

(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
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/129173 A1

- (51) 国際特許分類:
C21C 1/02 (2006.01) C21C 7/076 (2006.01)
C21C 7/064 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/000561
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 6 日(06.02.2015)
- (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 2014-035889 2014 年 2 月 26 日(26.02.2014) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 市川 彰 (ICHIKAWA, Akira); 〒1000011 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 Tokyo (JP). 中井 由枝 (NAKAI, Yoshie); 〒1000011 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 Tokyo (JP). 五十川 徹 (IKAGAWA, Toru); 〒1000011 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 Tokyo (JP). 田中 秀栄 (TANAKA, Shuei); 〒1000011 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 Tokyo (JP). 錦織 正規 (NISHIKORI, Masanori);

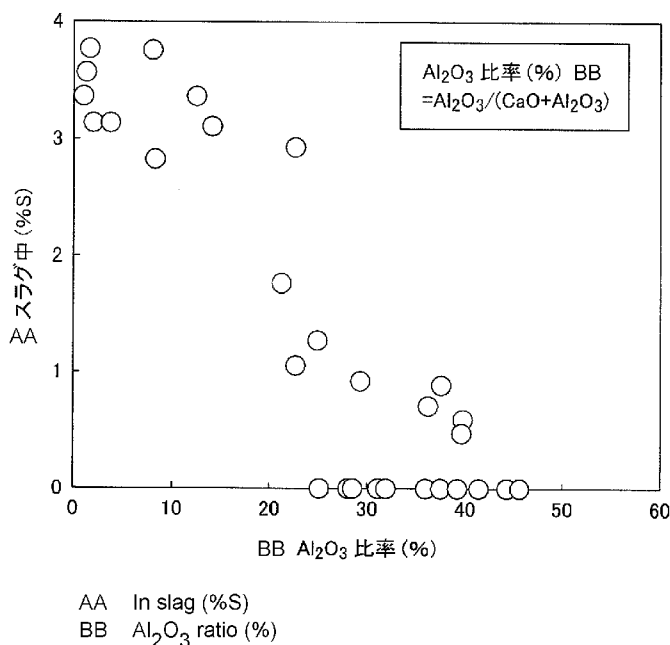
〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 森 哲也, 外 (MORI, Tetsuya et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目 3 番 1 号 城山トラストタワー 3 2 階 特許業務法人日栄国際特許事務所 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, 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, KN, KP, KR, 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), ユーロッパ (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: METHOD FOR DESULFURIZING MOLTEN PIG IRON AND DESULFURIZING AGENT

(54) 発明の名称: 溶銑の脱硫方法および脱硫剤



(57) Abstract: Provided are method for desulfurizing molten pig iron and a desulfurizing agent capable of reducing costs required in desulfurization treatment while also obtaining predetermined desulfurization ability without the use of fluorine. A desulfurizing agent (18) is added to molten pig iron (16) when the molten pig iron (16) is stirred and subjected to desulfurization treatment, the desulfurizing agent (18) being obtained by mixing calcium aluminate and quicklime so that the mass-concentration ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ is 0.01-0.20 and the mixing ratio of the calcium aluminate in the desulfurizing agent (18) is greater than 0 mass% and 75 mass% or less.

(57) 要約: フッ素を用いずに所定の脱硫能を得ながらも脱硫処理に掛かるコストを低減することが可能な溶銑の脱硫方法および脱硫剤を提供すること。溶銑(16)を攪拌させて脱硫処理する際に、溶銑(16)に、カルシウムアルミネートと生石灰とを、質量濃度比 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が 0.01 以上 0.20 以下、かつ脱硫剤(18)中のカルシウムアルミネートの混合率が 0 mass% 超 75 mass% 以下とな

るように混合させた脱硫剤(18)を添加する。

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： 溶銑の脱硫方法および脱硫剤

技術分野

[0001] 本開示は、溶銑の脱硫方法および脱硫剤に関する。

背景技術

[0002] 高炉から出銑された溶銑中には、コークス等の高炉で用いられる原料に起因して、高濃度の硫黄（S）が含まれる。硫黄は、基本的に鋼の品質に悪影響を与える成分である。このため、製鋼工程では、要求される鋼の品質に応じて、溶銑脱硫および溶鋼脱硫が行われる。このうち、溶銑脱硫では、安価な生石灰（CaO）を主体とする脱硫剤を添加し、攪拌・混合する方法が用いられている。

[0003] このような脱硫処理においては、添加する脱硫剤の滓化を促進させるために造滓剤が用いられる。脱硫剤の滓化促進に優れた造滓剤としては、蛍石（ CaF_2 ）系造滓剤が知られている。しかし、蛍石に含まれるフッ素（F）は、環境や人体に悪影響を与える懸念があり、排出基準が設けられている元素である。このため、蛍石を用いた脱硫処理後のスラグをリサイクルする際に、リサイクル製品からのフッ素の溶出が問題となることから、脱硫能が高く、フッ素成分を含まない脱硫剤が求められている。

