

(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
2013年5月23日(23.05.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/073471 A1

- (51) 国際特許分類:
C21B 13/10 (2006.01) C22B 1/244 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079131
- (22) 国際出願日: 2012年11月9日(09.11.2012)
- (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 2011-253124 2011年11月18日(18.11.2011) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 日野 光元(HINO, Mitsutaka); 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 株式会社神戸製鋼所内 Hyogo (JP). 杉山 健(SUGIYAMA, Takeshi); 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 株式会社神戸製鋼所内 Hyogo (JP). 田中 英年(TANAKA, Hideo); 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 株式会社神戸製鋼所内 Hyogo (JP). 小林 勲(KOBAYASHI, Isao); 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 株式会社神戸製鋼所内 Hyogo (JP). 浦上 昭(URAGAMI, Akira); 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 株式会社神戸製鋼所内 Hyogo (JP). 根上 卓也(NEGAMI, Takuya); 〒

6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 株式会社神戸製鋼所内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING REDUCED IRON/SLAG MIXTURE

(54) 発明の名称: 還元鉄とスラグの混合物の製造方法

(57) Abstract: Concerning reduced iron and slag which are obtained in such a semi-molten state that each of the agglomerates is not completely molten, a technique for improving the separability between reduced iron and slag is provided. A process for manufacturing a reduced iron/slag mixture, successively including: a step of agglomerating a raw material mixture which comprises an iron oxide-containing substance and a carbon material and further contains a melting point regulator; and a step of heating the obtained agglomerates so as to melt each of the agglomerates partially, and thus reducing the iron oxide contained in the agglomerates.

(57) 要約: 塊成物の全てが完全に溶融しない半溶融状態で得られる還元鉄とスラグについて、還元鉄とスラグの分離性を高める技術を提供する。酸化鉄含有物質および炭材に、更に融点調整剤を配合した原料混合物を塊成化する工程と、得られた塊成物の一部が溶融するように加熱し、該塊成物に含まれる酸化鉄を還元する工程とをこの順で含む還元鉄とスラグの混合物の製造方法。



WO 2013/073471 A1

明 細 書

発明の名称：還元鉄とスラグの混合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化鉄含有物質と炭材とを含む塊成物を加熱して還元鉄とスラグの混合物を製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 鉄鉱石などの酸化鉄含有物質から還元鉄を製造する製鉄法としては、
（１）鉄鉱石を含む焼成ペレットをシャフト炉内で約１０００℃に加熱して還元ガスによって焼成ペレットに含まれる酸化鉄を還元する方法や、
（２）炭材（固体還元材）と鉄鉱石とを混合して塊成化した塊成物を移動炉床炉（ロータリーハース）に供給して約１３００℃で加熱し、該塊成物に含まれる酸化鉄を還元する方法や、
（３）炭材（固体還元材）と鉄鉱石とを混合して塊成化した塊成物を移動炉床炉に供給して加熱し、該塊成物に含まれる酸化鉄を還元したのちに、さらに約１４５０℃まで加熱して還元鉄を溶融させ、表面張力の差などにより還元鉄とスラグに分離する方法、
等が知られている。

[0003] こうした還元鉄の製造方法について、例えば、特許文献１～４の技術が知られている。

[0004] 上記（１）の方法について、例えば、特許文献１の技術が知られている。
特許文献１には、鉄鉱石を直接還元して粉砕し、鉄と脈石を分離後、更に両者を粉砕して、それぞれから、鉄を回収することが記載されている。還元ガスとしてはＣＯガスやＨ_２ガスを使用できること、加熱温度は７００～１２００℃とすること、粉砕は金属鉄を片状に延ばすことのできるロールクラッシャ等を使用できること、鉄と脈石の分離には、２０メッシュ篩による分離や、磁選分離を組み合わせで行うことが記載されている。

