漬長矛 5、浸漬長矛 6 或底吹多孔磚 7、底吹多孔磚 8 中的至少一個部位向鋼液 9 中吹入作為攪拌用氣體的 Ar 氣體，而對鋼液 9 進行攪拌。藉由對鋼液 9 進行攪拌，助焊劑與鋼液 9 混合，而進行助焊劑的渣化，從而生成熔渣 10。

【0043】 所生成的熔渣 10 藉由鋼液 9 的攪拌而與鋼液 9 攪拌、混合，在鋼液 9 與熔渣 10 之間產生熔渣-金屬間反應，且產生鋼液 9 中的硫磺成分向熔渣中轉移的脫硫反應。該情況下，就促進脫硫反應的觀點而言，如上所述較佳為將 Ca 合金粉、金屬 Mg 粉及 Mg 合金粉中的任一種或兩種以上與 Ar 氣體一起自浸漬長矛 5、浸漬長矛 6 向鋼液 9 中吹入，或者於脫硫處理的至少一個時期同時進行自浸漬長矛 5、浸漬長矛 6 的攪拌用氣體的吹入與自底吹多孔磚 7、底吹多孔磚 8 的攪拌用氣體的吹入。

【0044】 作為 Ca 合金粉，使用 Ca-Si 合金粉或 Ca-Al 合金粉等，作為 Mg 合金粉，使用 Mg-Al-Zn 合金粉或 Mg-Si-Fe 合金粉等。關於該些金屬粉的粒徑，只要可吹入添加，則無須特別限定，就確保反應界面積的觀點而言，較佳為將最大粒徑設為 1 mm 以下。若鋼液 9 的硫磺濃度變為 0.0010 質量%以下，則停止向鋼液 9 中吹入 Ar 氣體而結束脫硫處理。於在脫硫處理結束的時間點鋼液 9

的溫度低於目標溫度的情況下，實施電弧加熱，另外於鋼液 9 的成分不在目標範圍內的情況下，經由原材料投入斜槽 11 投入成分調整用合金鐵或金屬。於脫硫處理結束後，視需要利用 RH 真空脫氣裝置等實施脫氣精煉，然後利用連續鑄造機鑄造成熔渣鑄片。

【0045】 如以上說明般，根據本發明，於利用使用含 CaO 物質作為脫硫劑的主要構成物質的澆桶精煉法而進行的鋼液 9 的脫硫處理中，將脫硫處理後的熔渣組成以 SiO<sub>2</sub> 的含量成為 5 質量%~15 質量%的範圍內的方式進行調整，因此 SiO<sub>2</sub> 作為 CaO 的渣化促進劑發揮功能而促進 CaO 的渣化，另外將脫硫處理後的熔渣組成以  $[(\text{質量}\% \text{CaO}) + (\text{質量}\% \text{MgO})] / (\text{質量}\% \text{Al}_2\text{O}_3)$  成為 1.5~3.0 的範圍內的方式進行調整，因此對於熔渣 10，可確保高脫硫能力，結果即便不使用 CaF<sub>2</sub> 作為脫硫劑的一部分，另外即便脫硫劑並非預熔型助焊劑，亦可實現有效率地進行鋼液 9 的脫硫處理。再者，所述說明是利用 LF 設備實施本發明的例子，於 ASEA-SKF 設備及 VAD 設備中亦可以所述為基準來應用本發明。

【0046】 [實施例 1]

於對自高爐出鐵的鐵水進行脫矽處理、脫硫處理及脫磷處理後，將所述鐵水裝入轉爐中來實施脫碳精煉，而獲得碳濃度處於 0.05 質量%~0.09 質量%的範圍內、硫磺濃度處於 0.0041 質量%~0.0043 質量%的範圍內、磷濃度處於 0.004 質量%~0.010 質量%的範圍內的約 250 噸的鋼液。於出鋼後，不將流出至澆桶的轉爐熔渣緩緩渣化，將添加有金屬 Al、生石灰、輕燒白雲石及鋁浮渣的

