

(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2017-193733

(P2017-193733A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**C 2 1 C 1/04 (2006.01)** C 2 1 C 1/04 1 0 1 4 K 0 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2016-83510 (P2016-83510)  
 (22) 出願日 平成28年4月19日 (2016.4.19)

(71) 出願人 000006655  
 新日鐵住金株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号  
 (74) 代理人 110001977  
 特許業務法人なじま特許事務所  
 (72) 発明者 西 隆之  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新  
 日鐵住金株式会社内  
 (72) 発明者 務川 進  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新  
 日鐵住金株式会社内  
 (72) 発明者 太田 光彦  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新  
 日鐵住金株式会社内

最終頁に続く

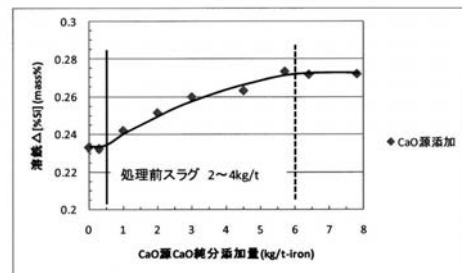
(54) 【発明の名称】 脱珪処理方法

(57) 【要約】

【課題】溶銑予備処理の最初の段階で行われる事前脱珪処理において、処理後の溶銑における[S i]濃度が0.2mass%以上となる高[S i]濃度域における脱珪反応の効率化、すなわち脱珪剤原単位の増加や処理時間の延長なく、処理後[S i]濃度を安定して低位にすること、脱珪処理後のスラグについてその量を過剰に増やすことなく低F e O濃度にする、脱珪処理中に生じるスラグのフォーミングを抑制すること、を可能とすること

【解決手段】溶銑[%S i]が0.2mass%以上の濃度域における脱珪処理方法において、 $(\%C a O) / (\%S i O_2)$  が0.5~1.5の脱珪処理前スラグを用いるとともに、固酸の吹込み、気酸の吹き付けまたは吹込みを行う。また、脱珪処理前スラグ量を1kg/t以上15kg/t以下にするとともに、脱珪処理中にC a O媒溶剤をC a O純分で0.5kg/t-iron以上添加する。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶銑[%Si]が0.2mass%以上の濃度域における脱珪処理方法であって、 $(\%CaO)/(\%SiO_2)$ が0.5~1.5の脱珪処理前スラグを用いるとともに、固酸の吹込み、気酸の吹き付けまたは吹込みを行う脱珪処理方法において、脱珪処理前スラグ量を1kg/t以上15kg/t以下にするとともに、脱珪処理中にCaO媒溶剤をCaO純分で0.5kg/t-iron以上添加することを特徴とする脱珪処理方法。

## 【請求項 2】

脱珪処理経過時間t、脱珪処理時間t0とした時の処理時間比t/t0が0.1以上0.9以下の時期に、処理中に添加するCaO培溶剤を分割および/または連続的に添加することを特徴とする請求項1に記載の脱珪処理方法。

10

## 【請求項 3】

脱珪剤添加の後に固酸の搬送ガスによって溶銑および脱珪処理後スラグを攪拌することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の脱珪処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、溶銑予備処理における脱珪処理方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、鉄鉱石から高炉で溶銑を製造し、その溶銑から鋼を製造する製鐵所がある。特許文献1に記載されているように、このような一貫製鐵所では、不純物を取り除く作業がなされている。例えば、不純物である炭素、珪素およびりんを除くために、これらの元素と結合する酸素を供給する酸化精錬が行われている。転炉に代表される精錬炉を用いた脱炭処理に先立って行われる溶銑からの不純物の除去は、現在では、溶銑予備処理と称されている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】特開昭62-170409号公報

30

## 【0004】

溶銑予備処理の一つである溶銑脱珪は、酸化精錬の効率化、媒溶剤使用量およびスラグ発生量の削減のために、脱炭処理に先立って、高炉の出銑樋や搬送容器で脱珪処理を行うことが一般的に行われてきた。その理由は、溶銑中の[Si]濃度が大きく変動すると、後工程の酸化精錬である脱りんや還元精錬である脱硫を実施する際に、りんや硫黄の変動因子となるからである。また、使用する媒溶剤量増加とそれに伴う排出スラグ増加、処理時間延長による生産性阻害などが生じることになるからである。したがって鉄鉱石原料の制約から溶銑中の[Si]濃度の変動が大きい場合は、その変動を回避する上で溶銑脱珪は重要である。

## 【0005】

40

特に、劣質資源対応のために溶銑を製造する高炉での操業裕度を得る上でも、溶銑[Si]濃度は高位に変動することは許容されるべきである一方で、溶銑の[Si]濃度の変動は後工程で許容できる程度に低いことが望ましい。また、鉄鋼製品の低りん化、低硫化の要請は大きくなってきており、溶銑の脱りんや脱硫を行う前のいわゆる事前脱珪処理がますます必要視されるようになってきた。

## 【0006】

ところで、溶銑の[Si]を酸化させて除去する脱珪反応では熱が発生する。この脱珪反応によって生じる熱を溶銑に対して付与できるという利点を最大限享受するとともに、脱珪剤原単位を下げたり、スラグに酸化鉄の形で含まれることによる鉄の逸失を避けるなどの点からも、酸化反応のために供給する酸素源を脱珪に対して有効に使うことが求められ

