

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3608439号
(P3608439)

(45) 発行日 平成17年1月12日(2005.1.12)

(24) 登録日 平成16年10月22日(2004.10.22)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 1 C 1/02

F I

C 2 1 C 1/02 1 O 1

C 2 1 C 1/02 1 O 2

C 2 1 C 1/02 1 O 6

C 2 1 C 1/02 1 O 8

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-190572
 (22) 出願日 平成11年7月5日(1999.7.5)
 (65) 公開番号 特開2001-20006(P2001-20006A)
 (43) 公開日 平成13年1月23日(2001.1.23)
 審査請求日 平成13年8月29日(2001.8.29)

(73) 特許権者 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 100099531
 弁理士 小林 英一
 (72) 発明者 菊地 直樹
 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
 鉄株式会社 技術研究所内
 (72) 発明者 竹内 秀次
 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
 鉄株式会社 技術研究所内
 (72) 発明者 反町 健一
 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
 鉄株式会社 技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融鉄合金の脱硫方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

容器内に保持した溶融鉄合金の浴面上から前記溶融鉄合金に炭化カルシウムを含有しないCaO系脱硫剤を投入すると共に前記溶融鉄合金を機械的に攪拌する前記溶融鉄合金の脱硫方法において、炭化水素ガスを含むガスを前記溶融鉄合金の浴面に吹き付けるか、または炭化水素ガスを発生する物質を前記溶融鉄合金の浴面に添加することを特徴とする溶融鉄合金の脱硫方法。

【請求項2】

前記炭化水素ガスを含むガスを、炭化水素ガス量に換算して前記溶融鉄合金1トンあたり3N1/分以上となるように吹き付けることを特徴とする請求項1に記載の溶融鉄合金の脱硫方法。

【請求項3】

前記炭化水素ガスを含むガスがコークス炉ガスであることを特徴とする請求項1または2に記載の溶融鉄合金の脱硫方法。

【請求項4】

前記炭化水素ガスを発生する物質が重油または石炭であることを特徴とする請求項1に記載の溶融鉄合金の脱硫方法。

【請求項5】

前記炭化水素ガスを発生する物質が、廃棄物の熱処理または乾留処理によって製造される炭素を主体とする物質であって炭化水素を発生する物質であることを特徴とする請求項1

10

20

に記載の溶融鉄合金の脱硫方法。

【請求項 6】

前記炭化水素ガスを発生する物質を、炭化水素ガス量に換算して前記溶融鉄合金 1 トンあたり 3 N L / 分以上の前記炭化水素ガスが発生するように添加することを特徴とする請求項 1、4 または 5 に記載の溶融鉄合金の脱硫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶銑等の溶融鉄合金中の硫黄分を除去する脱硫方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、鋼材の高品質化のニーズが高まるにつれて、鋼材の低硫黄化が強く望まれている。硫黄を除去（以下、脱硫という）するプロセスは、トーピードカーもしくは溶銑鍋を用いた溶銑段階での脱硫処理、および転炉精錬の後に行なう溶鋼段階での脱硫処理に大別される。近年、溶銑予備処理技術の発達に伴って、溶銑段階での脱硫処理が主流となっている。

【0003】

溶銑段階での脱硫処理には、CaO系脱硫剤、Na₂O系脱硫剤、Mg系脱硫剤等が使用される。脱硫処理のコストあるいは脱硫後のスラグ処理の難易度等の観点から、CaO系脱硫剤を使用するのが望ましい。そのためCaO系脱硫剤による溶銑の脱硫効率を向上する技術が必要である。

従来、CaO系脱硫剤による溶銑の脱硫処理では、溶銑鍋において機械攪拌による脱硫処理が行なわれている。この脱硫処理は、溶銑中に装入した攪拌装置を回転させ、浴面上の添加した脱硫剤を溶銑内に巻き込ませることによって、高速かつ高効率で脱硫処理を行なうものである。