[0004] 例えば、特許文献1には、脱硫の際に用いるフッ素成分を含まない脱硫剤として、融点の低い $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系鉱物（カルシウムアルミネート）を含有する鉄鋼添加剤が開示されている。

また、例えば、特許文献2には、フッ素を含有しない脱硫剤として、化学成分が質量比で $\text{CaO} : 40 \sim 60\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 60 \sim 40\%$ であるカルシウムアルミネート、および上記カルシウムアルミネートと生石灰（CaO）とを混合させた脱硫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2003-129122号公報

特許文献2：特開2007-46083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、特許文献1に開示された鉄鋼添加剤は、製造コストの高いカルシウムアルミネートの脱硫剤中の混合比率が100%と高いため、脱硫処理に掛かるコストの増大を招いていた。

また、特許文献2に開示された鉄鋼添加剤は、製造コストの高いカルシウムアルミネートの脱硫剤中の混合比率が77%~100%と高いため、特許文献1と同様に、脱硫処理に掛かるコストの増大を招いていた。

[0007] そこで、本発明は、上記の課題に着目してなされたものであり、フッ素を用いずに所定の脱硫能を得ながらも脱硫処理に掛かるコストを低減することが可能な溶銑の脱硫方法および脱硫剤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

[0008] 上記目的を達成するために、本発明の一実施形態によれば、溶銑を攪拌させて脱硫処理する際に、溶銑に、カルシウムアルミネートと生石灰とを、質量濃度比 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が0超0.20以下、かつカルシウムアルミネートの混合率が0mass%超75mass%以下となるように混合させた脱硫剤を溶銑に添加する脱硫方法が提供される。

また、本発明の一実施形態によれば、カルシウムアルミネートと生石灰とを、質量濃度比 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が0超0.20以下、かつカルシウムアルミネートの混合率が0mass%超75mass%以下となるように混合させた混合物である脱硫剤が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明に係る溶銑の脱硫方法および脱硫剤によれば、フッ素を用いずに所定の脱硫能を得ながらも脱硫処理に掛かるコストを低減することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]スラグ中のアルミナ比率とスラグ中のS濃度の関係を示すグラフである。

[図2]本発明の第1の実施形態で用いる機械攪拌式脱硫装置を示す概略図である。

[図3]本発明の第2の実施形態で用いる機械攪拌式脱硫装置を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、実施形態という。）を、詳細に説明する。以下の詳細な説明では、本発明の実施形態の完全な理解を提供するように多くの特定の細部について記載される。しかしながら、かかる特定の細部がなくとも1つ以上の実施形態が実施できることは明らかであろう。他にも、図面を簡潔にするために、周知の構造及び装置が略図で示されている。

[0012] 本発明に先立ち、本発明者らは、脱硫剤中のカルシウムアルミネートに含まれるアルミナの比率が脱硫能に与える影響に注目し、生石灰（CaO）とカルシウムアルミネートとを様々な混合比で混合させて作成した脱硫剤を溶銑中に投入し、生成したスラグについてスラグ中のアルミナ比率とスラグ中のS濃度（mass%）についてそれぞれ調査した。なお、アルミナ比率は、（1）式で示すスラグ中のCaOとAl₂O₃のmass%から算出される比率である。（1）式における、（%Al₂O₃）はスラグ中のAl₂O₃のmass%、（%CaO）はスラグ中のCaOのmass%をそれぞれ示す。

[0013] [数1]

$$\text{アルミナ比率(\%)} = \frac{(\%Al_2O_3)}{(\%CaO) + (\%Al_2O_3)} \times 100 \quad \dots (1)$$

[0014] また、本調査では、質量濃度比でCaO／Al₂O₃＝1／2となるように、生石灰とアルミナとを混合させた後、混合させた生石灰とアルミナとをプリメルトさせて製造したカルシウムアルミネートを使用した。さらに、上記

の方法で製造したカルシウムアルミネートを粉砕し、粉砕したカルシウムアルミネートと生石灰とを、質量濃度比 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が 0 超 0.46 以下の範囲の所定の質量濃度比となるように混合させて製造した脱硫剤を使用した。なお、このような方法で製造される脱硫剤には、フッ素は含有されていない。

[0015] 図 1 に、上記の脱硫剤から生成されるスラグ中のアルミナ比率とスラグ中の S 濃度とについての調査結果を示す。調査の結果、スラグ中のアルミナ比率が 0% 超 20% 以下の領域では、スラグ中の S 濃度が 2% 以上と高くなることが明らかになった。この結果は、アルミナ比率が 0% 超 20% 以下と低い場合において、カルシウムアルミネートと生石灰とが事前に均一に混合されることで、カルシウムアルミネートの偏在が防止され、カルシウムアルミネートが生石灰粒子のまわりにムラなく存在することにより、石灰の脱硫能を改善する効果が効率良く得られたためと推察された。ここで、本調査の脱硫剤におけるアルミナ比率 0% 超 20% 以下の領域は、脱硫剤中のカルシウムアルミネートの比率 0% 超 30% 以下の領域に相当する。すなわち、本発明者らは、脱硫剤中のカルシウムアルミネートの比率が低い領域において、カルシウムアルミネートの作用であるアルミナによる脱硫剤の低融点化効果、およびカルシウムアルミネートの溶融により生成された液相による脱硫剤の溶解速度向上効果が得られ、脱硫剤の石灰の溶融が効果的に促進されることを想到した。

