

(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
2017年7月13日(13.07.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/119392 A1

- (51) 国際特許分類:
C21C 1/02 (2006.01) C21C 5/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/089082
- (22) 国際出願日: 2016年12月28日(28.12.2016)
- (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 2016-000488 2016年1月5日(05.01.2016) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL 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: 柿本 昌平(KAKIMOTO, Shohei); 〒1008071 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 Tokyo (JP). 野崎 祐志(NOZAKI, Yuji); 〒1008071 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 Tokyo (JP). 権田 義明(GONDA, Yoshiaki); 〒1008071 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 Tokyo (JP). 清▲瀬▼ 明人(KIY- OSE, Akihito); 〒1008071 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 Tokyo

(JP). 古河 直樹(FURUKAWA, Naoki); 〒1008071 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 萩原 康司, 外(HAGIWARA, Yasushi et al.); 〒1600004 東京都新宿区四谷三丁目1-3 第一富澤ビル はづき国際特許事務所 四谷オフィス Tokyo (JP).

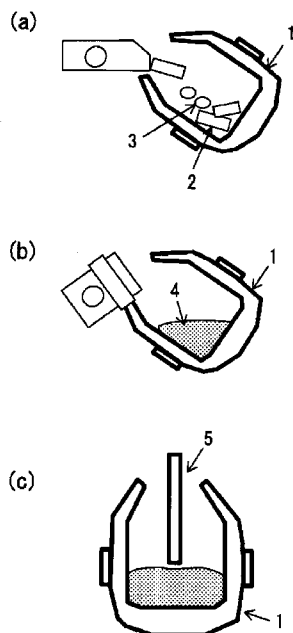
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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),

[続葉有]

(54) Title: MOLTEN IRON DEPHOSPHORIZING AGENT, REFINING AGENT, AND DEPHOSPHORIZATION METHOD

(54) 発明の名称: 溶鉄の脱りん剤、精錬剤および脱りん方法



(57) Abstract: A molten iron dephosphorizing agent containing 2-20 mass% Al_2O_3 , the balance being calcium ferrite and impurities and the (Al_2O_3 mass %)/(CaO mass%) ratio being 0.04-0.5. Dephosphorization of molten iron is performed by adding a refining agent comprising said dephosphorizing agent into a converter furnace.

(57) 要約: 2~20質量%の Al_2O_3 を含有し、残部がカルシウムフェライトと不純物であり、(Al_2O_3 質量%)/(CaO質量%)比が0.04~0.5である、溶鉄の脱りん剤。この脱りん剤を含む精錬剤を転炉内に添加し、溶鉄の脱りん処理を行う。

WO 2017/119392 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 溶鉄の脱りん剤、精錬剤および脱りん方法

技術分野

[0001] 本発明は、上底吹き転炉を用いて行う溶鉄の脱りん処理方法に関して、吹錬時間が短い精錬工程でも効率的に低りん鋼を溶製できることを特徴とする溶鉄の脱りん剤、精錬剤および脱りん方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、鋼材に対する要求が高度化し、低りん鋼に対する需要が増加している。現在、溶鉄の脱りん処理は、熱力学的に有利な溶鉄段階の低温条件において処理する方法によって、広く一般に行われている。溶鉄脱りんの装置としては上底吹き転炉が適している。それは、脱りに必要な酸化剤として、固体酸化源に比べて熱ロスの少ない気体酸素を、上吹きランスから高速で溶鉄に吹きつけることが可能なためである。

[0003] 溶鉄脱りんは、溶鉄段階の低温条件において行われるため、脱りん剤として使用されるCaOの滓化を促進させることが重要である。CaOの滓化には蛍石(CaF₂)の使用が効果的であるが、蛍石を使用した場合にはCaOの滓化により発生したスラグがフッ素を含有するため、スラグの再利用先が大幅に制限されるなどの弊害が大きい。そのため、蛍石を用いないCaO滓化促進法が開発されてきた。

[0004] その方法として、例えば上底吹き転炉に装入された溶鉄にカルシウムフェライトを含む精錬剤を添加する特許文献1、2の方法が知られている。カルシウムフェライトは、CaOとFe₂O₃の化合物からなる脱りん剤であり、溶鉄脱りんプロセスの脱りん剤として一般的に用いられる生石灰と比較して、脱りんスラグへの溶解速度が高く、脱りん反応を促進することができる。また、特許文献3には、カルシウムフェライトの溶融性を改善するためにNa₂Oを加えた脱りん剤について開示されている。また、特許文献4には、生石灰粉を50重量%以上含む精錬用フラックスにアルミナ粉、酸化鉄粉、ソ

