

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年6月11日(11.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/116643 A1

- (51) 国際特許分類:
C21C 7/00 (2006.01) C21C 5/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047930
- (22) 国際出願日: 2019年12月6日(06.12.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-230108 2018年12月7日(07.12.2018) JP
- (71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宗 岡 均 (MUNEOKA, Hitoshi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番

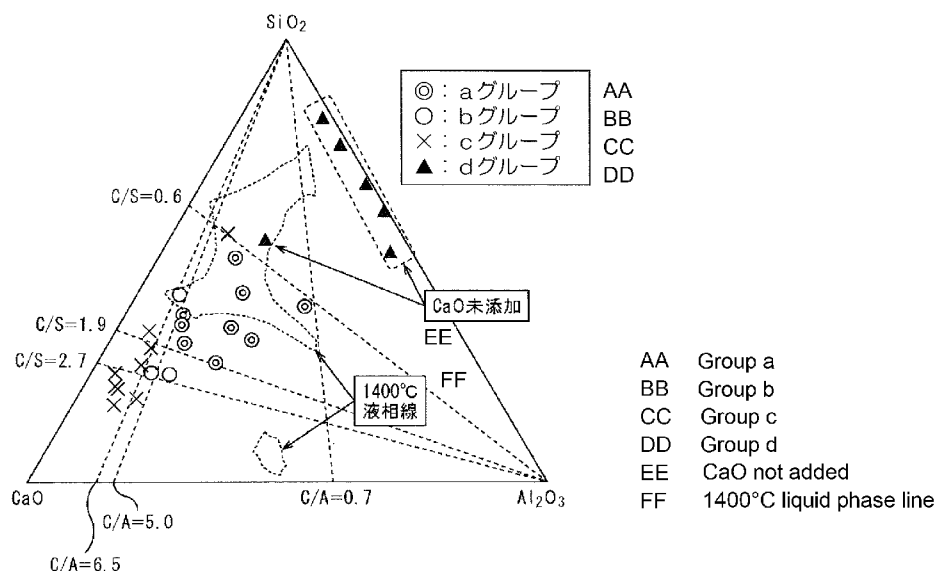
1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 浅原紀史(ASAHARA, Norifumi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 坂元 基紘(SAKAMOTO, Motohiro); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 山▲崎▼強(YAMAZAKI, Tsuyoshi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: CARBURIZER AND CARBURIZATION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 加炭材およびそれを用いた加炭方法



(57) Abstract: This carburizer for carburizing molten iron housed in an electric furnace or a ladle, is a mixture of calcined lime and a carbon material having an ash content of 5-18 mass%, and satisfies the conditions $0.6 \leq (mc+Mc)/ms \leq 2.7$ and $0.7 \leq (mc+Mc)/ma \leq 6.5$. This carburization method uses said carburizer. Here, mc represents the mass of CaO in the carbon material, ms represents the mass of SiO₂ in the carbon material, ma represents the mass of Al₂O₃ in the carbon material, and Mc represents the mass of the calcined lime.

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 電気炉または取鍋に収容された溶鉄に対して加炭を行う加炭材であって、灰分が5質量%以上18質量%以下の炭素材料と生石灰との混合物であり、 $0.6 \leq (m_c + M_c) / m_s \leq 2.7$ 、かつ $0.7 \leq (m_c + M_c) / m_a \leq 6.5$ の条件を満たす加炭材およびそれを用いた加炭方法。ここで、 m_c は前記炭素材料中の CaO の質量を表し、 m_s は前記炭素材料中の SiO_2 の質量を表し、 m_a は前記炭素材料中の Al_2O_3 の質量を表し、 M_c は前記生石灰の質量を表す。

明 細 書

発明の名称： 加炭材およびそれを用いた加炭方法

技術分野

[0001] 本開示は、電気炉または取鍋において加炭を効率よく行うための加炭材およびそれを用いた加炭方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、鉄スクラップ、冷銑、直接還元鉄などの冷鉄源が電気炉で溶解精錬され、建材などに使われる鋼材が生産されている。この電気炉の主なエネルギー源はアーク熱であるが、溶解精錬の促進と高価な電気エネルギーの節減とを目的として、酸素ガス（鉄の酸化溶解用）、気体燃料、液体燃料、粉コークスなどの補助熱源も使用されている。

[0003] また、溶鉄中に固体炭素材料を加炭材として添加して溶鉄を加炭し、溶鉄中の炭素を酸素ガスで燃焼して補助熱源とすることも行われている。加炭材は、人造黒鉛質、土状黒鉛、各種コークス、無煙炭、木材、これらを原料として生成された材料が使用されてきた。また、熔融還元法では、一般に鉄鉱石及び酸化性ガスと共に多量の石炭を投入して鉄鉱石の還元を行うが、取鍋で高炭素鋼を製造するために補助的な加炭を行うことがある。

[0004] 加炭材またはその加炭技術としては、例えば、特許文献1には、灰分12質量%未満の土状黒鉛を焼成することによって得られる製鉄、製鋼用加炭材が開示されており、特許文献2には、土状黒鉛を添加することを特徴とする加炭技術が開示されている。特許文献3には、コークスの代替としてココナツヤシまたはアブラヤシのヤシガラを乾留して得られる加炭材が開示されている。また、特許文献4には、脱リン処理中の加炭技術としてバイオマス由来の炭素源を添加する技術が開示されている。

[0005] 電気炉において冷鉄源として鉄スクラップを使用する場合は、カーボンインジェクションおよび酸素富化操業を行うことが一般的であり、加炭材が吹き込みガスに搬送されて溶鉄中に吹き込まれる。これに対し、加炭材を炉の

上方から自由落下により投入できれば、気体搬送に関連する設備を省くことができるほか、加炭材の粒径等の制限が緩和され、コストが低減する。また、冷鉄源として鉄スクラップ以外に直接還元鉄を使用する場合であって、金属化率の低い低品位な直接還元鉄を利用する場合には、熱源としての炭素源以外に還元のための炭素源も必要となり、多量の加炭が必要となる。さらに、低N高級鋼を製造するためには、脱炭時の脱Nを行うために加炭が必要となり、安価にかつ効率良く加炭することができれば、高級鋼の製造を安価に行うことができる。

[0006] 一般的に、灰分が多く混じった安価の炭素材料を用いることができれば、コストを低位に抑えることができるが、炭素材料中の灰分含有量が高いと、多くの利用方法において好ましくない。灰分含有量が高い場合には加炭速度が著しく遅くなることが一般に知られている。ここで加炭速度とは、炭素源を炉内に添加した状態において、溶鉄中の炭素濃度が上昇する速度を意味する。例えば、特許文献1には、灰分12質量%未満の土状黒鉛は、人造黒鉛質と同等の加炭性（加炭速度）が実現されるものの、それを上回る灰分量の加炭材では加炭速度が著しく遅くなることが示されている。また、特許文献4には、灰分含有量が高いほど加炭速度が低下することが示されており、加炭材においては9質量%以下の灰分含有量としている。このように灰分含有量が高いと加炭速度が遅くなるのは、灰分から生成される成分が炭素質をコーティングするためと考えられている。