[0016] 一方、スラグ中のアルミナ比率が 20% 超の領域では、スラグ中の S 濃度が急激に低下し、スラグ中の S 濃度が 2% 未満となることが明らかになった。これは、アルミナが添加された脱硫剤の低融点化による液相率向上効果に比べ、アルミナがスラグ中の S 分配比（溶銑中の S 濃度に対するスラグ中の S 濃度の比）を低下させる効果が大きいことが影響していると推察された。

[0017] 以上の調査結果より、本発明者らは、アルミナ比率およびカルシウムアルミネートの比率が低い脱硫剤について、定性的にはアルミナ比率が高い脱硫剤に比べ液相率が低下するものの、スラグ中の S 分配比が高くなるため、ア

ルミナを均一に分散させることで石灰の溶融を効果的に促進させることができることを明らかにした。これにより、本発明者らは、脱硫剤の質量濃度比 $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO)$ を 0 超 0.20 以下とすることで、カルシウムアルミネートの混合比が低く、液相率向上効果の低い脱硫剤においても、所定の脱硫能を得られることを想到し、本発明をなすに至った。なお、所定の脱硫能は、蛍石を用いた脱硫剤やカルシウムアルミネートの混合率が高い脱硫剤等と少なくとも同等の脱硫能である。

[0018] <第 1 の実施形態>

[機械攪拌式脱硫装置の構成]

次に、図 2 を参照して、本発明の第 1 の実施形態に係る溶銑 16 の脱硫方法について説明する。第 1 の実施形態に係る溶銑 16 の脱硫方法は、機械攪拌式脱硫装置 20a を用いた機械攪拌式脱硫方法である。まず、第 1 の実施形態に係る溶銑 16 の脱硫方法で用いられる機械攪拌式脱硫装置 20a の構成について説明する。

[0019] 機械攪拌式脱硫装置 20a は、インペラ軸 211 の一端に設けられた耐火物からなるインペラ 21 と、脱硫剤 18 を貯蔵し溶銑 16 に添加する脱硫剤添加部 24 と、集塵フード 22 と、排気ダクト 23 とを備える。

インペラ 21 は、台車 12 に積載された溶銑鍋 14 に収容される溶銑 16 に浸漬・埋没し、回転することにより溶銑 16 を攪拌する攪拌羽根である。また、インペラ 21 は、インペラ軸 211 の他端側に設けられる不図示の昇降装置および回転装置により、鉛直方向に昇降可能に、且つインペラ軸 211 を回転軸として回転可能に構成される。

[0020] 脱硫剤添加部 24 は、脱硫剤 18 を溶銑 16 に上添加し、脱硫剤 18 を貯蔵するホッパ 241 と、ホッパ 241 から脱硫剤 18 を切り出しする切り出し装置 242 と、切り出された脱硫剤 18 を溶銑 16 に投入する投入シュート 243 とを有する。

脱硫剤 18 は、脱硫剤 18 中のアルミナの比率を示す質量濃度比 $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO)$ が 0 超 0.20 以下、かつ脱硫剤 18 中のカルシウ

ムアルミネートの混合率が0mass%超75mass%以下となるように、カルシウムアルミネートと生石灰とが均一に混合されることで製造される。ここで、上記の調査において、本願発明者らは、脱硫剤18のアルミナ比率を20%以下かつ、脱硫剤18中のカルシウムアルミネートの混合率を0mass%超30mass%以下とすることでスラグ中のS分配比を向上させることができることを明らかにした。さらに、後述の実施例で説明するように、本発明者らは、脱硫剤18のアルミナ比率を20%以下とすることにより、脱硫剤18中のカルシウムアルミネートの混合率が30mass%超75mass%以下の範囲についても、所定の脱硫能を得られることを確認した。

[0021] カルシウムアルミネートは、所定の質量比で生石灰とアルミナとを混合させた後、プリメルトさせ、粉砕することで製造される。ここで、カルシウムアルミネートの生石灰とアルミナとの所定の質量比とは、脱硫剤18中のアルミナの比率およびカルシウムアルミネートの混合率が上記の条件を全て満たすように算出される質量比であり、質量比 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ で示される。例えば、脱硫剤18中のアルミナの比率が20%、かつカルシウムアルミネートの混合率が50%である場合、カルシウムアルミネートの質量比 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ は、3/2と算出される。

[0022] 集塵フード22は、溶銑鍋14の上部を覆うように設けられる。排気ダクト23は、集塵フード22に取り付けられる。機械攪拌式脱硫装置20aは、排気ダクト23を介して、処理中に発生する排気やダストを排気ダクト23に接続される集塵機（不図示）に吸引させる。

また、第1の実施形態の溶銑16には、どのような溶銑が用いられてもよい。すなわち、溶銑16には、高炉から出銑した状態の溶銑や、出銑した後に脱珪または脱燐の少なくとも一方の処理が予め行われた溶銑などが用いられる。