[0005] 上記（２）の方法について、例えば、特許文献２の技術が知られている。

特許文献2には、鉄原料と石炭とを含有する混合物を高温度雰囲気下で加熱還元処理し、得られた還元鉄を粉砕処理し、次いで、所定の粒径を境に粒度選別している。具体的には、粒度選別機にて平均粒径 $100\mu\text{m}$ を超える粒子と平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の粒子に分離・選別している。そして平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の還元鉄粒子を、磁力により、鉄分を多く含む強磁着物粒子と鉄分の少ない弱磁着物粒子とに分離し、粒度選別された上記所定粒径を超える還元鉄粒子と上記強磁着物粒子とを還元鉄として用いている。一方、弱磁着物粒子には、鉄分は少なく、スラグ分を多く含むため、そのままセメントやアスファルトとして再利用されている。従って上記特許文献2では、鉄分の少ない弱磁着物粒子からスラグを分離し、鉄分を回収して鉄源として利用することについては全く考慮されていない。

[0006] 上記(3)の方法について、例えば、特許文献3や特許文献4の技術が知られている。これらのうち特許文献3には、複数種のダストおよび炭材で構成される含炭ペレットを製造し、これを回転炉床方式の焼成炉で $1250\sim 1350^{\circ}\text{C}$ の温度で還元処理することにより、ペレット内部のダストは炭材で還元され、粒内物質移動によって凝集したメタリック鉄粒子が、ダストの脈石から生成した FeO を含む低融点のスラグ部分から、自然に分離する作用を利用してメタリック鉄粒子を抽出し高品位粒状還元鉄を製造する製鉄ダストからの高品位還元鉄の製造方法が記載されている。この文献には、回転炉床方式の焼成炉で得られた還元鉄をスクリーンを用いて篩分けし、直径 5mm 以上の還元鉄を製品として回収することが記載されている。特許文献4には、鉄鉱石および炭材で構成される含炭ペレットを製造し、これを回転炉床方式の焼成炉で $1250\sim 1350^{\circ}\text{C}$ の温度で還元した後に、さらに炉内温度を $1400\sim 1500^{\circ}\text{C}$ に上昇させ溶融し、金属鉄を凝集させることで高純度の粒状金属鉄を得る方法が記載されている。しかし上記特許文献3、4では、還元鉄を完全に溶融させることにより還元鉄とスラグを分離しており、塊成物が完全に溶融しない状態で得られる還元鉄とスラグとの混合物の分離性を向上させることについては全く考慮されていない。また、スラグ量

が増加すると、金属鉄の凝集性が劣化し、金属鉄とスラグの分離性が悪くなる。金属鉄とスラグの分離性が悪くなると、金属鉄の回収率が低下し、生産性が悪くなる。なお、上記特許文献4には、鉄鉱石等に含まれる脈石成分などのスラグ形成成分も加味した原料中に含まれる全スラグ形成成分の塩基度（ CaO/SiO_2 比）を0.6～1.8とすることが開示されている。しかし上記特許文献4では、粒状金属鉄中の硫黄〔S〕の含有量を低減するために塩基度を調整しており、この文献には、塩基度と塊成物が完全に溶融していない状態でのスラグの溶融状態との関係については全く記載されていない。

[0007] ところで、上記鉄鉱石には脈石が含まれている。脈石とは、鉱山で採掘された鉄鉱石（粗鉱）を構成している成分のうち、有用金属を含む鉱物以外の成分であり、通常、 Al_2O_3 や SiO_2 などの酸化物で構成されている。脈石量の多い低品位な鉄鉱石を用いると、次のような問題が発生し易くなる。即ち、上記（1）の方法で低品位な鉄鉱石を用いると、焼成ペレットを還元したときに生成するスラグ量が多くなるが、還元過程において金属鉄とスラグが分離されないため、還元鉄に全スラグが残留する。そのため上記鉄鉱石としては、脈石量の少ない高品位な鉄鉱石が好適に用いられる。