[0007] 一方、炭素材料に添加材を加えた加炭材、あるいはそれを用いた加炭方法も提案されている。例えば、特許文献5には、粉状無煙炭に CaF_2 と MgO を添加しブリケット化した造塊無煙炭が示されている。しかしながら、現在ではスラグからフッ素が溶出してしまうなどの問題から、副材料としてフッ素レスのものが求められており、使用が制限されてしまう。また、特許文献6には、炭素材料に CaO を20質量%以上80質量%未満混合した加炭材が示されているが、 CaO の割合が大きいため、コストが高くなってしまう。また、特許文献7には、RH式真空脱ガス処理中に CaO/C の質量比が

18以上となるように調整して加炭材を上吹き添加する調整方法が示されているが、この方法もCaOの割合が大きいという課題があるほか、溶鋼中の炭素濃度の上昇幅が0.005～0.010質量%の範囲であり、一般的な電気炉における溶銑の製造とは大きく異なっている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開昭55－38975号公報
特許文献2：特開平1－247527号公報
特許文献3：特開2009－46726号公報
特許文献4：特開2013－72111号公報
特許文献5：特開2004－76138号公報
特許文献6：特開2003－171713号公報
特許文献7：特開2013－36056号公報
特許文献8：特開2016－151036号公報
特許文献9：特許第5803824号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 電気炉のような攪拌強度が弱い条件で、灰分を多く含む安価な炭素材料を加炭材として使用すると、前述のように、加炭速度が低下してしまう可能性がある。電気炉のような攪拌強度が弱い条件では、特許文献1で示されているよりも低い灰分濃度でも加炭速度が遅くなり、5質量%程度以上で灰分濃度の影響が顕著になることを発明者らは知見した。これに対して、高灰分の炭素材料を使用する際の効率（すなわち、加炭速度）を従来の知見以上に上昇させることができれば、安価な炭素材料を高効率で用いることができるので好ましい。そのためには、炭素材料中の灰分により炭素質の表面に形成される膜を除去し、加炭を促進する方策が必要である。また、加炭材を自由落下により投入する場合、インジェクション又は底吹きによる粉体供給と異な

り、溶鉄と加炭材との接触面積が小さくなるために加炭速度が低下し、溶解する前にスラグに取り込まれてしまったり飛散してしまったりするなどして、加炭速度が低下する虞がある。

[0010] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、安価でかつ反応効率に優れた加炭材およびそれを用いた加炭方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記の課題を解決するために検討を重ねたところ、生石灰を炭素材料に加えることで炭素質の表面の灰分膜の影響を低減できることを見出した。また、生石灰の適正量が灰分（本開示において「ASH」と記す場合がある。）中の SiO_2 および Al_2O_3 の含有量に応じて変化することも知見した。

[0012] 本開示の要旨は以下のとおりである。

<1> 電気炉または取鍋に収容された溶鉄に対して加炭を行う加炭材であって、

灰分が5質量%以上18質量%以下の炭素材料と生石灰との混合物であり、以下の式（1）及び式（2）の条件を満たす加炭材。

$$0.6 \leq (m_c + M_c) / m_s \leq 2.7 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

$$0.7 \leq (m_c + M_c) / m_a \leq 6.5 \quad \cdots \text{式 (2)}$$

ここで、 m_c は前記炭素材料中の CaO の質量を表し、 m_s は前記炭素材料中の SiO_2 の質量を表し、 m_a は前記炭素材料中の Al_2O_3 の質量を表し、 M_c は前記生石灰の質量を表す。

<2> 前記混合物が、以下の式（1A）及び式（2A）の条件を満たす<1>に記載の加炭材。

$$0.6 \leq (m_c + M_c) / m_s \leq 1.9 \quad \cdots \text{式 (1A)}$$

$$0.7 \leq (m_c + M_c) / m_a \leq 5.0 \quad \cdots \text{式 (2A)}$$

<3> 上記<1>に記載の加炭材を用いた加炭方法であって、前記電気炉または前記取鍋において、ガスを吹き込んで前記溶鉄を攪拌して形成された

溶鉄面に向けて、前記加炭材を添加して加炭を行う加炭方法。

<4> 前記加炭材を、前記溶鉄面に向けてランスから投入することにより添加する<3>に記載の加炭方法。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、安価でかつ反応効率に優れた加炭材およびそれを用いた加炭方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]アーク式電気炉を用いて加炭材を上方から投入して加炭するプロセスを説明するための図である。

[図2]炭素材料ごとの加炭材中 CaO と SiO_2 との比率 C/S と容量係数との関係を示す図である。

[図3]炭素材料ごとの加炭材中 CaO と Al_2O_3 の比率 C/A と容量係数との関係を示す図である。

[図4] $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系状態図上での加炭速度の大きさを示す図である。

[図5]異なる攪拌動力密度での、加炭材中 CaO と SiO_2 との比率 C/S と容量係数との関係を示す図である。

[図6]異なる攪拌動力密度での、加炭材中 CaO と Al_2O_3 との比率 C/A と容量係数との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示の実施形態を、図1を参照しながら説明する。

図1に示すように、溶鉄へ加炭を行う場合は、底吹き羽口4付きの電気炉1において、電極2とは別のランス3を用いて溶鉄5の上方から加炭材を供給し、底吹き羽口4から攪拌ガスを流して溶鉄の攪拌を行う。

[0016] 電気炉又は取鍋に収容された溶鉄中に炭素材料を投入した後、炭素材料の温度が上昇し、炭素材料の表面から炭素質が溶解する一方、溶け残った灰分が炭素質の表面に灰分膜を形成し、炭素質と溶鉄との接触を妨害して加炭速度を低下させる作用があると考えられている。炭素材料中の灰分(ASH)

の主成分は SiO_2 および Al_2O_3 であり、両者を合わせると大部分の炭種において灰分の70%以上を占め、90%程度の場合が多い。

本発明者らは、このような炭素材料を溶鉄に上方添加した際に形成される灰分膜を電子顕微鏡およびX線分析により解析した。その結果、灰分膜の組成は炭素材料中の灰分組成とは必ずしも一致しないことを知見した。特に灰分中の SiO_2 は大部分が還元され、灰分膜の多くは Al_2O_3 を多く含む高融点の化合物となることを知見した。このような化合物は、例えば融点がいずれも1800℃以上の Al_2O_3 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、スピネル($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)といった成分が主であった。さらに、生石灰粉を炭素材料に予め添加し混合した加炭材を用いると、灰分膜中に CaO が加わるとともにカルシウムシリケートを形成して SiO_2 の還元が抑制される。これにより、灰分膜の組成が変化し、炭素材料の分析値と添加した生石灰の量から予想される組成に近付き、液相線温度が低くなる方向に変化することを知見した。

[0017] また、天然由来の炭素材料中には多くの場合硫黄が含まれるが、溶鉄中の硫黄は、炭素原子と溶鉄との接触を阻害し、加炭速度を低減させる効果があることが知られている。これに対し、本発明者らは実験を行った結果、炭素材料中に生石灰を添加した加炭材を使用すると、生石灰を添加しない場合と比較して浸炭中の溶鉄中の硫黄濃度の上昇速度が低下することを明らかにした。さらに、この脱硫挙動については、酸素ガス又は空気などの酸化性ガスの積極的な供給がない場合であれば、真空炉又は密閉炉に限らず、通常の大気炉においても同様であった。これは生石灰粉を添加し予め混合することにより、炭素材料中のCと CaO とが近接し、メタルスラグ界面付近で還元雰囲気形成されているためと考えられる。