【0004】

特開昭55-76005号公報には、機械攪拌による溶銑脱硫において、攪拌装置を通じて溶銑内に炭化水素ガスを吹き込むことによって脱硫反応を促進する方法が開示されている。しかし本発明者らが詳細に調査したところ、攪拌装置を通じて溶銑中に吹き込まれた炭化水素ガスは、溶銑とガスとの密度差によって回転の中心に集まる傾向があり、そのため脱硫反応の効率を向上させる効果が不十分であることが判明した。また、攪拌装置内に炭化水素ガスの通路を設ける必要があり、回転体である攪拌装置にガスを供給するための特殊な配管やジョイント等も必要であるから、攪拌装置や周辺機器のコストが上昇するという問題がある。

【0005】

特開平8-337807号公報には、溶銑中に粉体脱硫剤を吹き込むと同時に、溶銑浴面に還元性ガスを吹き付けることによって脱硫反応を促進する方法が開示されている。しかし脱硫剤の吹き込み用ランスの溶損、あるいは溶銑容器への地金やスラグの付着状況によって、脱硫剤が浮上する領域が一定しない。したがって脱硫剤が浮上する領域に正確に還元性ガスを吹き付けることが難しいという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような問題を解消するべく、溶銑等の溶融鉄合金の脱硫処理における効率の高い脱硫方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、容器内に保持した溶融鉄合金の浴面上から溶融鉄合金に炭化カルシウムを含有しないCaO系脱硫剤を投入すると共に溶融鉄合金を機械的に攪拌する溶融鉄合金の脱硫方法において、炭化水素ガスを含むガスを溶融鉄合金の浴面に吹き付けるか、または炭化水素ガスを発生する物質を溶融鉄合金の浴面に添加する溶融鉄合金の脱硫方法である。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

また本発明は、炭化水素ガスを含むガスを、炭化水素ガス量に換算して溶融鉄合金 1 トンあたり 3 N l / 分以上となるように吹き付ける溶融鉄合金の脱硫方法である。

また本発明は、炭化水素ガスを含むガスがコークス炉ガスである溶融鉄合金の脱硫方法である。

【 0 0 0 9 】

さらに本発明は、炭化水素ガスを発生する物質が重油または石炭である溶融鉄合金の脱硫方法である。

さらに本発明は、炭化水素ガスを発生する物質が、廃棄物の熱処理または乾留処理によって製造される炭素を主体とする物質であって炭化水素を発生する物質である溶融鉄合金の脱硫方法である。

10

【 0 0 1 0 】

さらに本発明は、炭化水素ガスを発生する物質を、炭化水素ガス量に換算して溶融鉄合金 1 トンあたり 3 N l / 分以上の炭化水素ガスが発生するように添加する溶融鉄合金の脱硫方法である。

【 0 0 1 1 】

【 発明の実施の形態 】

図 1 は、本発明の脱硫方法を適用する装置の要部を示す断面図である。容器 5 内に保持した溶融鉄合金 6 の浴面上から脱硫剤 4 を投入し、溶融鉄合金 6 に浸漬された攪拌装置 1 を用いて攪拌する。攪拌と同時に、ランス 2 から炭化水素ガスを含むガス 7 を溶融鉄合金 6 の浴面に吹き付ける。なお図 1 には攪拌装置 1 として回転式の攪拌装置を示したが、本発明においては回転式の攪拌装置に限定せず、機械的に溶融鉄合金 6 を攪拌する攪拌装置を使用すれば良い。

20

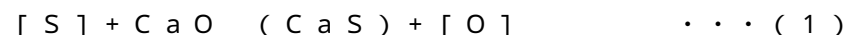
【 0 0 1 2 】

溶融鉄合金 6 の浴面上から投入された脱硫剤 4 は、攪拌装置 1 で攪拌されて溶融鉄合金 6 中に巻き込まれる。したがって溶融鉄合金 6 と脱硫剤 4 との反応界面が増大し、脱硫処理の効率が高くなる。脱硫剤 4 としては、CaO 系脱硫剤、Na₂O 系脱硫剤、Mg 系脱硫剤等が使用できるが、脱硫処理のコストあるいは脱硫後のスラグ処理の難易度等の観点から、CaO 系脱硫剤を使用する。