澆桶搬送至圖 1 所示的 LF 設備中。使電極浸漬於熔渣中，一面進行電弧加熱，一面自浸漬長矛向鋼液中吹入 2000 NL/min 的 Ar 氣體，攪拌鋼液，進行約 30 分鐘脫硫處理，以使硫磺濃度為 0.0024% 以下為目標實施脫硫處理。

【0047】 於以下所示的表 1 中示出各脫硫試驗中的脫硫處理前後的鋼液中硫磺濃度（化學分析值）及脫硫率。另外，表 1 的備考欄中，將本發明的範圍內的試驗表示為「本發明例」，除此以外表示為「比較例」。再者，脫硫率是相對於脫硫處理前的鋼液中硫磺濃度而以百分率表示脫硫處理前後的鋼液中硫磺濃度的差的值。另外，所謂脫硫評價為「○」表示脫硫處理後的鋼液中硫磺濃度為 0.0024% 以下，所謂脫硫評價為「×」表示脫硫處理後的鋼液中硫磺濃度超過 0.0024%。

【0048】 [表 1]

(表 1)

試驗編號	0.5 μm~10 μm 細孔總容積 mL/g	平均粒徑 mm	[S]成分推移			脫硫評價	備考
			處理前[S]	處理後[S]	脫硫率		
			質量[%]	質量[%]	[%]		
1	0.03	10	0.0042	0.0028	33.3	×	比較例
2	0.06	10	0.0043	0.0027	37.2	×	比較例
3	0.09	10	0.0041	0.0025	39.0	×	比較例
4	0.15	10	0.0042	0.0021	50.0	○	本發明例
5	0.2	10	0.0042	0.0019	54.8	○	本發明例
6	0.2	0.5	0.0044	0.0022	50.0	○	本發明例
7	0.2	0.8	0.0041	0.0020	51.2	○	本發明例
8	0.2	1.5	0.0043	0.0018	58.1	○	本發明例
9	0.2	3	0.0043	0.0016	62.8	○	本發明例
10	0.2	5	0.0042	0.0016	61.9	○	本發明例
11	0.2	15	0.0041	0.0015	63.4	○	本發明例
12	0.2	25	0.0043	0.0014	67.4	○	本發明例
13	0.2	28	0.0042	0.0016	61.9	○	本發明例
14	0.2	32	0.0043	0.0017	60.5	○	本發明例
15	0.2	40	0.0042	0.0019	54.8	○	本發明例

【0049】 將試驗水準與結果一併示於表 1 中。於細孔直徑處於 0.5  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和不適當的比較例(試驗編號 1 ~ 3) 中，與本發明例(試驗編號 4 ~ 15) 相比，脫硫率低。另外，於本發明例中，於生石灰的平均粒徑處於 1 mm ~ 30 mm 的範圍內的水準的情況下，渣化受到促進且鋼液的脫硫率亦高。

【0050】 [實施例 2]

於對自高爐出鐵的鐵水進行脫矽處理、脫硫處理及脫磷處理後，將所述鐵水裝入轉爐中來實施脫碳精煉，而獲得碳濃度處於 0.05 質量% ~ 0.09 質量%的範圍內、硫磺濃度處於 0.0041 質量% ~ 0.0043 質量%的範圍內、磷濃度處於 0.004 質量% ~ 0.010 質量%的範圍內的約 250 t 的鋼液。於出鋼後，不將流出至澆桶的轉爐熔渣緩緩渣化，將添加有金屬 Al、生石灰、輕燒白雲石及鋁浮渣的澆桶搬送至圖 1 所示的 LF 設備中。使電極浸漬於熔渣中，一面進行電弧加熱，一面自浸漬長矛向鋼液中吹入 500 NL/min ~ 2000 NL/min 的 Ar 氣體，攪拌鋼液，進行約 30 分鐘脫硫處理，以使硫磺濃度為 0.0024% 以下為目標實施脫硫處理。