ーダ灰、ソーダガラス粉末のいずれかを含有させた滓化促進剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2013-163844号公報
特許文献2：特開2013-064167号公報
特許文献3：特開2012-12680号公報
特許文献4：特開2001-348610号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献1、2等が開示された脱りん処理に用いられる通常のカルシウムフェライトは、液相線温度が約1400℃であり、転炉内の溶銑の温度である1200～1350℃よりも高い。これは上吹きランスから供給される酸素と溶銑中のSiやFeの酸化反応によって生成する液体の脱りんスラグに、固体のカルシウムフェライトが溶解することになり、吹錬時間が短い場合は、カルシウムフェライトが十分に溶融せず、脱りんが不十分となり、[P]（鋼中に溶存するPの質量%）が目標値に到達しない状態で吹錬が終了してしまうことが考えられる。
- [0007] また、特許文献2には、吹錬時間を10分間程度とし、全吹錬時間の35%が経過した後にカルシウムフェライトを添加し始め、全吹錬時間の80%が経過するまでに添加を完了する技術が記載されている。ところが、例えば4分以内の短時間で吹錬を行う場合、特許文献2の方法では、カルシウムフェライトの溶融が不十分で、脱りん効率が悪化することが懸念される。
- [0008] 特許文献3には、Na₂Oを含有したカルシウムフェライトについて記載されているが、それを用いた脱りん方法について記載されておらず、吹錬時間が短い場合に適した脱りん方法は不明である。また、本発明者らの上底吹き転炉を用いた実験によると、特許文献3に記載の脱りん剤を用いて4分程度

の短時間で吹錬を行った場合、カルシウムフェライトは十分に溶解せず、脱りん効率も不十分であり、 $[P] < 0.02\%$ の低りん鋼の溶製が困難であった。

[0009] また、特許文献4のように、生石灰粉を主成分とする精錬用フラックスも4分程度の短時間では十分に溶解せず、脱りん効率も不十分である。これは、精錬用フラックスに含まれる生石灰、アルミナ、酸化鉄等は、各々の融点が高く、精錬フラックス全体の溶融速度が小さいためである。

[0010] 近年、転炉の生産効率を向上するため、溶鉄脱りんプロセスの短時間化が図られており、例えば、4分程度の脱りん吹錬時間で $[P] < 0.02\%$ の低りん鋼を溶製することを要求される。このような背景の中、短時間の吹錬を行った場合においても、低りん鋼の溶製が可能な脱りん剤および脱りん方法の開発が望まれた。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討し、カルシウムフェライトに Al_2O_3 を含有させ、さらにこれらの濃度を適正化することで、短時間の吹錬でも十分に精錬剤が溶解し、効率的に低りん鋼を溶製できることを見出した。また、 Al_2O_3 に加え、さらに、 SiO_2 、 Na_2O を含有させることについても検討を行った。

[0012] その結果、次の発明を考案した。

(1)

2～20質量%の Al_2O_3 を含有し、残部がカルシウムフェライトと不純物であり、

$(Al_2O_3 \text{ 質量\%}) / (CaO \text{ 質量\%})$ 比が0.04～0.5である、溶鉄の脱りん剤。

(2)

さらに、1～10質量%の SiO_2 を含有し、 $(SiO_2 \text{ 質量\%}) / (CaO \text{ 質量\%})$ 比が0.04～0.3である、(1)に記載の溶鉄の脱りん剤

(3)

さらに (Na_2O 質量%) / (Al_2O_3 質量%) 比が0.1～2.0となる Na_2O を含有する、(1)または(2)のいずれか1項に記載の溶鉄の脱りん剤。

(4)

(1)～(3)のいずれか1項に記載の脱りん剤を含有する、精錬剤。

(5)

(4)に記載の精錬剤を転炉内に添加し、溶鉄の脱りん処理を行う方法であって、装入 (CaO) / (SiO_2) 比が1.3～2.0である、溶鉄の脱りん方法。

(6)

前記カルシウムフェライトに含まれる CaO 質量が、前記精錬剤に含まれる CaO 質量の20%以上である、(5)に記載の溶鉄の脱りん方法。

(7)

前記精錬剤を溶鉄の装入よりも前に前記転炉内に投入する、(5)に記載の溶鉄の脱りん方法。

[0013] なお、本発明においてカルシウムフェライトとは、 CaO と Fe_2O_3 を主成分とする化合物であって、 CaO と Fe_2O_3 との割合は質量比で6：4～3：7であり、 CaO 質量%と Fe_2O_3 質量%の合計は70質量%以上のものを指す。また、カルシウムフェライトは、例えば、生石灰、鉄鉱石を原料とし、これらの混合物を、溶解炉により完全熔融し、冷却後に、1～50mm程度の塊状に粉砕して製造される。また、低りん鋼とは鑄片段階での[P]が0.02%以下の鋼を、効率的とは溶解したカルシウムフェライトが、十分に脱りんに寄与することを指す。また、特に断らない限り、短時間の吹錬とは、吹錬時間が約2～6分程度の吹錬のことを指す。

