

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-30102

(P2009-30102A)

(43) 公開日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C 2 1 C	7/076	(2006.01)	C 2 1 C	7/076	A	4 G 1 1 2		
C 0 4 B	5/06	(2006.01)	C 0 4 B	5/06		4 K 0 1 3		
C 2 1 C	7/00	(2006.01)	C 2 1 C	7/00	J	4 K 0 1 4		
C 2 1 C	7/064	(2006.01)	C 2 1 C	7/064	A			
C 2 1 C	1/02	(2006.01)	C 2 1 C	1/02	1 1 0			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2007-194647 (P2007-194647)  
 (22) 出願日 平成19年7月26日 (2007.7.26)

(71) 出願人 000003713  
 大同特殊鋼株式会社  
 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番10号  
 (74) 代理人 100095669  
 弁理士 上野 登  
 (72) 発明者 松淵 周司  
 愛知県東海市元浜町39番地 大同特殊鋼株式会社知多工場内  
 (72) 発明者 立石 亨  
 愛知県東海市元浜町39番地 大同特殊鋼株式会社知多工場内  
 Fターム(参考) 4G112 JL03 JM01 JM04

最終頁に続く

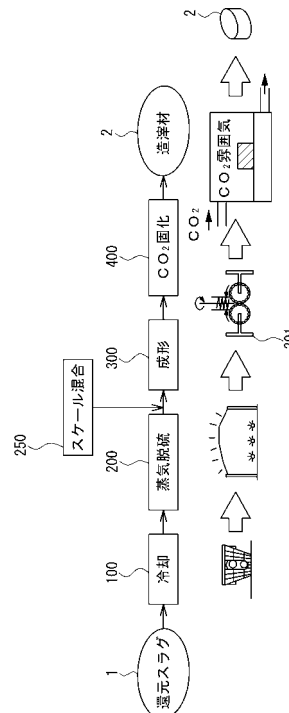
(54) 【発明の名称】 脱リン用造滓材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】還元スラグを有効に活用するために、還元スラグを用いた鉄鋼製造に有用な脱リン用造滓材を提供すること、及び該脱リン用造滓材の製造方法を提供すること。

【解決手段】還元精錬時に発生する還元スラグ1を取り出し、脱硫工程200で前記還元スラグ1に水分を接触させて脱硫して脱硫還元スラグとし、混合工程250で脱硫還元スラグとFeO成分を混合し、成形工程300で前記混合物を所定形状に成形して成形物とし、固化工程400で前記成形物を二酸化炭素により固化してCO<sub>2</sub>固化体からなる造滓材2とし、該造滓材2を二次精錬時の初期脱リン用造滓材として用いる。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

鉄鋼精錬の脱リンに用いられる造滓材であって、還元スラグに水分を接触させて脱硫した脱硫還元スラグに FeO 成分を加え、二酸化炭素により固化された CO<sub>2</sub> 固化体からなり、S 成分が 0.5 質量% 以下であり、FeO 成分が 10 質量% 以上～30 質量% 以下であることを特徴とする脱リン用造滓材。

**【請求項 2】**

FeO 成分が鋼の加工工程で発生するスケールであることを特徴とする請求項 1 記載の脱リン用造滓材。

**【請求項 3】**

CO<sub>2</sub> 固化体の圧縮強度が 5 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の脱リン用造滓材。

**【請求項 4】**

融点が 1350 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の脱リン用造滓材。

**【請求項 5】**

還元スラグを用いた脱リン用造滓材の製造方法であって、還元スラグに水分を接触させて脱硫して脱硫還元スラグとし、脱硫還元スラグに FeO 成分を加え、所定の形状に成形した成形物とし、該成形物を二酸化炭素を含むガスにより固化させて CO<sub>2</sub> 固化体からなる造滓材を得ることを特徴とする脱リン用造滓材の製造方法。

**【請求項 6】**

前記還元スラグに水蒸気を接触させて脱硫することを特徴とする請求項 4 記載の脱リン用造滓材の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、還元スラグの処理に関し、還元スラグを利用した脱リン用造滓材及びその脱リン用造滓材の製造方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

銑鉄、スクラップ等を精錬し、電気炉製鋼により鋼を製造する場合、副産物として大量の酸化スラグと還元スラグが発生する。酸化スラグは、酸素を加えて鋼中の炭素と反応させて不要成分を除去する酸化精錬時に発生する。そして酸化精錬後、酸化スラグを排出し、還元材、生石灰等を加え、溶鋼中の酸素を除去する還元精錬時に、還元スラグが発生する。還元スラグは CaO 成分を主体とし、膨張性を有し、微粉状であり、高アルカリ性 (pH 11～12) で、S 成分を含有するという特徴を有している。