【0051】 於以下所示的表 2 中示出各脫硫試驗中的脫硫處理前後的鋼液中硫磺濃度(化學分析值)及脫硫率。再者，所謂脫硫評價為「○」表示脫硫處理後的鋼液中硫磺濃度為 0.0024% 以下。

【0052】 [表 2]

(表 2)

試驗編號	攪拌動力密度	LF 處理開始 5 分鐘時的 渣化率	[S]成分推移		脫硫率	脫硫評價	備考
			處理前[S]	處理後[S]			
	[W/t]	[%]	質量[%]	質量[%]	[%]	-	-
16	10	35	0.0042	0.0019	54.8	○	本發明例
17	15	50	0.0042	0.0018	57.1	○	本發明例
18	27	57	0.0041	0.0018	56.1	○	本發明例
19	35	68	0.0042	0.0018	57.1	○	本發明例
20	45	85	0.0042	0.0017	59.5	○	本發明例
21	55	94	0.0042	0.0017	59.5	○	本發明例
22	74	100	0.0042	0.0017	59.5	○	本發明例
23	100	100	0.0043	0.0015	65.1	○	本發明例
24	135	100	0.0041	0.0014	65.9	○	本發明例
25	158	100	0.0042	0.0013	69.0	○	本發明例
26	167	100	0.0042	0.0012	71.4	○	本發明例
27	185	100	0.0044	0.0011	75.0	○	本發明例

【0053】 將試驗水準與結果一併示於表 2 中。可確認到伴隨著攪拌動力的增加，LF 處理開始 5 分鐘後的渣化率及脫硫率提高。另外，確認到藉由攪拌動力密度滿足以下所示的數式 (6)，可獲得高渣化率及脫硫率。

【0054】 [數 6]

$$\varepsilon = 6.183 \times \frac{Q \times T_1}{W} \times \left( \ln \left( 1 + \frac{h}{1.02 \times 10^{-4} \times P} \right) + \left( 1 - \frac{T_g}{T_1} \right) \right) \geq 100 \quad \dots(6)$$

$\varepsilon$ ：利用氣體的鋼液的攪拌動力密度 (W/t)、Q：氣體流量 (Nm<sup>3</sup>/min)、

W：鋼液量 (t)、T<sub>1</sub>：鋼液溫度 (°C)、T<sub>g</sub>：氣體溫度 (°C)、

h：浴深 (m)、P：環境壓力 (Pa)

【0055】 [實施例 3]

圖 2 為表示本發明例及比較例的渣化率的圖。將細孔直徑處

於  $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和為  $0.2\ \text{mL/g}$ 、粒徑為  $20\ \text{mm}$  以下的生石灰設為本發明例，將細孔直徑處於  $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和為  $0.03\ \text{mL/g}$ 、粒徑為  $20\ \text{mm}$  以下的生石灰設為比較例。如圖 2 所示，可確認到本發明例中，即便為與比較例相比而相同的攪拌動力密度 ( $135\ \text{W/t}$ )，亦可促進渣化。

#### 【0056】 [實施例 4]

於對自高爐出鐵的鐵水進行脫矽處理、脫硫處理及脫磷處理後，將所述鐵水裝入轉爐中來實施脫碳精煉，而獲得碳濃度處於  $0.05\ \text{質量}\% \sim 0.09\ \text{質量}\%$  的範圍內、硫磺濃度處於  $0.0041\ \text{質量}\% \sim 0.0044\ \text{質量}\%$  的範圍內、磷濃度處於  $0.004\ \text{質量}\% \sim 0.010\ \text{質量}\%$  的範圍內的約  $250\ \text{t}$  的鋼液。於出鋼後，不將流出至澆桶的轉爐熔渣緩緩渣化，將添加有金屬 Al、生石灰、輕燒白雲石及鋁浮渣的澆桶搬送至圖 1 所示的 LF 設備中。於 LF 處理中，使用細孔直徑處於  $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和為  $0.2\ \text{mL/g}$ 、粒徑為  $20\ \text{mm}$  以下的生石灰。