[0018] このように、炭素材料に生石灰を混合した加炭材を用いることにより、溶鉄又は炭素材料表面に形成される灰分膜の組成が変化して加炭速度の低下を防止する効果と、溶鉄表面の局所的な脱硫により反応界面積を上昇させる効果が期待される。

[0019] 次に、生石灰の混合量を最適化するために、様々な実験を行った。以下の

表 1 には、本実験で用いた炭素材料の種類を示す。

[0020] [表1]

	土状黒鉛	石炭A	混合炭 (石炭B60%+ 石炭A40%)	石炭B	石炭C	石炭D
水分(%)	0.21	5.89	2.81	0.76	7.10	1.89
灰分ASH(%)	7.41	9.61	11.10	12.09	17.51	11.10
揮発分(%)	0.30	2.86	20.91	32.95	4.65	8.20
固定炭素分(%)	92.08	81.64	65.18	54.20	70.74	78.81
SiO ₂ (%)	55.10	61.24	68.03	72.56	48.20	45.75
Al ₂ O ₃ (%)	34.28	28.74	19.94	14.08	40.85	15.55
CaO(%)	0.58	0.9	1.30	1.56	3.8	22.27

[0021] 表 1 に示す炭素材料中の水分、灰分（A S H）、揮発分、固定炭素分（％は質量％）は J I S M 8 8 1 2 : 2 0 0 6 によって定義されるものであり、具体的には下記の方法によって測定されるものである。

水分：2 5 0 μ m 以下の粒径に粉砕した試料 5 g を 1 0 7 ± 2 ° C で恒量になるまで乾燥した時の減量。

灰分（A S H）：試料 1 g を 8 1 5 ± 1 0 ° C で加熱灰化したときの残渣で試料 1 g に対しての割合（質量％）。

揮発分：試料 1 g を蓋つき白金坩堝に入れ、9 0 0 ± 2 0 ° C で 7 分間空気を遮断して加熱した時の減量から水分を除いたもの。

固定炭素分：固定炭素分〔質量％〕＝1 0 0－（水分〔質量％〕＋灰分〔質量％〕＋揮発分〔質量％〕）。

[0022] また、炭素材料中の灰分の組成は、J I S M 8 8 1 5 : 1 9 7 6 によって定義されるものであり、具体的には下記の方法によって測定されるものである。また、S i O₂、A l₂O₃、C a O は灰分中での質量％を表している。

S i O₂：試料を炭酸ナトリウムで融解し、融成物を塩酸に溶解し、過塩素酸処理をしてケイ酸を脱水し、ろ過して沈殿は保存する。ろ液中のケイ酸を回収して主沈殿に合わせ、強熱灰化して無水ケイ酸とし、これにフッ化水素酸と硫酸とを加えて二酸化ケイ素を揮散させ、その減量を求める。

A l₂O₃：試料をフッ化水素酸、硝酸及び硫酸で分解し、ピロ硫酸カリウムで融解する。融成物を塩酸に溶解し、酢酸及びアンモニア水で p H を調節し

、D D T Cとクロロホルムで重金属を抽出除去する。これにE D T A標準溶液の一定量を加え、E D T A－アルミニウム錯塩を生成させ、過剰のE D T Aを亜鉛標準溶液で逆滴定する。

C a O：二酸化ケイ素定量時のろ液及び洗液を集め、これに二酸化ケイ素定量後の残渣をピロ硫酸ナトリウムで融解し、塩酸に溶解した溶液を合わせ、アンモニア水で鉄、アルミニウムなどを水酸化物として沈殿し、ろ別する。溶液のp Hを調節し、水酸化マグネシウムを沈殿させ、シアン化カリウムにより妨害成分をマスクしてN N指示薬を用い、E D T A標準溶液で滴定する。

[0023] 本発明者らは、2 k g規模の小型溶解炉を用い、底吹きガス攪拌の底吹き流量を制御し、所定の溶鉄温度を保持しながら加炭材を添加し、加炭材添加後の加炭速度の測定試験を行った。まず、表1に示す6種類の炭素材料に生石灰粉を混合して粉状の加炭材を作製した。その後、小型溶解炉内で電解鉄を溶解し、加炭材を上方より溶鉄面に投下し、底吹きガス攪拌を行い、適当な時間ごとにサンプリングを行い、溶鉄中炭素濃度の時間変化を求めた。生石灰粉の添加割合は、(生石灰粉の質量) / (加炭材の質量) が0.05以上0.25以下の範囲で変化させた。加炭速度の挙動は、飽和C濃度と溶鉄中C濃度との差を駆動力とする一次反応であると仮定し、以下の式(3)における容量係数Kが一定値となるものとして、容量係数K (1 / s) を算出した。ここで、 C_s 、 C_t 、 C_0 はいずれも溶鉄中のC濃度(質量%)であり、 C_s は飽和C濃度、 C_t は時刻t (s)におけるC濃度、 C_0 は時刻t = 0のC濃度を意味する。

$$\ln \left((C_s - C_0) / (C_s - C_t) \right) = K \times t \quad \cdots \text{式(3)}$$

[0024] 式(3)で規定する容量係数Kは、加炭材の反応効率の指標となり、容量係数Kが大きいほど加炭材の加炭速度が大きく、反応効率に優れると判断することができる。

[0025] 加炭材の粒径は、篩分けにより1.0 ± 0.4 mmの範囲に揃えた。底吹きガス攪拌については、下記式(4)によって算出される攪拌動力密度ε (

k W／トン) において、 $\varepsilon = 0.02 \sim 0.30$ の範囲で実験を行った。この攪拌動力密度の範囲は電気炉又は取鍋として実用的な値の範囲として設定した。

$$\varepsilon = 371 \times Q \times (T + 273) / V \times \{ \ln(1 + \rho \times g \times L / P) + 1 - (T_n + 273) / (T + 273) \} \quad \dots \text{式 (4)}$$

式 (4) において、 Q : 底吹きガス合計流量 (Nm^3/s)、 T : 溶鉄温度 ($^{\circ}\text{C}$)、 V : 溶鉄体積 (m^3)、 ρ : 溶鉄密度 (kg/m^3)、 g : 重力加速度 (m/s^2)、 L : 吹き込みガスの浮上高さ (m)、 P : 雰囲気圧力 (Pa)、 T_n : 吹き込みガス温度 ($^{\circ}\text{C}$) である。小型溶解炉の試験において、 L は小型溶解炉の溶鉄深さを意味する。

