

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5286892号  
(P5286892)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C21C 1/02 (2006.01)  
C21C 5/30 (2006.01)C21C 1/02 110  
C21C 5/30 Z

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2008-97213 (P2008-97213)  
 (22) 出願日 平成20年4月3日 (2008.4.3)  
 (65) 公開番号 特開2009-249666 (P2009-249666A)  
 (43) 公開日 平成21年10月29日 (2009.10.29)  
 審査請求日 平成22年8月10日 (2010.8.10)

(73) 特許権者 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 100107892  
 弁理士 内藤 俊太  
 (74) 代理人 100105441  
 弁理士 田中 久高  
 (72) 発明者 小川 雄司  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新  
 日本製鐵株式会社内  
 (72) 発明者 瀬々 昌文  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新  
 日本製鐵株式会社内

審査官 池ノ谷 秀行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】溶銑の脱りん精錬方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

Si含有量0.1質量%以上の溶銑にCaO源と酸素源を添加して脱りん精錬を行うに際し、溶鋼を製造する際に発生するスラグを再利用する目的で脱りん精錬容器に予め入れ置きするおよび/または溶銑装入後に添加するスラグ中のCaO分を除き、CaO源の添加量を全精錬期間中に添加するCaO源添加量の30質量%以下(ゼロを含む)とする精錬前半と、CaO源の添加量を全精錬期間中に添加するCaO源添加量の70質量%以上とする精錬後半に分け、後半の開始時点は、溶銑中のSi含有量が0.1質量%未満であり、生成するスラグの(スラグ中のCaO質量%) / (スラグの中SiO<sub>2</sub>質量%)が1.5以上3.0以下であることを特徴とする溶銑の脱燐精錬方法。

10

## 【請求項 2】

請求項1において、後半の開始時点の溶銑中Si含有量が0.05質量%未満であることを特徴とする溶銑の脱燐精錬方法。

## 【請求項 3】

請求項1において、後半の開始時点の溶銑中Si含有量が0.02質量%未満であることを特徴とする溶銑の脱燐精錬方法。

## 【請求項 4】

精錬前半は実質的にCaO源を添加することなく酸素源のみを添加し、精錬後半のCaO源の添加量を全精錬期間中に添加するCaO源添加量の100質量%とすることを特徴とする請求項1~3いずれか1項記載の溶銑の脱燐精錬方法。

20

## 【請求項 5】

脱りん精練を行なう溶銑の Si 含有量が 0.15 質量 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の溶銑の脱りん精練方法。

## 【請求項 6】

事前に脱珪処理を施さない溶銑に対して脱りん精練を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の溶銑の脱りん精練方法。

## 【請求項 7】

気体酸素換算で酸素源の 30 体積 % 以上が気体酸素であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の溶銑の脱りん精練方法。

## 【請求項 8】

実質的に CaF<sub>2</sub> を添加しないことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の溶銑の脱りん精練方法。

## 【請求項 9】

溶鋼を製造する際に発生するスラグを再利用する目的で脱りん精練容器に予め入れ置きするおよび / または溶銑装入後に添加するスラグ中の CaO 分を含めた全精練期間中に添加する溶銑 1 トン当たりの CaO の添加量が脱りん精練前の溶銑の Si 含有量に応じて下記 (1) 式の範囲内であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の溶銑の脱りん精練方法。

$$1.5 \times ([\text{Si}] \times 60/28 \times 10 + W_{\text{SiO}_2}) \quad W_{\text{CaO}} \quad 3.0 \times ([\text{Si}] \times 60/28 \times 10 + W_{\text{SiO}_2}) \quad (1) \quad 20$$

$W_{\text{CaO}}$  : 全精練期間中に添加する溶銑 1 トン当たりの CaO 分の添加量 (kg / t)

$W_{\text{SiO}_2}$  : 再利用するスラグ中の SiO<sub>2</sub> 分の質量 (kg / t)

[Si] : 脱りん精練前の溶銑の Si 含有量 (質量 %)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、溶銑の脱炭精練に先立ち、溶銑の脱りん処理を高効率で行うための溶銑予備処理方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

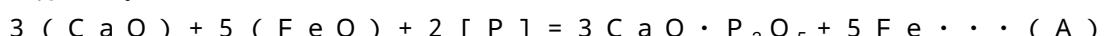
溶銑の脱珪、脱りん、脱炭をすべて同一の転炉内で行う転炉製鋼法に代わり、脱炭に先立って溶銑の脱珪、脱りんを脱炭とは別の容器で行う溶銑予備処理方法が広く用いられるようになった。これは、脱りん反応が精練温度が低いほど熱力学的に進行しやすく、より少ない量の精練剤で脱りん処理を行うことができるためである。