50

る。

【0007】

また、酸化反応によって生じる $\text{SiO}_2$ を含むスラグは、脱珪と同時に生じる脱炭反応によってフォーミングが生じることが知られている。脱珪処理時の精錬容器によってはこのスラグフォーミングによってスラグが溢出することが処理速度向上の阻害要因になることがある。このため、好ましい脱珪条件（脱珪率40%以上、処理後スラグ中(%FeO) 30mass%)を維持しつつ、その阻害要因を回避する技術も求められてきた。なお、従来は脱珪反応をさせた後に引き続き脱りん反応に移行することで溶銑中[Si]濃度を0.2mass%未満まで下げることが主流である。溶銑中[Si]濃度が0.2mass%未満である場合は、酸化剤の添加方法や添加量が脱珪反応に支配的であったことから、処理前スラグについては系統的な検討はなされなかった。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、溶銑予備処理の最初の段階で行われる事前脱珪処理において、処理後の溶銑における[Si]濃度が0.2mass%以上となる高[Si]濃度域における脱珪反応の効率化、すなわち脱珪剤原単位の増加や処理時間の延長なく、処理後[Si]濃度を安定して低位にすること、脱珪処理後のスラグについてその量を過剰に増やすことなく低FeO濃度にする、脱珪処理中に生じるスラグのフォーミングを抑制すること、を可能とすることである。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するためになされた本発明は次の手段を採用する。まず、第一の手段は、溶銑[%Si]が0.2mass%以上の濃度域における脱珪処理方法であって、固酸の吹込み、気酸の吹き付けまたは吹込みを行い、 $(\%CaO)/(\%SiO_2)$ が0.5~1.5の脱珪処理前スラグを用いる脱珪処理方法において、脱珪処理前スラグ量を1kg/t以上15kg/t以下にするとともに、脱珪処理中にCaO媒溶剤をCaO純分で0.5kg/t-iron以上添加することである。

【0010】

第一の手段に、脱珪処理経過時間t、脱珪処理時間 $t_0$ とした時の処理時間比 $t/t_0$ が0.1以上0.9以下の時期に、処理中に添加するCaO培溶剤を分割および/または連続的に添加する第二の手段とすることが好ましい。

30

【0011】

第一又は第二の手段に、脱珪剤添加の後に固酸の搬送ガスによって溶銑および脱珪処理後スラグを攪拌する第三の手段とすることが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

第一の手段では、溶銑[%Si]が0.2mass%以上の濃度域において、固酸の吹込み、気酸の吹き付けまたは吹込みを行い、 $(\%CaO)/(\%SiO_2)$ が0.5~1.5の脱珪処理前スラグの量を1kg/t以上15kg/t以下にするとともに、脱珪処理中にCaO媒溶剤をCaO純分で0.5kg/t-iron以上添加している。これにより脱珪中の脱珪スラグフォーミングが生じることなく脱珪率40.0%以上、かつ脱珪後スラグ成分を(%FeO) 30.0mass%にすることが可能となる。したがって、溶銑[%Si]が0.2mass%以上の高Si濃度域における脱珪処理の効率化、すなわち脱珪酸素効率の向上およびスラグフォーミングの抑制をはかり、これによって処理時間の短縮との両立を図る方法が提供できる。また、高Si濃度域で所望の脱珪速度が得られ、所望の処理後[%Si]濃度がえられることにより、溶銑予備処理プロセスの操業裕度も確保でき、かつ後段での溶銑脱硫反応や溶銑脱りん反応の効率化や培溶剤源単位の削減を図ることができる。

40

【0013】

第二の手段は、脱珪処理経過時間t、脱珪処理時間 $t_0$ とした時の処理時間比 $t/t_0$ が0.1以

50

上0.9以下の時期に、処理中に添加するCaO培溶剤を分割および/または連続的に添加するものである。したがって、CaO源添加効果を楽しむつつ、脱珪反応効率化という利点を享受することが可能となる。また、一度にCaO源となる媒溶剤を添加するよりも脱珪スラグへの溶解や反応に有利となる。

【0014】

第三の手段は脱珪剤添加の後に固酸の搬送ガスによって溶銑および脱珪処理後スラグを攪拌するものである。したがって、搬送ガスは、固酸の搬送だけではなく、溶銑および脱珪処理後スラグの攪拌にも利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】脱珪処理前スラグ量と、その塩基度と、処理後の脱珪量との関係を示す図である。

【図2】脱珪処理前スラグ量と、フォーミング指数との関係を示す図である。

【図3】CaO純分添加量と処理後の脱珪量との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下では、まず本発明の考え方を示し、その後実施例を説明する。脱珪反応は溶銑中[Si]を溶銑へ酸化剤となる脱珪剤を添加して酸化させてSiO<sub>2</sub>とし、このSiO<sub>2</sub>を脱珪スラグに吸収させる反応である。脱珪反応を効率良く進めるための必要条件是、溶銑中の[Si]と酸化剤とを反応させながら反応生成物であるSiO<sub>2</sub>を脱珪スラグに吸収させることである。ここで脱珪スラグとは、脱珪反応に関わるスラグで、脱珪処理およびその前後に溶銑に随伴するスラグを意味する。脱珪処理は脱珪剤を添加するとともに溶銑と脱珪スラグを攪拌する操作を意味し、本発明ではこの脱珪処理の前の脱珪スラグを特に脱珪処理前スラグ、その処理の後を脱珪処理後スラグとする。