[0023] [溶銑の脱硫方法]

次に、第1の実施形態に係る溶銑16の脱硫方法について説明する。まず

、インペラ 21 の位置が溶銑鍋 14 のほぼ中心となるように、溶銑鍋 14 を積載した台車 12 を移動する。次いで、インペラ 21 を下降させて溶銑 16 に浸漬させ、インペラ 21 を回転させる。さらに、ホッパ 241 に収容された脱硫剤 18 を切り出し装置 242 で必要量だけ切り出し、投入シュート 243 を介して溶銑 16 に上添加する。脱硫剤 18 の添加量は、脱硫剤 18 の脱硫能、溶銑 16 の成分・温度、目標とする処理後の S 濃度、処理時間等の種々の条件から決定される。その後、所定時間の攪拌が行われたら、インペラ 21 の回転を停止し、インペラ 21 を上昇させ、脱硫処理が終了する。

[0024] 以上のように、第 1 の実施形態に係る溶銑 16 の脱硫方法は、脱硫剤 18 を上添加する機械攪拌式脱硫装置 20a を用いた脱硫方法において、カルシウムアルミネートと生石灰とを、質量濃度比 $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO)$ が 0 超 0.20 以下、かつカルシウムアルミネートの混合率が 0 mass % 超 75 mass % 以下となるように混合させた混合物を脱硫剤 18 として用いる。このため、アルミナによる脱硫剤 18 の低融点化およびカルシウムアルミネートの溶融により生成された液相による脱硫剤 18 の溶解速度向上効果を効率よく得ることが可能となる。これにより、カルシウムアルミネートの混合率が 75 % 超と高い脱硫剤や、フッ素を含有する脱硫剤等を用いた場合と少なくとも同等となる所定の脱硫能を得ることが可能となる。したがって、カルシウムアルミネートの混合率が 75 % 超と高い脱硫剤を用いる場合と比べ、高価なカルシウムアルミネートの使用量を削減することができ、脱硫処理に掛かるコストを低減することが可能となる。また、フッ素を含有する脱硫剤を用いる場合と比べ、処理後のスラグ中のフッ素含有量を低減することが可能となる。

なお、質量濃度比 $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO)$ が 0 の場合、アルミナによる液相率向上効果が得られなくなるため、高い脱硫能は得られない。

[0025] <第 2 の実施形態>

[機械攪拌式脱硫装置の構成]

次に、図 3 を参照して、本発明の第 2 の実施形態に係る溶銑 16 の脱硫方

法について説明する。まず、第2の実施形態に係る溶銑16の脱硫方法で用いられる機械攪拌式脱硫装置20bの構成について説明する。

[0026] 第2の実施形態の機械攪拌式脱硫装置20bは、第1の実施形態の機械攪拌式脱硫装置20aに対し、脱硫剤添加部25の構成が異なるが、それ以外の構成については第1の実施形態と同様である。すなわち、機械攪拌式脱硫装置20bは、第1の実施形態と同様に、インペラ21と、集塵フード22と、排気ダクト23とを備える。さらに、機械攪拌式脱硫装置20bは、脱硫剤18を貯蔵し、上吹き添加する脱硫剤添加部25を備える。脱硫剤添加部25は、脱硫剤18を貯蔵するディスペンサ251と、ディスペンサ251から脱硫剤18を切り出す切り出し装置252と、切り出された脱硫剤18と搬送用ガスGとを供給する紛体供給管253と、紛体供給管253の先端に接続され搬送用ガスGと共に脱硫剤18を溶銑16に噴射する上吹きランス254とを有する。

搬送用ガスGは、不活性ガス、非酸化性ガスおよび還元性ガスのいずれか一種以上とすることができ、例えば窒素やアルゴン等であってもよい。

脱硫剤18は、第1の実施形態に係る脱硫剤18と同様である。

[0027] [溶銑の脱硫方法]

次に、第2の実施形態に係る溶銑16の脱硫方法について説明する。まず、インペラ21の位置が溶銑鍋14のほぼ中心となるように、溶銑鍋14を積載した台車12を移動する。次いで、インペラ21を下降させて溶銑16に浸漬させ、インペラ21を回転させる。さらに、ディスペンサ251に収容された脱硫剤18を切り出し装置252で必要量だけ切り出し、切り出した脱硫剤18を紛体供給管253および上吹きランス254を介して搬送用ガスGと共に溶銑16に噴射し、上吹き添加する。脱硫剤18の添加量は、脱硫剤18の脱硫能、溶銑16の成分・温度、目標とする処理後のS濃度、処理時間等の種々の条件から決定される。その後、所定時間の攪拌が行われたら、インペラ21の回転を停止し、インペラ21を上昇させ、脱硫処理が終了する。