[0014] 以下に上記発明に至った経緯と考え方について記す。

本発明者らは上底吹き転炉の脱りんプロセスにおけるカルシウムフェライトの熔融性改善のため、 CaO および Fe_2O_3 に種々の化合物を添加し、これを溶解炉で完全熔融した種々のカルシウムフェライトを作成した。また、

CaOとFe₂O₃及びもしくは、Al₂O₃を混合し、常温でペレット状に成形したもの（以後、ペレットと称す）を作成した。次に赤外線ゴールドイメージ炉を搭載した高温顕微鏡を用いて、これらカルシウムフェライトおよびペレットを200℃/minの昇温速度で加熱し、溶融開始温度と溶融終了温度を測定した。

[0015] その結果、通常のCaOおよびFe₂O₃からなるカルシウムフェライト（以後、CFと記すことがある）に対して、CaO、Fe₂O₃およびAl₂O₃からなるカルシウムフェライト（以後、CFAと記すことがある）は、溶融開始温度と溶融終了温度が著しく低いことを見出した。これは、Al₂O₃がカルシウムフェライトの固相線温度および液相線温度を下げる効果によるものと考えられた。また、上記CFAと同様の組成からなるペレットを用いた実験において、同様の組成であっても、ペレットの溶融開始温度、溶融終了温度はCFAより高いことを確認した。

[0016] 上記実験ではCFAの液相線温度は溶融終了温度から1350℃以下と推定され、CFの液相線温度（約1400℃）に対して低いことから、上底吹き転炉における脱りん吹錬にCFAを使用すること、CFを使用した場合に対して溶解速度は増大し、脱りんが促進すると考えられた。また、CFAを製造する過程で、事前に原料を溶解しておくことも溶解速度を増大する上で重要であると考えられた。一方で、Al₂O₃は転炉スラグの粘度を増大させるため、転炉スラグのAl₂O₃濃度が高くなりすぎると、転炉内で急激なスラグフォーミングが起こり、転炉炉口からスラグが飛散する（以後、スロッピングと記す）頻度が高くなり、吹錬を中断せざるをえない。本発明者らは、このような状況を防止する適正なAl₂O₃濃度を調査し、カルシウムフェライト中のAl₂O₃を20質量%以下とすることで、スロッピングの頻度を抑制し、吹錬を中断することなく操業できることを見出した。

[0017] また、Al₂O₃濃度が低すぎると、カルシウムフェライトの溶解速度が小さく、短時間の吹錬で低りん鋼を溶製することが困難であったため、Al₂O₃濃度を2質量%以上とした。さらに本発明者らは、Al₂O₃濃度を4～12

質量%とすることでより高い効果を発現できることを確認した。

[0018] また、カルシウムフェライト中の Al_2O_3 濃度が高くなることで、カルシウムフェライトの溶解速度が増大するが、脱りんに必要なカルシウムフェライト中の CaO 濃度が、相対的に低くなるため、脱りんに対して、カルシウムフェライトの Al_2O_3 濃度と CaO 濃度には適正な組成が存在すると考えられる。この適正組成について、本発明者らは鋭意検討し、 $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{質量}\%) / (\text{CaO}\text{質量}\%)$ 比を0.04～0.5とすることで、低りん鋼を溶製できることを確認した。 $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{質量}\%) / (\text{CaO}\text{質量}\%)$ 比が0.04未満の場合、カルシウムフェライトの溶解速度が小さく、脱りんが不十分である。また $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{質量}\%) / (\text{CaO}\text{質量}\%)$ 比が0.5より大きい場合、 CaO 濃度が低すぎて脱りんが悪化する。なお、本発明者らは $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{質量}\%) / (\text{CaO}\text{質量}\%)$ 比を0.1～0.3に制御することで、より高い効果を発現し、さらに脱りんが促進することを確認した。

[0019] さらに本発明者らは、前述の赤外線ゴールドイメージ炉を搭載した高温顕微鏡を用いた実験により、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 および Na_2O を含むカルシウムフェライト（以後、CFANと記すことがある）は、CFAに対して溶融開始温度および溶融終了温度が、更に低いことを明らかにした。これは、 Na_2O がCFAの液相線温度および固相線温度を下げる効果を持つためと考えられ、CFANの液相線温度は溶融終了温度から1330℃以下と推定された。

[0020] また、上底吹き転炉の脱りんプロセスにおいて、CFAより、CFANの方が高い脱りん効率を示し、より[P]が低い鋼を溶製できることを確認した。これは、 Na_2O がスラグのフォスフェイトキャパシティーを増大する効果をもつこと、 Na_2O が転炉スラグの粘度を下げ、スラグ側のりんの物質移動を促進する効果を有することが原因と推定される。