## 【0003】

一般に溶銑予備処理においては、第 1 に溶銑に酸化鉄をはじめとする固体酸素源を添加して脱珪を行い、脱珪スラグを排除した上で溶銑に脱りん用フラックスを添加して脱りん精練を行う方法が一般的であった。脱りん精練においては、フラックスとして石灰源を添加して高塩基度の脱りんスラグを形成し、酸化鉄をはじめとする固体酸素源や気体酸素をりんを酸化するための酸素源として脱りんを行っていた。また、予備処理精練容器としては、トーピードカー内の溶銑に脱りん用フラックスをインジェクションして予備脱りんを行う方法、取鍋内の溶銑に脱りん用フラックスをインジェクションするかもしくは吹き付けて予備脱りんを行う方法、あるいは脱炭に用いるのと同等の転炉を用いて脱りんを行い、次いで別の転炉で脱炭を行う方法が用いられている。

## 【0004】

ここに、酸化カルシウム (以下 CaO と称する) による脱りん反応は下記 (A) 式にて進行する。



ここで、( ) : スラグ内、[ ] : 溶銑内を示す。

## 【0005】

このため、溶銑脱磷を効果的に行うためには、(1) CaO が溶解し、スラグ内に充分に存在し、(2) 脱りんに必要な (FeO) レベルが維持されることが必要となる。ところが、CaO の融点は約 2570 であり、CaO が早期に溶解するための対策が重要となる。そのため、従来は造滓剤として CaF<sub>2</sub> (萤石) が広く用いられていた。しかし、スラグ中のフッ素が環境に及ぼす影響を考慮し、鋼の精錬においても CaF<sub>2</sub> の使用を抑えることが要請されている。

#### 【0006】

CaF<sub>2</sub> の使用なく溶銑を脱りんする従来技術としては、例えば特許文献 1 に、処理後の (スラグ中 CaO 質量 % / スラグ中 SiO<sub>2</sub> 質量 %) を 2.5 以下、T.Fe を 3 質量 % 以上 20 質量 % 以下、底吹き攪拌動力 1 kW / 溶銑 ton 以上という条件が示されている。この技術では、スラグの塩基度を低くして酸化鉄濃度を高めることで、萤石を添加しなくても CaO の滓化 (溶融スラグ化) が促進されて脱りん能を高めることができる。

#### 【0007】

また、特許文献 2 には、転炉型容器内の溶銑に対して上吹きランスを通じて CaO 粉と 0.7 ~ 2.0 Nm<sup>3</sup> / min / 溶銑 ton の酸素を吹き付けるとともに、転炉型容器の炉底または側壁から 0.05 ~ 0.30 Nm<sup>3</sup> / min / 溶銑 ton の攪拌用ガスを吹き込む方法が示されており、この方法によれば、上底吹き吹鍊における酸素供給量を適正化することにより、スラグの速やかな生成 (CaO の滓化) とスラグ中の FeO 濃度の適正化が図られ、効率的な脱りん処理が可能となるとしている。

#### 【0008】

また、特許文献 3 には、上吹きランスを通じて溶銑浴面に吹き付ける CaO 粉の供給速度と気体酸素の供給速度および吹き付けたときの浴面の凹み深さで表される吹き付け強度を適切な範囲内として、さらには溶銑 [Si] を 0.15 質量 % 以下、望ましくは 0.07 質量 % 以下、更に望ましくは 0.03 質量 % 以下として生成スラグ量を少なくすることで、効率良く低融点の FeO - CaO 系融体を生成させ、少ないスラグ発生量下で脱りん効率を高めることができるとしている。

#### 【0009】

【特許文献 1】特開平 11 - 2695246 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 311523 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 83989 号公報

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

しかしながら、特許文献 1 の方法では、脱りん速度と CaO の滓化速度を高めるために、底吹き攪拌動力 1 kW / 溶銑 ton 以上という強攪拌条件が必要となり、フリーボードの大きい転炉型の精錬容器には適用できるものの、鍋やトーピードカーで脱りん処理を行うことは現実的に不可能である。また、塩基度 (以下、CaO / SiO<sub>2</sub> とも記す。) が 2.5 以下であっても、CaO / SiO<sub>2</sub> が高いほど脱りん能力が向上するが、同時に高塩基度ほど CaO の飽和溶解度に近くなるため滓化速度が低下し、CaO の利用効率が低下するという課題があった。

