(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3845893号
(P3845893)
(45)発行日　平成18年11月15日(2006.11.15)　(24)登録日　平成18年9月1日(2006.9.1)

(51)Int.Cl.　　F I
C21B 11/00 (2006.01)　　C21B 11/00
C21B 13/00 (2006.01)　　C21B 13/00

請求項の数 19　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平8-59801
(22)出願日　平成8年3月15日(1996.3.15)
(65)公開番号　特開平9-256017
(43)公開日　平成9年9月30日(1997.9.30)
審査請求日　平成15年2月17日(2003.2.17)

(73)特許権者　000001199
株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目１０番２６号
(74)代理人　100075409
弁理士　植木　久一
(72)発明者　根上　卓也
東京都千代田区丸の内１丁目８番２号　株式会社神戸製鋼所　東京本社内
(72)発明者　国井　和扶
東京都千代田区丸の内１丁目８番２号　株式会社神戸製鋼所　東京本社内
(72)発明者　小林　勲
大阪市中央区備後町４丁目１番３号　株式会社神戸製鋼所　大阪支社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属鉄の製法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
炭素質還元剤が存在する酸化鉄の成形物を加熱還元して金属鉄を製造する方法において、加熱還元により金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部には酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進めると共に、内部に生成スラグの凝集物を形成することを特徴とする金属鉄の製法。
【請求項２】
炭素質還元剤が存在する酸化鉄の成形物を加熱還元して金属鉄を製造する方法において、加熱還元により金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部に酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進め、更に加熱を続けて内部に生成するスラグを金属鉄外皮の外側へ流出させることを特徴とする金属鉄の製法。
【請求項３】
金属鉄外皮の一部を溶融させ、金属鉄と溶融スラグを分離する請求項２に記載の製法。
【請求項４】
金属鉄外皮の融点を浸炭により降下させ、該金属鉄外皮の一部を溶融させる請求項３に記載の製法。
【請求項５】
前記還元工程およびその後の工程で、金属鉄を固形状態に保ち、生成スラグのみを溶融させて分離する請求項１または２に記載の製法。
【請求項６】

炭素質還元剤が存在する酸化鉄の成形物を加熱還元して金属鉄を製造する方法において、加熱還元により金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部には酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進め、更に加熱を続けて金属鉄とスラグを溶融分離することを特徴とする金属鉄の製法。

【請求項７】

金属鉄外皮の融点を浸炭により降下させ、該金属鉄外皮を溶融させてスラグとの溶融分離を行なう請求項６に記載の製法。

【請求項８】

炭素質還元剤が存在する酸化鉄の成形物を加熱還元して金属鉄を製造する方法において、加熱還元により金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部には酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進めると共に、内部に生成スラグの凝集物を形成させ、次いで生成スラグを金属鉄から分離することを特徴とする金属鉄の製法。

【請求項９】

炭素質還元剤が存在する酸化鉄の成形物を加熱還元して金属鉄を製造する方法において、炭素質還元剤が存在する酸化鉄の成形物を加熱還元炉に装入し、加熱還元により金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部に酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進めると共に、内部に生成スラグの凝集物を形成させ、更に加熱を続けて金属鉄外皮の一部を溶融させて内部に生成するスラグを外側へ流出させ、あるいは、金属鉄外皮全部を溶融させて金属鉄とスラグを凝集させることにより、溶融状態で生成するスラグを金属鉄から分離することを特徴とする金属鉄の製法。

【請求項１０】

前記金属鉄外皮の溶融を、還元反応の終了後更に加熱温度を高めることによって行ない、或いは、還元温度でそのまま加熱を続けることによって行なう請求項９に記載の製法。

【請求項１１】

炭素質還元剤が存在する酸化鉄の成形物を加熱還元して金属鉄を製造する方法において、原料酸化鉄粉粒体を炭素質還元剤粉末およびバインダーと共に混合し、次いで任意の形状に成形してから加熱還元炉内へ装入し、加熱還元を行なうことにより金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部に酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進めると共に、内部にスラグ成分を溶融状態で凝集させ、溶融状態で生成するスラグを金属鉄から分離することを特徴とする金属鉄の製法。

【請求項１２】

溶融状態で生成するスラグを金属鉄から分離し、次いで冷却凝固させて金属鉄を得る請求項９～１１のいずれかに記載の製法。

【請求項１３】

金属鉄を粒状金属鉄として得る請求項１２に記載の製法。

【請求項１４】

加熱還元工程の最高加熱温度を、生成スラグの融点以上で且つ生成する金属鉄外皮の融点以下とする請求項１～１３のいずれかに記載の製法。

【請求項１５】

加熱還元工程で固相還元により酸化鉄を低減し、更に液相還元によりＦｅＯを主体とする酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元する請求項１～１４のいずれかに記載の製法。