[0026] この小型溶解炉を用いた試験では、溶鉄温度 T を $1400^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ に保持して実験を実施した。上述の通り、生石灰粉末添加時の灰分膜の主な組成は Al_2O_3 を多く含む高融点の組成であり、電気炉で通常使用される温度の実質的な上限である 1700°C 、あるいは 1750°C においても溶融しない組成である。本開示では、炭素材料に生石灰粉を混合することにより灰分膜を $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ を主とする組成に制御するが、この三成分においては液相線温度が 1350°C 以下となるような組成範囲は非常に狭く、炭素材料中の灰分組成には粒子ごとにばらつきがある中で、灰分膜を溶融させるような組成になるように生石灰の添加量を安定に制御することは困難である。

[0027] そこで、安定して適用できる現実的な温度として 1400°C 付近の温度を選択し、 1400°C を基準に評価した。これよりも高温の場合はより広い組成で液相となり、粘度も低下するため、 1400°C で評価した生石灰添加量の範囲であれば、 1400°C を超える溶鉄温度においても有効となる。 1600°C 等の比較的高温な条件では、より広い範囲の生石灰添加量で同様の効果が発現する可能性があるが、 1400°C で効果を発揮するような組成にすることにより、より流動性が高くなり顕著な反応促進効果が期待される。溶鉄温度は現実的には耐火物損耗の観点から 1750°C 以下が好ましく、より好ましくは 1700°C 以下である。なお、アークスポット又は上吹き酸素ラ

ンスによる火点等の局所的高温場があっても良い。溶鉄温度としては、原理上は反応部の温度を使用すべきであるが、実際には温度分布の測定性又は一様性に課題があるため、全体の平均溶鉄温度を代用しても良い。

[0028] まず、 $\varepsilon = 0.08 \pm 0.01 \text{ kW/t}$ における実験結果を図2および図3に示す。ここで、炭素材料に含まれる灰分中のCaOの質量(m_c)と生石灰の質量(M_c)との和の加炭材の質量(M)に占める割合($\{m_c + M_c\} / M$)をC、灰分中のSiO₂の質量(m_s)の加炭材の質量(M)に占める割合(m_s / M)をS、灰分中のAl₂O₃の質量(m_a)の加炭材の質量(M)に占める割合(m_a / M)をAとすると、C、S、Aはそれぞれ加炭材中に含まれるCaO、SiO₂、Al₂O₃の割合を表す。なお、炭素材料に含まれる灰分中の各成分の割合は、炭素材料中のASH比率とASH中の各成分の比率との積とする。

[0029] 図2において、横軸は比率C/S($= (m_c + M_c) / m_s$)を表し、図3において、横軸は比率C/A($= (m_c + M_c) / m_a$)を表す。また、縦軸は、共に容量係数(K)の相対値を表しており、生石灰粉を添加していない炭素材料を用いた場合の容量係数(K₀)との比率、すなわちK/K₀である。

[0030] 容量係数の相対値K/K₀が1.2を超える場合には、実験上のばらつきなどを差し引いたとしても加炭速度が有意に向上すると判断することができる。図2に示すように、比率C/Sが0.6以上2.7以下である場合に、容量係数の相対値K/K₀が1.2を超える例が多かった。また、図3に示すように、比率C/Aが0.7以上6.5以下である場合に、容量係数の相対値K/K₀が1.2を超える例が多かった。さらに、比率C/Sが0.6以上1.9以下、比率C/Aが0.7以上5.0以下である場合は、容量係数の相対値K/K₀が1.5を超え、顕著に加炭速度が向上したことが確認された。但し、図2及び図3に示すように、比率C/Aまたは比率C/Sのどちらか一方のみで考慮すると、上記領域内でも容量係数の相対値K/K₀が1.2以下、あるいは1.5以下となった条件も存在した。一方、比率C

／Sが0.6以上2.7以下、かつ、比率C／Aが0.7以上6.5以下である例は、容量係数の相対値 K/K_0 が1.2を超えていた。

[0031] 図4は、 $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 三元系の相図と、実験結果との関係を示す図である。図4において、容量係数の相対値 K/K_0 が1.5を超える場合は「aグループ」、容量係数の相対値 K/K_0 が1.2超1.5以下である場合は「bグループ」、容量係数の相対値 $K/K_0=1.2$ 以下の場合は「cグループ」としている。また、表1に示す生石灰粉末添加の炭素材料は「dグループ」とした。

[0032] 図4において、1400℃における液相線、および $C/S=0.6$ 、1.9、2.7、 $C/A=0.7$ 、5.0、6.5を示す線も合わせて示した。その結果、「bグループ」は $C/S=0.6$ 、 $C/S=2.7$ 、 $C/A=0.7$ 、 $C/A=6.5$ に囲まれた領域にのみ存在し、「aグループ」は $C/S=0.6$ 、 $C/S=1.9$ 、 $C/A=0.7$ 、 $C/A=5.0$ に囲まれた領域にのみ存在した。比率 C/S 、比率 C/A のどちらか一方でも上記領域から外れた場合には、容量係数の相対値 K/K_0 が1.2を超えることはなかった。

[0033] 「bグループ」および「aグループ」となる比率 C/A の領域は、1400℃で液相となる組成が存在する領域とほぼ一致していた。その一方で、「bグループ」および「aグループ」となる比率 C/S の領域は、1400℃で液相となる組成の領域と一部重複しているものの、全体的に領域がずれていた。比率 C/S が0.6よりも小さい領域では、1400℃で液相となる組成であっても粘性が高く、攪拌による灰分膜の除去が効果的に働かなかったことが推測される。一方で、比率 C/S が1.3以上2.7以下の領域では、液相となる組成ではないが、CaOが飽和しており、炭素材料の形成する還元場において界面付近の脱硫が発生し、結果として加炭速度が向上したと推測される。

[0034] 実際に、比率 C/S が大きい領域ほど溶鉄中S濃度の上昇は抑制される傾向があることが示されている。また、CaOが過剰に存在することにより、

炭素材料中の炭素分の溶解に伴い露出した灰分とCaOとの接触機会が十分に確保され、灰分膜の組成変化が発生しやすくなる効果も推定できる。但し、比率C/Sが1.9超2.7以下の領域では、固体で未反応の生石灰が多く、この未反応の生石灰が溶鉄と炭素材料との接触を阻害するため、加炭速度は比率C/Sが1.9以下の領域より低下したと考えられる。また、比率C/Sが2.7超の場合は、生石灰粉による接触阻害効果が強くなり、生石灰粉未添加時と比較して加炭速度の向上が見られず、場合によっては加炭速度が低下した。

[0035] 以上の実験から本開示の加炭材では、 $0.6 \leq C/S \leq 2.7$ 、かつ $0.7 \leq C/A \leq 6.5$ の条件を満たすことが重要であり、この範囲では加炭速度が有意に向上し、さらに、 $0.6 \leq C/S \leq 1.9$ 、かつ $0.7 \leq C/A \leq 5.0$ の条件を満たす範囲では、加炭速度の向上効果が特に大きいことがわかった。

[0036] 次に、石炭Aについて同小型炉で攪拌動力密度を変化させた結果を図5、図6に示す。図5及び図6に示すように、 $\varepsilon = 0.02$ 、 0.18 、 0.30 kW/tのすべての攪拌強度において $\varepsilon = 0.08$ kW/tの場合と同じC/S領域、同じC/A領域で、加炭速度の上昇が確認された。以上の結果から、 $0.6 \leq C/S \leq 2.7$ 、かつ $0.7 \leq C/A \leq 6.5$ を満たす場合、好ましくは、 $0.6 \leq C/S \leq 1.9$ 、かつ $0.7 \leq C/A \leq 5.0$ の条件を満たす場合には、攪拌強度の強弱によらず加炭速度の向上効果が得られた。