#### 【0011】

また、特許文献 2 や特許文献 3 の方法では、塊状の CaO が使用できず、CaO を粉体にするための処理コストが増大するという課題も生じていた。

#### 【0012】

さらに、特許文献 3 の方法では、スラグ量を少なくするために、事前に溶銑を脱珪する必要があり、酸化時の発熱量が大きい Si 潜熱の低下により、転炉でのスクラップ消費量を増加できないという課題があった。

#### 【0013】

本発明は、精錬容器の形状を問わず、製鋼工程でのスクラップ消費量を低下させること

10

20

30

40

50

なく、また、脱りん剤に  $\text{CaF}_2$  を用いない場合でも、効率良く  $\text{CaO}$  源の滓化を促進し、安価にかつ高効率に溶銑を脱りん処理する精錬方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

かかる課題を解決するため、本発明の要旨とするところは、以下の通りである。

(1)  $\text{Si}$  含有量 0.1 質量% 以上の溶銑に  $\text{CaO}$  源と酸素源を添加して脱りん精錬を行うに際し、溶鋼を製造する際に発生するスラグを再利用する目的で脱りん精錬容器に予め入れ置きするおよび／または溶銑装入後に添加するスラグ中の  $\text{CaO}$  分を除き、 $\text{CaO}$  源の添加量を全精錬期間中に添加する  $\text{CaO}$  源添加量の 30 質量% 以下（ゼロを含む）とする精錬前半と、 $\text{CaO}$  源の添加量を全精錬期間中に添加する  $\text{CaO}$  源添加量の 70 質量% 以上とする精錬後半に分け、後半の開始時点は、溶銑中の  $\text{Si}$  含有量が 0.1 質量% 未満であり、生成するスラグの（スラグ中の  $\text{CaO}$  質量%）／（スラグの中  $\text{SiO}_2$  質量%）が 1.5 以上 3.0 以下であることを特徴とする溶銑の脱燐精錬方法。

(2) 請求項 1 において、後半の開始時点の溶銑中  $\text{Si}$  含有量が 0.05 質量% 未満であることを特徴とする溶銑の脱燐精錬方法。

(3) 請求項 1 において、後半の開始時点の溶銑中  $\text{Si}$  含有量が 0.02 質量% 未満であることを特徴とする溶銑の脱燐精錬方法。

(4) 精錬前半は実質的に  $\text{CaO}$  源を添加することなく酸素源のみを添加し、精錬後半の  $\text{CaO}$  源の添加量を全精錬期間中に添加する  $\text{CaO}$  源添加量の 100 質量% とすることを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項記載の溶銑の脱燐精錬方法。

(5) 脱りん精錬を行なう溶銑の  $\text{Si}$  含有量が 0.15 質量% 以上であることを特徴とする請求項 1～4 いずれか 1 項記載の溶銑の脱りん精錬方法。

(6) 事前に脱珪処理を施さない溶銑に対して脱りん精錬を行うことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の溶銑の脱りん精錬方法。

(7) 気体酸素換算で酸素源の 30 体積% 以上が气体酸素であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の溶銑の脱りん精錬方法。

(8) 実質的に  $\text{CaF}_2$  を添加しないことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の溶銑の脱りん精錬方法。

(9) 溶鋼を製造する際に発生するスラグを再利用する目的で脱りん精錬容器に予め入れ置きするおよび／または溶銑装入後に添加するスラグ中の  $\text{CaO}$  分を含めた全精錬期間中に添加する溶銑 1 トン当たりの  $\text{CaO}$  の添加量が脱りん精錬前の溶銑の  $\text{Si}$  含有量に応じて下記 (1) 式の範囲内であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の溶銑の脱りん精錬方法。

$$1.5 \times ([\text{Si}] \times 60/28 \times 10 + W_{\text{SiO}_2}) \quad W_{\text{CaO}} \quad 3.0 \times ([\text{Si}] \times 60/28 \times 10 + W_{\text{SiO}_2})$$

(1)

$W_{\text{CaO}}$ ：全精錬期間中に添加する溶銑 1 トン当たりの  $\text{CaO}$  分の添加量 (kg/t)

$W_{\text{SiO}_2}$ ：再利用するスラグ中の  $\text{SiO}_2$  分の質量 (kg/t)