【請求項１６】

加熱還元工程で、ＦｅＯを主体とする酸化鉄の含有率が５重量％以下となるまで還元する請求項１～１５のいずれかに記載の製法。

【請求項１７】

加熱還元工程で、ＦｅＯを主体とする酸化鉄の含有率が２重量％以下となるまで還元する請求項１６に記載の製法。

【請求項１８】

生成スラグ中のＦｅＯを主体とする酸化鉄の含有量が５重量％以下である請求項１～１７のいずれかに記載の製法。

【請求項１９】
生成スラグ中のＦｅＯを主体とする酸化鉄の含有量が２重量％以下である請求項１８に記載の製法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、鉄鉱石等の酸化鉄を炭材等の炭素質還元剤と共に加熱還元して金属鉄を得る方法の改良に技術に関し、より詳しくは、鉄鉱石等の酸化鉄を炭材などの炭素質還元剤と共に加熱還元して金属鉄を得る際に、酸化鉄を金属鉄にまで効率よく還元すると共に、鉄鉱石などの酸化鉄源中に脈石成分等として混入してくるスラグ成分をうまく溶融分離し、高純度の金属鉄を効率よく製造することのできる方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
鉄鉱石や酸化鉄ペレット等の酸化鉄を炭材や還元性ガスにより直接還元して還元鉄を得る直接製鉄法としては、従来よりミドレックス法に代表されるシャフト炉法が知られている。この種の直接製鉄法は、天然ガス等から製造される還元ガスをシャフト炉下部の羽口より吹き込み、その還元力を利用し酸化鉄を還元して還元鉄を得る方法である。また最近では、天然ガスに代わる還元剤として石炭等の炭材を使用する還元鉄製造プロセスが注目されており、具体的には、鉄鉱石等の焼成ペレットを石炭粉と共にロータリーキルンで加熱還元する、所謂ＳＬ／ＲＮ法がすでに実用化されている。
【０００３】
また他の還元鉄製造法として米国特許第３，４４３，９３１号公報には、炭材と粉状酸化鉄を混合して塊状化し、ロータリーハース上で加熱還元して還元鉄を製造するプロセスが開示されている。このプロセスは、粉鉱石と粉炭を混合して塊状化し、これを高温雰囲気下で加熱還元するものである。
【０００４】
これらの方法で製造された還元鉄は、そのまま或はブリケット状等に成形してから電気炉へ装入し、鉄源として用いられる。近年、鉄スクラップのリサイクルが活発化するにつれて、上記方法によって得られる還元鉄はスクラップ中に混入してくる不純物元素の希釈材として注目されている。
【０００５】
ところが従来の還元製鉄法によって得られる還元鉄には、原料として用いた酸化鉄（鉄鉱石など）や炭材（石炭など）に含まれるSiO_2、Al_2O_3、ＣａＯ等のスラグ成分がそのまま混入してくるため、製品の鉄品位（金属鉄としての純度）は低くなる。実用に当たっては、次の精錬工程でこれらのスラグ成分は分離除去されるが、スラグ量の増加は精錬溶湯の歩留りを低下させるばかりでなく電気炉の操業コストにも大きな影響を及ぼすので、鉄品位が高くスラグ成分含有量の少ない還元鉄が求められているが、前述の如き従来の還元鉄の製法でこうした要求に応えるには、還元鉄製造原料として鉄品位の高い鉄鉱石を使用しなければならず、実用可能な製鉄原料の選択の幅を大幅に狭めることになる。
【０００６】
更に上記の様な従来法は、還元された固体製品を中間製品として得ることを最終の目的としており、実用化に当たっては、次の工程となる精練工程へ送るまでに搬送、貯蔵、ブリケット化あるいは冷却といった工程が必要であり、この間に大きなエネルギー損失が生じたり、ブリケット化のための余分のエネルギーや特殊な装置が必要になるといった欠点がある。
【０００７】
他方、酸化鉄を直接還元して還元鉄を得る方法としてＤＩＯＳ法等の溶融還元法も知られている。この方法は、酸化鉄を予め鉄純度で３０～５０％程度にまで予備還元しておき、その後、鉄浴中で炭素との直接還元反応させることによって金属鉄にまで還元を行う方法であるが、この方法は予備還元と鉄浴中での最終還元の２工程が必須になるため作業が煩

雑であるばかりでなくで、鉄浴中に存在する溶融酸化鉄（ＦｅＯ）と耐火物が直接接触するため、耐火物の損耗が激しいという問題も指摘される。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

上記の様に、スラグ成分含有量の少ない金属鉄を製造する方法の実現は、製品金属鉄としての付加価値を高めるばかりでなく、電気炉を用いた製鉄コストの低減、更には金属鉄製造における使用原料の選択の柔軟性という観点から極めて重要になってくる。

【０００９】

本発明はこうした状況に着目してなされたものであって、その目的は、鉄成分含有量の高い酸化鉄はもとより鉄成分含有量の比較的低い鉄鉱石等からでも、耐火物の溶損などを生じることなく鉄純度の極めて高い金属鉄を、固形金属鉄もしくは溶融金属鉄として簡単な処理で効率よく得ることのできる方法を提供しようとするものである。

【００１０】

上記課題を解決することのできた本発明に係る金属鉄の製法とは、炭素質還元剤が存在する酸化鉄の成形物を加熱還元して金属鉄を製造する方法において、

▲１▼加熱還元により金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部に酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進めると共に、内部に生成スラグの凝集物を形成し、

▲２▼加熱還元により金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部に酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進め、更に加熱を続けて内部に生成するスラグを金属鉄外皮の外側へ流出させ、

▲３▼加熱還元により金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部に酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進め、更に加熱を続けて金属鉄とスラグを溶融分離し、あるいは

▲４▼加熱還元により金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部に酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進めると共に、内部に生成スラグの凝集物を形成させ、次いで生成スラグを金属鉄から分離する

ところに特徴を有している。

本発明をより具体的な製法として示すならば、

炭素質還元剤が存在する酸化鉄の成形物を加熱還元して金属鉄を製造する方法において、

炭素質還元剤が存在する酸化鉄の成形物を加熱還元炉に装入し、加熱還元により金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部に酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進めると共に、内部に生成スラグの凝集物を形成させ、更に加熱を続けて金属鉄外皮の一部を溶融させて内部に生成するスラグを外側へ流出させ、