[0021] CFAにおいて、 Al_2O_3 濃度を、 Al_2O_3 が2～20質量%、 $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{質量}\%) / (\text{CaO}\text{質量}\%)$ 比を0.04～0.5とすることで、カルシウムフェライトの溶解速度が増大し、この効果により脱りんを促進することを

述べた。一方で、 Al_2O_3 の添加はスラグの粘度を増大させて、スラグ側のりんの物質移動を遅滞する効果を有している。 Na_2O は、この Al_2O_3 添加によって増大した転炉スラグの粘度を低減する効果を持つことから、カルシウムフェライトの Al_2O_3 濃度と Na_2O 濃度は脱りんを促進するうえで適正な質量比が存在すると考えられる。

[0022] この質量比について、本発明者らは鋭意検討し、 $(\text{Na}_2\text{O質量}\%) / (\text{Al}_2\text{O}_3質量\%)$ 比を0.1より大きくすることで、CFAに対して、より[P]が低い鋼を溶製できることを確認した。また、 $(\text{Na}_2\text{O質量}\%) / (\text{Al}_2\text{O}_3質量\%)$ 比が2.0より大きい場合、脱りんが悪化した。これは、転炉スラグ中の Na_2O に対する Al_2O_3 の質量比が下がることで、 Na_2O の活量が大きくなり、 Na_2O のガス化が進行したことで、脱りんに必要な Na_2O を脱りんスラグに供給できなかったためと推定された。

[0023] なお、 $(\text{Na}_2\text{O質量}\%) / (\text{Al}_2\text{O}_3質量\%)$ 比を0.2～1.8とすることで、脱りんを促進しつつ、スラグへの Na_2O の歩留りを高く維持できることを確認した。また、CFAに対して、CFANは、転炉内でのスラグフォーミングが抑制され、転炉炉口やランスへの地金付着の抑制など操業安定化に寄与することがわかった。これは、 Na_2O による転炉スラグの粘度低減により、転炉スラグのフォーミングやスロッピングが抑制されたためと考えられた。

[0024] また、本発明者らは、前述の赤外線ゴールドイメージ炉を搭載した高温顕微鏡を用いた実験により、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 および SiO_2 からなるカルシウムフェライト（以後、CFASと称すこともある）においても、CFに対して溶融開始温度および溶融終了温度が低いことを明らかにした。これは、 SiO_2 がCFの液相線温度および固相線温度を下げる効果を持つためと考えられた。一方で、 SiO_2 は転炉スラグの塩基度を低下するため、転炉スラグの SiO_2 濃度が高くなりすぎると、脱りん反応の進行が抑制され、吹錬終了時に目標とする[P]レベルを満足することが出来ない。本発明者らは、このような状況を防止する適正な SiO_2 濃度を調査し、カルシウムフェラ

イト中の SiO_2 を10質量%以下とすることで、目標[P]レベルを満足することを確認した。

[0025] また、 SiO_2 濃度が低すぎると、溶融温度を低下する効果が確認出来なかったため、 SiO_2 濃度を1質量%以上とした。さらに本発明者らは、 SiO_2 濃度を2～5質量%とすることでより高い効果を発現できることを確認した。

[0026] また、本発明者らはCFAS中の SiO_2 と CaO の適正組成について、鋭意検討し、 $(\text{SiO}_2\text{質量}\%) / (\text{CaO}\text{質量}\%)$ 比を0.04～0.3とすることで、低りん鋼を溶製できることを確認した。 $(\text{SiO}_2\text{質量}\%) / (\text{CaO}\text{質量}\%)$ 比が0.04未満の場合、カルシウムフェライトの溶解速度が小さく、脱りんが不十分である。また $(\text{SiO}_2\text{質量}\%) / (\text{CaO}\text{質量}\%)$ 比が0.3より大きい場合、 CaO 濃度が低すぎて脱りんが悪化する。なお、本発明者らは $(\text{SiO}_2\text{質量}\%) / (\text{CaO}\text{質量}\%)$ 比を0.1～0.3に制御することで、より高い効果を発現し、さらに脱りんが促進することを確認した。

[0027] さらに本発明者らは、前述の赤外線ゴールドイメージ炉を搭載した高温顕微鏡を用いた実験により、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 および Na_2O を含むカルシウムフェライト（以後、CFASNと記すことがある）は、CFASに対して溶融開始温度および溶融終了温度が、更に低いことを明らかにした。これは、 Na_2O がCFASの液相線温度および固相線温度を下げる効果を持つためと考えられた。

