

(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2008-184684
(P2008-184684A)

(43) 公開日 平成20年8月14日(2008.8.14)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
C 2 1 C 1/02 (2006.01) C 2 1 C 1/02 1 0 8 4 K 0 1 4
 C 2 1 C 1/02 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2007-21650 (P2007-21650)
 (22) 出願日 平成19年1月31日 (2007.1.31)

(71) 出願人 000001258
 J F E スチール株式会社
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
 (74) 代理人 100079175
 弁理士 小杉 佳男
 (74) 代理人 100094330
 弁理士 山田 正紀
 (72) 発明者 中谷 憲司
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内
 (72) 発明者 錦織 正規
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内
 Fターム(参考) 4K014 AA02 AB02 AB03 AB16 AB21
 AC04 AC08 AD23

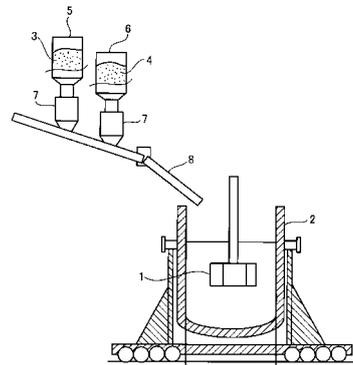
(54) 【発明の名称】 溶銑の脱硫方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、既存の上添加設備を用いても、従来の上添加方法と同程度の脱硫効率を発揮する溶銑への脱硫剤の投入方法を提供することを目的としている。

【解決手段】機械攪拌手段を備えた溶銑鍋に保持した溶銑の浴面上に、該溶銑鍋の上方に配置したホッパーからシュートを通じて脱硫剤を添加し、該溶銑を攪拌して脱硫処理する方法を改良した。その方法は、前記脱硫処理の開始当初より予定量の添加が終了するまでの間、前記脱硫剤を $0.4 \sim 1.5 \text{ kg / steel-t / min}$ の範囲の一定速度で連続的に添加するものである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

機械攪拌手段を備えた溶銑鍋に保持した溶銑の浴面上に、該溶銑鍋の上方に配置したホッパーからシュートを介して脱硫剤を添加し、該溶銑を攪拌して脱硫処理するに際し、前記脱硫処理の開始当初より予定量の添加が終了するまでの間、前記脱硫剤を $0.4 \sim 1.5 \text{ kg / steel-t / min}$ の範囲の一定速度で連続的に添加することを特徴とする溶銑の脱硫方法。

【請求項 2】

前記脱硫剤に加え、スラグの脱酸剤として Al 含有物質を同時に上添加することを特徴とする請求項 1 記載の溶銑の脱硫方法。

10

【請求項 3】

前記脱硫剤の粒径を $500 \mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の溶銑の脱硫方法。

【請求項 4】

前記脱硫剤を CaO 及び CaF_2 の混合物とし、前記 Al 含有物質を Al 精錬ドロストとすることを特徴とする請求項 2 ~ 3 のいずれかに記載の溶銑の脱硫方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶銑の脱硫方法に係わり、特に、機械攪拌式脱硫設備を用いて溶銑の脱硫を行うに際し、脱硫剤等を溶銑中へ添加する技術に関する。

20

【背景技術】

【0002】

高炉から出銑された溶銑には、通常、鋼材の品質に悪影響を及ぼす硫黄（記号：S）が含有されており、鋼材のユーザーからは、低 S 鋼の要求が高まっている。また、溶銑からの脱硫は、近年、転炉精錬での負荷を軽減する観点より、該溶銑を転炉で精錬して溶鋼となす前に予めできるだけ除去する、所謂「溶銑予備処理」で行うことが普及している。

【0003】

この溶銑予備処理での脱硫技術の 1 つに、KR 法と称し、機械攪拌手段を備えた溶銑鍋に保持した溶銑に、脱硫剤を上添加して攪拌し、該溶銑の脱硫を行う溶銑の脱硫方法がある。その脱硫剤としては、比較的安価な生石灰（CaO）を主成分とするものが広く用いられ、この場合の脱硫反応は、 $\text{CaO} + [\text{S}] \rightarrow \text{CaS} + [\text{O}]$ で進行する。また、上記脱硫反応は、還元性雰囲気で一層促進されるため、脱硫剤と同時に種々の脱酸剤を添加することも行われている。