あるいは、金属鉄外皮全部を溶融させて金属鉄とスラグを凝集させることにより、溶融状態で生成するスラグを金属鉄から分離し、若しくは

前記還元工程およびその後の工程で、金属鉄を固形状態に保ち、生成スラグのみを溶融させて両者を分離し、あるいは

炭素質還元剤が存在する酸化鉄の成形物を加熱還元して金属鉄を製造する方法において、

原料酸化鉄粉粒体を炭素質還元剤粉末およびバインダーと共に混合し、次いで任意の形状に成形してから加熱還元炉内へ装入し、加熱還元を行なうことにより金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部に酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進めると共に、内部にスラグ成分を溶融状態で凝集させ、溶融状態で生成するスラグを金属鉄から分離して金属鉄を得、或いは更にこれを冷却凝固させて金属鉄を得る方法が本発明に包含される。

【００１１】

上記方法を実施するに当たっては、金属鉄外皮の一部もしくは全部を溶融させることによって、内部の溶融スラグを金属鉄外皮外へ流出させればよい。この際、金属鉄外皮の一部もしくは全部を溶融させるには、還元反応の終了後さらに加熱温度を高めることによって行ない、或いは還元温度でそのまま加熱を続けることによって行なえばよい。このとき、金属外皮内に存在する炭素質還元剤による浸炭を進めて当該金属外皮の融点を降下させれば、金属鉄外皮の加熱溶融を一層容易に行なうことができるので好ましい。また、上記還元工程およびその後の工程で、金属鉄を固形状態に保ち、生成スラグのみを溶融させて分

離することも可能である。

【００１２】

また上記本発明の製法を実施するに当たっては、加熱還元工程の最高加熱温度を、生成スラグの融点以上で且つ生成する金属鉄外皮の融点以下の温度に制御することによって、金属鉄生成反応をより効率よく進めることができ、この還元工程では、固相還元により酸化鉄を低減し、更に液相還元によりＦｅＯを主体とする酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元すれば、得られる金属鉄の品位をより効率よく高めることが可能となる。そして本発明によれば、高品位の金属鉄を粒状物として容易に得ることも可能となる。

【００１３】

尚上記本発明において、「金属鉄外皮内部に酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進める」ことの好ましい定量的基準としては、加熱還元工程で、「ＦｅＯを主体とする酸化鉄の含有率が５重量％以下、より好ましくは２重量％以下となるまで還元を進めること」が好ましく、また別の観点からすると、本発明によって金属鉄から分離される生成スラグ中のＦｅＯを主体とする酸化鉄の含有量が、５重量％以下、より好ましくは２重量％以下となるまで還元を進めることが望ましい。

【００１４】

上記方法によって得られる高純度の金属鉄および生成スラグは、加熱溶融して比重差により分離し、あるいは冷却凝固させてから破砕し磁選などによって高純度の金属鉄のみを選別回収すれば、金属化率で９５％程度以上、更には９８％以上といった非常に高純度の金属鉄を得ることが可能となる。

【００１５】

【発明の実施の形態】

上記の様に本発明では、第１の特徴点として、石炭等の炭素質還元剤と鉄鉱石等の酸化鉄の粉粒体を粒状、ペレット状など任意の形状に形成した成形物を加熱還元する際に、加熱還元により金属鉄外皮を生成且つ成長させ、内部に酸化鉄が実質的に存在しなくなるまで還元を進める点が挙げられる。

【００１６】

即ち本発明者らは、高炉を用いた製鉄法に代表される間接製鉄法や前記ＳＬ／ＲＮ法等に代表される直接製鉄法に代わる新たな金属鉄の製造技術の開発を期して種々研究を進めるうち、上記の様に、炭素質還元剤と酸化鉄の粉粒体を粒状、ペレット状など任意の形状に成形し、これを非酸化性雰囲気下で加熱すると、次の様な現象が起こることをつきとめた。即ち該成形物を加熱すると、該成形物中に含まれる炭素質還元剤によって酸化鉄が還元されて金属鉄が生成するが、当該還元は上記成形物の外周側から進行し、加熱還元の初期過程で生成する金属鉄が成形物の表面で拡散接合して上記成形物の外周側に金属鉄外皮を形成する。そしてその後、当該外皮内で炭素質還元剤による酸化鉄の還元が効率よく進行し、内部に残存する酸化鉄は、その後極く短時間のうちに実質的に酸化鉄が存在しなくなるまで速やかに還元され、生成する金属鉄は前記外皮の内面側に逐次付着して成長し、一方、鉄鉱石等の酸化鉄源中に含まれる脈石成分に由来して、あるいは炭素質還元剤に含まれる灰分に由来して副生するスラグの大部分は、該金属鉄外皮内に凝集（集合）し、外皮を構成する高純度の金属鉄とその内部に凝集するスラグとに効率よく分離することをつきとめた。

【００１７】

この還元時に生じる現象は、後述する実施例で実際の写真を示して説明するが、次の様な経緯を辿っていると考えられる。即ち図１は、本発明を実施する際に生じている現象を概念的に示す断面模式図であり、例えば図１（Ａ）に示す様な形状の、炭素質還元剤と酸化鉄の混合物よりなる成形物１を、非酸化性雰囲気中で例えば１４５０～１５００℃程度に加熱すると、該成形物１の外側から炭素質還元剤による酸化鉄の還元が進み、生成する金属鉄は相互に拡散接合して金属鉄外皮１ａを形成する［図１（Ｂ）］。その後更に加熱を続けると、図１（Ｃ）に示す如く外皮１ａ内の酸化鉄は、内部に存在する炭素質還元剤による還元作用、更には当該炭素質還元剤と酸化鉄との反応によって生成するＣＯによる還

元作用によって速やかに還元され、生成する金属鉄Ｆｅは上記外皮１Ａの内面側へ逐次付着して成長すると共に、前記脈石成分等に由来して副生するスラグＳｇの大部分は相互に付着・成長しつつ、図１（Ｄ）に示す如く上記外皮１ａ内に形成される空洞内で集合していく。