[0037] 以上のような比率C/S、比率C/Aの条件を満たす場合の加炭材に含まれる生石灰の割合Rは、以下の手順で計算することができる。灰分中のSiO₂の質量(m_s)と灰分中のAl₂O₃の質量(m_a)との合計は、加炭材に含まれる炭素材料中の灰分量を超えることはない。そのため、加炭材中の生石灰の割合をR(=M_c/M)、炭素材料中の灰分割合を(A S H)とすると、以下の式(5)が成立する。

$$m_s + m_a \leq M \times (1 - R) \times (A S H) \quad \cdots \text{式 (5)}$$

さらに、式（５）の両辺に $C / (m_s + m_a)$ を乗算し、 $R \leq C$ の関係を用いると、以下の式（６）が得られる。

$$R \leq C \leq (1 - R) \times (ASH) / \{1 / (C / S) + 1 / (C / A)\} \quad \cdots \text{式（６）}$$

[0038] ここで、変数 X を、以下の式（７）で定義する。

$$X = (ASH) / \{1 / (C / S) + 1 / (C / A)\} \quad \cdots \text{式（７）}$$

この場合、 X は (ASH) 、比率 C / S 、比率 C / A に対してそれぞれ単調増加である。

式（６）を変形し、式（７）を代入すると、以下の式（８）が得られる。

$$R \leq 1 / (1 + 1 / X) \quad \cdots \text{式（８）}$$

[0039] ここで、式（８）の右辺は X に対し単調増加であるため、灰分割合 (ASH) 、比率 C / S 、比率 C / A が大きいほど生石灰の割合 R の上限値は大きい。前述した比率 C / S 、比率 C / A の好ましい範囲で代入すると、加炭材中の生石灰の割合 R は最大でも 19.9% 程度となる。

[0040] 以上のように従来に比べて生石灰の含有量を抑えることができる。炭素材料と生石灰との混合装置を使用することによるコスト増はあるが、高い加炭速度によるコスト低減に加え、副次的には生石灰の吸湿効果による配管内の詰まり低減などによるコスト低減効果も生じる。これにより、全体として操業コストは大きく低下し、さらに低品位の炭素材料の利用促進が可能となり、加炭材のコストを著しく削減することができる。

[0041] 本実験では混合粉体を加炭材として使用したが、ブリケット化等造塊工程を経て得られる加炭材であっても良い。ブリケット化した場合には、炭素材料と添加物である生石灰とがより近接するため、灰分膜の改質による除去効果はより大きくなる。

[0042] また、加炭材を炉の上方から自由落下により投入できれば、気体搬送に関連する設備を省くことができるほか、加炭材の粒径等の制限が緩和され、コストが低減する。このことも考慮に入れて、加炭材としての炭素材料の最大

粒径は、溶鉄との接触面積を確保し、加炭速度を確保するため、20 mm以下とすることが好ましい。ただし、炭素材料に例えば揮発分を10%以上含む石炭を使用する際は、溶鉄との接触までの加熱により揮発分が揮発し、粉々となるため、最大粒径が20 mm以下のものに限らず、最大粒径が100 mm以下のものまで使用可能である。また、炭素材料を上方から添加する際に、粒径が小さすぎると溶鉄に到達せず、排ガスと共に炉外に排出されてロスとなるため、炭素材料の最大粒径の下限は0.2 mmとすることが好ましい。

[0043] また、炭素材料中の灰分量が多い場合、生石灰を混合することによって灰分膜が改質されたとしても、灰分膜の量が多くなりすぎ、界面から効果的に除去されなくなる可能性がある。そのため、炭素材料中の灰分の上限は18質量%とする。また、炭素材料中の灰分は少ないほど生石灰を混合する効果がなくなり、さらに灰分が少ない炭素材料は高価であり、コストとの兼ね合いから炭素材料中の灰分の下限は5質量%とする。

[0044] 炭素材料と混合する添加材は、主成分がCaOである生石灰とする。石灰石等のCaCO₃が主成分のものを添加材として用いても、炉内に添加して加熱された際にCO₂が脱離してCaOとなるため、原理上は生石灰と同様の効果が期待されるが、実際には期待ほどの効果は得られない。その理由は、CO₂脱離反応は吸熱反応であり、浸炭反応も吸熱反応のため、灰分膜に熱が充分に加わらず灰分膜の流動性が不十分となり、効果的に灰分膜が除去されないためと考えられる。

炭素材料と混合する生石灰におけるCaO含有量は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。

[0045] 添加する生石灰の粒径は、炭素材料の表面に均一に分散させて効果を発揮するためには、最大粒径を10 mm以下とすることが好ましい。また、より好ましくは生石灰が粉体状であり、最大粒径が1 mm以下である。

[0046] 次に、以上のような加炭材を用いた加炭方法について説明する。図1に示す例では、交流の電気炉としているが、溶鉄面より上方から加炭材を供給す

る点、およびガスによる攪拌が可能である点が共通であれば、図1に示す交流電気炉に限定されない。本実施形態では、攪拌強度が弱い条件で加炭を行う精錬容器として、交流電気炉、直流電気炉又は取鍋を想定している。なお、転炉型精錬設備を用いて強攪拌条件で加炭を行うことは想定していない。

[0047] 加炭材に生石灰を混合して灰分膜を改質する原理上、熔融スラグと加炭材とが接触すると、生石灰を混合する効果が低減する。そのため、溶鉄上に熔融スラグ層が存在している場合には、底吹き羽口から底吹きのガスを吹き込んで溶鉄を攪拌して溶鉄面を局所的に露出させ、溶鉄面に加炭材が直接接触するように投入することが好ましい。なお、底吹きガス種は問わず、ガスによる攪拌方法として底吹きではなくインジェクションであっても良い。熔融スラグ層には固体成分が存在していても良い。

[0048] また、図1に示した例では、ランス3から搬送ガスとともに加炭材を供給するが、複数のランスから加炭材を供給してもよく、自由落下により加炭材を供給してもよい。さらに、加炭材投入時に溶け残りの冷鉄源が存在しても良い。また、加炭の対象となる溶鉄のS濃度は、脱S時の操業性の観点から0.5質量%以下とすることが好ましい。

実施例

[0049] 次に、本開示の加炭材の作用効果を確認するために行った実施例について説明する。なお、本実施例で示すデータは単に本開示を適用した事例の一例を示したものであり、これにより本開示の適用範囲が限定されるものではない。

[0050] 図1に示すような、90トンの溶鉄を溶製できる実機のアーク式底吹き電気炉（電気炉1）を用い、黒鉛電極（電極2）からのアーク加熱により、鉄スクラップを溶解した。また、底吹き羽口4から N_2 ガスを吹き込み、溶鉄を攪拌して溶鉄の温度を測定した。底吹き羽口の数6箇所であり、各羽口からのガス流量は均等として調整した。その後、ランス3から自由落下により加炭材を上方投入し、攪拌強度を制御しながら一定時間ごとに测温およびサンプリングを行い、溶鉄温度およびC濃度を測定して前述の式（3）より容