【0057】 於以下所示的表 3 中示出各脫硫試驗中的脫硫處理前後的鋼液中硫磺濃度（化學分析值）及脫硫率。此處， $[\text{sol.Al}]_1$  為熔製對象鋼種的 Al 濃度規格上限值（質量%）， $[\text{sol.Al}]_2$  為轉爐出鋼後的鋼液中 Al 濃度（質量%）。再者，所謂脫硫評價為「○」表示脫硫處理後的鋼液中硫磺濃度為  $0.0024\%$  以下。

【0058】 [表 3]

(表 3)

試驗編號	[sol.Al] <sub>1</sub>	[sol.Al] <sub>2</sub>	(5)式的左邊	(5)式的右邊	W <sub>Al</sub>	[sol.Al] <sub>3</sub>	RH 處理時間	[S]成分推移			脫硫評價	備考
	%	%	kg/t	kg/t	kg/t	%	min	處理前[S]	處理後[S]	脫硫率		
								質量[%]	質量[%]	[%]		
28	0.050	0.023	0.77	1.27	1	0.039	30	0.0042	0.0011	73.8	-	本發明例
29	0.050	0.025	0.75	1.25	1.1	0.043	29	0.0043	0.0011	74.4	○	本發明例
30	0.050	0.026	0.74	1.24	1.2	0.047	31	0.0041	0.0010	75.6	○	本發明例
31	0.050	0.024	0.76	1.26	1.3	0.051	36	0.0042	0.0009	78.6	○	本發明例
32	0.050	0.025	0.75	1.25	1.4	0.055	39	0.0042	0.0008	81.0	○	本發明例
33	0.050	0.024	0.76	1.26	1.5	0.059	42	0.0044	0.0008	81.8	○	本發明例

【0059】 如表 3 所示，於在 LF 處理開始 10 分鐘以內投入的 Al 量處於所述數式 (5) 的範圍內的水準的情況下，LF 處理結束時的 $[\text{sol.Al}]_3$  值為規格範圍內，脫硫率亦高。另一方面，於在 LF 處理開始 10 分鐘以內投入的 Al 量多於所述數式 (5) 所示的範圍的水準的情況下，LF 處理結束時的 $[\text{sol.Al}]_3$  值高於規格上限值，而產生接下來的步驟的利用 RH 的脫 Al 處理的需要，RH 的處理時間延長。

【0060】 [實施例 5]

於對自高爐出鐵的鐵水進行脫矽處理、脫硫處理及脫磷處理後，將鐵水裝入轉爐中來實施脫碳精煉，而獲得碳濃度處於 0.05 質量%~0.09 質量%的範圍內、硫磺濃度處於 0.0041 質量%~0.0044 質量%的範圍內、磷濃度處於 0.004 質量%~0.010 質量%的範圍內的約 250 t 的鋼液。於出鋼後，不將流出至澆桶的轉爐熔渣緩緩渣化，將添加有金屬 Al、生石灰、輕燒白雲石及鋁浮渣的澆桶搬送至圖 1 所示的 LF 設備中。於 LF 處理中，使用細孔直徑處於 0.5  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和為 0.2 mL/g、粒徑為 20 mm 以下的生石灰，於自 LF 處理開始 10 分鐘以內以滿足所述數式 (5) 的方式添加金屬 Al。

【0061】 於以下所示的表 4 中示出各脫硫試驗中的脫硫處理前後的鋼液中硫磺濃度（化學分析值）及脫硫率。再者，所謂脫硫評價為「○」表示脫硫處理後的鋼液中硫磺濃度為 0.0024%以下。

【0062】 [表 4]

(表 4)