【００１８】

この間に生じる加熱還元反応は下記式に示す通りであり、

$FeO_X + xC \rightarrow Fe + xCO$ （１）

$FeO_X + (x/2)C \rightarrow Fe + (x/2)CO_2$ （２）

$Y = y_1 + y_2$ （３）

但し、Ｙ：還元に必要な炭素の化学等量（ｍｏｌ）

y_1：（１）式の反応に必要な炭素量（ｍｏｌ）

y_2：（２）式の反応に必要な炭素量（ｍｏｌ）

成形物を製造する際の酸化鉄に対する炭素質還元剤の配合量が、上記（３）式で示される理論当量以上となる様に両者の配合比率を調整することによって、加熱還元反応を効率よく進めることが可能となる。

【００１９】

この様に本発明では、加熱還元の初期過程で成形物外周側に金属鉄外皮１ａを形成し、該外皮１ａで囲まれた内部で更に還元反応を進めることによって、還元効率を飛躍的に高めることができるのである。更に好ましくは、加熱還元の最高到達温度を、生成する金属鉄外皮１ａの溶融温度未満で且つ生成するスラグの溶融温度以上に設定する。該最高到達温度が金属外皮１ａの溶融温度以上になると、生成する金属鉄は直ちに溶融して相互に融着し、前述の様な金属鉄外皮１ａが形成されなくなり、その後の還元反応が効率よく進行しなくなる。また内部の未還元の酸化鉄が溶融して流出すると、耐火物が損傷する可能性も高まる。上記最高到達温度が生成スラグの溶融温度以上では、加熱還元に伴って副生するスラグが溶融してスラグ同士の融着・集合が進み、金属鉄同士の拡散接合も促進されて図１（Ｃ），（Ｄ）に示す様な金属鉄外皮１ａの成長とスラグＳｇ分離が進むからである。

【００２０】

上記の様に本発明では、従来の間接製鉄法や直接製鉄法では全く採用されたことのない「金属鉄外皮の形成とその内部での還元反応の効率的進行」を活用して加熱還元反応を飛躍的に高めるところに最大の特徴を有するものであり、金属鉄外皮１ａの形成は成形物中に含まれる炭素質還元剤による還元反応によって進行し、金属鉄外皮１ａの形成後は、外皮１ａ内での炭素質還元剤と生成したＣＯによる還元によって進行するので、加熱還元雰囲気を還元性雰囲気とする必要はなく、例えば窒素ガスの如き非酸化性ガス雰囲気とすればよい点でも、従来法とは顕著な違いを有している。

【００２１】

尚上記の加熱還元反応は、基本的に金属鉄外皮１ａが溶融しない固相還元によって進行するが、前記の説明からも明らかである様に金属鉄外皮１ａ内は炭素質還元剤およびその還元反応によって生成するＣＯの存在によって高度の還元性雰囲気に保たれ、これが還元効率の飛躍的上昇に繋がっているものと考えられるが、内部に生成する金属鉄はこの様な高い還元性の内部雰囲気下で浸炭を受け、次第に融点が低下してくる。そのため、還元反応の末期ないし後半期では原料の一部が溶融し液相還元により酸化鉄の最終還元が進行していることも考えられる。還元温度を低めに設定してやれば、すべてを固相還元によって進めることも可能であるが、還元反応速度は高温になるほど早くなるので、より短時間で還元反応を完結させるうえでは、反応温度を高めに設定する方が有利であり、そうなると、前述の如く還元反応の末期では液相還元によって還元反応が完結する様にする方が望ましいと言える。

【００２２】

尚、上記還元反応が終了したかどうかの簡便な確認法としては、加熱還元雰囲気ガス中のＣＯまたはCO_2濃度によって確認する方法が例示される。即ち加熱還元工程では、前述の如く炭素質還元剤自体による還元反応および該還元剤と酸化鉄との反応によって生成す

るＣＯガスによる還元反応が進行し、酸化鉄の全てが還元された後は、ＣＯおよびCO_2は生成しなくなるので、還元反応炉内の生成ガスを逐次抜き出し、ＣＯおよびCO_2ガスが生成しなくなった時点で還元反応が完了したことを知ることができるのである。

【００２３】

但し、実用化に当たってはＣＯやCO_2ガスが完全に放出されなくなるまで反応を行なはなければならない訳ではなく、本発明者らが確認したところによると、反応炉の空間容積等にもよるが、炉内ガス中のＣＯおよびCO_2ガス濃度が２体積％程度以下にまで減少した時点で、酸化鉄の９５重量％以上が還元され、同ガス濃度が１体積％程度以下にまで減少した時点では、酸化鉄の９８重量％以上が還元されていることを確認している。

【００２４】

上記図１（Ｄ）に示した状態では、成形物中のＦｅＯを主体とする酸化鉄は実質的に全てが還元されて金属鉄に変化し（通常は、酸化鉄含有率で５重量％以下、実験で確認したところでは２重量％以下、あるいは１重量％以下にまで還元されている）、内部に凝集した溶融スラグＳｇ内に一部溶け込んだＦｅＯを主体とする酸化鉄もその殆んどが還元されている（通常は、スラグ中のＦｅＯを主体とする酸化鉄の含有率で５重量％以下、実験で確認したところでは２重量％以下、あるいは１重量％以下）。従って、この状態で冷却して取り出し、破砕機等によって金属鉄外皮１ａを破砕し、磁選などによって金属鉄のみを選別して取り出せば、凝集したスラグ成分の全てが除去され、高純度の金属鉄を効率よく得ることができる。また、その後同温度に保って更に加熱を続け、あるいは温度を高めて更に加熱を続け、以下に示す様に金属鉄外皮１ａの一部もしくは全部を溶融させて生成スラグと金属鉄を分離する方法を採用することも好ましい。