[Si]：脱りん精錬前の溶銑の  $\text{Si}$  含有量 (質量%)

【発明の効果】

【0015】

本発明により、精錬容器の形状を問わず、製鋼工程でのスクラップ消費量を低下させることなく、また、脱りん剤に  $\text{CaF}_2$  を用いない場合でも、効率良く  $\text{CaO}$  源の滓化を促進し、安価にかつ高効率に溶銑を脱りん処理することができ、低 P 鋼を短時間に安定して製造することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

通常の溶銑脱りんにおいては、 $\text{CaO}$  源を初期一括もしくは粉体の形で連続的に供給し、酸素源を酸化鉄のような固体酸素源や气体酸素として、一部は初期一括で大部分は連続的に供給して P を酸化させ、(A) 式の反応で  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  としてスラグ中に固定させる。この際、添加した  $\text{CaO}$  源は、溶銑中の  $\text{Si}$  が酸化され  $\text{SiO}_2$  が生成して  $\text{CaO}$

10

20

30

40

50

/  $\text{SiO}_2$  が低下するとともに  $\text{FeO}$  も生成し、スラグの融点が低下して溶解すると考えられているが、高塩基度（高  $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ ）ほど脱りん能が高いため、 $\text{CaO}$  源の添加時期は早い方が脱りん効率や脱りん速度も高いと考えられていた。

【0017】

これに対し、本発明者らは、 $\text{CaO}$  源の添加パターンを変更した種々の溶銑脱りん実験を行い、先に酸素源を主体に添加した後に  $\text{CaO}$  源を主体に添加することで、 $\text{CaO}$  の滓化速度が大幅に向上し、全体の脱りん速度もむしろ増加し、到達  $\text{P}$  レベルも大幅に改善されるという、従来技術とは全く異なる機構によって極めて高効率な脱りん精錬を行い得ることを見出したものである。

【0018】

以下、本発明の詳細と好ましい実施形態について説明する。

10

【0019】

本発明では、溶銑を事前に脱珪処理することなく、または、ある程度事前に脱珪処理を行った後に精錬容器に装入する。精錬容器は、トーピードカーでも鍋でも転炉でも良いが、フリーボードが小さいトーピードカーや鍋での脱りん処理にも適用できることが特徴である。その後、まず酸素源を主体に添加する。酸素源としては、鉄鉱石や焼結鉱、ミルスケール、ダストなど酸化鉄主体の固体酸素源を初期一括および / または分割添加するか、気体酸素をランスから吹き付け、または、浸漬ランスより吹き込む等のいずれの手段を用いても良い。

【0020】

20

一般に、精錬初期は、熱力学的に  $\text{P}$  よりも  $\text{Si}$  の方が優先酸化されるため、 $\text{P}$  はあまり酸化されず、 $\text{Si}$  が低下した後に初めて脱りんが進行していく。そのため、精錬初期には  $\text{P}$  をスラグ中に固定するための  $\text{CaO}$  は殆ど機能しないことが種々の実験から判明した。逆に、この段階で未滓化の  $\text{CaO}$  が多量に存在すると酸化して生成した  $\text{SiO}_2$  が  $\text{CaO}$  の表面で極めて高融点のダイカルシウムシリケート ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) の膜を形成し、 $\text{CaO}$  の滓化進行が阻害されるということも知見した。本発明は、この問題を解決し、 $\text{CaO}$  の滓化を促進するとともに、 $\text{CaO}$  が脱りんに有効に利用する方法を見出したものである。

【0021】

本発明においては、精錬初期に酸素源を主体に添加するため、主に溶銑中の  $\text{Si}$  が酸化して  $\text{SiO}_2$  が生成される。気体酸素の場合は、 $\text{Fe}$  も酸化され  $\text{FeO}$  も生成される。このため、この段階では  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$  系の極めて低融点の融体が溶銑上部に形成される。本発明者らは、実験から、この  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$  系融体は  $\text{CaO}$  の溶解能力が極めて高く、この融体が形成された後に  $\text{CaO}$  源を添加すると迅速に溶解して高塩基度のスラグが生成されることを新たに知見した。