【0017】

ところで脱珪処理を効率的に行うには、当該SiO<sub>2</sub>を吸収できる脱珪スラグを反応が生じている界面に共存させることが重要である。共存させないと酸化剤は、溶銑中の[C]と反応してCOガスを形成する、いわゆる脱炭反応を生じさせてしまうからである。これは酸化剤が脱炭反応に消費されることを意味するので、脱珪酸素効率を低下せしめ脱珪剤原単位を増加させることになる。さらには脱炭反応で生じたCOガスが周囲の脱珪スラグに気泡として内在する、いわゆるスラグフォーミングを引き起こすことになる。したがって、脱炭反応を回避しながら脱珪反応を効率化するには、脱珪スラグは重要な役割を果たす。

【0018】

脱珪剤は、溶銑中の[Si]を酸化させてSiO<sub>2</sub>とする酸化剤である。これは固体酸素源と気体酸素源に大別される。高効率の脱珪処理には、脱珪量[Si]に見合う酸素を含む気体酸素源および固体酸素源を供給する必要がある。したがって、一般的には、これらの酸化剤を併用することがなされている。

【0019】

固体酸素源は溶銑中[Si]に対して酸化剤として働く酸化鉄を主成分とするもので、固酸とも称される。固酸は、酸化鉄であるFeOやFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を少なくとも50mass%以上含む固体である。溶銑温度で速やかに溶解すると反応性が高まることから、CaOなどの成分を20mass%未満含むものもある。工業的には鉄鉱石、酸化鉄の多い製鋼ダスト、製鉄スラッジ、焼結鉱やそれを製造する際の焼結ダストなども使用される。

【0020】

気体酸素源は酸素を主成分とするもので、気酸とも称される。気酸は、脱珪が可能な酸化性ガスであり、具体的には酸素、二酸化炭素およびこれを含む混合ガスが挙げられる。

【0021】

これらを用いて高[Si]濃度域における脱珪反応の効率化、すなわち脱珪剤原単位の増加や処理時間の延長なく、処理後の[Si]濃度を安定して低位にすること、脱珪処理後のス

10

20

30

40

50

ラグ量を過剰に増やすことなく低 F e O 濃度にする、脱珪処理途中に生じるスラグのフォーミングを抑制すること、について検討し、以下の点に留意する必要があると考えた。

【 0 0 2 2 】

脱珪処理中のスラグフォーミングを抑制するには、( 1 ) 「脱珪反応に伴って起こる脱炭反応を抑制するよう反応生成物である  $S i O_2$  が脱珪スラグに吸収される様に高塩基度にする」、( 2 ) 「フォーミングが生じにくい高 F e O 濃度のスラグ組成域を通る脱珪反応にする」、( 3 ) 「そのために脱珪処理前スラグ量を所定量以上に、処理途中のスラグ塩基度を維持して高 F e O 濃度にする」、が求められる。

【 0 0 2 3 】

また脱珪処理後スラグ量を過剰に増やすことなく低 F e O 濃度にするには、( 4 ) 「脱珪処理前スラグ量を所定量以下にする」、( 5 ) 「処理末期は脱珪剤のうち F e O を含む固酸の供給を制限すること」、( 6 ) 「処理末期の脱珪スラグ中 F e O 濃度分も脱珪反応に資する条件にする」、が求められる。

【 0 0 2 4 】

ここで( 3 ) と( 4 ) を考慮すれば、脱珪処理前スラグ量には好適な範囲が存在すると考えられる。また( 1 )、( 2 )、( 5 ) および( 6 ) を考慮すれば、処理時間の進行に応じて、スラグ塩基度は高塩基度から低塩基度へ、スラグ中 F e O 濃度は高濃度から低濃度に、それぞれの時期にあった好適範囲を維持しながら変化させることが適切であると思いついた。

【 0 0 2 5 】

以上を踏まえ、脱珪剤原単位の増加や処理時間の延長なく処理後の[ S i ]濃度を安定に低位にするには、( 1 ) から( 6 ) の条件を考慮した上で、( 7 ) 「脱珪量 [ S i ] ( m a s s % ) に必要な気酸および固酸からなる脱珪剤量を処理時間内に添加してかつ反応させる」必要がある。

【 0 0 2 6 】

( 7 ) の条件を鋭意検討したことにより、処理時間  $t$  ( 分 ) を脱珪剤添加時間  $t_0$  ( 分 ) で除した処理時間比  $t / t_0$  を用いて、脱珪剤の添加時期を明示できると思いついた。そして( 1 )、( 2 )、( 5 ) および( 6 ) を実現する手段として、処理時間比  $t / t_0$  を用いて塩基度を調整しかつスラグ中 F e O 活量を変化させる因子である C a O および C a O を含む媒溶剤の添加量と時期を明示できると思いついた。

【 0 0 2 7 】

ここで、スラグについて詳述する。脱珪スラグは、反応生成物である  $S i O_2$  を吸収して脱珪反応を完結させるものである。この脱珪スラグは、酸化剤を含む脱珪剤、その作用を補助する媒溶剤、 $S i O_2$  などの反応生成物、および脱珪処理前スラグからなり、脱珪処理後に脱珪処理後スラグとなる。

【 0 0 2 8 】

脱珪処理前スラグは、高炉スラグからの持ち越しに由来するもの、繰り返し使用される搬送容器に随伴する付着物に由来するもの、処理前および処理中に損耗した搬送容器の耐火物に由来するもの、処理中の脱珪剤および補助的に添加する媒溶剤に由来するもので構成される。