【００２５】

即ち、前記図１（Ｄ）の状態から、必要により温度を若干高めて更に加熱を続けると、例えば図１（Ｅ）に示す如く金属鉄外皮１ａの一部が溶融し、内部の生成スラグＳｇが外皮１ａ外へ流出するので、その後の分離を一層容易にすることができる。あるいはその後更に加熱を続けると、例えば図１（Ｆ）に示す如く金属鉄外皮の全てが溶融して凝集し、先に溶融して凝集したスラグＳｇと分離する。従って、この様な状態としてから冷却凝固させて取り出し、破砕機などにかけると、脆弱なスラグのみが破砕され金属鉄は塊として残るので、これを適度の篩目のスクリーンに通し或は磁選すると、高純度の金属鉄を簡単に選別することができる。金属鉄と生成スラグの他の分離法としては、前述の如く加熱溶融した金属鉄とスラグを溶融状態のままで比重差によって分離することが勿論可能である。

【００２６】

上記において金属鉄外皮の加熱溶融は、還元反応の終了後更に加熱温度を高めて加熱することによって行なうこともできるが、金属鉄外皮内での還元末期には、前述の如く内部の強い還元性雰囲気により還元鉄が浸炭を受けてその融点はかなり降下してくるので、還元温度でそのまま加熱を続けるだけでも、浸炭の進行に伴う融点降下によって金属鉄外皮を溶融させることも可能である。

【００２７】

上記本発明を実施する際に使用される炭素質還元剤としては、採掘後、粉砕・篩い分け等の処理を加えただけの石炭粉、乾留等の熱処理に付した例えばコークスを粉砕したもの、石油コークス等、その種類の如何は一切問わず、例えば炭素質を含む廃棄物として回収される高炉ダスト等であっても勿論構わない。ただし本発明で使用する炭素質還元剤は、加熱還元反応を効率よく進行させるため炭素含有量が７０重量％以上、より好ましくは８０重量％以上のものを選択し、且つ比表面積を高めるため粒径が２ｍｍ以下、望ましくは１ｍｍ以下の粉状のものを使用することが望ましい。また鉄鉱石等の酸化鉄についても、同様に比表面積を大きくして還元反応効率を高めるため、粒径が２ｍｍ以下、望ましくは１ｍｍ以下の粉状のものを使用するのがよい。

【００２８】

本発明では、これらの炭素質還元剤と酸化鉄を均一に混合し、必要により適当なバインダーを併用して塊状、粒状、ブリケット状、ペレット状、棒状など任意の形状に成形して前

述の加熱還元に供されるが、このとき配合される炭素質還元剤の量は、併用される酸化鉄中の酸素量に応じて、前記式（１）～（３）で示した様に還元反応に必要な化学量論量以上、好ましくは金属鉄外皮の融点降下に必要な浸炭量も加味してやや過剰量配合するのが良い。

【００２９】

また、加熱還元時の最高到達温度を生成スラグの融点以上で且つ金属鉄外皮の融点以下にすることが望ましいことは先に述べた通りであるが、生成スラグの温度は使用する鉄鉱石等の酸化鉄源中に含まれる脈石成分や酸化鉄の混入等によって変わり、また還元鉄外皮の融点も浸炭量によってかなり変わってくるので、上記最高到達温度を絶対値として規定することは必ずしも適当とは言えない。しかしながら、標準的な好適還元温度としては１４００～１５４０℃、より好ましくは１４３０～１５００℃の範囲が推奨され、この様な温度条件を採用することによって、金属化率で少なくとも９５重量％以上、通常は９８重量％以上、更には９９重量％以上といった極めて高純度の金属鉄を得ることが可能となる。

【００３０】

また、副生するスラグについても、前述の如くその中に含まれるＦｅＯを主体とする酸化鉄の含有率で５重量％以下、通常は２重量％以下、加熱還元条件をより適正に制御すれば１重量％以下にまで低減することができ、これは処理炉の耐火壁の溶損防止に極めて有利となる。即ち前述の様な従来の還元製鉄法では、鉄鉱石等の酸化鉄を炭材によって加熱還元し、あるいは還元により生成した金属鉄を生成スラグと分離するに際に、スラグ中にかなり多量のＦｅＯを主体とする酸化鉄が未還元状態で混在しており、これが処理炉の耐火物を溶損するといった問題を引き起こすが、本発明では上記の様にスラグ中のＦｅＯを主体とする酸化鉄についてもその殆んど全てが還元され、スラグ中に酸化鉄は殆んど存在せず、残っているとしてもその量は極く少量であるので、還元工程はもとよりその後のスラグ分離工程でも処理炉耐火物の溶損といった問題を生じることもなくなる。

【００３１】

かくして得られる金属鉄は、上記の様に鉄純度の高いものであり、スラグ成分も含まれていないので、製鋼時の希釈材等として使用する限りそのままで支障なく用いることができるが、該金属鉄の中には不純物元素として相当量のＳ，Ｐなどが含まれているので、これらの不純物が障害となる場合は、必要に応じて精錬処理を行ってこれらの不純物元素の低減を図り、あるいは炭素量の調整を行うことも勿論可能である。

【００３２】

尚、本発明を実施する際に、成長した金属鉄外皮を溶融させないで溶融スラグを凝集させる方法を採用し、その後も金属鉄を溶融させることなくスラグを分離除去する方法を採用すれば、得られる金属鉄中のＳやＰ量も可及的に少なく抑えることができるので好ましい。即ち還元後にスラグと共に金属鉄を溶融させると、溶融スラグ中に取り込まれたＳやＰの一部が溶融金属鉄中に溶け込む復硫・復燐に似た現象を起こす可能性があるが、還元工程およびその後の工程で金属鉄を固形状態に保ち、生成スラグのみを溶融させて分離する方法を採用すると、石炭分などの炭素質還元剤中に混入しているＳやＰは溶融スラグ中に溶け込んで生成スラグと共に分離除去され、金属鉄への混入が可及的に抑えられるからである。