[0028] また、上底吹き転炉の脱りんプロセスにおいて、CFASより、CFASNの方が高い脱りん効率を示し、より[P]が低い鋼を溶製できることを確認した。これは、 Na_2O がスラグのフォスフェイトキャパシティーを増大する効果をもつこと、 Na_2O が転炉スラグの粘度を下げ、スラグ側のりんの物質移動を促進する効果を有することが原因と推定される。

[0029] また、本発明者らはCFASN中の SiO_2 と Na_2O の適正組成について、鋭意検討し、 $(\text{Na}_2\text{O}\text{質量}\%) / (\text{SiO}_2\text{質量}\%)$ 比を0.1より大き

くすることで、CFASに対して、より[P]が低い鋼を溶製できることを確認した。また、 $(\text{Na}_2\text{O質量\%}) / (\text{SiO}_2\text{質量\%})$ 比が3.0より大きい場合、脱りんが悪化した。これは、転炉スラグ中の Na_2O に対する SiO_2 の質量比が下がることで、 Na_2O の活量が大きくなり、 Na_2O のガス化が進行したことで、脱りに必要な Na_2O を脱りんスラグに供給できなかったためと推定された。また、CFASN中の SiO_2 、 Al_2O_3 および Na_2O の適正組成について検討し、 $(\text{Na}_2\text{O質量\%}) / (\text{SiO}_2\text{質量\%} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{質量\%})$ 比を、0.1~2.5が好ましいことを見出した。

[0030] CFAを製造する際の Al_2O_3 源としては、アルミ灰、アルミナ系耐火物および Al_2O_3 を含む製鋼スラグ等、CFASを製造する際の SiO_2 源としては、橄欖岩、軽石、 SiO_2 を含む製鋼スラグ等がある。また、CFANおよびCFASNの Na_2O 源としては、 Na_2CO_3 、ソーダ石灰ガラス、メタケイ酸ソーダ等がある。

発明の効果

[0031] 本発明によれば、上底吹き転炉における脱りん処理において、 Al_2O_3 を適正濃度で含有したカルシウムフェライトを用いることで、短時間の吹錬であっても十分に精錬剤が溶解し、効率的に低りん鋼を溶製することができる。さらに、 Al_2O_3 に加えて Na_2O およびもしくは SiO_2 を適正量加えることにより、脱りんをさらに促進することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明に係る上底吹き転炉を用いた脱りんプロセスの概略を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0033] つぎに、本発明に係る脱りん剤を用いて脱りん処理を行う際の形態を説明する。

製鋼の精錬工程で用いられる精錬炉としては、通常、転炉が用いられ、転炉法による製鋼工程においては、主原料として溶銑とスクラップを装入して溶鋼が生産される。図1に、上底吹き転炉を用いた精錬工程の概略を示す。

- [0034] 最初に、図1(a)に示すように、転炉1内にスクラップ2を装入する。そして、スクラップ2の装入と同時に、本発明に係る脱りん剤であるCFA、CFAN、CFAS、CFASNの少なくともいずれかを含む精錬剤3を炉内に投入する。CFA、CFAN、CFAS、CFASNの粒径は1～50mm、好ましくは5～35mm程度の粒径のものを使用することができる。
- [0035] また、製鋼スラグ発生量削減および製造コスト削減の点から、CFA、CFAN、CFAS、CFASNを使用する際の転炉スラグの装入塩基度は1.3～2.0が好ましい。装入塩基度とは、「転炉内へ供給する副原料中に含まれるCaO質量の合計」を分子とし、「転炉内へ供給する副原料中に含まれるSiO₂質量の合計」と「溶銑およびスクラップ中に含まれているSiが全部SiO₂に酸化されたとした場合のSiO₂質量」との合計を分母として計算される比の数値である。また、本発明に係る脱りん剤の効果を十分に得るためには、カルシウムフェライトから供給するCaO量が、転炉内へ供給する精錬剤3に含まれる全CaO質量の20%以上であることが好ましい。
- [0036] スクラップ2および精錬剤3を装入した後、炉内に溶銑4を装入(図1(b))し、その後、ランス5から酸素を溶銑4に吹き込む吹錬を行う(図1(c))。
- [0037] 吹錬によって、溶銑3中のりんが酸素およびスラグ中のCaOと反応して、スラグ側に移行する。通常、CaO源として生石灰は高融点であり、精錬時の溶銑温度での溶解速度は小さいが、本発明に係る脱りん剤であるCFA、CFAN、CFAS、CFASNは溶銑温度で溶融するため溶解速度が大きく、スラグ中のCaO濃度を早期に上昇することで、溶銑の脱りんを促進することができる。
- [0038] 本発明において、CFA、CFAN、CFAS、CFASNのいずれかを含む精錬剤3の投入は、転炉内に溶銑4を装入した後でも効果を発現するが、溶銑4の装入前に精錬剤3を投入しておくことが好ましい。これは、溶銑