量係数 K を算出した。なお、ランス3は底吹き羽口4のうちの1つの直上に設置されており、底吹きガスによる攪拌で溶鉄表面を露出させ、その露出している部分に対して加炭材を投入した。このときの攪拌動力密度は $\varepsilon = 0.18 \text{ kW/t}$ とした。また、加炭中に一部の条件においてアーク通電を実施した。加炭材は最大粒径が20 mmの炭素材料と最大粒径が1 mmの生石灰粉（生石灰中のCaO含有量：90質量%）とを混合したものであり、炭素材料は表1に示す石炭A、石炭Cを用いた。また、参考例では、生石灰粉を混合していない炭素材料のみの加炭材を用いた。主な操業条件を表2に示す。

表2の「判定」については、生石灰粉を混合したこと以外は同じ条件（同一炭種、同一温度）の参考例と比較して、比較する参考例の容量係数 K_0 を1.0とした場合の相対値 K/K_0 が1.0を超えれば、生石灰粉を混合したことで加炭速度が向上したと考えられる。容量係数の相対値 K/K_0 が1.2を超える場合に加炭速度が有意に向上したと判断してY（合格）とし、1.2以下の場合には有意な向上は見られないと判断してN（不合格）とした。具体的には、実施例3は参考例9と比較し、実施例4は参考例8と比較し、それ以外は参考例7と比較した。

[0051]

[表2]

表 2

	No.	炭素材料	溶鉄温度 T(°C)	生石灰 粉の割合 [質量%]	C/S	C/A	加炭時 アーク 通電	容量係数K [10 ⁻⁵ /s]	容量係数K 相対値 (=K/K0)	判定 Y : K/K0 > 1.2 N : K/K0 ≤ 1.2	容量係数に関する備考
実施例	1	石炭A	1500	4	0.72	1.54	N	1.9	-	Y	相対値は参考例 7 に対する比
	2	石炭A	1500	8	1.49	3.18	N	2.4	-	Y	相対値は参考例 7 に対する比
	3	石炭A	1600	8	1.49	3.18	Y	5.9	1.55	Y	相対値は参考例 9 に対する比
	4	石炭C	1500	8	1.11	1.31	N	1.8	-	Y	相対値は参考例 8 に対する比
比較例	5	石炭A	1500	2	0.36	0.77	N	1.4	-	N	相対値は参考例 7 に対する比
	6	石炭A	1500	16	3.25	6.93	N	0.5	-	N	相対値は参考例 7 に対する比
参考例	7	石炭A	1500	0	0.01	0.03	N	1.2	-	-	石炭A・アーク通電無でのK0
	8	石炭C	1500	0	0.08	0.09	N	0.8	-	-	石炭CでのK0
	9	石炭A	1600	0	0.01	0.03	Y	3.8	1.00	-	石炭A・アーク通電有でのK0

[0052] 表 2 に示す実施例 1 ～ 4 はいずれも、比率 C / S および比率 C / A がそれぞれ 0.6 ～ 2.7、0.7 ～ 6.5 の範囲を満足した条件である。この場

合、容量係数の相対値は全てYであり、良好な結果であった。実施例4と参考例8とを比較すると、ASHが多い石炭Cを用いた場合でも、適正な割合で生石灰粉を混合した加炭材を用いることによって、石炭CよりもASHおよび揮発分が少ない石炭Aを上回る加炭速度の有意な上昇が実現できることが示された。実施例3は溶鉄温度が1600℃の条件であるが、1500℃の条件と同様に加炭材に生石灰粉を混合したことによって加炭速度の有意な上昇が確認された。

[0053] 比較例5は、比率C/Aは0.6～2.7の範囲内であったが、比率C/Sは0.7～6.5の範囲から外れていた。この場合、参考例7と比較しても容量係数の相対値は1.17であり、加炭速度の有意な上昇は見られなかった。

[0054] 一方、比較例6は、比率C/Sおよび比率C/Aがともに前述の範囲(C/S: 0.6～2.7、C/A: 0.7～6.5)から外れていた。この場合、参考例7と比較して容量係数の相対値は0.42であり、加炭速度が低下した。

[0055] 以上のように本開示の実施例では、難溶解性の高ASHの炭素材料を用いても加炭速度を促進することが可能であることが確認できた。

[0056] 以上、本開示を、実施の形態を参照して説明してきたが、本開示は何ら上記した実施の形態に記載の構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載されている事項の範囲内で考えられるその他の実施の形態及び変形例も含むものである。

符号の説明

- [0057] 1 電気炉
 2 電極
 3 ランス
 4 底吹き羽口
 5 溶鉄

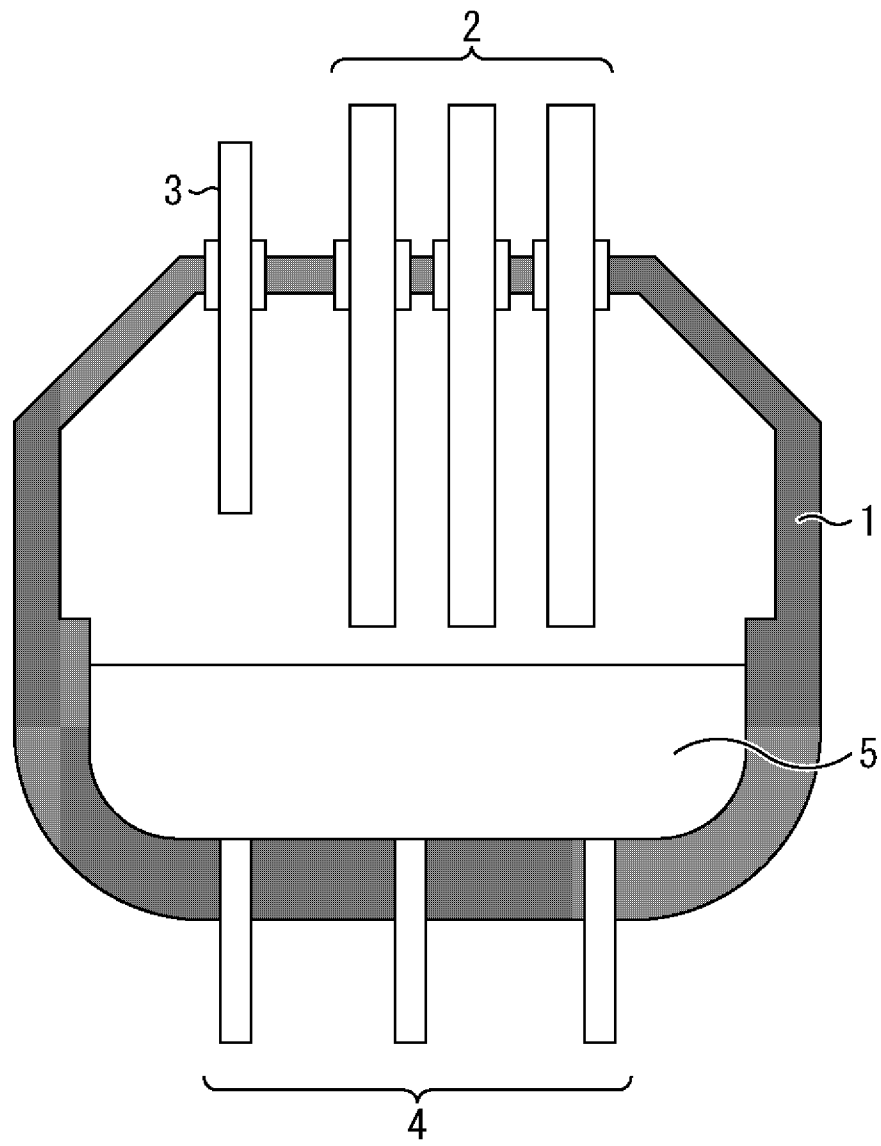
[0058] 2018年12月7日に出願された日本特許出願2018-230108