【 0 0 1 3 】

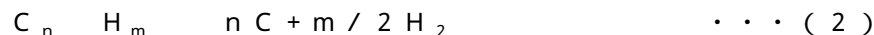
一般に、CaO 系脱硫剤による脱硫反応は下記の (1) 式で表わされる。(1) 式中の [S] および [O] は、溶融鉄合金 6 中の S および O である。また (1) 式中の (C a S) はスラグ中に除去された C a S である。(1) 式の脱硫反応は還元反応であり、反応界面を還元性雰囲気にすることによって脱硫反応が促進される。

30



一方、炭化水素ガスは約 3 0 0 で完全に分解して水素ガスを発生する。炭化水素ガスの分解反応は下記の (2) 式で表わされる。

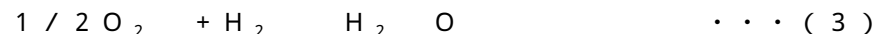
【 0 0 1 4 】



炭化水素ガスの分解によって発生した水素ガスは、雰囲気ガス中の酸素あるいは溶融鉄合金 6 中の酸素と反応して系内を還元性雰囲気にするので、脱硫反応が促進される。水素ガスと酸素との反応は、下記の (3) 式および (4) 式で表わされる。

40

【 0 0 1 5 】



攪拌装置 1 を用いて溶融鉄合金 6 を機械的に攪拌すると、図 1 中に矢印で示したように、溶融鉄合金 6 の流動が生じる。この流動によって溶融鉄合金 6 の浴面上から投入した脱硫剤 4 が溶融鉄合金 6 中に巻き込まれ、溶融鉄合金 6 内を循環するので、脱硫剤を単に吹き込んだ場合に比べて反応効率が高い。

【 0 0 1 6 】

50

また熔融鉄合金 6 の流動によってその浴面が常に更新されるので、炭化水素ガスを含むガスを浴面に吹き付けたり、または炭化水素ガスを発生する物質を浴面に添加して、熔融鉄合金 6 の浴面を炭化水素ガスによって実質的に覆うようにすると、熔融鉄合金 6 の浴面の炭化水素による還元反応が促進され、脱硫剤の反応効率が向上する。

【 0 0 1 7 】

熔融鉄合金 6 の浴面に吹き付ける炭化水素ガスを含むガスは、特定の種類に限定されない。プロパンガスやメタンガス等を含むガスであれば良いが、製鉄所のコークス炉で石炭を乾留する時に発生するコークス炉ガスを使用するのが望ましい。コークス炉ガスには、主成分として H_2 や CH_4 が多量に含まれるからである。

【 0 0 1 8 】

熔融鉄合金 6 の浴面に添加する炭化水素ガスを発生する物質は、特定の種類に限定されない。熔融鉄合金 6 の温度で炭化水素ガスを発生する物質であれば良いが、石炭を使用するのが望ましい。石炭は C, H からなる揮発分を 10 ~ 40 wt % 含有している。この揮発分は約 800 で完全に揮発するため、石炭を熔融鉄合金 6 の浴面に添加すると、揮発分が蒸発してコークス炉ガスと同様の成分のガスを発生する。したがって石炭を熔融鉄合金 6 の浴面に添加すると、コークス炉ガスを熔融鉄合金 6 の浴面に吹き付ける場合と同様の効果が得られる。

【 0 0 1 9 】

環境保護の観点から、産業廃棄物や都市ごみ等を熱処理または乾留処理して製造される炭素を主体とする物質であって炭化水素を発生する物質を、炭化水素ガスを発生する物質として使用しても良い。この物質は炭素含有量が約 50wt % であり、石炭と同様の揮発分を含んでいるので、石炭と同様の効果が得られる。

