

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4946314号
(P4946314)

(45) 発行日 平成24年6月6日 (2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月16日 (2012.3.16)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 1 C 1/02 (2006.01)

C 2 1 C 5/28 (2006.01)

C 2 1 C 1/02 L

C 2 1 C 5/28 C

C 2 1 C 1/02 1 0 8

C 2 1 C 1/02 1 0 3

C 2 1 C 5/28 A

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2006-263791 (P2006-263791)
 (22) 出願日 平成18年9月28日 (2006.9.28)
 (65) 公開番号 特開2008-81796 (P2008-81796A)
 (43) 公開日 平成20年4月10日 (2008.4.10)
 審査請求日 平成21年7月27日 (2009.7.27)

(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 100105968
 弁理士 落合 憲一郎
 (74) 代理人 100130834
 弁理士 森 和弘
 (72) 発明者 下田 勲
 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 田中 秀栄
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C a O 系脱硫スラグからの地金の回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶銑の脱硫処理で発生した C a O 系脱硫スラグを転炉装入鍋に装入し、次いで、該転炉装入鍋に溶銑を装入して前記 C a O 系脱硫スラグに含有される地金を溶解し、その後、該転炉装入鍋内の溶銑上に存在するスラグを排出した後、転炉装入鍋内の溶銑を転炉に装入することを特徴とする、C a O 系脱硫スラグからの地金の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶銑を脱硫処理する際に発生する石灰系の脱硫スラグに含まれる地金を溶銑中に回収する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高炉から出銑された溶銑には、通常、鋼の品質に悪影響を及ぼす硫黄 (S) が高濃度で含まれており、要求される鋼の品質に応じて、溶銑段階及び溶鋼段階で種々の脱硫処理が行われている。但し、溶銑と溶鋼とを比較すると、酸素ポテンシャルが低く脱硫反応に有利である、或いは、硫黄の活量を増大させる成分、つまり脱硫反応を促進させる成分の含有量が高いなどの理由から、溶銑の方が脱硫反応は効率的であり、従って、通常、溶銑段階で脱硫処理が行われている。この溶銑の脱硫方法にも種々の脱硫剤が用いられているが、安価であることから、近年では、石灰 (以下、「C a O」と記す) を主成分とする C a

10

20

O系脱硫剤が広く用いられている。具体的には、粉体状のCaO系脱硫剤と溶銑とを機械攪拌式脱硫装置などを用いて強攪拌することによって脱硫処理が行われている。この場合の脱硫反応は、「 $\text{CaO} + \text{S} \rightarrow \text{CaS} + \text{O}$ 」に示される反応式に基づいて進行する。

【0003】

脱硫反応は還元反応であり、脱硫処理によって生成されるCaO系脱硫スラグを排出せずに、次工程の脱炭精錬などの酸化精錬を実施すると、脱硫反応で生成したCaSは分解して、硫黄が溶銑中に戻ってしまうので、これを防止するために、脱硫処理後にはCaO系脱硫スラグを掻き出し式の排滓機などによって処理容器から排出している。

【0004】

CaO系脱硫剤は、CaOを主体としており融点が高く、脱硫処理後も大半が固体のままであり、従って、固体状態のCaO系脱硫スラグが形成される。この場合、固体のCaO系脱硫剤の表面には該CaO系脱硫剤と接触して冷却し凝固した地金が付着し、地金が付着した状態でCaO系脱硫スラグが形成される。また、掻き出し式の排滓機などを用いてCaO系脱硫スラグを排滓する場合、どのような方法を用いて排滓しても、CaO系脱硫スラグのみを排出することは不可能であり、或る程度の溶銑がスラグとともに流出する。これらに起因して、排出されたCaO系脱硫スラグには35～40質量%の大量の地金が混入する。この混入率は、転炉スラグや脱燐スラグ或いは脱珪スラグに比べて極めて高い。

【0005】

そのため、排出されたCaO系脱硫スラグは冷却後に破碎され、破碎されたCaO系脱硫スラグを磁力選別することで地金が回収されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、破碎し且つ磁力選別したとはいえども、スラグと地金とが完全に分離されることはなく、回収される地金には、30～80質量%のスラグが付着しており、一方、スラグに付着した小サイズの地金は回収されず、そのまま廃棄される。つまり、破碎し且つ磁選しても地金の回収率は低く、効率的でないという問題点がある。しかも、回収した地金には高濃度の硫黄を含有する脱硫スラグが付着していることから、この地金を転炉で鉄源として使用すると溶鋼の硫黄濃度が上昇してしまうなどの、回収した地金のリサイクル方法が限られるという問題点もある。