**【0003】**

従来、酸化スラグは、適当な大きさに破碎して路盤材として利用されていた。これに対し、還元スラグは、CaO 成分を大量に含んでいることから、路盤材として使用した際に、経時的に体積膨張して数年後に路面が膨らむ虞があるため、そのままでは、路盤材等に利用することができなかった。

**【0004】**

そこで、還元スラグの処理方法として、還元スラグを水の存在下に数ヶ月おいて体積膨張させるエージング処理を行った後に、酸化スラグと配合して路盤材として利用する方法が公知である (例えば、特許文献 1 参照)。

**【0005】**

また、鉄鋼製造プロセスで発生したスラグを原料として、炭酸化反応で生成させた CaCO<sub>3</sub> をバインダーとして固結させ塊状化してなる石材を海中沈設用石材として用いることが公知である (例えば特許文献 2 参照)。

**【特許文献 1】** 特公平 3 - 21682 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開平11-71160号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1に記載の様に還元スラグを酸化スラグと混合して使用する場合、路盤材の配合比に限界があり、全ての還元スラグを路盤材として利用することができないという問題があった。また、還元スラグをエージングして膨張させる処理を行う場合、還元スラグを数ヶ月間一つの場所に滞留させるために広大な土地を必要とするが、広大な土地を確保するのは困難である。

【0007】

また、特許文献2に記載されているように、還元スラグを海中沈設用石材に利用したとしても、その用途だけでは、発生する還元スラグを全て処理することは不可能である。現状では、製鋼工程において発生する還元スラグの全量が有効に利用されているものではない。還元スラグを有効に活用することが要望されている。

【0008】

還元スラグはCaO成分を大量に含んでいることから、例えば還元スラグの処理方法として、電気炉の還元精錬工程の造滓材として再利用することが考えられる。しかし、還元スラグはS成分の含有率が高いため、同時に添加する石灰の量を増やす必要があり、製造コストが高くなるという問題があった。更に還元スラグを造滓材として用いようとしても、還元スラグは微粉状であり粉塵が発生しやすいことから、輸送や投入の際の取扱いがし

10

20

【0009】

本発明は、上記問題に鑑みなされたもので、本発明が解決しようとする課題は、還元スラグを有効に活用することであり、そのために還元スラグを用いた鉄鋼製造に有用な脱リン用造滓材を提供すること、その脱リン用造滓材の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に係る脱リン用造滓材は、鉄鋼精錬の脱リンに用いられる造滓材であって、還元スラグに水分を接触させて脱硫した脱硫還元スラグにFeO成分を加え、二酸化炭素により固化されたCO<sub>2</sub>固化体からなり、S成分が0.5質量%以下であり、FeO成分が10質量%以上～30質量%以下であることを要旨とする。

30

【0011】

上記脱リン用造滓材は、FeO成分が鋼の加工工程で発生するスケールであることや、CO<sub>2</sub>固化体の圧縮強度が5MPa以上であることや、融点が1350以下であることが好ましい。

【0012】

本発明に係る脱リン用造滓材の製造方法は、還元スラグを用いた脱リン用造滓材の製造方法であって、還元スラグに水分を接触させて脱硫して脱硫還元スラグとし、脱硫還元スラグにFeO成分を加え、所定の形状に成形した成形物とし、該成形物を二酸化炭素を含むガスにより固化させてCO<sub>2</sub>固化体からなる造滓材を得ることを要旨とする。

40

【0013】

上記脱リン用造滓材の製造方法において、前記還元スラグに水蒸気を接触させて脱硫することが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明に係る脱リン用造滓材は、還元スラグに水分を接触させて脱硫した脱硫還元スラグにFeO成分を加え、二酸化炭素により固化されたCO<sub>2</sub>固化体からなり、S成分が0.5質量%以下であり、FeO成分が10質量%以上～30質量%以下である構成を採用したことにより、鉄鋼精錬用脱リン用造滓材として利用可能であり、還元スラグを有効に

50

利用可能である。

【0015】

従来、製鋼において、電気炉から出た後の二次精錬における脱リン工程では、造滓材として、CaO、酸化スケール(FeO)等を別々に装入していた。しかし、これらの材料を別々に装入すると、各材料の融点が高いため、これらが直ぐには溶解せず、溶解に時間がかかってしまうという問題があった。そこで従来、脱リン工程では、酸化スケールやCaO等の融点を下げて流動性を向上させ溶鋼との反応を促進するために、ホタル石(CaF<sub>2</sub>)を同時に装入していた。