また重油も高温で炭化水素ガスを発生するので、炭化水素ガスを発生する物質として使用できる。

【 0 0 2 0 】

なお本発明における熔融鉄合金 6 は、溶銑のみならず、溶銑クロム銑等の高炭素含有鉄合金や溶鋼、溶融純鉄等も対象とする。

【 0 0 2 1 】

【実施例】

表 1 に示した物質の乾留実験を行ない、各物質からの炭化水素ガスの発生量を調査した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 2 】

【表 1】

	炭化水素ガス発生量
コークス炉ガス	70 vol%
プロパンガス	100 vol%
重油	1400 N ℓ / kg
石炭	300 N ℓ / kg
廃棄物の乾留物	200 N ℓ / kg

【 0 0 2 3 】

容器 5 として容量 300 トンの溶銑鍋を用いて、溶銑の脱硫処理を行なった。攪拌装置

10

20

30

40

50

1として、回転式の攪拌装置を溶銑鍋の中心に配設した。脱硫処理の条件を表2に示す。各物質の添加速度は、表1に示した炭化水素ガス発生量を考慮して、溶銑1トンあたり炭化水素ガスの添加量が10Nℓ/分となるようにした。

たとえばコークス炉ガスを浴面に吹き付ける場合は、吹き付け速度4300Nℓ/分、炭化水素ガス発生量70vol%，溶銑300トンであるから、溶銑1トンあたり炭化水素ガスの吹き付け量は

$$4300 \text{ Nℓ/分} \times 0.7 \div 300 = 10 \text{ Nℓ/分}$$

である。

【0024】

【表2】

10

攪拌装置	形状	4枚羽根	
	回転数	150 回/分	
脱硫剤	組成	CaO + 5wt%CaF ₂	
	粒度	125 μm以下	
	添加量	溶銑1 tあたり 7.5kg	
	添加時間	攪拌開始から3分間	
溶銑	処理量	300 t	
	脱硫前の組成	C : 4.0 wt%, Si : tr, Mn : 0.20wt%, P : 0.030 ~ 0.050 wt%	
炭化水素ガスの添加方法	コークス炉ガスの浴面吹き付け	吹き付け速度 4300 Nℓ/分	
	プロパンガスの浴面吹き付け	吹き付け速度 3000 Nℓ/分	
	重油の浴面添加	添加速度	2.1 kg /分
	石炭の浴面添加	添加速度	10 kg /分
	都市ごみの乾留物の浴面添加	添加速度	15 kg /分

20

30

【0025】

炭化水素ガスを含むガス7を溶銑の浴面に吹き付ける際のランス2の先端の位置は、溶銑鍋の中心から水平方向に150mm または1500mm、静止状態の浴面から高さ150mm または2000mmの組み合わせで4ヶ所とした。炭化水素ガスを発生する物質を添加する溶銑の浴面上の位置は、溶銑鍋の中心から水平方向に150mm または1500mmの2ヶ所とした。それらをまとめて表3に示す。

40

【0026】

【表3】

	炭化水素ガスの添加方法	添加する位置
A	炭化水素ガスを含有するガスの浴面吹き付け	容器中心から水平方向に 150mm、静止状態の浴面から高さ 150mm の位置から吹き付け
B	炭化水素ガスを含有するガスの浴面吹き付け	容器中心から水平方向に1500mm、静止状態の浴面から高さ 150mm の位置から吹き付け
C	炭化水素ガスを含有するガスの浴面吹き付け	容器中心から水平方向に 150mm、静止状態の浴面から高さ2000mm の位置から吹き付け
D	炭化水素ガスを含有するガスの浴面吹き付け	容器中心から水平方向に1500mm、静止状態の浴面から高さ2000mm の位置から吹き付け
E	炭化水素ガスを発生する物質の浴面添加	容器中心から水平方向に 150mm の浴面に添加
F	炭化水素ガスを発生する物質の浴面添加	容器中心から水平方向に1500mm の浴面に添加