[0028] 以上のように、第2の実施形態に係る溶銑16の脱硫方法は、脱硫剤18を上吹き添加する機械攪拌式脱硫装置20bを用いた脱硫方法において、カルシウムアルミネートと生石灰とを、質量濃度比 $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO)$ が0超0.20以下、かつ脱硫剤18中のカルシウムアルミネートの混合率が0mass%超75mass%以下となるように均一に混合させた脱硫剤18を用いる。このため、第1の実施形態と同様に、アルミナによる脱硫剤の低融点化およびカルシウムアルミネートの溶融により生成された液相による脱硫剤の溶解速度向上効果を効率よく得ることが可能となる。

[0029] さらに、第2の実施形態に係る溶銑16の脱硫方法は、脱硫剤18を上吹き添加することにより、脱硫剤18を上添加する場合に対し、粒度の小さい脱硫剤18を効率良く添加することができる。このため、第2の実施形態に係る溶銑16の脱硫方法は、第1の実施形態に比べ、粒度の小さい脱硫剤18を用いることで反応界面積を向上させることができ、高い脱硫能を得ることができる。

[0030] <変形例>

以上で、特定の実施形態を参照して本発明を説明したが、これら説明によって発明を限定することを意図するものではない。本発明の説明を参照することにより、当業者には、開示された実施形態の種々の変形例とともに本発明の別の実施形態も明らかである。従って、特許請求の範囲は、本発明及び要旨に含まれるこれらの変形例または実施形態も網羅すると解すべきである。

[0031] 例えば、本発明に係る溶銑の脱硫方法では、脱硫処理中に脱硫剤18に加え、金属アルミ、アルミ灰、シリコン等の酸化剤を添加してもよい。この際、酸化剤は、機械攪拌式脱硫装置20a, 20bに設けられた、ホッパ241やディスペンサ251とは別の容器に貯蔵され、脱硫剤18と同様に所定量が切り出されることで添加されてもよい。

また、例えば、本発明に係る機械攪拌式脱硫装置は、2つの脱硫剤添加部24, 25を備えてもよい。このとき、脱硫剤18は、合計の添加量が所定

の添加量となるように、２つの脱硫剤添加部２４，２５からそれぞれ添加される。

[0032] また、第２の実施形態では、ディスペンサ２５１に生石灰とカルシウムアルミネートとを混合した脱硫剤１８を貯蔵し、溶銑１６に添加する構成としたが、本発明はこれに限らない。例えば、ディスペンサ２５１を少なくとも２つ設け、異なるディスペンサ２５１に生石灰とカルシウムアルミネートとをそれぞれ別に貯蔵し、生石灰とカルシウムアルミネートとを所定量切り出し、搬送用ガスＧと共に溶銑１６に上吹き添加してもよい。この際、添加する生石灰とカルシウムアルミネートとは、総添加量に対するカルシウムアルミネートに含まれるアルミナの比率が０％超２０％以下、かつ総添加量に対するカルシウムアルミネートの混合率が０ｍａｓｓ％超７５ｍａｓｓ％以下となるように切り出される。さらに、生石灰とカルシウムアルミネートとは、同時に切り出され、搬送用ガスＧによって、紛体供給管２５３および上吹きランス２５４を搬送される際に均一に混合される。このように脱硫剤１８を噴射の直前に混合させることにより、第２の実施形態に係る脱硫剤添加部２５に比べ、脱硫剤１８のアルミナをより均一に分散させることが可能となる。

[0033] また、上記実施形態では、溶銑鍋１４中の溶銑１６を、インペラ２１を用いて攪拌・混合する機械攪拌式脱硫装置２０ａ，２０ｂを用いたが、本発明はこれに限らない。例えば、溶銑１６の攪拌にインペラ２１等の機械攪拌式の脱硫装置を用いずに、上吹きランスから噴射されるガス、または溶銑１６中に浸漬されるランスや溶銑鍋１４の底部に設けられた羽口から噴射されるガスにより攪拌されるガス攪拌式の脱硫装置を用いてもよい。このとき、脱硫剤１８は、第１の実施形態のように上添加されてもよく、攪拌ガスを噴射するランスから攪拌ガスと共に噴射されてもよい。さらに、このようなガス攪拌式の脱硫装置では、溶銑鍋１４の代わりに、転炉やトビード等の溶銑１６を収容可能な他の容器が用いられてもよい。

[0034] また、上記実施形態では、生石灰とアルミナとを混合させた後、プリメル

トさせることで、カルシウムアルミネートを製造したが、本発明はこれに限らない。例えば、カルシウムアルミネートは、主要成分が CaO および Al_2O_3 からなる複数種類の鉱物（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 等）、生石灰およびアルミナから、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が上記実施形態と同様の所定の質量比となるように、複数の原材料が選択および混合され、さらにプリメルトされたものが用いられ、てもよい。

実施例

[0035] 次に、本発明者が行った実験とその結果を、実施例として説明する。

本実施例では、図1に示すように、第1および第2の実施形態に相当する2水準の実施例、および3水準の比較例について実験を行った。実験では、表1に示す各種条件で200tの溶銑16に対して脱硫処理を行い、処理前および処理後の溶銑中のS濃度について調査した。