【0016】

これに対し、本発明脱リン用造滓材は、還元スラグを原料とするからCaO成分を多量含み、FeO成分を10質量%以上含んでいると共に、プリメルト品であるため低融点であるという特徴がある。そのため製鋼の脱リン工程では本発明脱リン用造滓材をCaF<sub>2</sub>の代わりに使用することができる。本発明脱リン用造滓材は、上記CaO、FeO、及びCaF<sub>2</sub>を別々に装入する場合と比較して、溶融速度が速く、造滓材を溶解する際の溶融エネルギーが少なく済み、省エネルギーであるという利点がある。

10

【0017】

前述の通り本発明脱リン用造滓材は融点が高いので、造滓材として使用する際に、従来添加が必須であったCaF<sub>2</sub>を添加しないか、あるいはCaF<sub>2</sub>の添加を減らすことができる。従来、二次精錬の初期脱リン工程においてCaF<sub>2</sub>を使用すると、発生するスラグ中にフッ素(F)成分が含まれることになる。フッ素成分を含むスラグを路盤材等に利用した場合、土壌中や地下水にフッ素が溶出する虞がある。そのためスラグからフッ素成分を減らすことが要求されている。製鋼の脱リン工程で、本発明脱リン用造滓材を使用することで、発生するスラグ中のフッ素成分を減らすことができる。尚、本発明脱リン用造滓材を使用する場合、従来と同様にCaF<sub>2</sub>を添加しても良い。その場合でも、少なくともCaOの装入量を減らせるという効果が得られる。

20

【0018】

本発明脱リン用造滓材は、二酸化炭素により固化されたCO<sub>2</sub>固化体であるから、還元スラグの微粒子の界面がCaCO<sub>3</sub>により構成されており、脱リン用造滓材を溶鋼に投入した際に、CaCO<sub>3</sub>が溶鋼と接すると直ちに熱分解して、脱リン用造滓材の粒子が崩壊し微粒子化する。その結果、脱リン用造滓材の溶鋼に対して反応する表面積が増大するから、脱リン用造滓材と溶鋼との反応が促進される。

30

【0019】

本発明に係る脱リン用造滓材の製造方法は、還元スラグを用いた脱リン用造滓材の製造方法であって、還元スラグに水分を接触させて脱硫して脱硫還元スラグとし、脱硫還元スラグにFeO成分を加え、所定の形状に成形した成形物とし、該成形物を二酸化炭素を含むガスにより固化させてCO<sub>2</sub>固化体からなる造滓材を得る方法を採用したことにより、微粒子の界面がCaCO<sub>3</sub>からなるマトリックス構造を有し、製鋼の脱リン工程でFeO成分を加えることが不要である脱リン用造滓材を確実に得ることができる。

【0020】

このように本発明によれば、還元スラグを処理して得られる造滓材を製鋼工程の中の脱リン工程で脱リン用造滓材として再利用することで、還元スラグの有効利用が図れると共に、還元スラグの処理の負担を軽減することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の一実施形態に係る脱リン用造滓材(以下、単に造滓材ということもある)について詳細に説明する。本発明の造滓材は、還元スラグに水分を接触させて脱硫した脱硫還元スラグとし、脱硫還元スラグにFeO成分を加え、所定の形状に成形した成形物とし、該成形物が二酸化炭素を含むガスに接触されて固化されたCO<sub>2</sub>固化体からなる。

【0022】

表1は脱リン用造滓材の成分組成を示すものである。表1に示すように、造滓材の組成の

50

特徴として、原料に還元スラグを用いているので、CaO成分が20質量%超であり、CaO/SiO<sub>2</sub>の質量比（以下、C/S比ということもある。C/S比は、塩基度と呼ばれる場合がある。）が1.0超と高い。また造滓材は還元スラグに後からFeO成分を加えており、FeO成分を10質量%以上であり30質量%以下含んでいる。これらの点が、造滓材の成分組成の大きな特徴である

【0023】

造滓材の組成は還元スラグの組成及びスケールなどの添加するFeO成分の組成に依存する。造滓材の組成としては、表1に示す成分以外に、MnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、C、水分（結晶水）等が含まれている場合がある。

【0024】

【表1】

成分	組成（質量%）
CaO	20<
SiO <sub>2</sub>	<20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<30
MgO	<20
FeO	10≦～≦30
S	≦0.5
P	<0.5
CaO/SiO <sub>2</sub> 比 (質量比)	1.0<

10

20

30

40

【0025】

造滓材の原料として用いられる還元スラグは、製鋼の二次精錬におけるCaOを主体とした副産物である。このような還元スラグとして具体的には、LF（取鍋精錬）スラグ又はAODスラグ等が挙げられる。また造滓材の原料となる還元スラグは、リン（P）成分が一次精錬である酸化精錬の際にほとんど除去されていることから、造滓材とした際にも、P成分を実質的に含まない。