10

20

30

40

【 0 0 2 7 】

表 2 に示した条件で溶銑の脱硫処理を行ない、脱硫処理の前後の溶銑中の硫黄含有量を調査した。コークス炉ガスまたはプロパンガスの浴面吹き付けの場合はランス 2 の先端の位置を表 3 に示した 4 ケ所（すなわち A ～ D ）とし、重油、石炭または都市ごみの乾留物の浴面添加の場合は添加位置を表 3 に示した 2 ケ所（すなわち E , F ）とした。

【 0 0 2 8 】

また比較例として、炭化水素ガスを添加せずに脱硫処理を行ない、脱硫処理の前後の溶銑

50

中の硫黄含有量を調査した。その結果を表４に示す。

【 0 0 2 9 】

【 表 ４ 】

炭化水素ガスの添加方法	添加位置	脱硫開始時の溶銑温度 (°C)	脱硫終了時の溶銑温度 (°C)	脱硫前の溶銑中のS含有量 (wt%)	脱硫後の溶銑中のS含有量 (wt%)	備考
コークス炉ガスの浴面吹き付け	A	1351	1318	0.030	0.0019	発明例
	B	1353	1311	0.030	0.0038	発明例
	C	1348	1314	0.030	0.0058	発明例
	D	1355	1316	0.031	0.0062	発明例
プロパンガスの浴面吹き付け	A	1349	1319	0.031	0.0021	発明例
	B	1352	1316	0.031	0.0040	発明例
	C	1348	1321	0.030	0.0061	発明例
	D	1349	1312	0.021	0.0066	発明例
重油の浴面添加	E	1355	1317	0.033	0.0020	発明例
	F	1352	1313	0.032	0.0036	発明例
石炭の浴面添加	E	1353	1310	0.032	0.0022	発明例
	F	1352	1316	0.030	0.0041	発明例
都市ごみの乾留物の浴面添加	E	1348	1321	0.030	0.0019	発明例
	F	1349	1320	0.031	0.0045	発明例
炭化水素ガスの添加なし	—	1350	1315	0.029	0.0070	比較例

【 0 0 3 0 】

コークス炉ガスあるいはプロパンガスを浴面に吹き付ける場合は、溶銑鍋の中心に近く、浴面に近い方が脱硫効果大きい。重油等の液体または石炭等の固体を浴面に添加する場合は、溶銑鍋の中心に近い方が脱硫効果大きい。

つまり攪拌装置１の羽根を回転させることによって、溶銑は浴表面で容器５の中心方向へ流れ、容器５の中心部で浴内方向へ流れる。炭化水素ガスを含むガス７を容器５の中心に

10

20

30

40

50

近い浴面に吹き付けるか、または炭化水素ガスを発生する物質を容器 5 の中心に近い浴面に添加すると、炭化水素ガスが実質的に浴面を覆うようになる。その結果、脱硫反応が促進される。

【0031】

次に、脱硫効果が最も大きい添加位置 A および E において、炭化水素ガス量を変化させて、脱硫速度定数 K との関係进行调查した。その結果を図 2 に示す。図 2 の横軸は溶銑 1 トンあたりの炭化水素ガス量である。つまり炭化水素ガスを含むガスを吹き付ける場合はガス中に含まれる炭化水素ガス量を溶銑 1 トンあたりの量に換算し、炭化水素ガスを発生する物質を添加する場合は発生する炭化水素ガス量を溶銑 1 トンあたりの量に換算してグラフに示した。

10

【0032】

縦軸の脱硫速度定数 K は下記の (5) 式で表わされる。

$$K (\text{分}^{-1}) = -1 \ln ([S]_f / [S]_i) / t_f \quad \dots (5)$$

[S]_f : 脱硫処理後の S 含有量 (wt %)