【0006】

ところで、近年、CaO系脱硫スラグを脱硫剤として再利用する方法が幾つか提案されている。例えば特許文献2には、別の溶銑の脱硫処理で発生したCaO系脱硫スラグのうちの高温のCaO系脱硫スラグを、脱硫剤の一部として溶銑に投入し、次いで、新たなCaO系脱硫剤を投入し、投入した脱硫スラグ及び脱硫剤と溶銑とを攪拌して脱硫処理する方法が提案されている。しかしながら、CaO系脱硫スラグを脱硫剤として再利用した場合、CaO系脱硫スラグに混入した地金が一旦は溶解したとしても、脱硫処理終了時には添加する前と同程度の地金がCaO系脱硫スラグに付着しており、CaO系脱硫スラグを脱硫剤として再利用しても、CaO系脱硫スラグに混入する地金を減少させるという効果はない。

【特許文献1】特開平8-193210号公報

【特許文献2】特開2005-240145号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、溶銑の脱硫処理で発生するCaO系脱硫スラグに含まれる地金を、当該CaO系脱硫スラグの破碎処理及び磁選処理を実施することなく、効率良く回収することのできる、CaO系脱硫スラグからの地金の回収方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するための本発明に係るCaO系脱硫スラグからの地金の回収方法は、

10

20

30

40

50

溶銑の脱硫処理で発生したCaO系脱硫スラグを転炉装入鍋に装入し、次いで、該転炉装入鍋に溶銑を装入して前記CaO系脱硫スラグに含有される地金を溶解し、その後、該転炉装入鍋内の溶銑上に存在するスラグを排出した後、転炉装入鍋内の溶銑を転炉に装入することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、溶銑の脱硫処理で発生したCaO系脱硫スラグを転炉装入鍋に装入し、次いで、この転炉装入鍋に溶銑を装入するので、転炉装入鍋への溶銑装入時の溶銑流による衝撃及び攪拌によってCaO系脱硫スラグに含有される地金が溶解し、溶解した地金は溶銑中に回収される。その際に、単に溶銑をCaO系脱硫スラグの上に注ぐだけであるので、CaO系脱硫スラグは酸化されず、CaO系脱硫スラグ中のCaSは分解せずにCaO系脱硫スラグに保持されるので、溶銑の硫黄濃度が上昇することはない。そして、溶銑の装入後に転炉装入鍋内の溶銑上に存在する、CaO系脱硫スラグなどからなるスラグを排出した後に、溶銑を転炉装入鍋から転炉に装入するので、転炉精錬においては、CaO系脱硫スラグから持ち来される硫黄の影響を考慮する必要はなく、通常の精錬を行うことができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を具体的に説明する。

【0011】

20

本発明では、溶銑の脱硫処理で発生したCaO系脱硫スラグに含有される地金を回収するために、先ず、溶銑の脱硫処理で発生したCaO系脱硫スラグを転炉装入鍋に装入し、次いで、この転炉装入鍋に溶銑を装入して、溶銑装入時の衝撃及び攪拌によってCaO系脱硫スラグに含有される地金を溶解し、その後、転炉装入鍋内の溶銑上に存在する、CaO系脱硫スラグなどからなるスラグを排出した後、転炉装入鍋内の溶銑を転炉装入鍋から転炉に装入する。以下、工程順に本発明を説明する。

【0012】

高炉から出銑された溶銑を混銑車或いは溶銑鍋で受銑し、この溶銑に対して脱硫処理を実施する。脱硫処理の前に脱珪処理や脱燐処理が施されていても構わない。脱硫処理は、脱硫剤として粉体状または粒状のCaO系脱硫剤を用い、このCaO系脱硫剤を、溶銑上に添加して機械攪拌式脱硫装置により溶銑と攪拌混合する、搬送用ガスとともにインジェクションランスを介して溶銑中に吹き込む、或いは、搬送用ガスとともに上吹きランスを介して溶銑浴面に向けて吹き付けるなどして実施する。溶銑に供給されたCaO系脱硫剤は、「 $\text{CaO} + \text{S} \rightarrow \text{CaS} + \text{O}$ 」の反応式により溶銑を脱硫し、溶銑浴面上に浮上してCaO系脱硫スラグを形成する。