[0008] 上記（2）の方法で低品位な鉄鉱石を用いると、鉄鉱石に含まれる脈石と炭材に含まれている灰分とが相俟って、塊成物に含まれるスラグ成分が多くなるため、得られる還元鉄量にスラグを多く含有し鉄品位が低下する。上記（3）の方法で低品位な鉄鉱石を用いると、溶融させた際に生成するスラグ量が多くなり、溶融したスラグが未溶融の還元鉄を覆ってしまうため、還元鉄に熱が加わることが阻害されて、還元鉄とスラグの十分な分離が行えないことがある。

[0009] 上記（1）～（3）の方法で得られた還元鉄は、例えば、電気炉精錬の原料として用いることができるが、電気炉内へ同時に持ち込まれる脈石量は少ないことが要求される。脈石量が多くなると、電気炉精錬時にスラグが多量に発生し、精錬に必要となるエネルギーが増加するためである。

[0010] 上記鉄鉱石に含まれる脈石のうち、 SiO_2 成分は最も多く、一般的な脈石成分であるが、上記電気炉精錬の原料として用いられる鉄源に含まれる SiO_2 量は、6質量%以下（望ましくは3.7質量%以下）に制限されている。しかし、脈石量が少ない高品位な鉄鉱石の供給源は限られているにもかかわらず、世界の鉄鋼生産量は増加傾向にあるため、高品位な鉄鉱石の供給量は不足することが懸念されている。そこで SiO_2 含有量の多い低品位な鉄鉱石（例えば、 SiO_2 含有量が6質量%以上の鉄鉱石）を利用する方法の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：米国特許公報第6048382号
特許文献2：特開2002-363624号公報
特許文献3：特開平10-147806号公報
特許文献4：特開2009-91664号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、塊成物の全てが完全に溶融しない半溶融状態で得られる還元鉄とスラグについて、還元鉄とスラグの分離性を高める技術を提供することにある。また、本発明の他の目的は、 SiO_2 を6質量%以上含有する低品位な鉄鉱石を用いた場合でも、電気炉法など従前の製鉄法で利用できる品位の還元鉄を製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 上記課題を解決することのできた本発明に係る還元鉄とスラグの混合物の製造方法とは、酸化鉄含有物質および炭材に、更に融点調整剤を配合した原料混合物を塊成化する工程と、得られた塊成物の一部が溶融するように加熱し、該塊成物に含まれる酸化鉄を還元する工程とをこの順で含む点に要旨を

有している。また、上記課題は、酸化鉄含有物質および炭材に、更に融点調整剤を配合した原料混合物を塊成化する工程と、得られた塊成物の一部が溶融する温度以上であって、完全に溶融する温度未満で前記塊成物を加熱することにより、該塊成物に含まれる酸化鉄を還元する工程とをこの順で含む点に要旨を有している還元鉄とスラグの混合物の製造方法によっても達成できる。

[0014] 本発明では、前記融点調整剤として配合するCaO供給物質の量を調整し、前記塊成物中のCaO量およびSiO₂量から求められるスラグの塩基度 $[CaO/SiO_2]$ を0.2以上、0.9未満の範囲に制御することが好ましい。前記CaO供給物質としては、例えば、CaO、Ca(OH)₂、およびCaCO₃よりなる群から選ばれる少なくとも一つを配合することが好ましい。

[0015] 本発明では、前記融点調整剤の配合量を調整し、前記塊成物を加熱するときの最高温度より100℃引いた温度における該塊成物に含まれる脈石の溶融量を50質量%以上とすることが好ましい。前記脈石の前記溶融量は、前記塊成物に含まれるCaO、SiO₂、およびAl₂O₃の三成分の量に基づいて決定すればよい。また、前記脈石がMgOを含む場合は、前記脈石の前記溶融量は、前記塊成物に含まれるCaO、SiO₂、Al₂O₃、およびMgOの四成分の量に基づいて決定すればよい。