【0026】

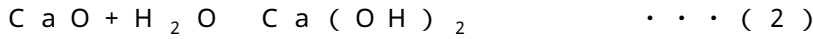
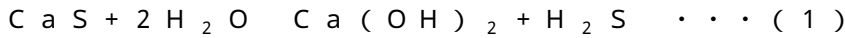
また造滓材の原料となる還元スラグ自体は、S成分の含有率が高いが、還元スラグに水分を接触させて脱硫されているので、表1に示すようにS成分の含有率が0.5質量%以下の低S含有率となっている。造滓材は、S成分が0.3質量%以下が好ましく、更に好ましくはS成分が0.1質量%以下であるのが望ましい。S成分が多いと、二次精錬時に

50

脱SのためのCaOを追加する必要があるが、S成分が少ない場合CaOを追加する必要がない。

【0027】

還元スラグに水分を接触させると下記の(1)式に示すように、還元スラグ中に含まれている硫化カルシウムが水と反応して脱硫反応が進行し、S成分が除去されて水酸化カルシウムを含む脱硫還元スラグが得られる。なお還元スラグに水分を接触させると、下記(2)式に示すように酸化カルシウムも水酸化カルシウムとなる。



【0028】

造滓材は、脱硫還元スラグにFeO成分を加え、所定の形状に成形した成形物をCO<sub>2</sub>固化した固化体である。この場合、成形体の形状は特に限定されず、例えばタブレット状、ペレット状等の所定形状に形成することができる。また上記成形体の大きさは、特に限定されないが、ペレット状の場合、直径10～100mm程度に形成することが好ましい。また形状が円筒状タブレットの場合は、直径10～100mm、高さが10～50mm程度に形成することが好ましい。好ましい造滓材の形状及び大きさとして、例えば、直径30～50mm、高さ10～20mmの円筒状タブレットが挙げられる。成形された造滓材の形状が上記範囲であれば、造滓材の製造が容易であり、造滓材を運搬する際や、溶鋼中に投入する際の使用時の取扱いが容易である。

【0029】

脱硫還元スラグを成形する際に、脱硫還元スラグにFeO成分を加えた混合物を用いて成形を行う。このFeO成分は特に限定されないが、鋼の加工工程で発生するスケール(ミルスケール)等のFeOを含む廃棄物を用いることが好ましい。スケールは、鋼の圧延や鍛造等の熱間加工を行った場合に、高温になった鋼材の表面が空気酸化して剥落したものであり、その成分はほぼFeOからなる。FeO成分の添加量は、造滓材中のFeO成分が10質量%以上であり、30質量%以下となるように添加する。

【0030】

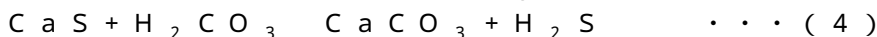
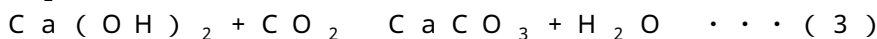
造滓材中のFeO成分が10質量%未満或いは30質量%を超えると、脱リン用造滓材としての効果が不十分である。更に好ましい造滓材中のFeO成分の含有量は、15質量%以上～25質量%以下の範囲である。

【0031】

造滓材は、CO<sub>2</sub>固化体の圧縮強度が5MPa以上に形成されていることが好ましい。上記圧縮強度を有していれば造滓材の取扱いの際に、成形した形状が崩壊して微粉化する虞がなく、確実な取扱いができる。造滓材は、圧縮強度が10MPa以上であることが、取扱いの際に、より崩壊しにくくなるので更に好ましい。尚、上記圧縮強度は、JIS A 1108に準ずる方法で測定することができる。圧縮強度の測定に用いる供試体は、円柱状のもの、或いはブリケット状のものを用いることができる。

【0032】

造滓材は、脱硫還元スラグにFeOを加えた成形体に二酸化炭素を接触させて炭酸固化(CO<sub>2</sub>固化)されており、下記の(3)式に示すように、脱硫還元スラグ中の水酸化カルシウムが炭酸カルシウム化されている。上記成形体に二酸化炭素を接触させるのに、炭酸ガスを含むガス等が用いられる。なお、下記(4)式に示すように、脱硫還元スラグをCO<sub>2</sub>固化する際、水分が存在するとCaSが炭酸と反応して脱硫反応も進行する。