30

【0013】

使用するCaO系脱硫剤としては、CaO単体であっても構わないが、CaOの滓化を促進させるための CaF_2 や Al_2O_3 などを配合した脱硫剤でもよい。尚、機械攪拌式脱硫装置を用いて溶銑を攪拌する場合には、円滑な攪拌を得るために、処理容器は溶銑鍋のような取鍋型処理容器とすることが好ましい。

40

【0014】

脱硫処理終了後、処理容器内の溶銑上に存在するCaO系脱硫スラグを、掻き出し式の排滓機或いは真空吸引式の排滓機を用いて、処理容器からスラグ冷却床（スラグ処理場）やスラグ回収容器などに排出する。このCaO系脱硫スラグは回収された後に溶銑と接触することから、CaO系脱硫スラグが水分を含有すると溶銑の水素濃度が上昇する恐れがあるので、排出したCaO系脱硫スラグを水冷しないことが必要である。また、CaO系脱硫スラグをスラグ冷却床に排出した場合には、その後、パワーショベルなどを用いてスラグ回収容器にCaO系脱硫スラグを積み込む作業が必要であり、この作業を省略する観点から、CaO系脱硫スラグをスラグ回収容器に直接排出することが好ましい。

【0015】

50

何れにしる、スラグ回収容器に収容されたCaO系脱硫スラグを転炉近傍に設置される転炉装入鍋への溶銑装入場に搬送する。一方、排滓作業終了後の処理容器内の溶銑は次工程に搬送される。

【0016】

転炉装入鍋への溶銑装入場においては、先ず、空の転炉装入鍋内に回収したCaO系脱硫スラグを装入し、次いで、溶銑を混銑車或いは溶銑鍋若しくは混銑炉から転炉装入鍋に装入する。CaO系脱硫スラグの転炉装入鍋への装入は、クレーンを用いてスラグ回収容器から直接投入してもよく、また、スラグ回収容器から一旦ホッパー内に収容し、このホッパーから投入してもよい。ここで、転炉装入鍋とは、溶銑を転炉に装入するための取鍋型の容器であり、表面を鉄皮とし、その内部に耐火物が施工されており、上部に「ペリカン」と呼ばれる注ぎ口が設置された容器である。転炉装入鍋は「溶銑装入鍋」とも呼ばれている。

10

【0017】

CaO系脱硫スラグの一部は転炉装入鍋への投入による衝撃により碎けて細くなり、そして、溶銑装入時の溶銑流による衝撃及び攪拌によってCaO系脱硫スラグは溶銑と激しく混合し、溶銑の熱を受けて加熱され、CaO系脱硫スラグに含まれる地金が溶銑中に溶解する。溶銑装入が終了し溶銑の攪拌強度が低下すると、CaO系脱硫スラグは浮上し、溶銑浴面でスラグを形成する。尚、CaO系脱硫スラグは細かいほど、地金の溶解が促進されるので、CaO系脱硫スラグを予め破碎して細かくすることが好ましい。

【0018】

20

溶銑はCaO系脱硫スラグと接触し且つ溶銑の保有熱によりCaO系脱硫スラグに含まれる地金を溶解するので、転炉装入鍋への装入により、溶銑温度は低下する。この温度低下量は、CaO系脱硫スラグの装入量及び装入時のCaO系脱硫スラグの温度によって決まる。この溶銑温度の低下量を少なくする観点から、転炉装入鍋への装入時のCaO系脱硫スラグの温度はできるだけ高くすることが好ましい。具体的には、少なくとも100以上であり、望ましくは300以上とすることが好ましい。転炉装入鍋への装入時のCaO系脱硫スラグの温度を高くすることにより、地金の溶解も促進される。この際に注意すべき点は溶銑温度の低下量が大きくなりすぎて次工程の転炉精錬で熱不足が生じることである。これを防止するために、溶銑温度の最低限界値を定めておき、この最低限界値を確保するように、装入する溶銑の温度及び装入するCaO系脱硫スラグの温度に基づき、CaO系脱硫スラグの装入量を決定すればよい。