[0016] 前記塊成物の加熱は、該塊成物に含まれるCaO-SiO₂-Al₂O₃三元系酸化物の溶融量が、該三元系酸化物量の50質量%以上となる温度に100℃を加えた温度で行うことが好ましい。また、前記脈石がMgOを含む場合は、前記塊成物の加熱は、該塊成物に含まれるCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO四元系酸化物の溶融量が、該四元系酸化物量の50質量%以上となる温度に100℃を加えた温度で行うことが好ましい。前記塊成物の加熱は、例えば、1200～1450℃で行うことが好ましい。

[0017] 本発明では、前記酸化鉄含有物質として、例えば、SiO₂を6質量%以上含有する鉄鉱石を用いても好適に実施できる。また、SiO₂の含有量が6質

量%未満の高品位な鉄鉱石を用いる場合は、該鉄鉱石に SiO_2 を配合し、高品位な鉄鉱石と SiO_2 との混合物に含まれる SiO_2 量が合計で6質量%以上となるように、 SiO_2 を外部から添加することによっても好適に実施ができる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、酸化鉄含有物質と炭材に、更に融点調整剤（鉄の融点に影響するものを除く）を配合したうえで、塊成物の一部が溶融し、完全に溶融しないように加熱することによって、還元ペレット内に、還元鉄とスラグが分離した状態で混合している混合物を製造できる。得られた混合物は、例えば、粉碎、磁選することによって還元鉄とスラグに容易に分離でき、夫々、所望の用途に利用できる。また、本発明では、（a）加熱温度を考慮したうえで、塊成物に含まれる脈石の溶融量が所定量以上となるように融点調整剤の配合量を調整するか、或いは（b）塊成物に含まれる $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の溶融量（塊成物が MgO を含む場合は、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の溶融量）を考慮したうえで、塊成物を加熱することによって、従来では通常用いることのなかった、例えば、低品位な鉄鉱石（例えば、 SiO_2 を6質量%以上含有する鉄鉱石など）を用いても還元鉄を製造できることも明らかにしている。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、加熱温度 T から $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の溶融温度 L 、 T または $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の溶融温度 L 、 T を引いた値（ $T-L$ 、 T ）と、非磁着率との関係を示すグラフである。

[図2]図2は、加熱温度 T から 100°C 下回る温度（ $T-100^\circ\text{C}$ ）における $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の溶融量または加熱温度 T から 100°C 下回る温度（ $T-100^\circ\text{C}$ ）における $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の溶融量と、非磁着率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明者らは、酸化鉄含有物質と炭材とを含む塊成物を、その一部が溶融し、全部が溶融しないように加熱して得られる還元鉄とスラグの混合物について、還元鉄とスラグに分離するときの分離性を高めるために鋭意検討を重ねてきた。その結果、酸化鉄含有物質と炭材との混合物に、更に融点調整剤を配合すれば、塊成物を加熱して得られる還元ペレットを、還元鉄とスラグに分離するときの分離性を向上できることを見出し、本発明を完成した。

[0021] また、本発明者らは、還元鉄とスラグ（脈石成分由来）とをより良好に分離するには、

（a）塊成物を加熱するときの加熱温度が決まっている場合は、上記融点調整剤（例えば、CaO供給物質など）の配合量を調整し、該塊成物を加熱するときの最高温度より100℃引いた温度における該塊成物に含まれる脈石成分の溶融量を50質量%以上とするか、或いは

（b）上記塊成物を、該塊成物に含まれるCaO-SiO₂-Al₂O₃三元系酸化物の溶融量が、該三元系酸化物量の50質量%以上となる温度に100℃を加えた温度で加熱すれば良いことも明らかにした。また、上記塊成物がMgOを含有している場合は、該塊成物に含まれるCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO四元系酸化物の溶融量が、該四元系酸化物量の50質量%以上となる温度に100℃を加えた温度で加熱すれば良いことも明らかにした。