30

【0022】

したがって、本発明においては、脱珪が進行して  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$  系融体が生成した後に全精錬期間中に添加する  $\text{CaO}$  源添加量の大半を添加する。全精錬期間中に添加する  $\text{CaO}$  源添加量とは、溶銑を脱りん精錬容器に装入してから脱りん処理が終了するまでに添加する  $\text{CaO}$  源の添加量を指し、所定のスラグ塩基度にするために必要な  $\text{CaO}$  量で決定される。再利用の目的で精錬容器に転炉スラグや二次精錬スラグなどの鉄鋼スラグを予め入れ置きしたり添加したりする場合は、これらのスラグは大部分が一度溶解したプリメルト固体であるため、精錬初期から滓化が進行するため、これらのスラグ中に含まれる  $\text{CaO}$  分は  $\text{CaO}$  源添加量に含めない。なお、再利用するスラグは  $\text{P}$  や  $\text{S}$  を含み、多量に使用すると脱りん阻害や  $\text{S}$  の汚染があるため、再利用スラグ中  $\text{CaO}$  分が新たに添加する  $\text{CaO}$  源中の  $\text{CaO}$  分と合わせた全  $\text{CaO}$  分の 50 質量 % 以下が望ましい。

40

【0023】

溶銑の  $\text{Si}$  含有量が 0.1 質量 % 以上の期間は脱りんが殆ど進行しないため、 $\text{Si}$  含有量が 0.1 質量 % 未満まで脱珪が進行した以降に  $\text{CaO}$  源の大半を添加する必要があり、 $\text{Si}$  含有量が 0.05 質量 % 未満の方が  $\text{CaO}$  の溶解速度が増加するため脱りん効率、脱

50

りん速度の観点から望ましく、Si含有量が0.02質量%未満の方がCaOの溶解速度がさらに増加するため、より望ましい。但し、Si含有量が0.1質量%未満の領域では脱炭も進行し始めるため、この切替時期が遅くなり過ぎると脱りん精錬後の溶銑中C含有量が低下し、以降の脱炭精錬での熱源が少なくなるため、製品の要求Pレベルと脱炭精錬での必要熱量の兼ね合いから、切替時期は適宜選択可能である。

#### 【0024】

また、脱りん効率や脱りん速度の観点からは、精錬前半は実質的にCaO源を添加せず、CaO源は脱珪進行後である精錬後半に全て添加するのが最良の実施の形態である。ここで、実質的にCaO源を添加しないとは、耐火物から不可避的に混入するCaO源や精錬剤中に不可避的不純物として含まれるCaO源以外には人为的にCaO源を添加しないことを指す。一方でFeO-SiO<sub>2</sub>系融体は精錬炉の耐火物を溶損しやすくする性質があるため、精錬初期にもある程度のCaO源を添加して耐火物溶損量を低減することも可能である。本発明者らの実験から、精錬初期に添加するCaO源を全精錬期間に添加するCaO源の添加量の30%以下とすれば、脱珪進行後に添加するCaOの滓化速度は大きく低下しないことを知見した。したがって、残り70%以上は脱珪進行後に添加することが望ましい実施の形態である。

#### 【0025】

また、本発明ではFeO-SiO<sub>2</sub>系融体をCaOの滓化促進に利用するため、一定量のSiO<sub>2</sub>の生成が必要である。溶銑中Siは含有量0.1質量%までは優先的に酸化されるため処理前のSi含有量は0.1質量%以上あれば良いが、0.15質量%以上であれば生成されるFeO-SiO<sub>2</sub>系融体の量が増加して望ましい。また、脱りん精錬前の事前処理コスト削減の点とSi潜熱利用によるスクラップ消費量拡大の点から、溶銑の事前脱珪処理を行わないことがさらに望ましい実施の形態である。ただし、脱りん精錬容器として鍋やトーピードカーを使用する場合には、フリーボードが小さいためにスラグ量が過多にならない方が望ましく、脱りん精錬前のSi含有量の調整は適宜選択可能である。

#### 【0026】

上記のように、FeO-SiO<sub>2</sub>系融体を生成させた後にCaO源を添加すると、CaOが極めて迅速に溶解してスラグの塩基度が増加する。それに伴い(A)式に従って脱りんも迅速に進行するが、本発明者らは、その時にスラグ中にダイカルシウムシリケートが晶出すると2CaO·SiO<sub>2</sub>-3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の安定した固溶体が形成され、条件によってはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を20質量%以上含有する極めて高P濃度のスラグが生成されることを知見した。このようなスラグは農業用の肥料としても有効に利用でき、鋼を低P化するだけでなくスラグの再資源化も可能となる。本発明者らの実験によると、スラグ中のCaO/SiO<sub>2</sub>が1.5以上3.0以下の場合にダイカルシウムシリケートが生成することが確認され、これは溶銑Si含有量に応じたCaO源の添加量が下記(1)式になる場合に相当する。

$$1.5 \times ([Si] \times 60/28 \times 10 + W_{SiO_2}) \quad W_{CaO} \quad 3.0 \times ([Si] \times 60/28 \times 10 + W_{SiO_2}) \quad (1)$$