30

【0004】

その際、脱硫剤の投入は、一般的に処理開始当初に溶銑鍋等の処理容器の上方に設置されたホッパーから脱硫剤を切り出し、該ホッパーの投入口からシュートを介して全量を一斉に添加することが多い。この添加方法によれば、設備費が比較的安価であり、操業が低コストであるという利点を有するからである（特許文献 1 参照）。

【0005】

ところが、脱硫反応の促進には、反応界面積が大きいことが望ましいので、添加する脱硫剤の粒径をできるだけ小さくする傾向にある。しかしながら、脱硫剤の粒径を小さくすると、前記特許文献 1 のような上添加方法では、添加時に脱硫剤の一部が飛散して集塵機に吸引されるため、脱硫剤等の添加歩留りが低いという問題がある。

40

【0006】

また、投入した脱硫剤の溶銑中への分散を促進させ、反応界面積を増大させて脱硫効率を向上する方法の一つとして、処理容器の側壁に側壁から突き出した整流体を設け、回転攪拌した溶銑を該整流体に衝突させて下降流を発生させ、この下降流に脱酸剤を巻き込ませる方法も提案されている（特許文献 2 参照）。ところが、機械攪拌手段で強攪拌する条件の下で整流体を設置するには、非常に強度の高い整流体が必要であり、その製作及びメ

50

メンテナンスに多額な費用や労力を要するという問題がある。

【0007】

そこで、脱硫剤を溶銑の浴中に搬送ガスを用いて連続的に吹き込む添加方法（特許文献3参照）とか、攪拌されている溶銑の浴面上に、上吹きランスと称する筒体を介して、アルゴン・ガス、窒素ガス等の搬送用ガスを用いて高速で連続的に吹き付け添加する方法（特許文献4参照）も開発されている。

【0008】

しかしながら、特許文献3及び特許文献4に記載された添加方法では、溶銑中での脱硫剤の分散状態が悪く、反応効率が低いという問題や、脱硫剤を添加するのに、特殊形状の攪拌手段（たとえば、インペラー軸に上吹きランスを兼ねさせる構造）とか上吹きランスの他に、搬送用ガスの供給設備が必要であり、脱硫設備の製作及びメンテナンス等に多大な費用並びに労力を必要とするという別の問題が生じる。そこで、前記したようなホッパーから脱硫剤を切り出し、溶銑鍋などの処理容器の上方に設置された投入口から脱硫剤を処理容器内に上添加するという簡単な方法を見直し、既存の設備をもっと有効に利用する技術の出現が望まれている。

【特許文献1】特開2006-161086号公報

【特許文献2】特開昭51-112416号公報

【特許文献3】特開2005-68506号公報

【特許文献4】特開2005-179690号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、かかる事情に鑑み、既存の上添加設備を用いても、従来の上添加方法と同程度の脱硫効率を発揮する溶銑への脱硫剤の投入方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

発明者は、上記目的を達成するため鋭意研究を重ね、その成果を本発明に具現化した。すなわち、本発明は、機械攪拌手段を備えた溶銑鍋に保持した溶銑の浴面上に、該溶銑鍋の上方に配置したホッパーからシュートを介して脱硫剤を添加し、該溶銑を攪拌して脱硫処理するに際し、前記脱硫処理の開始当初より予定量の添加が終了するまでの間、前記脱硫剤を0.4～1.5kg/steel-t/minの範囲の一定速度で連続的に添加することを特徴とする溶銑の脱硫方法である。

【0011】

この場合、前記脱硫剤に加え、脱酸剤としてのAl含有物質を同時に上添加するのが好ましい。また、前記脱硫剤の粒径を500μ以下としたり、あるいは前記脱硫剤をCaO及びCaF₂の混合物とし、前記Al含有物質をAl精錬ドロスとするのが良い。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、溶銑の脱硫にあたり、上吹きランス、搬送ガスの供給設備等を必要とせず、既存のホッパー、シュート及び切り出し手段だけの上添加設備を用い、高脱硫効率で溶銑の脱硫が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、発明をなすに至った経緯をまじえ、本発明の最良の実施形態を説明する。