【0033】

造滓材は、CO<sub>2</sub>固化によりCaOの粒子間に存在しているCa(OH)<sub>2</sub>が二酸化炭素と反応して生成したCaCO<sub>3</sub>がマトリックスとして粒子間を結合するマトリックス構造を有している。還元スラグに水分を接触させて脱硫しただけの状態の脱硫還元スラグは、Ca(OH)<sub>2</sub>により微粉化して脆い状態であるが、CO<sub>2</sub>固化した後の造滓材は、マ

10

20

30

40

50

トリックス構造により塊状化して微粉化しにくくなり取扱いが容易な強度を有する。

【0034】

造滓材は、溶鋼に投入した際に直ぐに溶解するという特徴がある。下記の表2に示すように、還元スラグ中のCaO（生石灰）等の各成分のそれぞれ単独の融点は2000以上である。これに対し、CO<sub>2</sub>固化により生成されるCaCO<sub>3</sub>の融点は1339と低融点である。そのため、造滓材を溶鋼に投入した場合、造滓材が溶鋼に接すると、バインダー成分のCaCO<sub>3</sub>が瞬時に熱分解する。CaCO<sub>3</sub>が分解すると、造滓材を構成する粒子が崩壊し、CaOを主体とする成分が微粒化して表面積が大きくなり、溶鋼との接触界面を増大させて溶鋼との反応が促進される。

【0035】

【表2】

成分	融点(°C)
CaO	2572
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000
MgO	2852
CaCO <sub>3</sub>	1339

【0036】

造滓材は、融点が1350以下に形成されていて低融点である。造滓材は還元スラグを原料とするプリメルト品であるために、純粋な生石灰の融点(2572)と比較して、極めて低融点である。そのため、造滓材を製鋼工程で添加した際に、溶鋼中で短時間に溶解し、溶解に必要なエネルギーが小さくて済み、溶解させることが容易である。

【0037】

図1は、本発明の造滓材の製造方法の一例を示す工程図である。以下、本発明の造滓材の製造方法について説明する。図1に示すように本発明の造滓材の製造方法は、先ず原料として、製鋼の二次精錬において副産物として発生する還元スラグ1を用いる。冷却工程100では、溶融状態で取り出された還元スラグ1を所定の容器等に入れて放置し冷却する。冷却工程100では、還元スラグの温度が外気温程度になるまで冷却するのが、次工程での取扱いが容易であることから好ましい。

【0038】

次に、冷却した還元スラグに水分を接触させて脱硫して脱硫還元スラグとする脱硫工程200を行う。脱硫工程200では、還元スラグ1に、水蒸気を接触させて脱硫を行う。脱硫は、少なくともS成分が0.5質量%以下になるまで行う。脱硫は、S成分が0.3質量%未満となるまで行うのが好ましく、更に好ましくはS成分が0.1質量%未満となるまで行うのが望ましい。

【0039】

脱硫工程200において還元スラグに接触させる水蒸気の温度は、100~110が好ましい。還元スラグに水蒸気を接触させる時間は、100~110の水蒸気の場合、

7～10日程度行うことが好ましい。還元スラグに水蒸気を接触させる場合、上記の条件であれば、S成分の含有量を確実に0.5質量%以下とすることができる。脱硫工程200を行って得られる脱硫還元スラグは、還元スラグのCaS、CaO成分が、Ca(OH)<sub>2</sub>に変わり、塊状から微粉状になる。この脱硫工程200後の微粉状の脱硫還元スラグの粒子径は、0.2mm以下に形成されていることが好ましい。

#### 【0040】

脱硫工程200の次に、上記脱硫還元スラグとミルスケール等のFeO成分を混合する混合工程250を行う。混合工程250は、脱硫還元スラグとミルスケールがほぼ均一に混合可能な手段であれば特に限定されない。また、混合工程250は常温で行うことができる。混合工程250で混合するミルスケール等のFeO成分の粒子の粒径は、2mm以下であるのが、溶融のスピードが速くなる点から好ましい。

10

#### 【0041】

次に、脱硫還元スラグとFeO成分を混合した混合物を用いて、所定形状に成形する成形工程300を行う。成形工程300では、微粉状の脱硫還元スラグとミルスケールの混合物をブリケット、プレス成形等の加圧成形装置や、ペレタイズ等の造粒成形装置等の成形装置を用いて、成形を行う。この成形工程300では、上記混合物に他の成分を添加せず、上記成形手段の加圧力のみで成形を行う。この成形工程300において得られる成形体の強度は、その後のCO<sub>2</sub>による固化工程において成形体が固化して強度が発現するまでの間の取扱いに際し、成形体として所定形状を維持できる程度の強度があればよい。このようなCO<sub>2</sub>固化前の成形体の強度としては、圧縮強度で0.2MPa以上であることが好ましい。