ここで、W<sub>CaO</sub>は全精錬期間中に添加する溶銑1トン当たりのCaO源中CaO分の添加量(kg/t)であり、この場合は生成するスラグの塩基度を規定するため、再利用するスラグ中のCaO分も含めた量となる。また、[Si]は脱りん精錬前の溶銑のSi含有量(質量%)を、W<sub>SiO<sub>2</sub></sub>は再利用するスラグ中SiO<sub>2</sub>分の溶銑1トン当たりの質量を意味する。したがって、上記(1)式を満たす範囲内になるようにCaO源の添加量を調整することがさらに望ましい実施の形態である。

#### 【0027】

本発明における酸素源としては、酸化鉄主体の固体酸素源でも気体酸素でも良いが、個体酸素源のみを使用すると溶銑の温度が低下するために、脱炭精錬での熱量が不足する場合があるため、気体酸素を併用するほうが望ましい。気体酸素換算で酸素源の30体積%以上を気体酸素とすることで溶銑の温度は維持されることが実験から判明しており、この範囲で気体酸素を併用することが望ましい実施の形態である。転炉のようにフリーボード

10

20

30

40

50

が大きい場合には、スロッピング等のスラグの泡立ちに起因する操業障害が無く、全てを气体酸素とすることも可能である。

【0028】

本発明ではまた、 $\text{CaF}_2$ を実質的に添加しなくても十分に高い脱りん能が得られることを特徴としている。実質的に添加しないことは、脱りん精錬後のスラグからフッ素(F)の溶出が顕著には認められないことを指すもので、本発明者らの知見では精錬後のスラグ組成においてFが1質量%以下となる場合を指す。Fが0.5質量%以下であれば更に好ましい。

【実施例】

【0029】

高炉で出銑した溶銑を必要に応じてトーピードカー内で脱珪処理し、溶銑鍋(350t on)内で脱りん精錬処理を行った。脱りん精錬前の溶銑成分はC:4.3~4.7質量%、Si:0.07~0.43質量%、P:0.10~0.12質量%であった。高炉溶銑中Si含有量は0.39~0.43質量%であり、脱りん精錬前のSi含有量をそれより低下させる場合には事前に脱珪処理を行った。

10

【0030】

脱りん用精錬剤としての $\text{CaO}$ 源は粒径50mm以下の塊状生石灰もしくは粒径1mm以下の生石灰粉を用い、塊状生石灰の場合は上部ホッパーより上方添加し、生石灰粉を使用する場合は浸漬ランスから窒素ガスをキャリアガスとして吹き込んだ。生石灰中の $\text{CaO}$ 分はいずれも98質量%である。なお、精錬剤中には $\text{CaF}_2$ は添加しなかった。

20

【0031】

脱りん用精錬剤としてリサイクルスラグを用いる場合、リサイクルスラグとして転炉脱炭スラグを用いた。スラグ塩基度は4.0、スラグ中 $\text{CaO}$ 含有量は56質量%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含有量は2.4質量%であった。リサイクルスラグを用いる場合、その全量を精錬前半に添加した。

【0032】

酸化鉄源としては固体酸素源であるミルスケールを用いて浸漬ランスより吹き込み、一部の水準では浸漬ランスの上部に開口した吹き付け孔より气体酸素も吹き付けた。ミルスケールと气体酸素の酸素分の合計は、脱珪分( $\text{SiO}_2$ を生成するとした化学当量分)を除いて全ての処理水準で同一とし、各水準の全精錬期間内での供給速度は一定とした。

30

【0033】

処理時間は15分間で一定とした。脱珪が進行した段階で精錬剤の添加量を変更する場合には、過去の処理実績から添加酸素量と精錬開始からの時間によりSi含有量の変化を予測して変更し、変更したタイミングで溶銑試料を採取して後で分析値を確認した。塊状生石灰を使用する場合は、精錬前半は酸素源の添加開始と同時に添加し、脱珪が進行した以降の精錬後半は、後半開始時の溶銑試料の採取と同時に添加した。