[0036] 実施例1, 3, 4では、質量濃度比 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が0.20、かつカルシウムアルミネートの混合率が30mass%, 75mass%, 50mass%の脱硫剤を用い、第1の実施形態に係る脱硫方法でそれぞれ処理を行った。また、実施例2では、質量濃度比 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が0.20、かつカルシウムアルミネートの混合率が30mass%の脱硫剤を用い、第2の実施形態に係る脱硫方法で処理を行った。さらに、比較例1では、脱硫剤として質量濃度比 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が0.50、且つカルシウムアルミネートの配合率が75mass%の生石灰とカルシウムアルミネートとの混合物を用い、第1の実施形態と同様に上添加し処理を行った。さらに、比較例2では、蛍石を用いた脱硫剤として、生石灰を97mass%、蛍石を3mass%混合させた混合物を用い、第1の実施形態と同様に上添加し処理を行った。さらに、比較例3では、脱硫剤として生石灰のみを用い、第1の実施形態と同様に脱硫剤を上添加して処理を行った。なお、インペラ21の回転数や、処理時間等の他の条件は、全ての水準で同様である。

[0037] [表1]

水準	質量濃度比 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$	カルシウム アルミネート 混合率 (mass%)	蛍石 配合率 (mass%)	脱硫剤 添加方法	CaO 原単位 (kg/t)	処理前 S 濃度 (%)	処理後 S 濃度 (%)
実施例 1	0.20	30	0	上添加	8.5	0.020	0.004
実施例 2	0.20	30	0	上吹き添 加	8.2	0.021	0.003
実施例 3	0.20	75	0	上添加	8.3	0.023	0.004
実施例 4	0.20	50	0	上添加	8.4	0.025	0.004
比較例 1	0.50	75	0	上添加	9.2	0.022	0.003
比較例 2	0	0	3	上添加	6.5	0.021	0.002
比較例 3	0	0	0	上添加	9.4	0.035	0.008

[0038] 実験の結果、実施例1～4では、比較例3の脱硫剤として生石灰のみを用いた場合に比べ、脱硫率が向上することが確認できた。また、実施例1～4では、比較例1～2と同等の脱硫率となっており、比較例1～2と同等の脱硫能が得られることが確認できた。これにより、本実施例における脱硫方法および脱硫剤によれば、フッ素を用いずに所定の脱硫能を得ながらも脱硫処理に掛かるコストを低減することが可能となることが確認できた。

符号の説明

- [0039] 12 台車
 14 溶銑鍋
 16 溶銑
 18 脱硫剤
 20a, 20b 機械攪拌式脱硫装置
 21 インペラ
 211 インペラ軸
 24 脱硫剤添加部（上添加）
 241 ホッパ
 242 切り出し装置
 243 投入シュート