【 0 0 2 9 】

高炉スラグは、出銑時の溶銑に伴ったスラグである。その主要成分は C a O、 $S i O_2$  と少量の  $A l_2 O_3$ 、 $M g O$ 、 $T i O_2$ 、 $M n O$ 、S および不可避的不純物からなる。高炉スラグは、含まれる S が溶銑に戻る可能性があるため、出銑樋などの段階で部分的に除かれる。一方で、溶銑搬送容器の溶銑表面を被覆する程度に残存させると、放射熱による溶銑温度低下の抑制や発塵の抑制などの作用もある。なお、溶銑搬送容器は繰り返し使用されるので、容器の内壁には前の脱珪時に付着残存したスラグがある。主要構成成分は高炉スラグに近いが、その時の搬送状況や除滓状況によって異なる。

【 0 0 3 0 】

10

20

30

40

50

脱珪処理前スラグは、受銑後から搬送時の搬送容器の耐火物からの溶出分も含まれる。さらには脱珪処理前の搬送容器では、受銑時にスクラップや形銑などの鉄源を入れて溶解したり、その鉄源の溶解助剤として添加する媒溶剤もある。この鉄源の一部の酸化物や補助的に添加する媒溶剤が、搬送容器内の溶銑上で搬送容器の耐火物などに接触および溶解して、脱珪処理前スラグの一部となる。

#### 【0031】

次に、本発明に適用する数値についての検討工程について説明する。脱珪処理前スラグ量が脱珪挙動に及ぼす影響を検討するために、溶銑搬送容器の一つであるトービードカーにて[Si]濃度が約0.6mass%の溶銑220tを脱珪処理したときの、実操業結果にもとづいたモデル計算を行った。脱珪条件は、脱珪処理前スラグの構成成分をCaO-SiO<sub>2</sub>系、固酸としてCaOを10%、FeOを60%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を30%を含む脱珪剤を15kg/t-ironをインジェクションするとともに、気酸として酸素ガスを0.5Nm<sup>3</sup>/t-iron吹き付けることを前提として、脱珪処理前スラグ量および脱珪処理前スラグ中CaO/SiO<sub>2</sub>比が脱珪処理後の溶銑 [%Si]に及ぼす影響を推算した。この溶銑 [%Si]は、脱珪処理前[%Si]濃度と脱珪処理後[%Si]濃度との差を表したものである。また、このCaO/SiO<sub>2</sub>比は、スラグの塩基度を示す指標として一般的に使用されているものである。脱珪処理前スラグのCaO/SiO<sub>2</sub>比は高炉スラグの影響を受け、その範囲がおよそ0.5から1.5程度であるので、その中で頻度の高い1.0、1.1、1.3の3水準とした。その結果を図1に示す。

10

#### 【0032】

図1に示すように、脱珪処理前スラグ量は、ある程度確保することにより反応生成物であるSiO<sub>2</sub>を吸収できる量が増えるので溶銑 [%Si]を高くすることが示され、脱珪処理前スラグ量および組成がそれぞれ影響因子であることがわかった。しかしながら、その効果は15kg/tで概ね飽和する傾向にあることもわかった。脱珪処理後スラグ量の増加を考慮すると、脱珪処理前スラグ量は15kg/t以下程度の上限を持たせれば高[Si]濃度域での脱珪反応効率化につながるということがわかった。

20

#### 【0033】

次に脱珪処理で所期の脱珪剤添加速度を実施する上で障害となるスラグフォーミングと脱珪処理前スラグ量の関係について、トービードカーに[Si]濃度が約0.6mass%の溶銑220tを脱珪処理したときの、実操業結果に基づいたモデル計算で検討した。脱珪条件は、固酸としてCaOを10%、FeOを60%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を30%を含む脱珪剤を15kg/t-ironをインジェクションするとともに、気酸として酸素ガスを0.5Nm<sup>3</sup>/t-ironを吹き付けるものである。このとき、スラグのフォーミング高さを、トービードカーの溶銑装入口までスラグがフォーミングしたときのフォーミング高さで規格化したフォーミング指数と、スラグ中CaO/SiO<sub>2</sub>比が1.0から1.3の脱珪処理前スラグ量の関係を調べた。その結果を図2に示す。

30

#### 【0034】

脱珪処理前スラグ量が多いと、スラグ量そのものが多いためフォーミング高さは大きくなる。脱珪処理前スラグ量が15kg/t-ironを超えるとフォーミング指数で1を超え、溶銑装入口からスラグが溢れる、フォーミング有の状態になった。一方、脱珪処理前スラグが少ないと脱珪剤によって脱炭反応も増大して脱珪処理中スラグがフォーミングする。脱珪処理前スラグが1kg/t-iron未満になるとフォーミング指数で1を越えるフォーミング有の状態になることがわかった。したがって、高[Si]濃度域での高効率の脱珪を行うには、脱珪処理前スラグ量が1kg/t-iron以上15kg/t-iron以下が必要であるとの知見を得た。

40

#### 【0035】

一方、図1に示したように脱珪処理前スラグ量が少ないと溶銑 [%Si]は低くなる結果が得られた。これを分析すると、その理由は処理中の脱珪剤の添加でスラグ中FeO濃度が高くなることで脱珪が促進される一方で、処理中のCaO/SiO<sub>2</sub>比が低下して脱珪が抑制されることが影響しているとの知見を得た。この知見に基づいて、CaO/SiO<sub>2</sub>