【００３３】

【実施例】

次に、具体的な実施例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【００３４】

実施例

表１に示した組成の炭素質還元剤（石炭粉）と酸化鉄（鉄鉱石）およびバインダーとしてベントナイト（いずれも平均粒子径４５μｍ以下のものを使用）を、表１に示す比率で混

合してから略球形のペレット状に予備成形し、これを非酸化性雰囲気（窒素ガス雰囲気）中１４００℃、１４５０℃および１５００℃で２０分間加熱還元した後冷却し、ペレットの断面状態を観察した。そのうち代表的な断面写真を図２に示す。

【００３５】

【表１】

ペレット製造条件

鉱石	配合率（%）	80.3	T．Fe（%）	69.7	FeO（%）	38.5	SiO_2（%）	1.7	Al_2O_3（%）	0.44	CaO（%）	0.5
炭材	配合率（%）	18.5	全炭素量（%）	83.5	固定炭素（%）	78.4	揮発分（%）	17.1	灰分（%）	4.5		
バインダー	配合率（%）	1.2	SiO_2（%）	69.2	Al_2O_3（%）	14.7	CaO（%）	0.9				
製造ペレット	T．Fe（%）	56.1	全炭素量（%）	15.4	揮発分（%）	14.4	SiO_2（%）	3.3	Al_2O_3（%）	0.9	CaO（%）	0.5

【００３６】

これらの図からも明らかである様に、１４００℃および１４５０℃で加熱還元したものでは、ペレット表面に金属鉄外皮が形成されその内側に金属鉄が付着成長すると共に、内部空間に生成スラグが固まり合った状態で分離している状態が観察される。また１５００℃で加熱還元を行なったものでは、一旦形成された金属鉄外皮が還元反応の後で溶融し、溶融スラグと分離した状態で凝固したものと思われ、金属光沢を呈する金属鉄と黒色のガラス状スラグに分離している（写真は、破砕後スラグを除去して選別された金属鉄のみを示している）。このときの還元後ペレットの化学組成を表２に、ガラス状スラグの化学組成

を表３に示す。

【００３７】

【表２】

還元後ペレットの化学組成（処理時間２０分）

還元温度	T．Fe	M．Fe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	全炭素	S	金属化率（%）
１４００℃	94.20	89.42	4.70	2.21	1.02	0.43	0.60	0.062	94.93
１４５０℃	94.33	93.02	0.79	1.44	0.45	0.20	0.42	0.068	98.61
１５００℃	99.10	98.88	0.28	0.22	0.01	0.01	0.49	0.072	99.78

単位：重量%

【００３８】

【表３】

ガラス状物質の化学組成

M. Fe	FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3
8.46	0.18	4.47	57.53	1.55

単位：重量%

【００３９】
表２より、還元温度を１５００℃に高めたものでは、楕円形状に固まった金属光沢を有する金属鉄（図２参照）にはスラグ成分が殆んど含まれておらず、還元によって生成した金属化率９９重量％以上の金属鉄とスラグをほぼ完全に分離し得ることが分かる。一方、還元温度を１４００℃または１４５０℃にしたものでは、金属鉄外皮がまだ残っており、還元後のペレットの化学組成を見ると酸化鉄の還元はやや不十分に見えるが、図２によっても確認できる様に、ペレット内部では外皮を構成する金属鉄と内部に凝集したスラグとの分離が既に起こっている。従って、これを粉砕し磁選などによって選別し、或は温度を高めて更に加熱を続け金属鉄外皮の一部を溶融させてスラグを金属鉄外皮外に流出させ、あるいは金属鉄外皮の全てを溶融させて金属鉄とスラグを凝集させてから分離すると、高純度の粒状金属鉄が得られることが分かる。
【００４０】
次に、加熱還元温度を１５００℃に設定し、処理時間を３分から１５分の間で変化させたときに見られるペレットの外観変化を図３に、また各還元後ペレットの化学組成を表４に、更に各処理時間における金属化率、スラグ成分含有量、酸化鉄含有量、炭素量を夫々図４～図７に示す。
【００４１】
【表４】

還元後ペレットの化学組成におよぼす処理時間の影響

処理時間	T．Fe	M．Fe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	全炭素	S	金属化率(%)
3分	83.75	71.75	14.01	4.04	1.49	0.64	5.57	0.061	85.67
5分	92.35	92.16	0.23	3.42	1.34	0.56	0.79	0.064	99.79
6分	98.50	98.04	0.27	0.22	0.29	0.03	0.51	0.066	99.53
9分	98.75	98.08	0.29	0.18	0.01	0.01	0.46	0.066	99.32
12分	99.03	98.30	0.20	0.27	0.01	0.01	0.48	0.071	99.26
15分	98.98	98.40	0.34	0.27	0.01	0.01	0.68	0.074	99.41

単位：重量%

【００４２】

図３から見ると、加熱開始後３分では極端な外観変化は認められないが、表４からも明らかである様にペレット中の酸化鉄の還元は既にかなり進んでおり、加熱開始から５分後にはペレット表面が明らかな金属光沢を呈しており金属鉄外皮が形成されていること、しかもその時点で金属鉄中のＴ．Ｆｅ量は９０重量％を超えており、６分後の金属鉄のＴ．Ｆｅは９８重量％以上にまで高まっていることが分かる。