の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

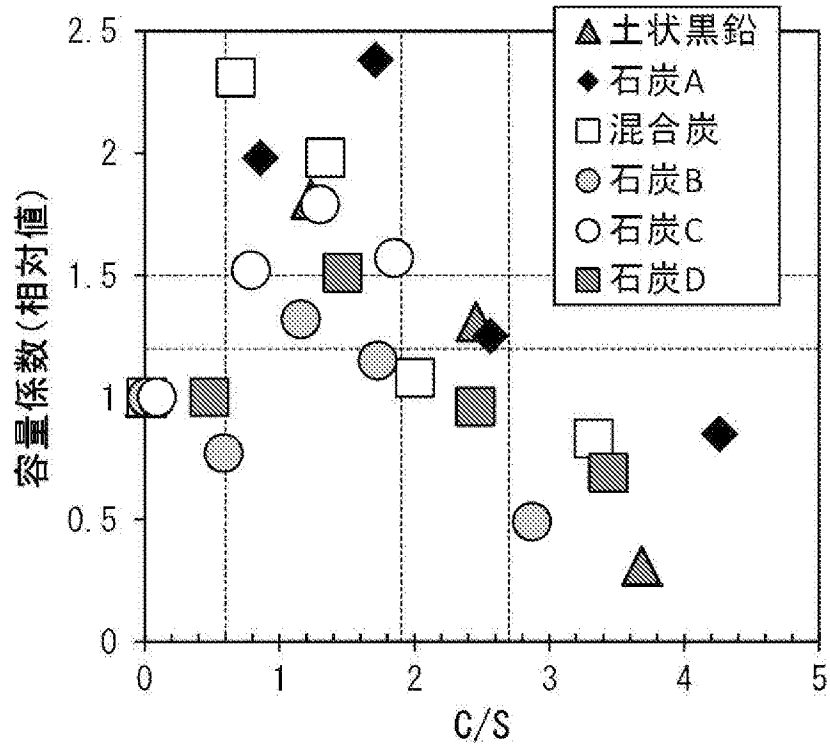
請求の範囲

- [請求項1] 電気炉または取鍋に収容された溶鉄に対して加炭を行う加炭材であって、
- 灰分が5質量%以上18質量%以下の炭素材料と生石灰との混合物であり、以下の式(1)及び式(2)の条件を満たす加炭材。
- $$0.6 \leq (m_c + M_c) / m_s \leq 2.7 \quad \cdots \text{式(1)}$$
- $$0.7 \leq (m_c + M_c) / m_a \leq 6.5 \quad \cdots \text{式(2)}$$
- ここで、 m_c は前記炭素材料中の CaO の質量を表し、 m_s は前記炭素材料中の SiO_2 の質量を表し、 m_a は前記炭素材料中の Al_2O_3 の質量を表し、 M_c は前記生石灰の質量を表す。
- [請求項2] 前記混合物が、以下の式(1A)及び式(2A)の条件を満たす請求項1に記載の加炭材。
- $$0.6 \leq (m_c + M_c) / m_s \leq 1.9 \quad \cdots \text{式(1A)}$$
- $$0.7 \leq (m_c + M_c) / m_a \leq 5.0 \quad \cdots \text{式(2A)}$$
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の加炭材を用いた加炭方法であって、
- 前記電気炉または前記取鍋において、ガスを吹き込んで前記溶鉄を攪拌して形成された溶鉄面に向けて、前記加炭材を添加して加炭を行う加炭方法。
- [請求項4] 前記加炭材を、前記溶鉄面に向けてランスから投入することにより添加する請求項3に記載の加炭方法。

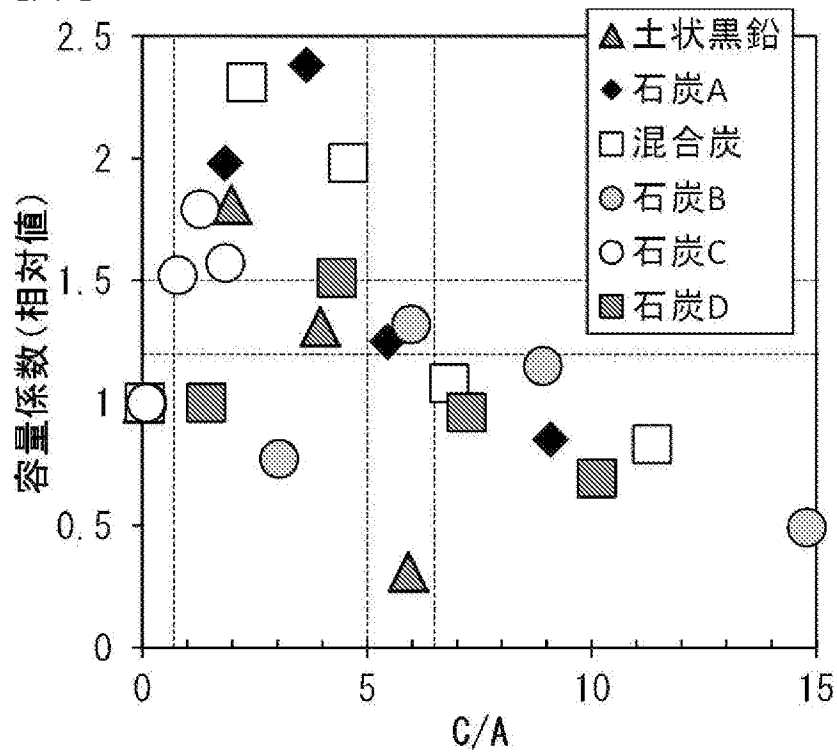
[図1]