50

比を高めるために脱珪処理中にCaO源を添加することで、同じ脱珪剤添加量であっても脱珪量を大きくするという着想をえた。

【0036】

そこで、脱珪処理中のCaO源添加が溶銹脱珪に及ぼす影響をモデル計算で検討した。トービードカーに収容された重量220t、[Si]濃度が約0.6mass%の溶銹を脱珪処理した場合の溶銹 [%Si]を求めた。その脱珪条件は、脱珪処理前スラグ量を2~4kg/t-iron、固酸としてCaOを10%、FeOを60%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を30%を含む脱珪剤を15kg/t-ironをインジェクションするとともに、気酸として酸素ガスを0.5Nm<sup>3</sup>/t-ironを吹き付けて10分間の処理を行った。CaO源添加として、CaO源中CaO純分添加量と溶銹 [%Si]との関係を求めた。ここでCaO源として、95mass%のCaOと不可避的不純物からなるCaO粒を用いた。添加時期は、処理開始から2分から7分の間である。その結果を図3に示す。

10

【0037】

同一の脱珪剤添加速度、処理時間でも、CaO源添加によってCaO源CaO純分添加量が0.5(kg/t-iron)以上になると溶銹 [%Si]を上昇させる効果は顕在化した。したがって、必要なCaO添加量は、CaO源CaO純分として0.5(kg/t-iron)以上とした。なお図に示すように、その効果はCaO純分添加量で6(kg/t-iron)で飽和した。また媒溶剤を多量に使用することは、製造コストの増加にも繋がるので、CaO源の添加はCaO純分添加量で6kg/t-iron以下が望ましい。

20

【0038】

ところで、脱珪処理中にCaO源を添加する場合、その添加時期や方法によって、脱珪処理中の脱珪処理中スラグの組成は変化して、脱珪反応やスラグフォーミングに影響することが考えられた。そこで、脱珪剤を固酸および気酸で連続的に添加することを前提とすれば、その添加時期も規定できると考えた。すなわち、添加時期が極端に処理末期であったり、脱珪処理前スラグ量が少ない状態で処理前期に一括添加すると脱珪スラグが一部固相となり脱珪反応の阻害因子になるとの考えに至った。

【0039】

そこで、脱珪処理の規格化を考えた。脱珪剤中の酸素量は一般に気体酸素に換算して酸素供給速度Vo<sub>2</sub>(Nm<sup>3</sup>/min)と表される。固酸と気酸由来をそれぞれVo<sub>2\_s</sub>(Nm<sup>3</sup>/min)、およびVo<sub>2\_g</sub>(Nm<sup>3</sup>/min)と表記すればその総和になる。

30

【0040】

【数1】

$$Vo_2 = Vo_{2_s} + Vo_{2_g}$$

【0041】

目標とする溶銹 [%Si]<sub>aim</sub>を決めれば、脱珪酸素効率  $\eta$  を乗じた酸素供給速度に単位を換算する係数  $\alpha$  を介して、脱珪処理時間 $t_o$ (min)を決めることができる。

【0042】

【数2】

$$t_o = \alpha \cdot \Delta[\%Si]_{aim} / (\eta \cdot Vo_2)$$

40

【0043】

したがって、脱珪経過時間 $t$ (min)は脱珪処理時間 $t_o$ (min)で除して無次元化できる。本発明におけるCaO源添加時期は、この処理時間比 $t/t_o$ で表せば、その添加時期に依存することがわかった。またCaO源添加を粉体供給のように連続的に行うのであれば、その期間を決めると、脱珪速度や溶銹 [%Si]の確保、フォーミングの回避をすることによって脱珪反応効率をより高められることがわかった。

【0044】

CaO源添加時期の重要性についてさらに述べると、CaO源が脱珪スラグに対していたずらに多いとスラグ中FeOを希釈してしまい、脱珪を促進する効果が減ってしまうこ

50

とも考えられる。さらには、処理途中でCaO源を添加することは、処理後半以降のSiO<sub>2</sub>濃度およびFeO濃度を過度に高くしないことにつながる。SiO<sub>2</sub>濃度を過度に高くしないようにすると、スラグの粘性は低位に安定して、スラグフォーミングは生じにくくなる。またFeO濃度を過度に高くしないようにすると、スラグによって生じる脱炭反応によるCO気泡生成は抑制することになり、これもスラグフォーミングは生じにくくなる。

#### 【0045】

CaO源添加効果を受しつつ、脱珪反応効率化という利点を受するには、処理時間比 $t/t_0$ でその添加時期および期間を0.1以上0.9以下にすることが好ましい。その理由は、0.1未満で添加を開始すると、脱珪処理前スラグを15kg/t-iron以下に制限しても、なおCaO源添加によって脱珪スラグの部分的な固化による脱珪反応の阻害が生じるからである。すなわち0.1未満での添加開始は、脱珪処理前のCaO源添加と同様に表面が固化した脱珪処理前スラグ上に乗ったり、搬送容器の耐火物に付着するなどの不具合が生じうる。一方、処理時間比が0.9を超えてCaO源を添加がなされると脱珪反応効率化に寄与しないばかりか、未溶解のCaO源が残存して脱珪スラグの増大や脱珪スラグの再資源化に支障をきたす場合もある。

10

#### 【0046】

この脱珪スラグ処理前スラグ量制御とCaO源添加という方法によって脱珪反応効率化という利点を受するには、脱珪剤添加時間 $t_0$ を越えてさらに溶銑および脱珪スラグの攪拌を継続することも有効である。すなわち、CaO源添加を有効にしかつ未反応の脱珪剤中酸素やスラグ中FeOを反応せしめることである。この攪拌方法については常法でよいが、例えば本発明の前提である固酸のインジェクション装置を利用して、搬送ガスにより供給する方法も考えられる。ただし処理時間の延長そのものは望ましくはないので、処理時間比 $t/t_0$ で1.2以下、より望ましくは1.1以下が適当である。