【0034】

各実施例の結果を、脱りん処理条件とともに表1に示す。なお、表1に示す各平均値は各条件での10~20chの脱りん処理での値を平均したものである。No.1~16が本発明例である実施例、No.17~23が比較例である。いずれも実施例では安定して処理後のP濃度0.020質量%未満となっており、スラグ中の $\text{P}_2\text{O}_5$ 濃度も増加していることが確認された。 $W_{\text{CaO}}$ が(1)式を満足するNo.1~9、12、13、16については、処理後P濃度が特に低い値となった。

40

【0035】

No.16は、 $\text{CaO}$ 源としてリサイクルスラグを併用している。リサイクルスラグ中の $\text{CaO}$ 源は2.0kg/t onであり、その全量を精錬前半である精錬初期に添加した。 $\text{CaO}$ 源全体としては、精錬前半の添加量が30質量%を超えており、リサイクルスラグ中の $\text{CaO}$ 分を除くと、 $\text{CaO}$ 源の全量を精錬後半に添加している。結果として、良好な脱りん実績を得ることができた。

【0036】

50

比較例であるNo. 17、18、21～23は、精錬前半のCaO源添加量が30質量%を超える、No. 19は精錬後半の開始時Si含有量が0.1質量%以上であり、No. 20は溶銑のSi含有量が0.1質量%未満であり、いずれも処理後P濃度が0.020質量%を超えていた。