20

#### 【0042】

次いで、成形工程300で得られた脱硫還元スラグの成形体を二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)により固化させてCO<sub>2</sub>固化体とする固化工程400を行う。固化工程400は、脱硫還元スラグの成形体を炭酸ガス等のCO<sub>2</sub>ガスを含む雰囲気中に入れ、脱硫還元スラグ中に含まれるCa(OH)<sub>2</sub>成分をCO<sub>2</sub>と反応させてCaCO<sub>3</sub>化する。固化工程400において、成形体のCa(OH)<sub>2</sub>成分をCO<sub>2</sub>と反応させる方法として、成形体をCO<sub>2</sub>を含んだ気体に暴露する方法や、成形体にCO<sub>2</sub>を含んだ気体を通気させる方法が挙げられる。

30

#### 【0043】

脱硫還元スラグのCa成分がCa(OH)<sub>2</sub>の状態であると、脱硫還元スラグのpHは11～12付近と高いアルカリ性を有する。これがCO<sub>2</sub>固化を行ってCaCO<sub>3</sub>化すると、pH9～10程度にアルカリ性が低下する。

#### 【0044】

また前記(4)式に示したように、脱硫還元スラグをCO<sub>2</sub>固化する際、水分が存在するとCaSがH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と反応して脱硫反応が進行するが、還元スラグをCO<sub>2</sub>固化する前の脱硫工程200でS成分を0.5質量%以下に除去しているため、脱硫工程200を行わない場合と比較してCO<sub>2</sub>固化工程におけるH<sub>2</sub>S発生量を少なくすることができる。

#### 【0045】

固化工程400における脱硫還元スラグのCO<sub>2</sub>固化の反応は、以下の機構により進行するものと考えられる。

40

- (i)まず、前記(3)式の反応式に示すように、マトリックス部に存在するCa(OH)<sub>2</sub>成分がCO<sub>2</sub>と反応してCaCO<sub>3</sub>化して、部分的な反応が始まる。
- (ii)次いで、生成したH<sub>2</sub>Oが発熱反応により外部に排出される。
- (iii)マトリックス部が減圧されて、マトリックス部にCO<sub>2</sub>が進入する。
- (iv)上記(i)～(iii)が繰り返されることにより、マトリックス部のCaCO<sub>3</sub>化が進行する。

なお上記反応は、気相(CO<sub>2</sub>) - 液層(H<sub>2</sub>O) - 固相[Ca(OH)<sub>2</sub>]で進行していると思われる。

50

## 【 0 0 4 6 】

固化工程 4 0 0 において用いられる  $\text{CO}_2$  を含むガスとしては、炭酸ガスのような  $\text{CO}_2$  濃度の高いガス、ボイラー、SR、加熱炉等の燃料を燃焼させた後の排ガスのような  $\text{CO}_2$  濃度が 8 ~ 9 体積% 程度の  $\text{CO}_2$  濃度の低いガスのいずれも用いることができる。 $\text{CO}_2$  濃度の高いガスは、 $\text{CO}_2$  固化体の強度の発現が速く固化時間が短くて済み、 $\text{CO}_2$  固化体の強度も高くなるという利点がある。また、 $\text{CO}_2$  濃度の低いガスは、製鋼工場のボイラー等の排ガスとして発生するガスを利用できるので、経済的であるという利点がある。

## 【 0 0 4 7 】

固化工程 4 0 0 において用いられる  $\text{CO}_2$  を含むガスは、十分な圧縮強度を有する  $\text{CO}_2$  固化体を得るという点から、少なくとも  $\text{CO}_2$  濃度が 8 体積% 以上であることが好ましい。図 2 は  $\text{CO}_2$  ガス (純度 99.99 体積%) と排ガス ( $\text{CO}_2$  濃度が 9 体積%) を用いた場合の  $\text{CO}_2$  固化体の固化時間と圧縮強度の関係を示すグラフである。図 2 のグラフに示すように、 $\text{CO}_2$  ガスを用いた場合、処理時間が 1 ~ 2 時間程度で、圧縮強度が 25 MPa 以上に達している。これに対し、排ガスを用いた場合は、処理時間が 4 時間程度で、圧縮強度が 5 MPa を超え、50 時間程度で 20 MPa に達している。

10

## 【 0 0 4 8 】

図 3 は、 $\text{CO}_2$  固化体の炭素 (C) 含有量を種々変えた場合の、C 含有量と圧縮強度の関係を示すグラフである。図 3 に示すグラフは、 $\text{CO}_2$  固化が進み  $\text{CaCO}_3$  成分が多くなる程、圧縮強度が高くなることを示している。図 3 のグラフに示すように、 $\text{CO}_2$  固化体の圧縮強度を、5 MPa 以上に形成するには、固化体中の  $\text{CaCO}_3$  に由来する C 成分含有量を 1.5 質量% 以上とすることが好ましい。