20

#### 【0047】

CaO源となる媒溶剤の添加方法は、分割および/または連続的に添加することが望ましい。これは、脱珪処理中には徐々に脱珪スラグ中SiO<sub>2</sub>濃度が増加するとともに、脱珪剤の供給速度と脱珪速度に応じてFeO濃度の可変が生じながらスラグ量が増加するので、一度にCaO源となる媒溶剤を添加するよりも脱珪スラグへの溶解や反応に有利だからである。特に、トービードカーに代表される溶銑搬送容器は、溶銑および共存するスラグを強く攪拌することは想定されておらず、CaO源の添加量を大きくしたい場合には、添加方法を分割および/または連続的に行うことは望ましいと考える。

30

#### 【0048】

本発明の対象とする高Si濃度域の脱珪処理において本発明を適用することで、脱珪処理後スラグ中(%FeO)濃度を30mass%以下にすることができる。なお、脱珪処理後スラグ中(%FeO)濃度とは、脱珪処理後スラグにおけるFeOの質量%である。一般に脱珪処理後スラグ中(%FeO)濃度は低いほど脱珪酸素効率が良く、効率的な脱珪処理が出来たとみなせる。脱珪処理後スラグ中(%FeO)濃度が30mass%を超えて含まれている場合、このスラグはまだ脱珪できるような酸化度があると考えられるし、その濃度分は鉄歩留が下がったことになる。したがって、脱珪処理後スラグ中(%FeO)濃度は低いほど好ましいが、本発明の効果の顕在化の閾値として、脱珪処理後スラグの主要構成成分であるCaOおよびSiO<sub>2</sub>濃度よりも低くなって成分活量が十分に下がる30mass%以下を採った。

40

#### 【実施例】

#### 【0049】

溶銑の搬送容器としてトービードカーを用い、収容された溶銑量220t、温度1360から1440の溶銑に対して、脱珪処理を行う方法において本発明を実施した。脱珪前の溶銑中[Si]濃度が約0.59mass%から0.61mass%の溶銑を、目標とする溶銑 [%Si]をおよそ0.23mass%以上として処理条件を設定した。その脱珪条件は、固酸としてCaOを10%、FeOを60%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を30%を含む粉状の脱珪剤を総量で15kg/t-ironをインジェクションするとともに、気酸として酸素ガスを0.5Nm<sup>3</sup>/t-ironを吹き付けて処理を行っ

50

た。固酸の搬送ガスには窒素ガスを用いた。CaO源添加として、95mass%のCaOと不可避免的不純物からなるCaO粒を用いた。処理前スラグ量は、処理前にスラグ厚みと溶銑面からトービードカー内壁形状を用いて概算した。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

番号	脱珪処理前		脱珪処理				脱珪処理後				備考					
	スラグ量 (kg/t-iron)	スラグ組成 (mass%) (%CaO)/(%SiO <sub>2</sub> )	脱珪剤 添加時間 t0(min)	CaO源添加 方法	添加量 (kg/t- iron)	一括/2分割		連続添加 添加速度 (kg/min)	スラグ フロー ミング			脱珪剤添加 後攪拌 処理 t/to	脱珪率 (%)	スラグ組成(mass%)		
						添加1	添加2		開始	終了				(%CaO)/(%SiO <sub>2</sub> )	(%FeO)	
1	3.0	1.03	9.8	一括	1.0	0.2	-	-	小	なし	-	0.242	40.1	0.52	26.7	実施例
2	5.0	1.10	9.9	一括	5.0	0.95	-	-	小	なし	-	0.251	42.0	1.05	18.2	実施例
3	3.0	1.09	10.0	一括	2.0	0.3	-	-	小	なし	-	0.251	42.2	0.74	17.6	実施例
4	2.0	0.55	10.2	一括	2.0	0.3	-	-	小	なし	-	0.243	40.8	0.68	21.7	実施例
5	10.0	1.43	9.9	一括	2.0	0.6	-	-	小	なし	-	0.256	42.1	0.98	10.9	実施例
6	4.0	1.07	9.9	2分割	3.0	0.2	0.3	-	なし	なし	-	0.260	43.5	0.92	11.0	実施例
7	4.0	1.04	10.1	一括	4.5	0.5	-	-	極小	なし	-	0.263	43.7	1.08	11.0	実施例
8	4.0	1.06	10.1	2分割	5.7	0.3	0.5	-	なし	なし	-	0.273	45.3	1.21	7.6	実施例
9	3.0	1.07	10.0	連続	1.0	-	-	0.25	0.1	0.5	0.1	0.243	40.5	0.65	20.3	実施例
10	3.0	1.11	10.0	連続	2.0	-	-	1.0	0.2	0.4	0.2	0.256	42.4	0.77	15.9	実施例
11	3.0	1.09	10.0	連続	4.0	-	-	1.0	0.1	0.5	0.1	0.271	45.2	1.02	9.4	実施例
12	3.0	1.08	10.1	連続	5.6	-	-	1.4	0.2	0.6	0.2	0.280	46.8	1.23	6.1	実施例
13	4.0	1.09	10.1	連続	2.8	-	-	0.4	0.1	0.8	0.1	0.271	45.2	0.85	9.8	実施例
14	0.4	1.10	9.8	なし	-	-	-	-	大	なし	-	0.230	38.1	0.33	34.5	比較例
15	18.0	1.01	9.9	なし	-	-	-	-	大	なし	-	0.234	38.8	0.74	12.2	比較例
16	1.2	1.09	9.9	なし	-	-	-	-	小	なし	-	0.224	37.3	0.37	32.4	比較例
17	2.4	1.11	10.1	一括	0.4	0.8	-	-	小	なし	-	0.232	38.5	0.42	30.9	比較例