4の装入時の攪拌力を利用して、CFA、CFAN、CFAS、CFASNの溶解を促進するためである。あるいは、精錬剤のうちCFA、CFAN、CFAS、CFASNのみを溶銑4の装入前に投入し、精錬剤のその他の物質を吹錬時に投入してもよい。

[0039] CaOおよびFe₂O₃からなるカルシウムフェライトは上述の通りCaOの熔融性を改善した化合物であり、生石灰等に対して熔融しやすく、脱りん効果を発揮することは周知であるが、本発明に係る脱りん剤であるAl₂O₃、もしくは、さらに、SiO₂もしくは、Na₂Oを含有するカルシウムフェライトを用いることで、さらに融点が下がり、脱りん効果を高めることができる。

[0040] 脱りんを行う精錬の形態としては、脱りんを行った後に別の炉で脱炭を行う場合と、MURC (Multi Refining Converter) 法と呼ばれる、脱りんを行った後、転炉を傾動してりん濃度が高いスラグを排出し、その後同一炉で継続して脱炭を行う場合等がある。本発明は、いずれの場合にも適用できるが、殊にMURC法では、脱りん時の吹錬時間が通常4分以内と短時間であり、このような場合でも、本発明に係る脱りん剤による脱りん方法によれば効率よく脱りん処理が行える。

[0041] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到しうることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

実施例

[0042] 表1に示す種々のカルシウムフェライトを用いて、転炉での脱りん処理を行った。脱りん処理の条件は、脱りん前[P]が0.1%、吹錬時間が3～4分、装入塩基度が1.8、カルシウムフェライト使用量が10kg/tの条件である。表中の成品[P]は、鋳片段階での[P]である。また、脱りん吹錬中に転炉炉口からのスロッピングの状況を調査し、スロッピングが原

因で吹錬を途中で中断した場合は「有」とし、中断しなかった場合を「無」とした。また投入タイミングとは、カルシウムフェライトを転炉内に投入するタイミングであり、「溶銑装入前」もしくは「溶銑装入後」とした。

[0043]

[表1]

No	CaO (質量%)	Fe ₂ O ₃ (質量%)	Al ₂ O ₃ (質量%)	SiO ₂ (質量%)	Na ₂ O (質量%)	Al ₂ O ₃ /CaO	SiO ₂ /CaO	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	成品[P] (質量%)	スロッピングによる 吹錬中断	投入タイミング	備考
1	42.6	54.4	3.0	-	-	0.07	-	-	-	<0.02	無	溶銑装入前	発明例
2	37.0	48.0	15.0	-	-	0.41	-	-	-	<0.02	無	溶銑装入前	
3	38.7	49.2	4.1	-	8.0	0.11	-	1.95	-	<0.015	無	溶銑装入前	
4	37.5	48.5	12.0	-	2.0	0.32	-	0.17	-	<0.015	無	溶銑装入前	
5	37.9	48.1	12.0	-	2.0	0.32	-	0.17	-	<0.02	無	溶銑装入後	
6	42.9	51.1	3.0	3.0	-	0.07	0.07	-	-	<0.02	無	溶銑装入前	
7	40.2	54.8	5.0	9.0	-	0.12	0.22	-	-	<0.02	無	溶銑装入前	
8	43.5	46.5	7.0	3.0	3.0	0.16	0.07	0.43	1.00	<0.015	無	溶銑装入前	
9	36.6	50.4	5.0	4.0	8.0	0.14	0.11	1.60	2.00	<0.015	無	溶銑装入前	比較例
10	43.1	55.5	-	-	-	0.03	-	-	-	>0.02	無	溶銑装入前	
11	34.8	44.2	21.0	-	-	0.60	-	-	-	>0.02	有	溶銑装入前	
12	37.0	62.4	0.1	-	0.5	0.00	-	5	-	>0.02	無	溶銑装入前	
13	43.1	55.6	1.2	-	0.1	0.03	-	0.08	-	>0.02	無	溶銑装入前	
14	24.2	31.8	14.0	-	30.0	0.58	-	2.14	-	>0.02	無	溶銑装入前	
15	29.6	69.3	1.1	0.5	-	0.04	0.02	-	-	>0.02	無	溶銑装入前	
16	38.5	59.5	1	13	1	0.03	0.34	1.00	0.08	>0.02	無	溶銑装入前	

[0044] 本発明例であるN o. 1～N o. 9は成品[P]<0.02%を達成し、特にN o. 3、N o. 4、N o. 8およびN o. 9は成品[P]<0.015%であり、より優れた脱りん能を示すことがわかった。一方で、比較例であるN o. 10～16はいずれも成品[P]>0.02%であり、脱りんが不十分であった。