20

## 【 0 0 4 9 】

固化工程 4 0 0 で  $\text{CO}_2$  固化された  $\text{CO}_2$  固化体は、必要に応じて乾燥等を行い、水分量を 1.0 質量% 以下に調節して、造滓材 2 が得られる。

## 【 0 0 5 0 】

図 4 は本発明造滓材を用いた製鋼方法の一例を示す工程図である。以下、還元スラグの処理方法及び製鋼方法について説明する。図 4 に示すように、製鋼方法は、先ず、電気炉 10 において溶鋼の酸化精錬 (一次精錬 500) を行う。次に、電気炉 10 から出鋼した溶鋼は溶鋼鍋 14 に移され、一次精錬 500 の際に発生した溶融状態の酸化スラグ 11 を、スラグ鍋 12 内に排出して酸化スラグ除去 550 を行う。排出した酸化スラグ 11 は、専用車両などで処理場に移送する。

30

## 【 0 0 5 1 】

還元精錬 (二次精錬 600) では、溶鋼が取鋼精錬炉 15 に移され、生石灰、 $\text{CaF}_2$ 、圧延スケール等を装入して成分調整し、二次精錬を行う。次に真空脱ガス装置 16 で脱ガスを行う。次に連続鑄造工程 700 では、取鋼精錬炉 15 に取鋼蓋 17 を設置し、連続鑄造装置 18 を用いて連続鑄造を行う。連続鑄造が終わったら、還元スラグ回収工程 800 で還元スラグ 1 を取り出して回収する。取り出した還元スラグ 1 は以下の処理方法により処理する。

## 【 0 0 5 2 】

取り出した還元スラグ 1 の処理方法は、図 1 に示す造滓材の製造方法で説明したように、還元スラグを冷却する冷却工程 100、還元スラグに水分を接触させて脱硫して脱硫還元スラグとする脱硫工程 200、脱硫還元スラグと FeO 成分を混合する混合工程 250、前記混合物を所定形状に成形して成形物とする成形工程 300、及び前記成形物を二酸化炭素により固化させて  $\text{CO}_2$  固化体とする固化工程 400 を順次行うものである。 $\text{CO}_2$  固化体は造滓材 2 として用いられる。

40

## 【 0 0 5 3 】

得られた造滓材 2 は、上記製鋼の工程で二次精錬の初期脱リン用造滓材として用いることができる。例えば造滓材 2 は、図 4 中矢印 R1 で示すように、二次精錬 600 工程で取鋼精錬炉 15 に初期脱リン用造滓材として装入して、生石灰、蛍石、及びスケールの代替

50

品として利用できる。このように、製鋼工程で発生する還元スラグは、製鋼工程の造滓材として再利用することが可能である。

【実施例】

【0054】

以下、本発明の実施例を示す。

実施例 1

製鋼工程で発生した溶融状態の還元スラグを取り出して、外気温まで冷却後、100～110 の水蒸気を7日間接触させて蒸気脱硫を行い、S成分が0.5質量%以下の脱硫還元スラグを得た。この脱硫還元スラグにミルスケールを加えて混合した混合物を得た。ミルスケールの添加量は、FeO成分が造滓材の21質量%になるようにした。次に図1に示すようなブリケット成形装置301を用いて、上記混合物に他の添加剤を加えずにブリケット成形し、直径35mm×高さ15mmの円筒状の成形体を得た。得られた成形体の圧縮強度は0.2MPaであった。次いで、この成形体をCO<sub>2</sub>濃度8%の排ガスを導入した容器内に載置して、CO<sub>2</sub>雰囲気下、常温で7時間CO<sub>2</sub>固化を行って、造滓材を得た。得られた造滓材の成分組成を表3に示す。また表4にこの造滓材の圧縮強度、C成分含有量、及び融点を示す。

10

【0055】

【表3】

20

成分	組成 (質量%)
CaO	38
SiO <sub>2</sub>	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12
MgO	8
FeO	21
S	0.1
F	3
C/S比 (質量比)	3.2

30

40

50

【 0 0 5 6 】

【 表 4 】

項 目	実施例 1
成形体の圧縮強度 (MP a)	0 . 2
造滓材の圧縮強度 (MP a)	4 0
造滓材の C 成分含有量 (質量%)	1 . 8
造滓材の融点 (°C)	1 3 3 0