10

20

30

40

表 1 には、上記の条件を基本として、処理前スラグ量、CaO 源添加の有無、添加量を記した。脱珪処理前スラグの  $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$  比は、番号 4 と番号 5 を除きいずれも 1.0 から 1.3 の範囲であった。脱珪剤添加時間  $t_0$  は脱珪剤の添加期間で表し、およそ約 10 分程度の処理であった。CaO 源添加速度の欄に記載のない CaO 源添加例は一括しないし 2 分割の添加方法である。一括添加の場合は添加 1 の欄に記載の処理時間比  $t / t_0$  での添加時期を記載した。また 2 分割の場合には添加量は等分に行い、添加 1 および添加 2 の欄に記載の処理時間比  $t / t_0$  での添加時期を記載した。なお処理時間比  $t / t_0$  が 0.1 未満で CaO 源を添加した場合には、脱珪処理後のトービードカー内壁の耐火物に CaO 源として添加した CaO 粒が一部残存して条件が揃わなかったので実施例には含めなかった。CaO 源の添加方法の欄に連続と記載し、CaO 源添加速度の欄に数字を記載した場合は連続添加であり、処理時間比  $t / t_0$  の欄に処理開始時期および処理終了時期をそれぞれ記載した。

10

## 【0052】

脱珪処理時に生じるスラグフォーミングは目視にて判定し、その基準はトービードカーの出鉄口から脱珪スラグが明確に溢出した場合を大、フォーミングが認められたものの出鉄口から溢出しなかった場合を小、フォーミングが認められたものの出鉄口まで至らなかった場合を微小、スラグフォーミングが認められなかったものをなしとした。

## 【0053】

脱珪処理後の攪拌については、実施した場合についてその処理時間を処理時間比  $t / t_0$  で記載した。脱珪処理後の Si 濃度については脱珪処理前の Si 濃度にも影響を受けるため、脱珪処理前 [% Si] 濃度と脱珪処理後 [% Si] 濃度との差を溶銹 [% Si] で表した。また脱珪率は、 $[\% \text{Si}] / [\% \text{Si}]$  を百分率で記した。なお、この式の分母は脱珪処理前 [% Si] 濃度である。

20

## 【0054】

本発明の効果として、脱珪処理中のスラグフォーミング、脱珪処理後の脱珪率、脱珪処理後スラグ中 FeO 濃度で評価した。スラグフォーミングは、小、微小およびなしが良、大が否で、前述のように目視確認である。脱珪処理後の脱珪率は、40.0% 以上を良、40.0% 未満を否とした。これは 40.0% 以上であれば、脱珪量である溶銹 [% Si] は概ね 0.24 mass% 以上を確保でき、目標の脱珪量の 5% 程度以上高くなると認められるからである。また、脱珪処理後スラグ中 (% FeO) 濃度については、30 mass% 以下を良、30 mass% 超を否とした。これは前述のように脱珪処理後スラグの主要構成成分である CaO および  $\text{SiO}_2$  濃度と比して、FeO 濃度が低くその活量も低くなる目安であるからである。

30

## 【0055】

番号 1 は、脱珪処理前スラグ量を 3.0kg/t-iron として、CaO 源を処理時間比  $t / t_0$  が 0.2 で 1.0kg/t-iron 添加した実施例である。スラグフォーミングは小であり、脱珪処理後の脱珪率は 40.0% 以上、脱珪処理後スラグ中 (% FeO) 濃度は 30.0 mass% 以下となった。

## 【0056】

番号 2 は脱珪処理前スラグ量を 5.0kg/t-iron として、CaO 源を処理時間比  $t / t_0$  が 0.95 で 5.0kg/t-iron 添加した実施例である。スラグフォーミングは小であり、脱珪処理後の脱珪率は 40.0% 以上、脱珪処理後スラグ中 (% FeO) 濃度は 30.0 mass% 以下となった。

40

## 【0057】

番号 3 は、脱珪処理前スラグ量を 3.0kg/t-iron として、CaO 源を処理時間比  $t / t_0$  が 0.3 の時期に 2.0kg/t-iron 添加した実施例である。スラグフォーミングは小であり、脱珪処理後の脱珪率は 40.0% 以上、脱珪処理後スラグ中 (% FeO) 濃度は 30.0 mass% 以下となった。

## 【0058】

番号 4 は、脱珪処理前スラグ量を 2.0kg/t-iron、脱珪処理前スラグの  $(\% \text{CaO}) / (\%$

50

S i O<sub>2</sub>)比が0.55として、C a O源を処理時間比 t / t<sub>0</sub> が0.3の時期に2.0kg/t-iron添加した実施例である。スラグフォーミングは小であり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%以上、脱珪処理後スラグ中(% F e O)濃度は30.0mass%以下となった。

【0059】

番号5は、脱珪処理前スラグ量を10.0kg/t-iron、脱珪処理前スラグの(% C a O) / (% S i O<sub>2</sub>)比が1.43として、C a O源を処理時間比 t / t<sub>0</sub> が0.6の時期に2.0kg/t-iron添加した実施例である。スラグフォーミングは小であり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%以上、脱珪処理後スラグ中(% F e O)濃度は30.0mass%以下となった。

【0060】

番号6は、脱珪処理前スラグ量を4.0kg/t-ironとして、C a O源を2分割して処理時間比 t / t<sub>0</sub> が0.2および0.3の時期に合計で2.0kg/t-iron添加した実施例である。スラグフォーミングはなしであり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%以上、脱珪処理後スラグ中(% F e O)濃度は30.0mass%以下となった。