[0022] また、本発明者らは、上記酸化鉄含有物質として、従来では殆ど使用されていなかった低品位な鉄鉱石（例えば、SiO₂を6質量%以上含有する鉄鉱石など）を原材料として用い、電気炉精錬の原料として用いられる還元鉄を製造することについても検討を重ねてきた。その結果、低品位な鉄鉱石、炭材、および融点調整剤を含む原料混合物を用い、CaO/SiO₂比を所定の範囲に調整した上で塊成化した塊成物を準備し、この塊成物を部分的に溶融した状態に加熱還元することにより、還元鉄とスラグ（脈石成分）が混在しているが、これらは分離可能な状態の還元ペレットとなること。そして、この還元ペレットは、粉碎・磁選などの処理により十分に還元鉄とスラグ（脈石成分）との分離が行えることを見出した。以下、本発明に係る還元鉄とス

ラグの混合物の製造方法について説明する。

[0023] 本発明において還元鉄とスラグの混合物を製造するにあたっては、酸化鉄含有物質および炭材に、更に融点調整剤を配合した原料混合物を塊成化する工程（以下、塊成化工程という）と、得られた塊成物の一部が溶融するように加熱し、該塊成物に含まれる酸化鉄を還元する工程（以下、加熱工程という）とをこの順で含むことが重要である。この加熱工程は、得られた塊成物の一部が溶融する温度以上であって、完全に溶融する温度未満で前記塊成物を加熱することにより、該塊成物に含まれる酸化鉄を還元して行えばよい。

[0024] [塊成化工程]

本発明の塊成化工程では、酸化鉄含有物質および炭材に、更に融点調整剤を配合することが重要である。

[0025] 上記融点調整剤とは、鉄の融点に影響する物質は除くこととし、塊成物に含まれる酸化鉄以外の成分（特に、脈石）の融点に影響する物質を意味する。即ち、上記原料混合物として融点調整剤を配合することによって、塊成物に含まれる酸化鉄以外の成分（特に、脈石）の融点に影響を与え、例えばその融点を降下させることができる。それにより脈石成分は、溶融が促進され、溶融スラグを形成する。このとき酸化鉄の一部は溶融スラグに溶解し、溶融スラグ中で還元されて金属鉄となる。溶融スラグ中で生成した金属鉄は、固体のまま還元された金属鉄と接触することにより、固体の還元鉄として凝集する。このようにして本発明では、還元鉄とスラグの混合物が得られる。

[0026] 上記融点調整剤としては、少なくともCaO供給物質を含むものを用いることが好ましい。上記CaO供給物質としては、例えば、CaO（生石灰）、Ca(OH)₂（消石灰）、CaCO₃（石灰石）、およびCaMg(CO₃)₂（ドロマイト）よりなる群から選ばれる少なくとも一つを配合することが好ましい。

[0027] 上記融点調整剤としては、上記CaO供給物質のみを用いても良いし、上記CaO供給物質に加えて、例えば、MgO供給物質、Al₂O₃供給物質、SiO₂供給物質などを用いることができる。MgO、Al₂O₃、およびSiO₂

も、上記CaOと同様、塊成物に含まれる酸化鉄以外の成分（特に、脈石）の融点に影響する物質である。上記MgO供給物質としては、例えば、MgO粉末、天然鉱石や海水などから抽出されるMg含有物質、MgCO₃よりなる群から選ばれる少なくとも一つを配合することが好ましい。上記Al₂O₃供給物質としては、例えば、Al₂O₃粉末、ボーキサイト、ベーマイト、ギブサイト、ダイアスポアなどを配合することが好ましい。上記SiO₂供給物質としては、例えば、SiO₂粉末や珪砂などを用いることができる。