試驗編號	氧濃度	處理過程中 Al 損失 (捲 入空氣)	[S]成分推移			脫硫評價	備考
			處理前[S]	處理後[S]	脫硫率		
-	%	kg/t	質量[%]	質量[%]	[%]	-	
34	20	0.50	0.0042	0.0014	66.7	○	本發明例
35	18	0.47	0.0043	0.0014	67.4	○	本發明例
36	16	0.45	0.0041	0.0013	68.3	○	本發明例
37	14	0.37	0.0042	0.0012	71.4	○	本發明例
38	12	0.32	0.0042	0.0011	73.8	○	本發明例
39	10	0.30	0.0044	0.0010	77.3	○	本發明例

【0063】 如表 4 所示，可確認到於澆桶內氧濃度為 15% 以下的水準（試驗編號 37～試驗編號 39）的情況下處理過程中 Al 損失減少。再者，處理過程中 Al 損失（捲入空氣）是使用以下所示的數式（7）來求出。

【0064】 [數 7]

$$X_{Al-loss} = ([sol.Al]_2 - [sol.Al]_3) \times 10 + W_{Al-all} - X_{Al-loss-De-S} - X_{Al-loss-slag} \quad \dots (7)$$

[sol.Al]<sub>2</sub>：轉爐出鋼後的鋼液中 Al 濃度（質量%）、

[sol.Al]<sub>3</sub>：澆桶脫硫處理結束後的鋼液中 Al 濃度（質量%）、

W<sub>Al-all</sub>：澆桶脫硫處理中投入的 Al 量（kg/t）、

X<sub>Al-loss-De-S</sub>：由於脫硫反應（ $3CaO+3S+2Al \rightarrow 3CaS+Al_2O_3$ ）而損失的 Al 量（kg/t）、

X<sub>Al-loss-slag</sub>：熔渣中的氧化物的由於還原（ $6MnO+4Al \rightarrow 2Al_2O_3+6Mn$  等）而損失的 Al 量（kg/t）、

$X_{Al-loss}$ ：由於空氣的捲入而損失的 Al 量 (kg/t)

[產業上之可利用性]

【0065】 根據本發明，可提供一種即便不使用  $CaF_2$  或預熔型助焊劑亦可效率良好地進行脫硫處理的鋼液的脫硫處理方法及脫硫劑。

【符號說明】

【0066】

- 1：LF 設備
- 2：澆桶
- 3：蓋
- 4：電極
- 5、6：浸漬長矛
- 7、8：底吹多孔磚
- 9：鋼液
- 10：熔渣
- 11：原材料投入斜槽
- 12：Ar 氣體導入管



I660049

**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 鋼液的脫硫處理方法及脫硫劑**【中文】**

本發明的鋼液的脫硫處理方法是如下方法，即藉由於收容鋼液的澆桶內添加包含生石灰的脫硫劑並於澆桶內對鋼液進行攪拌而減少鋼液中的硫磺濃度，且所述鋼液的脫硫處理方法的特徵在於使用包含細孔直徑處於  $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和為  $0.1\ \text{mL/g}$  以上的生石灰的脫硫劑來作為脫硫劑。藉此，即便不使用  $\text{CaF}_2$  或預熔型助焊劑，亦可效率良好地進行脫硫處理。

**【指定代表圖】** 圖 1。**【代表圖之符號簡單說明】**

- 1：LF 設備
- 2：澆桶
- 3：蓋
- 4：電極
- 5、6：浸漬長矛
- 7、8：底吹多孔磚
- 9：鋼液
- 10：熔渣
- 11：原材料投入斜槽

12：Ar 氣體導入管

【特徵化學式】

無

## 【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種鋼液的脫硫處理方法，其藉由於收容鋼液的澆桶內添加包含生石灰的脫硫劑並於所述澆桶內對所述鋼液進行攪拌而減少所述鋼液中的硫磺濃度，且所述鋼液的脫硫處理方法的特徵在於：