2 5 脱硫剤添加部（上吹き添加）

2 5 1 ディスペンサ

2 5 2 切り出し装置

2 5 3 粉体供給管

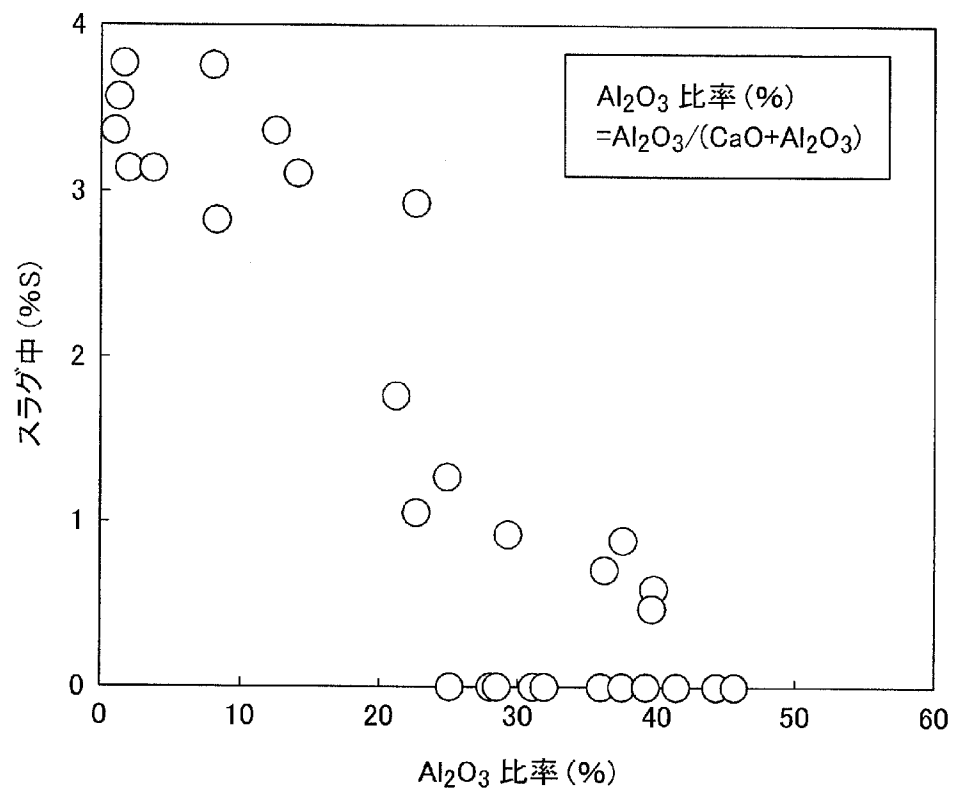
2 5 4 上吹きランス

G 搬送用ガス

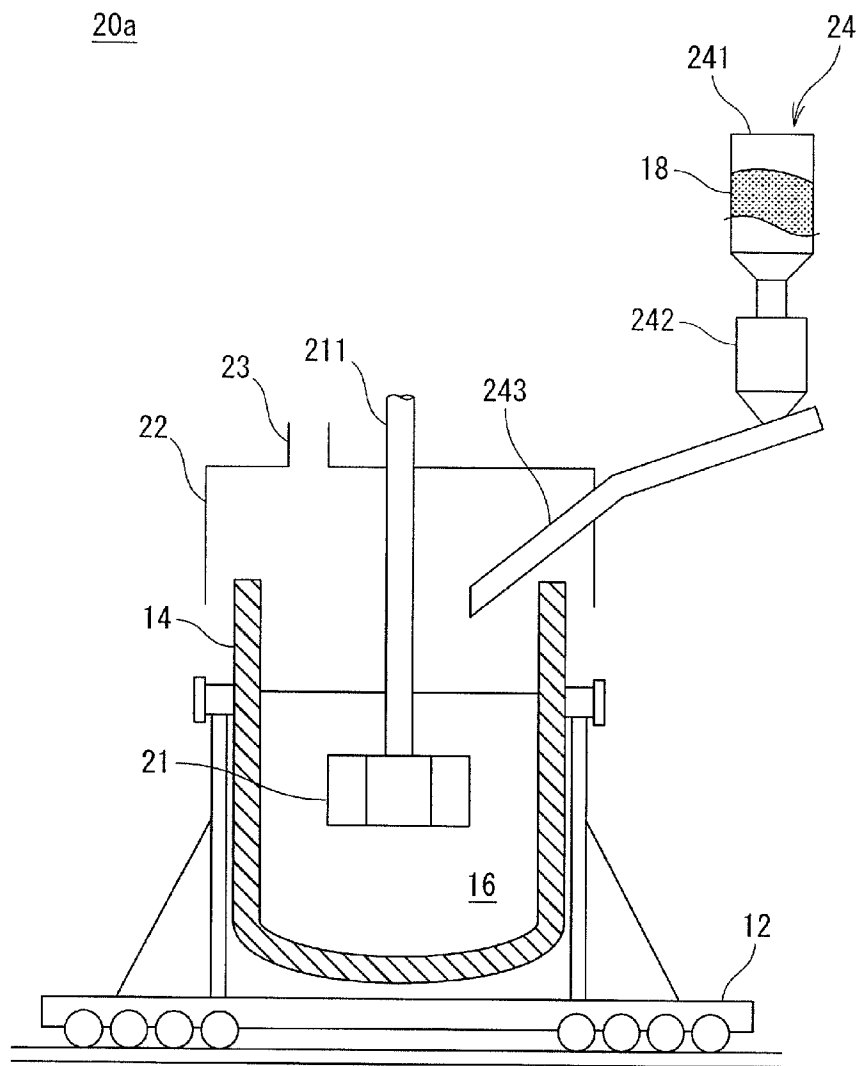
請求の範囲

- [請求項1] 溶銑を攪拌させて脱硫処理する際に、
前記溶銑に、カルシウムアルミネートと生石灰とを、質量濃度比 $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO)$ が 0 超 0.20 以下、かつ前記カルシウムアルミネートの混合率が 0 mass % 超 75 mass % 以下となるように混合させた脱硫剤を前記溶銑に添加することを特徴とする溶銑の脱硫方法。
- [請求項2] 前記溶銑を脱硫する際に、機械攪拌式脱硫装置を用いる請求項 1 に記載の溶銑の脱硫方法。
- [請求項3] 前記脱硫剤を前記溶銑に添加する際に、前記脱硫剤を上添加することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の溶銑の脱硫方法。
- [請求項4] 前記脱硫剤を前記溶銑に添加する際に、前記脱硫剤を上吹きランスを介して、前記脱硫剤の搬送用ガスと共に上吹き添加することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の溶銑の脱硫方法。
- [請求項5] 前記カルシウムアルミネートと前記生石灰とを前記上吹きランスへの搬送中に混合させることを特徴とする請求項 4 に記載の溶銑の脱硫方法。
- [請求項6] カルシウムアルミネートと生石灰とを、質量濃度比 $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO)$ が 0 超 0.20 以下、かつ前記カルシウムアルミネートの混合率が 0 mass % 超 75 mass % 以下となるように混合させた混合物であることを特徴とする脱硫剤。