10

【0061】

番号7は、脱珪処理前スラグ量を4.0kg/t-ironとして、C a O源を処理時間比 t / t<sub>0</sub> が0.5の時期に4.5kg/t-iron添加した実施例である。スラグフォーミングは極小であり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%以上、脱珪処理後スラグ中(% F e O)濃度は30.0mass%以下となった。

【0062】

番号8は、脱珪処理前スラグ量を4.0kg/t-ironとして、C a O源を2分割して処理時間比 t / t<sub>0</sub> が0.3および0.5の時期に合計で5.7kg/t-iron添加した実施例である。スラグフォーミングはなしであり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%以上、脱珪処理後スラグ中(% F e O)濃度は30.0mass%以下となった。

20

【0063】

番号9は、脱珪処理前スラグ量を3.0kg/t-ironとして、C a O源を連続して処理時間比 t / t<sub>0</sub> が0.1から0.5の期間に1.0kg/t-iron添加した実施例である。スラグフォーミングは微小であり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%以上、脱珪処理後スラグ中(% F e O)濃度は30.0mass%以下となった。

【0064】

番号10は、脱珪処理前スラグ量を3.0kg/t-ironとして、C a O源を連続して処理時間比 t / t<sub>0</sub> が0.2から0.4の期間に2.0kg/t-iron添加した実施例である。スラグフォーミングは微小であり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%以上、脱珪処理後スラグ中(% F e O)濃度は30.0mass%以下となった。

30

【0065】

番号11は、脱珪処理前スラグ量を3.0kg/t-ironとして、C a O源を連続して処理時間比 t / t<sub>0</sub> が0.1から0.5の期間に4.0kg/t-iron添加した実施例である。スラグフォーミングは微小であり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%以上、脱珪処理後スラグ中(% F e O)濃度は30.0mass%以下となり、C a O源の4.5kg/t-iron一括添加の番号6と比較しても、脱珪処理後の脱珪率が高く、脱珪処理後スラグ中(% F e O)濃度は低くなった。

40

【0066】

番号12は、脱珪処理前スラグ量を3.0kg/t-ironとして、C a O源を連続して処理時間比 t / t<sub>0</sub> が0.2から0.6の期間に5.6kg/t-iron添加した実施例である。スラグフォーミングは微小であり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%以上、脱珪処理後スラグ中(% F e O)濃度は30.0mass%以下となった。

【0067】

番号13は、脱珪処理前スラグ量を4.0kg/t-ironとして、C a O源を連続して処理時間比 t / t<sub>0</sub> が0.1から0.8の期間に2.8kg/t-iron添加し、さらに脱珪剤添加後に処理時間比 t / t<sub>0</sub> が1.15の期間まで窒素ガスで攪拌した実施例である。スラグフォーミングは微小であり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%以上、脱珪処理後スラグ中(% F e O)濃度は

50

30.0mass%以下となり、CaO源の3.0kg/t-iron分割添加の番号4と比較しても、脱珪処理後の脱珪率が高く、脱珪処理後スラグ中(%FeO)濃度は低くなった。

【0068】

番号14は、脱珪処理前スラグ量を0.4kg/t-ironとして、CaO源を添加しなかった比較例である。スラグフォーミングは大であり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%未満、脱珪処理後スラグ中(%FeO)濃度は30.0mass%超となった。

【0069】

番号15は、脱珪処理前スラグ量を18.0kg/t-ironとして、CaO源を添加しなかった比較例である。スラグフォーミングは大であり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%未満、脱珪処理後スラグ中(%FeO)濃度は30.0mass%超となった。

10

【0070】

番号16は、脱珪処理前スラグ量を1.2kg/t-ironとして、CaO源を添加しなかった比較例である。スラグフォーミングは小であったが、脱珪処理後の脱珪率は40.0%未満、脱珪処理後スラグ中(%FeO)濃度は30.0mass%超となった。

【0071】

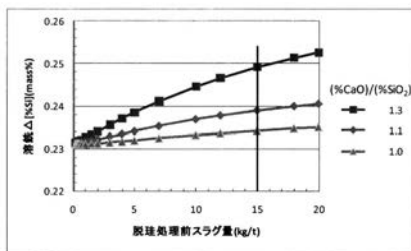
番号17は、脱珪処理前スラグ量を2.4kg/t-ironとして、CaO源を処理時間比t/t0が0.8の時期に0.4kg/t-iron添加した比較例である。スラグフォーミングは小であったが、脱珪処理後スラグ中(%FeO)濃度は30.0mass%超となり、脱珪処理後の脱珪率は40.0%未満となった。

【0072】

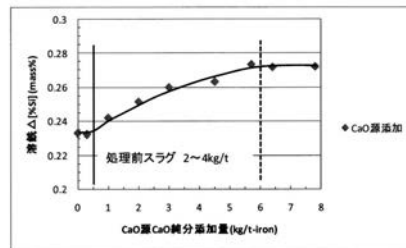
本発明は、以上の実施例には限定されることは無く、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適応可能なことは勿論のことである。

20

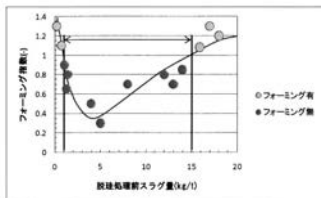
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大方 郁巳

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

Fターム(参考) 4K014 AA01 AB03 AB04 AC08 AC17 AD01