【0037】

【表1】

| No. | 区分  | 試験<br>数<br>(ch) | 溶銑<br>Si<br>(質量%) | 溶銑<br>P<br>(質量%) | ニルスケール<br>添加量<br>(酸素換算)<br>(Nm <sup>3</sup> /ton) | 気体酸素<br>添加量<br>(Nm <sup>3</sup> /ton) | リサイクル<br>ラグ中<br>CaO源<br>(kg/ton) | 精錬前期                        |                             |                             | 精錬後期                         |                        |                        | 精錬<br>開始時Si<br>(質量%) | 精錬<br>後期<br>開始時Si<br>(質量%) | 處理後<br>P<br>(質量%) | 處理後<br>P<br>スラグ<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 濃度<br>(質量%) |      |
|-----|-----|-----------------|-------------------|------------------|---|---------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|--|------|
|     |     |                 |                   |                  |   |                                       |                                  | 塊生石<br>灰<br>添加量<br>(kg/ton) | 塊生石<br>灰<br>添加量<br>(kg/ton) | 塊生石<br>灰<br>添加量<br>(kg/ton) | W <sub>CaO</sub><br>(kg/ton) | (1)式<br>左邊<br>(kg/ton) | (1)式<br>右邊<br>(kg/ton) |                      |                            |                   |  |      |
| 1   | 実施例 | 18              | 0.11              | 0.105            | 9.9   | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 0                           | 3.8                          | 0                      | 3.5                    | 7.1                  | 0.07                       | 0.017             | 20.1   |      |
| 2   | 実施例 | 15              | 0.11              | 0.104            | 9.9   | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 0                           | 7.0                          | 0                      | 6.9                    | 3.5                  | 7.1                        | 0.08              | 0.015  | 16.3 |
| 3   | 実施例 | 15              | 0.11              | 0.105            | 5.9   | 4.0                                   | 0                                | 0                           | 0                           | 0                           | 3.6                          | 0                      | 3.5                    | 3.5                  | 7.1                        | 0.04              | 0.013  | 21.8 |
| 4   | 実施例 | 10              | 0.11              | 0.106            | 9.9   | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 0                           | 3.7                          | 0                      | 3.6                    | 3.5                  | 7.1                        | 0.01              | 0.012  | 24.5 |
| 5   | 実施例 | 16              | 0.11              | 0.104            | 9.9   | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 0                           | 6.0                          | 0                      | 5.9                    | 3.5                  | 7.1                        | 0.01              | 0.011  | 21.1 |
| 6   | 実施例 | 17              | 0.16              | 0.106            | 10.3  | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 0                           | 7.0                          | 0                      | 6.9                    | 5.1                  | 10.3                       | 0.01              | 0.011  | 16.2 |
| 7   | 実施例 | 15              | 0.21              | 0.104            | 10.7  | 0                                     | 0                                | 1.0                         | 1.0                         | 0                           | 2.5                          | 2.5                    | 6.9                    | 6.8                  | 13.5                       | 0.04              | 0.010  | 17.2 |
| 8   | 実施例 | 20              | 0.40              | 0.104            | 12.2  | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 0                           | 13.5                         | 0                      | 13.2                   | 12.9                 | 25.7                       | 0.09              | 0.009  | 8.1  |
| 9   | 実施例 | 18              | 0.16              | 0.105            | 9.3   | 1.0                                   | 0                                | 1.0                         | 0                           | 0                           | 4.5                          | 0                      | 5.4                    | 5.1                  | 10.3                       | 0.07              | 0.012  | 16.9 |
| 10  | 実施例 | 13              | 0.39              | 0.108            | 12.1  | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 0                           | 13.6                         | 13.3                   | 12.5                   | 25.1                 | 0.03                       | 0.008             | 8.6  |      |
| 11  | 実施例 | 14              | 0.21              | 0.104            | 10.7  | 0                                     | 0                                | 1.0                         | 1.0                         | 0                           | 2.3                          | 2.3                    | 6.5                    | 6.8                  | 13.5                       | 0.04              | 0.012  | 13.6 |
| 12  | 実施例 | 10              | 0.41              | 0.104            | 8.4   | 3.9                                   | 0                                | 0                           | 4.5                         | 0                           | 10.5                         | 14.7                   | 13.2                   | 26.4                 | 0.09                       | 0.009             | 7.0  |      |
| 13  | 実施例 | 15              | 0.16              | 0.107            | 10.3  | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 0                           | 7.1                          | 7.0                    | 5.1                    | 10.3                 | 0.01                       | 0.010             | 15.4   |      |
| 14  | 実施例 | 15              | 0.42              | 0.106            | 12.3  | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 0                           | 11.9                         | 0                      | 11.7                   | 13.5                 | 27.0                       | 0.09              | 0.015  | 4.8  |
| 15  | 実施例 | 16              | 0.11              | 0.103            | 9.9   | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 0                           | 8.0                          | 0                      | 7.8                    | 3.5                  | 7.1                        | 0.01              | 0.016  | 6.2  |
| 16  | 実施例 | 15              | 0.11              | 0.105            | 9.9   | 0                                     | 2.0                              | 0                           | 0                           | 4.0                         | 0                            | 5.9                    | 4.3                    | 8.6                  | 0.01                       | 0.011             | 20.1   |      |
| 17  | 比較例 | 11              | 0.11              | 0.105            | 9.9   | 0                                     | 0                                | 3.8                         | 0                           | 0                           | 3.7                          | 0                      | 3.5                    | 7.1                  | —                          | 0.026             | 4.9  |      |
| 18  | 比較例 | 12              | 0.16              | 0.106            | 10.3  | 0                                     | 0                                | 3.0                         | 0                           | 4.0                         | 0                            | 6.9                    | 5.1                    | 10.3                 | 0.01                       | 0.021             | 4.3  |      |
| 19  | 比較例 | 15              | 0.40              | 0.106            | 12.2  | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 13.5                        | 0                            | 13.2                   | 12.9                   | 25.7                 | <u>0.14</u>                | 0.022             | 3.1  |      |
| 20  | 比較例 | 18              | <u>0.09</u>       | 0.104            | 9.7   | 0                                     | 0                                | 0                           | 0                           | 3.7                         | 0                            | 3.6                    | 2.9                    | 5.8                  | 0.01                       | 0.023             | 4.9  |      |
| 21  | 比較例 | 16              | 0.41              | 0.104            | 8.4   | 3.9                                   | 0                                | 0                           | <u>9.0</u>                  | 0                           | <u>6.6</u>                   | 15.3                   | 13.2                   | 26.4                 | 0.09                       | 0.020             | 3.3  |      |
| 22  | 比較例 | 10              | 0.14              | 0.105            | 6.6   | 3.5                                   | 0                                | 0                           | <u>5.0</u>                  | 0                           | 0                            | 4.9                    | 4.5                    | 9.0                  | —                          | 0.024             | 4.8  |      |
| 23  | 比較例 | 10              | 0.11              | 0.105            | 5.8   | 4.1                                   | 0                                | 0                           | <u>7.0</u>                  | 0                           | 0                            | 6.9                    | 3.5                    | 7.1                  | —                          | 0.022             | 4.5  |      |

\*表中の下線は本発明の範囲から外れている条件を示す。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-105419(JP,A)  
特開2002-256325(JP,A)  
特開2003-113410(JP,A)  
特開2002-309310(JP,A)  
特開平11-217616(JP,A)  
特開2008-297590(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C21C 1/02, 1/04