10

20

【 0 0 5 7 】

実施例 1 の造滓材を製鋼の二次精錬（取鍋精錬）における初期脱リン用造滓材として使用して、従来の製鋼方法と比較した。その結果を表 5 に示す。取鍋精錬の初期脱リンでは、石灰 5 0 0 K g、ホタル石 5 0 0 k g、及び圧延スケールを 2 0 0 k g 装入し脱リンのための精錬を行ったところ、精錬前の鋼中の P 成分含有量が 0 . 0 3 5 質量%であったのが、精錬後には 0 . 0 2 6 質量%まで減少した。これに対し、従来の石灰、蛍石、及び圧延スケールの代わりに実施例 1 の造滓材 8 0 0 k g を装入して、同様に精錬を行ったところ、精錬後の鋼中の P 成分含有量は従来と同様に 0 . 0 2 6 質量%まで減少した。本発明の造滓材が、従来の脱リン用造滓材と同等の脱リン能力があることが確認できた。

30

【 0 0 5 8 】

【 表 5 】

		従来例	実験例
造滓材及び装入量		石灰 : 5 0 0 k g ホタル石 : 5 0 0 k g スケール : 2 0 0 k g	実施例 1 の造滓材 : 8 0 0 k g
鋼中の P 含有量 (質量%)	精錬前	0 . 0 3 5	0 . 0 3 5
	精錬後	0 . 0 2 6	0 . 0 2 6

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 9 】

50

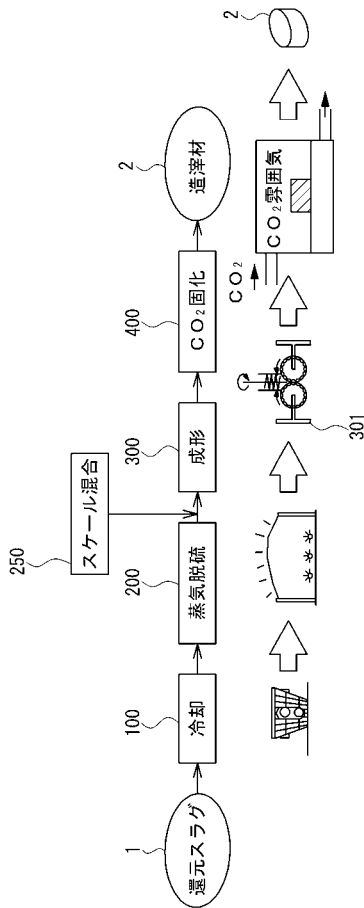
【図1】本発明の脱リン用造滓材の製造方法の一例を示す工程図である。  
 【図2】CO<sub>2</sub>ガスと排ガスを用いた場合のCO<sub>2</sub>固化体の固化時間と圧縮強度の関係を  
 示すグラフである。  
 【図3】CO<sub>2</sub>固化体のC含有量を種々変えた場合の、C含有量と圧縮強度の関係を  
 示すグラフである。  
 【図4】本発明の脱リン用造滓材を用いた製鋼方法の一例を示す工程図である。

【符号の説明】

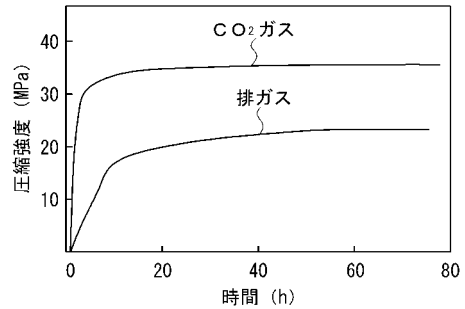
【0060】

- 1 還元スラグ
- 2 造滓材
- 100 冷却工程
- 200 脱硫工程
- 250 混合工程
- 300 成形工程
- 400 固化工程
- 500 一次精錬（酸化精錬）工程
- 550 酸化スラグ除去工程
- 600 二次精錬（還元精錬）工程
- 800 還元スラグ回収工程

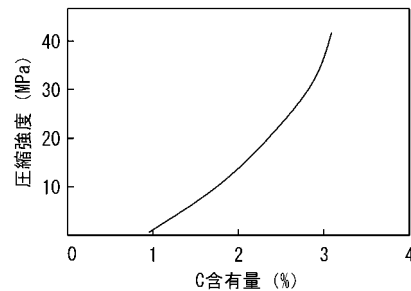
【図1】



【図2】



【図3】





---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K013 AA09 BA03 CB09 CD02 CE01 CF13 DA03 DA10 DA12 DA14  
EA02 EA03 EA04 EA05 EA36 EA39  
4K014 AA03 AB02 AB03 AB04 AB12 AB28 AD23