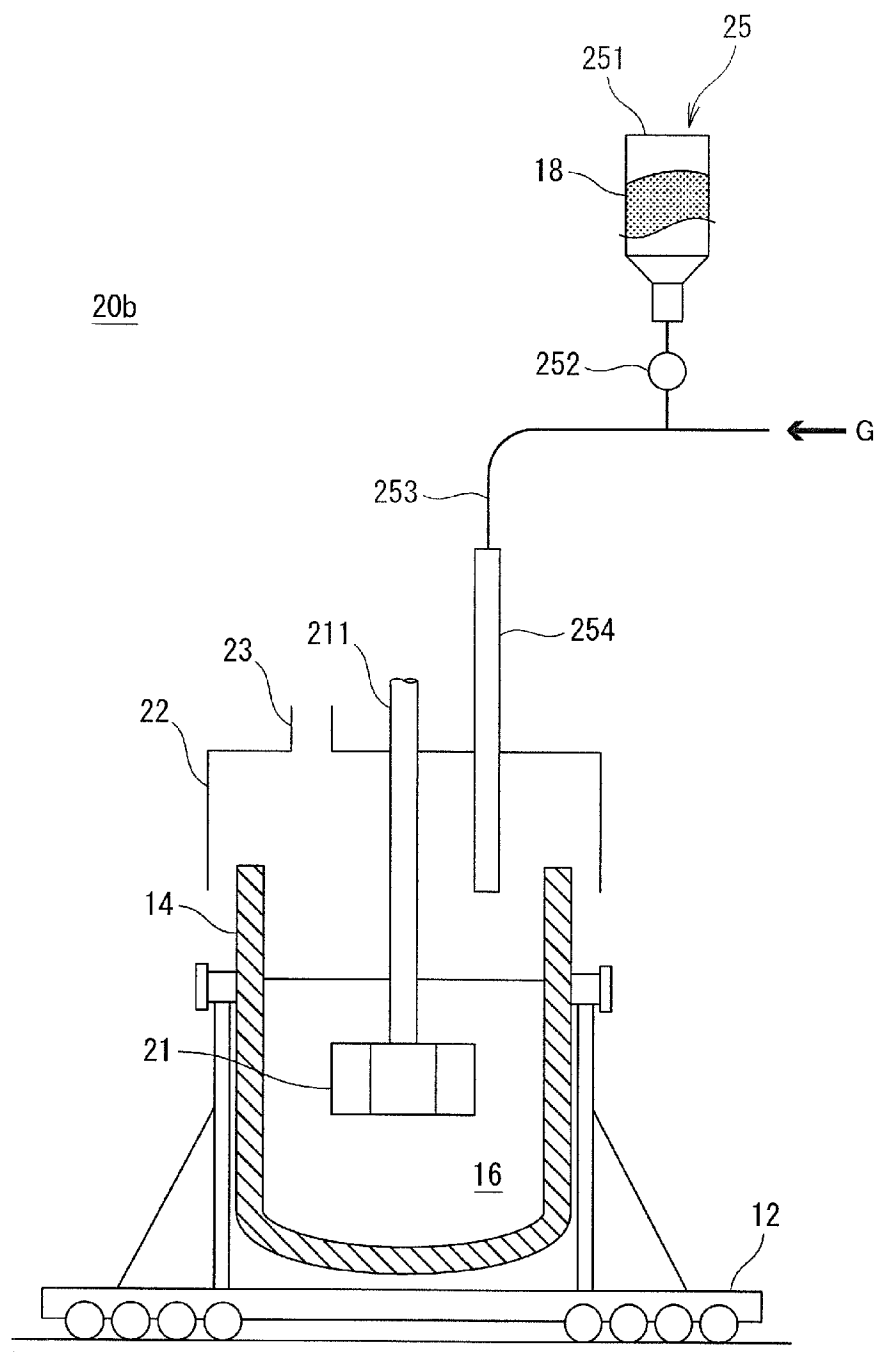
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/000561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21C1/02(2006.01)i, C21C7/064(2006.01)i, C21C7/076(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, C21C7/064, C21C7/076

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 A	JP 5-222425 A (Nippon Steel Corp.), 31 August 1993 (31.08.1993), claim 1; paragraphs [0010], [0038] to [0046] (Family: none)	6 1-5
A	JP 9-3515 A (Nippon Steel Corp.), 07 January 1997 (07.01.1997), claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2004-263285 A (Nippon Steel Corp.), 24 September 2004 (24.09.2004), claim 1 (Family: none)	1-6

☒ 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
19 February 2015 (19.02.15)

Date of mailing of the international search report
03 March 2015 (03.03.15)

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/JP2015/000561

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-231494 A (JFE Steel Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C21C1/02(2006.01)i, C21C7/064(2006.01)i, C21C7/076(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（I P C））

Int.Cl. C21C1/02, C21C7/064, C21C7/076

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 A	JP 5-222425 A（新日本製鐵株式会社）1993.08.31, 請求項1, [0010], [0038]-[0046]（ファミリーなし）	6 1-5
A	JP 9-3515 A（新日本製鐵株式会社）1997.01.07, 請求項1（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2004-263285 A（新日本製鐵株式会社）2004.09.24, 請求項1（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2008-231494 A（J F E スチール株式会社）2008.10.02, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-6

☐ 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

1 9 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

坂本 薫昭

4 E

9 2 6 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5