[0045] 本発明剤であるN o. 1およびN o. 2は、 Al_2O_3 が3～20質量%、 $(Al_2O_3 \text{ 質量\%}) / (CaO \text{ 質量\%})$ 比が0.04～0.5であり、 Al_2O_3 によりカルシウムフェライトの溶融が促進し、脱りんスラグへのCaOを供給速度が大きいため、脱りんが促進したと考えられる。一方でN o. 10は Al_2O_3 が2質量%未満であり、カルシウムフェライトの溶解が不十分であったため、脱りんが不十分であったと考えられる。また、N o. 11は Al_2O_3 濃度が20質量%より大きいため、激しいスロッピングがおこり、吹錬を途中で中断したこと、 $(Al_2O_3 \text{ 質量\%}) / (CaO \text{ 質量\%})$ 比が0.5より大きく、 Al_2O_3 濃度の上昇により、脱りんスラグへのCaOの供給量が少なかったことで脱りんが不十分であったと考えられる。

[0046] また、本発明に係る脱りん剤であるN o. 3およびN o. 4は、 Al_2O_3 が2～20質量%、 $(Al_2O_3 \text{ 質量\%}) / (CaO \text{ 質量\%})$ 比が0.04～0.5、さらに $(Na_2O) / (Al_2O_3)$ 比が0.1～2.0であり、 Al_2O_3 および Na_2O によりカルシウムフェライトの溶融が促進し、 Na_2O がスラグのフォスフェイトキャパシティーを増大したこと、 Na_2O が転炉スラグの粘度を下げスラグ側のりんの物質移動を促進したことで、本発明例であるN o. 1やN o. 2に対して、更に脱りんが促進したと考えられる。また、N o. 5は、カルシウムフェライトを転炉内に投入するタイミングが「溶銑装入後」であり、N o. 3およびN o. 4の「溶銑装入前」に対して、反応時間が短く、成品[P]は上昇したものの、成品[P]<0.02%を達成することが可能であった。

[0047] 一方で、N o. 12では Al_2O_3 が2質量%より小さく、カルシウムフェライトの溶融が不十分であったこと、 $(Na_2O) / (Al_2O_3)$ 比が2.0

より大きく、 Na_2O の気化により Na_2O が十分に脱りんスラグ中に残留しなかったことで、脱りんが不十分であったと考えられる。また、No. 13は、 $(\text{Na}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$ が0.1より小さく、 Na_2O によりスラグのフォスフェイトキャパシティー、スラグ側のりんの物質移動速度を十分に大きくできなかったため、脱りんが不十分であったと考えられる。No. 14は $(\text{Na}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比が2.0より大きく、 Na_2O の気化により Na_2O が十分に脱りんスラグ中に残留しなかったことで、脱りんが不十分であったと考えられる。

[0048] また、本発明に係る脱りん剤であるNo. 6およびNo. 7は、 Al_2O_3 が2～20質量%、 $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{質量\%}) / (\text{CaO質量\%})$ 比が0.04～0.5、 SiO_2 が1～10質量%、 $(\text{SiO}_2\text{質量\%}) / (\text{CaO質量\%})$ 比が0.04～0.3であり、 Al_2O_3 および SiO_2 によりカルシウムフェライトの溶融が促進し、脱りんスラグへの CaO を供給速度が大きいため、脱りんが促進したと考えられる。一方でNo. 15は Al_2O_3 が2質量%未満、 SiO_2 が1質量%未満であり、カルシウムフェライトの溶解が不十分であったため、脱りんが不十分であったと考えられる。また、No. 16は Al_2O_3 濃度が2質量%未満、 SiO_2 が10質量%以上であり、 SiO_2 によりスラグの塩基度が低下したことで、脱りんが不十分であったと考えられる。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明は、製鋼工程において、鉄を含有するスクラップと溶銑を精錬炉に装入して吹錬し、溶鋼を溶製する際の脱りん処理方法に適用できる。