【0014】

脱硫反応を効率良く行うには、溶銑と脱硫剤の反応界面積が大きいほど有利である。ところが、CaO系の脱硫剤は、溶銑との濡れ性が悪く、溶銑の浴面上へ添加された脱硫剤は浴面または浴中で凝集し、反応界面積が低下する。また、前記特許文献2に開示したような整流体の利用も好ましくない。そこで、発明者は、この脱硫剤の凝集をできるだけ抑制して、反応界面積を十分に確保すれば良いと考え、従来技術の見直しを行った。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

その結果、脱硫剤の凝集の原因は、多量の脱硫剤をホッパーから処理容器内に一度に投入することにあると結論した。つまり、一度に投入すると、脱硫剤が浴面に達する前に飛散するものが増えて添加歩留りが低下するばかりでなく、溶銑の浴面上で分散する前に凝集してしまい、凝集によって形成される粒子の径が大きくなってしまふことで反応界面積が低下すると考えたのである。そして、凝集させないようにするには、従来の一斉投入ではなく、一度に投入する脱硫剤の量を減らしてやれば良いことに気がつき、具体的な投入条件を決めるための実験を行った。

【 0 0 1 6 】

実験に利用した既存の脱硫設備を図 1 に示す。それは、溶銑を機械的に攪拌するインペラー 1 を備えた溶銑鍋 2 と、該溶銑鍋 2 の上方に設けられ、脱硫剤 3 及び脱酸剤 4 をそれぞれ個別に貯蔵するホッパー 5、6 と、該ホッパーの下部に取り付けられ、脱硫剤等を一定量だけ確実に切り出す手段 7（例えば、振動フィーダー、ロータリー・フィーダー等）と、一定角度（この場合、水平より下向きに 60°）に傾斜させ、切り出された脱硫剤 3 等を溶銑鍋 2 内に案内するシュート 8 とで構成されている。

10

【 0 0 1 7 】

実験に用いた溶銑は、高炉から出銑後、直ちに脱珪及び脱燐の予備処理が施されたもので、その成分は、[C] : 3.9 ~ 4.1 質量% , [Si] : 0.01 ~ 0.07 質量% , [Mn] : 0.03 ~ 0.08 質量% , [P] : 0.04 ~ 0.07 質量% , [S] : 0.021 ~ 0.028 質量% , 残部 Fe 及び不可避不純物である。なお、溶銑温度は 1200 ~ 1280 である。

20

【 0 0 1 8 】

このような溶銑 330 ~ 350 トン（記号：t）を前記溶銑鍋 2 に保持し、脱硫処理の当初から予定量の脱硫剤 3 の添加が終了するまでの間、連続的に一定量の脱硫剤をシュート 8 を介して自然落下で溶銑の浴面上に連続的に投入した。また、脱硫剤と同時に粉状のスラグの脱酸剤（この場合、Al 精錬ドロス）も切り出し、同様の速度で添加した。処理時間は、1 回当たり 12 ~ 14 分である。なお、1 回の実験毎に、脱硫剤 3 及びスラグの脱酸剤 4 の粒径及び切り出し量を変更し、実験結果は、脱硫反応速度定数の大小で評価した（この値が大きいほど、脱硫効率が高い）。ここで、脱硫反応速度定数（Kc）としては、下記（1）式で定義されるものを用いた。

30

【 0 0 1 9 】

$$Kc = \ln(\text{処理前 S 濃度} / \text{処理後 S 濃度}) / (\text{脱硫剤原単位} \cdot \text{処理時間}) \cdot \cdot (1)$$

ここで、脱硫剤原単位及び処理時間の単位は、それぞれ kg / steel - t 及び min であり、S 濃度の単位は、質量% である。

【 0 0 2 0 】

その結果、図 2 に示すように、処理開始からの脱硫剤 3 の投入を一度にするのではなく、1.5 kg / steel - t / min 以下にすると、脱硫反応速度定数が大きくなり、脱硫に好ましいことがわかった。その理由は、攪拌による下降流に脱硫剤が巻き込まれながら凝集する時間的な余裕が生じ、凝集する粒子の径を小さくでき、その結果として、反応界面積が増加し、脱硫反応効率を向上させるためと考えられる。