使用包含細孔直徑處於  $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和為  $0.1 \text{ mL/g}$  以上的生石灰的脫硫劑來作為所述脫硫劑。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的鋼液的脫硫處理方法，其中所述生石灰包含 90% 以上的粒徑處於  $1 \text{ mm} \sim 30 \text{ mm}$  的範圍內的粒子。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的鋼液的脫硫處理方法，其中以滿足下述數式 (1) 所示的攪拌動力密度的條件的方式對所述鋼液進行攪拌；

$$\varepsilon = 6.183 \times \frac{Q \times T_1}{W} \times \left( \ln \left( 1 + \frac{h}{1.02 \times 10^{-4} \times P} \right) + \left( 1 - \frac{T_g}{T_1} \right) \right) \geq 100 \quad \dots(1)$$

$\varepsilon$ ：利用氣體的鋼液的攪拌動力密度 ( $\text{W/t}$ )、 $Q$ ：氣體流量 ( $\text{Nm}^3/\text{min}$ )、

$W$ ：鋼液量 ( $\text{t}$ )、 $T_1$ ：鋼液溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )、 $T_g$ ：氣體溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )、

$h$ ：浴深 ( $\text{m}$ )、 $P$ ：環境壓力 ( $\text{Pa}$ )。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的鋼液的脫硫處

理方法，其中於所述鋼液自轉爐出鋼開始至脫硫處理開始後 10 分鐘以內投入至所述鋼液中的鋁的量滿足下述數式 (2)；

$$([\text{sol.Al}]_1 - [\text{sol.Al}]_2 + 0.05) \leq W_{\text{Al}} \leq ([\text{sol.Al}]_1 - [\text{sol.Al}]_2 + 0.1) \quad \dots(2)$$

$[\text{sol.Al}]_1$ ：熔製對象鋼種的 Al 濃度規格上限值 (質量%)

$[\text{sol.Al}]_2$ ：轉爐出鋼後的鋼液中 Al 濃度 (質量%)

$W_{\text{Al}}$ ：澆桶脫硫處理開始 10 分鐘以內投入的 Al 量 (kg/t)。

【第 5 項】如申請專利範圍第 3 項所述的鋼液的脫硫處理方法，其中於所述鋼液自轉爐出鋼開始至脫硫處理開始後 10 分鐘以內投入至所述鋼液中的鋁的量滿足下述數式 (2)；

$$([\text{sol.Al}]_1 - [\text{sol.Al}]_2 + 0.05) \leq W_{\text{Al}} \leq ([\text{sol.Al}]_1 - [\text{sol.Al}]_2 + 0.1) \quad \dots(2)$$

$[\text{sol.Al}]_1$ ：熔製對象鋼種的 Al 濃度規格上限值 (質量%)

$[\text{sol.Al}]_2$ ：轉爐出鋼後的鋼液中 Al 濃度 (質量%)

$W_{\text{Al}}$ ：澆桶脫硫處理開始 10 分鐘以內投入的 Al 量 (kg/t)。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的鋼液的脫硫處理方法，其中以所述澆桶內的氧濃度成為 15% 以下的方式向所述澆桶內吹入 Ar 氣體。

【第 7 項】如申請專利範圍第 3 項所述的鋼液的脫硫處理方法，其中以所述澆桶內的氧濃度成為 15% 以下的方式向所述澆桶內吹

入 Ar 氣體。

【第 8 項】如申請專利範圍第 4 項所述的鋼液的脫硫處理方法，其中以所述澆桶內的氧濃度成為 15% 以下的方式向所述澆桶內吹入 Ar 氣體。

【第 9 項】如申請專利範圍第 5 項所述的鋼液的脫硫處理方法，其中以所述澆桶內的氧濃度成為 15% 以下的方式向所述澆桶內吹入 Ar 氣體。

【第 10 項】一種脫硫劑，其特徵在於：包含細孔直徑處於  $0.5\ \mu\text{m}$  ~  $10\ \mu\text{m}$  的範圍內的細孔的容積和為  $0.1\ \text{mL/g}$  以上的生石灰，所述生石灰包含 90% 以上的粒徑處於  $1\ \text{mm}$  ~  $30\ \text{mm}$  的範圍內的粒子。