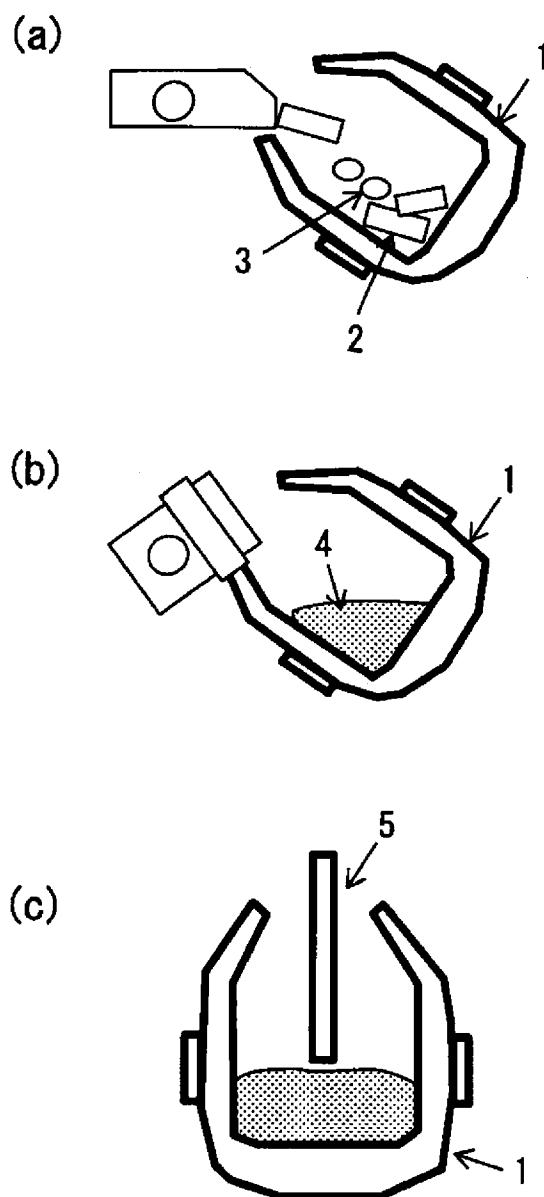
符号の説明

- [0050]
- | | |
|---|-------|
| 1 | 転炉 |
| 2 | スクラップ |
| 3 | 精錬剤 |
| 4 | 溶銑 |
| 5 | ランス |

請求の範囲

- [請求項1] 2～20質量%の Al_2O_3 を含有し、残部がカルシウムフェライトと不純物であり、
(Al_2O_3 質量%) / (CaO 質量%) 比が0.04～0.5である、溶鉄の脱りん剤。
- [請求項2] さらに、1～10質量%の SiO_2 を含有し、(SiO_2 質量%) / (CaO 質量%) 比が0.04～0.3である、請求項1に記載の溶鉄の脱りん剤
- [請求項3] さらに(Na_2O 質量%) / (Al_2O_3 質量%) 比が0.1～2.0となる Na_2O を含有する、請求項1または2のいずれか1項に記載の溶鉄の脱りん剤。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の脱りん剤を含有する、精錬剤。
- [請求項5] 請求項4に記載の精錬剤を転炉内に添加し、溶鉄の脱りん処理を行う方法であって、装入(CaO) / (SiO_2) 比が1.3～2.0である、溶鉄の脱りん方法。
- [請求項6] 前記カルシウムフェライトに含まれる CaO 質量が、前記精錬剤に含まれる CaO 質量の20%以上である、請求項5に記載の溶鉄の脱りん方法。
- [請求項7] 前記精錬剤を溶鉄の装入よりも前に前記転炉内に投入する、請求項5に記載の溶鉄の脱りん方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/089082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21C1/02(2006.01)i, C21C5/36(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)

C21C1/02, C21C5/36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X Y	JP 2014-31562 A (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 20 February 2014 (20.02.2014), claims; table 1; paragraphs [0050] to [0062] (Family: none)	1, 2, 4 3, 5-7
X Y	CN 101775465 A (LIAONING TIANHE MINERALS CO., LTD.), 14 July 2010 (14.07.2010), claims (Family: none)	1, 2, 4 3, 5-7
Y	JP 2014-40623 A (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 06 March 2014 (06.03.2014), claims (Family: none)	5-7

☒ 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
31 January 2017 (31.01.17)

Date of mailing of the international search report
07 February 2017 (07.02.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/089082

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/190591 A1 (JFE Steel Corp.), 27 December 2013 (27.12.2013), paragraphs [0029], [0030] & CN 104379772 A & KR 10-2015-0018878 A	7
A	JP 2-232313 A (Taiyo Giken Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 September 1990 (14.09.1990), claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C21C1/02(2006.01)i, C21C5/36(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. C21C1/02, C21C5/36

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X Y	JP 2014-31562 A（新日鐵住金株式会社）2014.02.20, 特許請求の範囲、表1、[0050]-[0062]（ファミリーなし）	1, 2, 4 3, 5-7
X Y	CN 101775465 A（LIAONING TIANHE MINERALS CO., LTD）2010.07.14, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1, 2, 4 3, 5-7
Y	JP 2014-40623 A（新日鐵住金株式会社）2014.03.06, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	5-7

☒ 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

31.01.2017

国際調査報告の発送日

07.02.2017

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）

池ノ谷 秀行

4E

4142

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 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
Y	WO 2013/190591 A1 (J F E スチール株式会社) 2013. 12. 27, [0 0 2 9]、[0 0 3 0] & CN 104379772 A & KR 10-2015-0018878 A	7
A	JP 2-232313 A (太洋技研工業株式会社) 1990. 09. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7