【００４３】

この時点で、金属鉄外皮の一部が溶融して外皮外へのスラグの流出が認められ、９分後には金属鉄外皮の殆んど全てが溶融・凝集し、目玉焼き状となって黄身に対応する位置に金属鉄が固まると共に、白身に対応する外側にガラス状の生成スラグが凝集している。この時点以降、金属鉄とスラグの形状は若干変化するが、表４によっても確認できる様に金属

鉄中のＴ．Ｆｅ濃度の上昇はそれ以上殆んど進んでおらず、このことからペレット中の酸化鉄の還元反応は、金属鉄外皮が形成されるまでの間と、外皮が形成された後その内部での強化された還元条件下で速やかに且つほぼ完全に進行し、その後は時間の経過と共に金属鉄とスラグの分離が進行している。また、表４および図４～図７からも分かる様に、加熱還元開始後６分で、生成する金属鉄に含まれるスラグ含有量およびＦｅＯ含有量は非常に低いレベルまで低減し、金属化率９９％以上の非常に高品質の金属鉄が得られることが分かる。

【００４４】

以上の結果からも明らかである様に、鉄原料となる酸化鉄に対し当量比以上の炭素質還元剤を混合し成形した成形物を、１４００℃程度以上の温度で加熱すると、成形物の外周側に初期段階で金属鉄外皮が形成され、その後金属鉄外皮内で酸化鉄の還元が速やかに進行すると共に、生成するスラグ成分は溶融状態で金属鉄から分離する。そして処理温度を１５００℃にまで高めると、還元反応および金属鉄と生成スラグの分離が非常に短い時間で進行し、鉄分純度の非常に高い金属鉄を高い収率で得ることができる。

【００４５】

図８は、本発明を実施する際の代表的なフロー図を示したものであり、原料酸化鉄粉粒体を炭素質還元剤粉末およびバインダーと共に混合し、次いでペレット状など任意の形状に成形してから加熱還元炉内へ装入し、１４００℃以上の温度で加熱還元を行なう。還元工程では、初期段階で金属鉄外皮が形成された後、その内部で還元反応が進行し、生成したスラグ成分は外皮の内側に溶融状態で凝集する。これから鉄分を選別するに当たっては、一旦冷却凝固させてから破砕し磁選等によって金属鉄のみを収集し、或は更に加熱を続けこれらを金属鉄の融点以上の温度にまで昇温して比重差によって金属鉄のみを収集すればよい。また必要によっては、収集された該金属鉄を精錬処理することによってＳ，Ｐ等の不純物を除去し、更には炭素量を調整することも勿論可能である。

【００４６】

【発明の効果】

以上の様に本発明によれば、炭素質還元剤を含む酸化鉄の成形物を加熱還元しし、初期段階で金属鉄外皮を形成させ、該外皮内に形成される強化された還元条件下で酸化鉄の還元を進めることによって還元反応を極めて効率よく速やかに進めることができ、金属化率が９５重量％、更には９８重量％以上といった、従来の直接製鉄法では到底得ることのできない高純度の金属鉄を極めて短時間の加熱還元で効率よく製造することができる。得られる高品位の金属鉄は、その後冷却して破砕し磁選等によって、あるいは溶融した後比重差によってスラグと簡単に選別することができる。

【００４７】

また本発明によれば、生成スラグ中の酸化鉄含有量を可及的に少なくすることができるので、酸化鉄に起因する処理炉耐火物の溶損も起こらず、設備保全の観点からしても極めて実用性の高い技術と言える。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明を実施する際の還元反応の進行状況を模式的に示す断面説明図である。

【図２】本発明により温度を変えて加熱還元したときの還元ペレットの断面形状を示す図面代用写真である。

【図３】加熱還元温度を１５００℃に設定し、同温度での保持時間を変えた時の還元ペレットの外観変化を示す図面代用写真である。

【図４】加熱還元温度を１５００℃に設定し、同温度での保持時間を変えた時の還元ペレットの金属化率変化を示すグラフである。

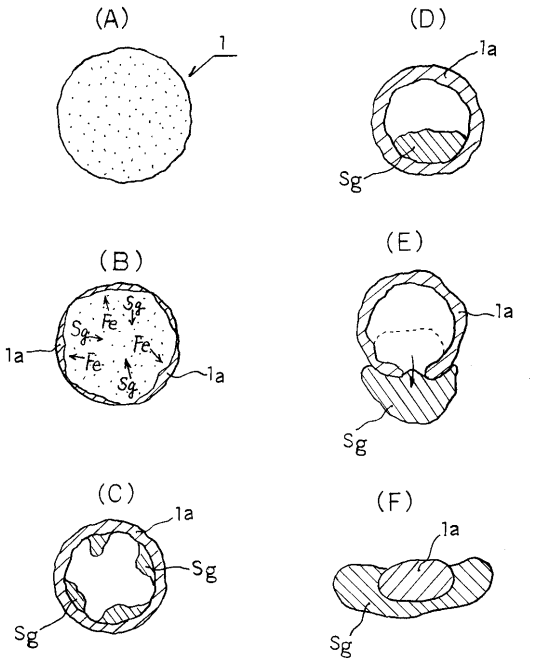
【図５】加熱還元温度を１５００℃に設定し、同温度での保持時間を変えた時の還元ペレット中のスラグ含有量変化を示すグラフである。