[S]_i : 脱硫処理前の S 含有量 (wt %)

t_f : 処理時間 (分)

図 2 から明らかなように、炭化水素ガスを含むガスあるいは炭化水素ガスを発生する物質の種類に関わらず、溶銑 1 トンあたりの炭化水素ガス量が 3 N l / 分以上で脱硫速度が向上する。したがって炭化水素ガス量は、溶銑 1 トンあたり 3 N l / 分以上が望ましい。

【0033】

20

さらに、コークス炉ガスを溶銑浴面に吹き付けた場合および石炭を溶銑浴面に添加した場合について、雰囲気ガス中の酸素濃度と溶銑中の酸素分圧を、酸素センサーを用いて測定した。その結果を表 5 に示す。

【0034】

【表 5】

炭化水素ガスの添加方法	添加位置	雰囲気ガス中の酸素濃度(vol%)	溶銑中の酸素分圧 (log P _{O2})	備考
コークス炉ガスの浴面吹き付け	A	3 ~ 5	-18.2	発明例
石炭の浴面添加	E	6 ~ 9	-17.5	発明例
炭化水素ガスの添加なし	—	15 ~ 20	-16	比較例

30

【0035】

コークス炉ガスの浴面吹き付けと石炭の浴面添加では、雰囲気ガス中の酸素濃度および溶銑中の酸素分圧が、ともに比較例より低くなっている。つまり炭化水素ガスを使用することによって脱硫効率が向上し、溶銑中に残存する硫黄を低減できる。これは溶銑と脱硫剤との反応界面において酸素分圧が低下し、脱硫反応が促進されたためである。

40

【0036】

脱硫処理中に溶銑の飛散や突沸等の操業上の問題は発生しなかった。

なおここでは溶銑の脱硫処理について説明したが、本発明は溶銑のみならず、溶融クロム銑等の高炭素含有鉄合金や溶鋼、溶融純鉄等の脱硫処理にも適用できる。

【0037】

【発明の効果】

本発明では、溶融鉄合金の脱硫処理において脱硫効率が向上し、低硫鋼等の硫黄含有量の少ない鉄合金の生産性向上、スラグ発生量の低減、脱硫処理コストの低減が達成できる。

50

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の脱硫方法を適用する装置の要部を示す断面図である。

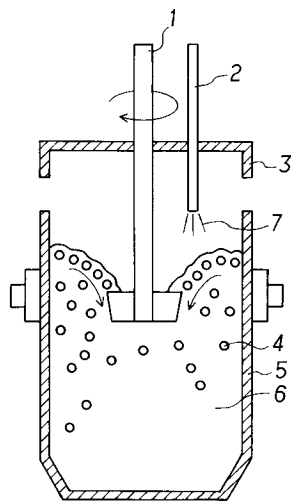
【図 2】溶銑 1 トンあたりの炭化水素ガス量と脱硫速度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

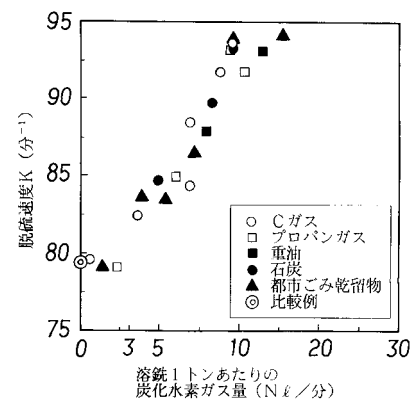
- 1 攪拌装置
- 2 ランス
- 3 フード
- 4 脱硫剤
- 5 容器
- 6 溶融鉄合金
- 7 ガス

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 佐藤 陽一

- (56)参考文献 特開昭55-076005(JP,A)
特開平08-337807(JP,A)
特開昭49-072116(JP,A)
特開平02-163308(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C21C 1/00- 3/00

C21C 5/02- 5/06

C21C 5/52- 5/56