40

【 0 0 2 1 】

そこで、発明者は、この知見に、以下の検討事項を加味して本発明を完成させたのである。なお、本発明では、脱硫剤の投入速度を 0.4 kg / steel - t / min 以下にまで低下させると、脱硫処理に要する処理時間が著しく延長するので、投入速度の下限は 0.4 kg / steel - t / min に制限することにした。

【 0 0 2 2 】

また、脱硫剤の粒径が脱硫反応速度定数に与える影響についても検討したが、その粒径が 500 μm 以下の場合に脱硫反応速度定数が最も大きくなることを見出し、粒径の好適範囲とした。500 μm より大きい粒径のものでは、最初から粒径が大きく、凝集の低減効果が期待できないためと考えられる。

50

【 0 0 2 3 】

また、脱硫剤の種類としては、CaO系のみならず、カルシウムカーバイド系、ソーダ系及び金属Mgなど種々のものを利用できるが、安価であることから、従来より種々のものがあるが、CaO系のものを使用するのが好ましい。CaO系の脱硫剤としては、生石灰(CaO)、ドロマイト(MgCO₃・CaCO₃)、消石灰(Ca(OH)₂)、石灰石(CaCO₃)が使用できるし、滓化の促進のため、環境に大きな影響を与えない程度に螢石を混合しても良い。本発明では、脱硫剤をCaO及びCaF₂の混合物とした場合に、最も大きな脱硫反応速度定数が得られている。

【 0 0 2 4 】

さらに、スラグの脱酸剤の種類としては、金属Alの他、フェロシリコンのようなSi合金や、金属Mg、Mg合金等も利用できるが、アルミ源として安価に入手できるAl精錬ドロスの利用が好ましい。なお、その投入量は、本発明では特に限定しないこととする。また、脱硫に供される溶銑が、事前に脱珪処理や脱燐処理等の酸化精錬処理を行った場合は、その過程で、溶銑の浴面上には不可避免的に酸化鉄を含有するスラグが共存する。通常、脱硫処理開始前には、溶銑鍋内の溶銑浴面上のスラグは、スラグ・ドラッガーなどによって除滓処理されるが、その場合であっても、スラグを100%除滓することは困難であるので、脱硫の際に、酸化鉄を含有する酸化性スラグが溶銑浴面上に存在することは避けられない。このような酸化性スラグが存在すると、一旦、脱硫フラックスによってスラグに移行した硫黄が、下記の反応によって再び溶銑中に移行する、所謂「復硫」を生じることになる。

【 0 0 2 5 】



ここに、括弧()はスラグ中の成分を、括弧[]は溶銑中の成分であることを表す。

【 0 0 2 6 】

スラグの脱硫剤は、このような復硫の原因となるFeOを脱酸する目的で添加するものである。したがって、脱硫に供される溶銑が事前に脱珪処理や脱燐処理等の酸化精錬処理を施されていない場合は、特に添加する必要はない。また、脱硫に供される溶銑が事前に脱珪処理や脱燐処理などの酸化精錬処理を施されている場合であっても、要はスラグ中のFeOの酸素を奪い去るに足る量を添加すれば良いので、常に一定量である必要はなく、脱硫前のスラグ量とスラグ中のFeO濃度の積に見合った量を添加すれば良い。好ましくは、出願人が先に特開2003-41311号公報で開示した方法によって計算し、添加するのが良い。

【 実施例 】

【 0 0 2 7 】

高炉から出銑後、直ちに脱珪及び脱燐の予備処理が施された溶銑を用い、本発明に係る脱硫方法(以下、本発明法とい)を実施し、その結果を脱硫反応速度定数で評価すると共に、従来方法による脱硫結果と比較した。その実施に用いた装置は、図1に示したものと同様の装置である。なお、溶銑の成分は、[C]:3.9~4.1質量%、[Si]:0.01~0.07質量%、[Mn]:0.03~0.08質量%、[P]:0.04~0.07質量%、[S]:0.021~0.028質量%、残部Fe及び不可避不純物であり、その温度は1250~1275である。

【 0 0 2 8 】

また、インペラーの回転数は120~140rpmとして、溶銑の攪拌を行い、1チャージの溶銑処理量は330~350トン、処理時間は13~15分である。脱硫剤としては、500μ以下に粒度調整したCaO-5質量%CaF₂を用い、脱酸剤にはAl精錬ドロスの粉末(金属Alを12質量%程度含有し、残部Al₂O₃)を用いた。