【図６】加熱還元温度を１５００℃に設定し、同温度での保持時間を変えた時の還元ペレット中のＦｅＯ含有量変化を示すグラフである。

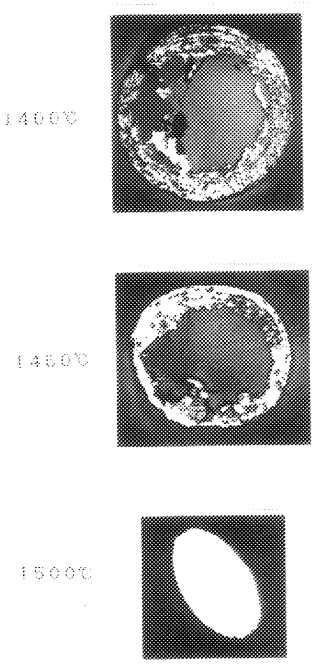
【図７】加熱還元温度を１５００℃に設定し、同温度での保持時間を変えた時の還元ペレ

ット中の炭素量変化を示すグラフである。
【図８】本発明の実施例を示す還元鉄製造プロセスの概略フロー図である。

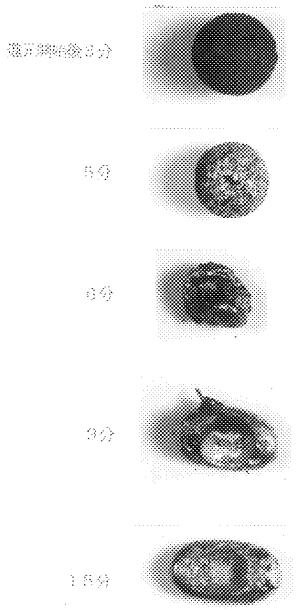
【図１】



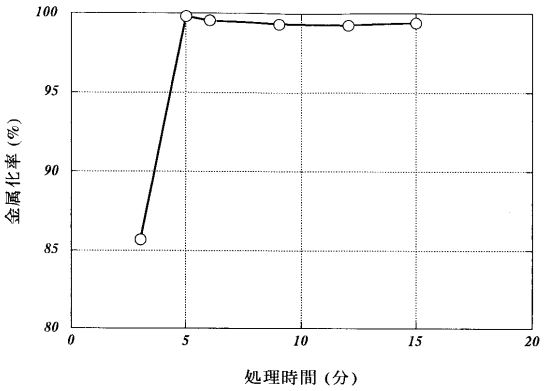
【図２】



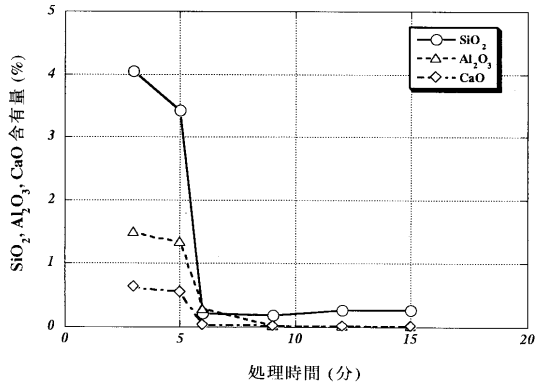
【図３】



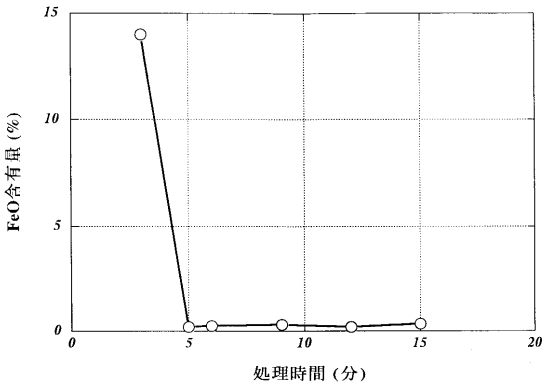
【図４】



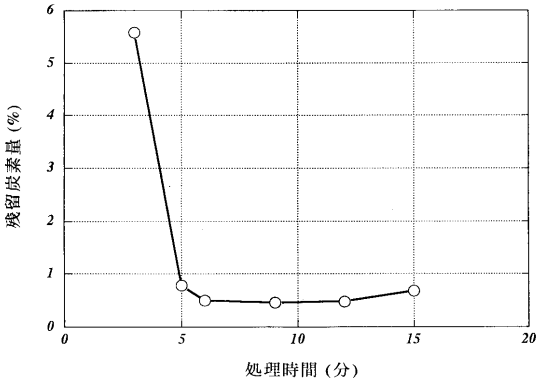
【図５】



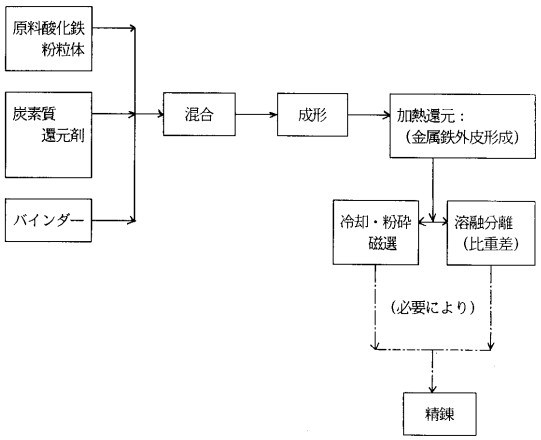
【図６】



【図７】



【図８】



フロントページの続き

(72)発明者　松村　俊秀
兵庫県加古川市金沢町１番地　株式会社神戸製鋼所　加古川製鉄所内
(72)発明者　竹中　芳通
兵庫県加古川市金沢町１番地　株式会社神戸製鋼所　加古川製鉄所内
(72)発明者　清水　正賢
兵庫県加古川市金沢町１番地　株式会社神戸製鋼所　加古川製鉄所内
(72)発明者　稲葉　晉一
兵庫県加古川市金沢町１番地　株式会社神戸製鋼所　加古川製鉄所内

審査官　井上　猛

(56)参考文献　特公昭５６－１９３６６（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C21B 11/00-13/10