30

【0019】

この場合、CaO系脱硫スラグは溶銑から熱を受けるだけであり、CaO系脱硫スラグを取り囲む溶銑は炭素を4質量%以上含有した還元性であるので、CaO系脱硫スラグは酸化されず、脱硫反応によって生成したCaSは分解せずにCaO系脱硫スラグに保持されるので、溶銑の硫黄濃度が上昇することはない。溶解する地金は脱硫処理が施されたものであり、地金からの硫黄のピックアップも生じない。

【0020】

転炉装入鍋への溶銑の装入後、CaO系脱硫スラグの浮上が完了したならば、転炉装入鍋内のスラグを、掻き出し式の排滓機或いは真空吸引式の排滓機を用いて、転炉装入鍋からスラグポットなどの容器に排出する。そして、転炉装入鍋内のスラグを排出した後、クレーンにより転炉装入鍋を吊り上げ、転炉炉口まで搬送して溶銑を転炉装入鍋から転炉に装入する。転炉では、脱炭精錬或いは脱燐精錬を実施する。

40

【0021】

このように、CaO系脱硫スラグは転炉装入鍋から排出されるので、転炉での溶銑の脱炭精錬或いは溶銑の脱燐精錬においては、CaO系脱硫スラグから持ち来される硫黄の影響を考慮する必要はなく、通常の精錬を行うことができる。

【0022】

以上説明したように、本発明によれば、溶銑の脱硫処理で発生するCaO系脱硫スラグに含まれる地金を、CaO系脱硫スラグに破碎処理及び磁選処理を実施することなく、効

50

率良く回収することが可能となる。

【実施例 1】

【0023】

溶銑鍋内の約 150 トンの溶銑を機械攪拌式脱硫装置で脱硫処理する際に発生する CaO 系脱硫スラグを用いて本発明を実施した例を説明する。CaO 系脱硫剤としては、CaF₂ を 5 質量% 含有する 95 質量% CaO - 5 質量% CaF₂ の CaO 系脱硫剤を使用した。

【0024】

脱硫処理後に発生した CaO 系脱硫スラグは約 3 トンであり、このスラグを、スラグ掻き出し機を用いてスラグ回収容器に回収した。回収した CaO 系脱硫スラグに含有される地金分を定量化するために、回収した CaO 系脱硫スラグの一部を採取し、採取したスラグを目開き寸法が 15 mm である篩を用いて篩分けし、篩下の CaO 系脱硫スラグを粉碎し、酸化物（スラグ）は酸に溶解しないことを利用して、酸で金属分を溶解し、スラグ分及び地金分を定量化した。その結果、回収した CaO 系脱硫スラグの地金率は 35 質量% であった。

10

【0025】

この約 3 トンの CaO 系脱硫スラグを 300 トン容量の転炉装入鍋に装入し、次いで、約 150 トンの溶銑を収容した 2 つの溶銑鍋から合計で約 300 トンの溶銑を転炉装入鍋に装入した。転炉装入鍋への装入時の CaO 系脱硫スラグの温度は約 180 °C であった。CaO 系脱硫スラグは、溶銑の装入によって溶銑と強攪拌され、溶銑の装入終了後、転炉装入鍋内の溶銑上に浮上した。その際の溶銑の硫黄濃度は、転炉装入鍋への装入前と装入後とで変化はなく、CaO 系脱硫スラグからの硫黄のピックアップは認められなかった。

20

【0026】

その後、転炉装入鍋内のスラグを、スラグ掻き出し機を用いてスラグポットに排出した。スラグを排出した後、溶銑を転炉装入鍋から転炉に装入し、転炉において溶銑の脱炭精錬を実施した。

【0027】

スラグポット内のスラグも回収し、上記の方法でスラグ中のスラグ分及び地金分を定量化した。その結果、スラグの地金率は 20 質量% であり、大幅に低減していることが確認できた。この場合の地金の回収率は 43 % ($= (0.35 - 0.20) \times 100 / 0.35$) であり、従来の脱硫スラグの破碎・磁選処理による回収率と大差ないことが確認できた。

30

フロントページの続き

(72)発明者 小平 悟史

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開昭55-152116(JP,A)
特開2006-070308(JP,A)
特開2004-244706(JP,A)
特開昭55-094413(JP,A)
特開昭57-092119(JP,A)
特開昭63-195211(JP,A)
特開平01-111810(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 1 C	1 / 0 2
C 2 1 C	7 / 0 0
C 2 1 C	7 / 0 7 6
C 2 1 C	5 / 2 8