【 0 0 2 9 】

これらの実施結果を表1に一括して示す。

【 0 0 3 0 】

10

20

30

40

【表 1】

| | 脱硫剤投入速度 kg/t/min | 脱硫剤量 kg/t | S 濃度 | | 処理時間 min | Kc (min · kg/t) ⁻¹ |
|-----|---------------------|--------------|----------|----------|-------------|----------------------------------|
| | | | 処理前 | 処理後 | | |
| | | | 0.001wt% | 0.001wt% | | |
| 従来法 | 3.3 | 3.9 | 28 | 6 | 17 | 0.023 |
| | 3.2 | 4.9 | 25 | 3 | 17 | 0.025 |
| | 2.7 | 3.8 | 28 | 5 | 17 | 0.027 |
| | 3.1 | 2.4 | 25 | 6 | 17 | 0.033 |
| | 2.6 | 4.1 | 27 | 3 | 19 | 0.029 |
| | 2.5 | 3.0 | 25 | 5 | 18 | 0.029 |
| | 2.6 | 2.6 | 24 | 6 | 18 | 0.030 |
| | 2.5 | 4.5 | 25 | 4 | 17 | 0.023 |
| | 2.4 | 4.2 | 26 | 3 | 17 | 0.030 |
| | 2.6 | 3.1 | 26 | 5 | 18 | 0.030 |
| 本発明 | 1.1 | 2.6 | 27 | 4 | 17 | 0.043 |
| | 1.1 | 3.7 | 27 | 3 | 20 | 0.030 |
| | 0.7 | 2.6 | 25 | 7 | 17 | 0.029 |
| | 1.0 | 2.7 | 26 | 6 | 18 | 0.030 |
| | 0.9 | 2.4 | 26 | 6 | 18 | 0.034 |
| | 1.0 | 2.9 | 28 | 4 | 19 | 0.036 |
| | 1.0 | 2.4 | 25 | 6 | 18 | 0.033 |
| | 1.2 | 3.5 | 22 | 3 | 18 | 0.033 |
| | 1.0 | 2.3 | 21 | 6 | 17 | 0.032 |
| 1.0 | 2.3 | 22 | 5 | 16 | 0.040 | |

※脱硫反応速度定数：Kc=In（処理前 S 濃度/処理後 S 濃度）/脱硫剤量/処理時間

【0031】

表 1 によれば、脱硫剤を処理開始時に一斉投入する従来方法で得た脱硫反応速度定数に比べ、脱硫剤の投入速度を $11.5 \text{ kg/steel-t/min}$ 以下にした本発明の実施で得た脱硫反応速度定数は、いずれも大きい値を示していることが明らかである。つまり、本発明によれば、高脱硫効率で、 $7 \sim 200 \text{ ppm}$ の S を含有する低 S 溶銑を、次工程の転炉精錬へ安定して供給できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図 1】本発明の実施に利用する脱硫設備を模式的に示す横断面図である。

【図 2】本発明の基礎とした実験で得た溶銑への脱硫剤の添加速度と脱硫反応速度定数との関係を示す図である。

【符号の説明】

【0033】

- 1 攪拌手段（インペラー）
- 2 溶銑鍋
- 3 脱硫剤
- 4 脱酸剤
- 5 脱硫剤のホッパー
- 6 脱酸剤のホッパー
- 7 切り出し手段
- 8 シュート

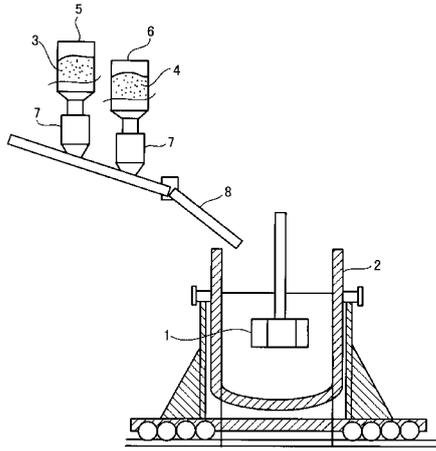
10

20

30

40

【 図 1 】



【 図 2 】