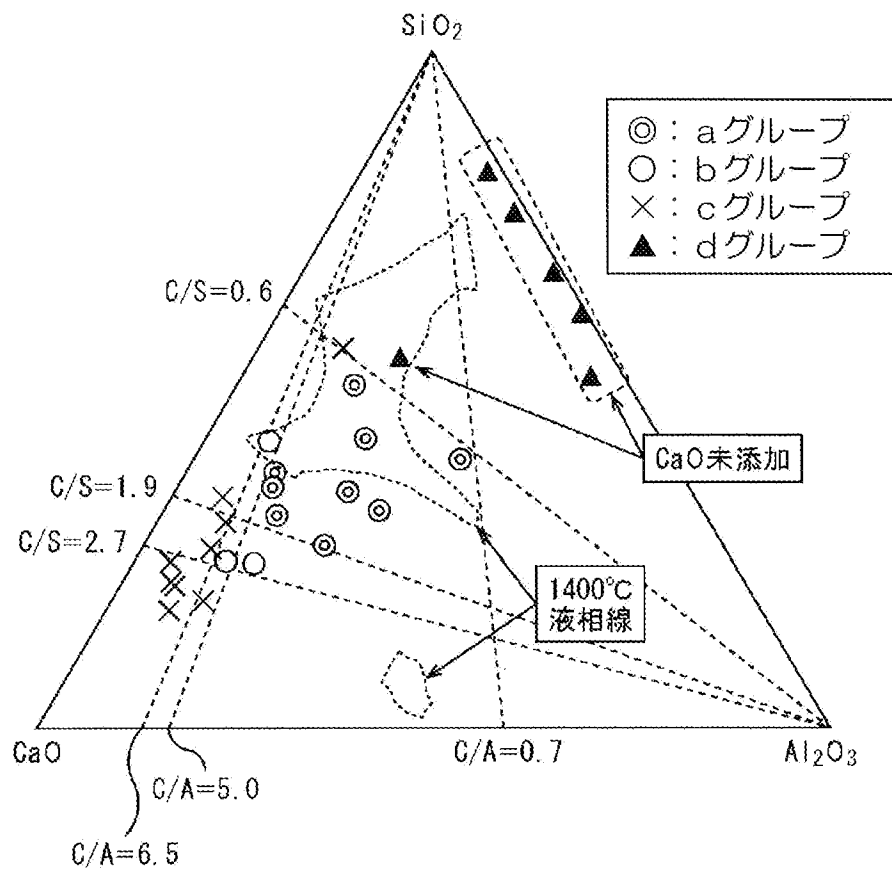
[図2]



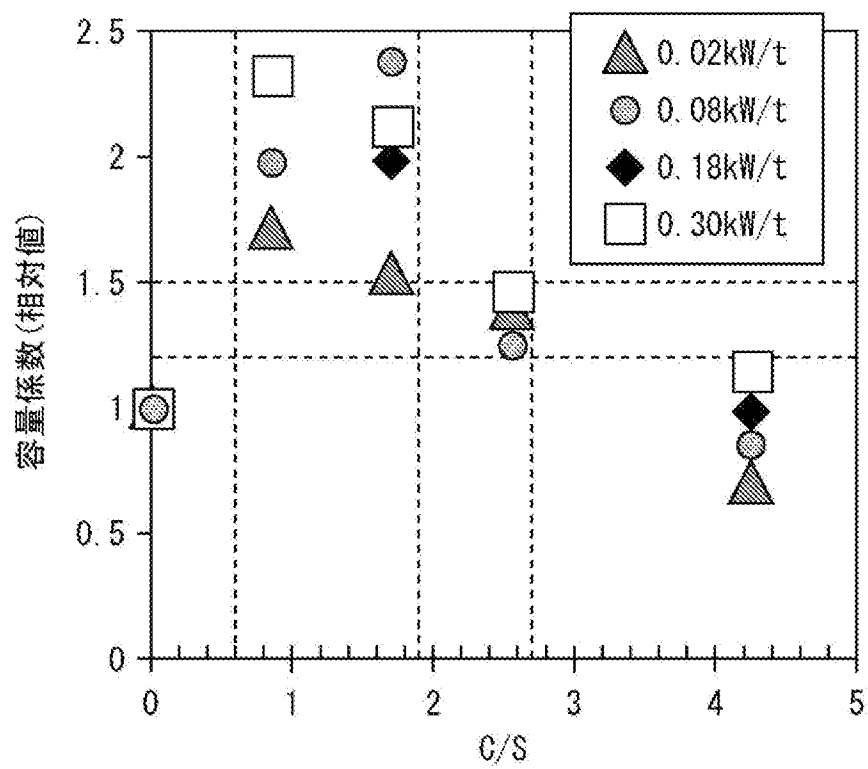
[図3]



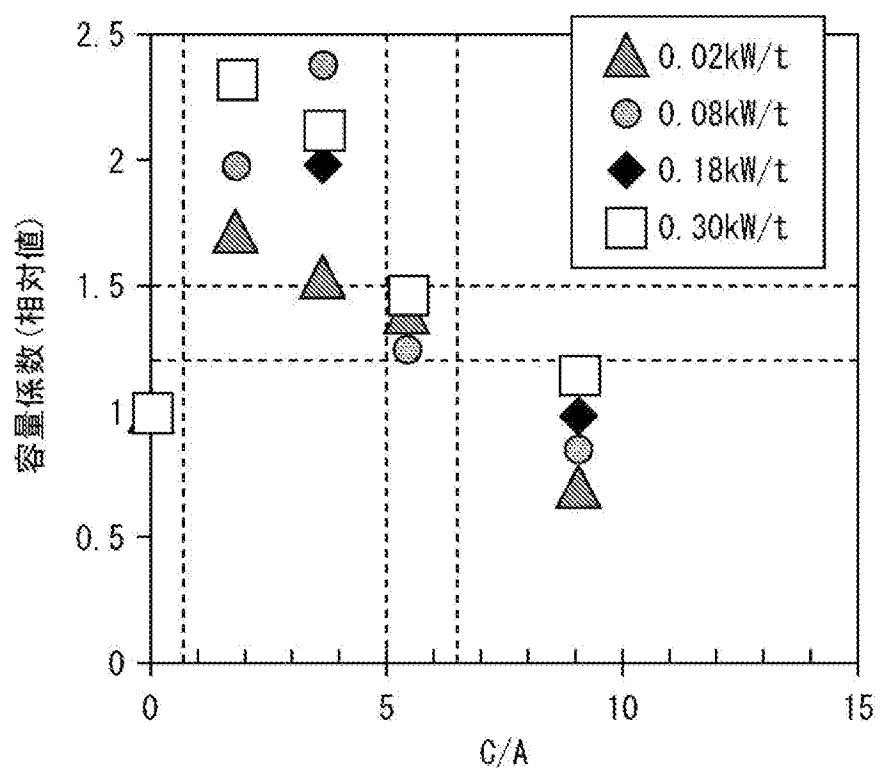
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C21C7/00 (2006.01) i, C21C5/52 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C21C7/00, C21C5/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-212630 A (NK MATEKKU KK) 02 August 2000 (Family: none)	1-4
A	JP 2017-186607 A (JFE BARS & SHAPES CORP.) 12 October 2017 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18.12.2019

Date of mailing of the international search report
07.01.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C21C7/00(2006.01)i, C21C5/52(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C21C7/00, C21C5/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-212630 A（エヌケーマテック株式会社）2000.08.02,（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2017-186607 A（JFE条鋼株式会社）2017.10.12,（ファミリーなし）	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.12.2019

国際調査報告の発送日

07.01.2020

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

坂本 薫昭

4E

9265

電話番号 03-3581-1101 内線 3425