[0028] 本発明では、上記塊成物に配合するCaO供給物質の量を調整し、上記塊成物中のCaO量（質量％）とSiO₂量（質量％）から求められるスラグの塩基度（CaO/SiO₂）が0.2以上、0.9未満の範囲となるように調整することが好ましい。上記スラグの塩基度をこの範囲に制御することによって、上記塊成物に含まれる脈石（特に、CaO-SiO₂-Al₂O₃三元系酸化物またはCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO四元系酸化物）の融点を低下させることができる。そのため比較的低温でも脈石を溶融させることができ、塊成物内の溶融量を増加させることができる。上記スラグの塩基度は、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.35以上である。また、上記スラグの塩基度は、より好ましくは0.8以下、更に好ましくは0.5以下である。

[0029] 上記酸化鉄含有物質としては、例えば、鉄鉱石、砂鉄、製鉄ダスト、非鉄精錬残渣、製鉄廃棄物などを用いることができる。

[0030] 本発明では、従来では通常用いることのなかった低品位な鉄鉱石を用いることができる。例えば、SiO₂を6質量％以上含有している低品位な鉄鉱石（以下、高SiO₂含有鉄鉱石ということがある。）を準備し、この高SiO₂含有鉄鉱石と炭材と融点調整剤とを含む原料混合物を塊成化して塊成物を製造すればよい。低品位な鉄鉱石と炭材と融点調整剤を含む塊成物を加熱することによって、炭材中の灰分および融点調整剤を融剤として利用し、塊成物内に溶融スラグを部分生成し、還元鉄の凝集化を図ることができ、還元鉄を短時間で製造できる。即ち、本発明のように低品位な鉄鉱石と炭材と融点調

整剤を含む塊成物を加熱する場合には、塊成物内に $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系溶融スラグが生成しても FeO が近傍の炭材に含まれる炭素と反応し、速やかに還元鉄が製造される。そのため塊成物内では、還元鉄と SiO_2 等の脈石が分離して生成しているため、還元鉄とスラグが混在していても、これらを粉砕することによって脈石が容易に破碎され、還元鉄とスラグ（脈石成分）とに分離できる。従って従来では上記高 SiO_2 含有鉄鉱石は、脈石の含有量が多いため、商用の鉄鉱石としては用いられていなかったが、本発明によれば高 SiO_2 含有鉄鉱石を鉄源として用いることができる。

[0031] 一方、従来技術の欄に掲げた（１）の方法のように、鉄鉱石を含む焼成ペレットを約 1000°C のシャフト炉内で還元ガスによって還元する方法によっても還元鉄を製造できるが、この方法で 1200°C を超える高温で還元ガスによって還元すると、焼成ペレット内に $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系溶融スラグが生成し、還元の進行が停滞する。従って加熱温度は 1200°C 以下で行う必要がある。しかし加熱を 1200°C 以下で行うと加熱時間を長くしても還元鉄の凝集化が不十分になるため、還元鉄と脈石との粉砕分離が困難となる。

[0032] 上記高 SiO_2 含有鉄鉱石としては、 SiO_2 を 6 質量％以上含有している鉄鉱石を準備すればよく、鉄鉱石は、 SiO_2 以外の脈石として、通常、 Al_2O_3 などを含有している。なお、本発明では、 SiO_2 の含有量が 6 質量％未満の高品位な鉄鉱石を用いることもできる。この場合は、高品位な鉄鉱石に SiO_2 を配合し、該鉄鉱石と SiO_2 との混合物に含まれる SiO_2 量が合計で 6 質量％以上となるように、 SiO_2 を外部から添加すればよい。

[0033] 上記炭材としては、例えば、石炭やコークスなどを用いることができる。上記炭材は、上記酸化鉄含有物質に含まれる酸化鉄を還元できる量の固定炭素を含有していればよい。具体的には、上記酸化鉄含有物質に含まれる酸化鉄を還元できる固定炭素量に対して、 $\pm 5\%$ の範囲で含有していればよい。

[0034] 上記塊成物は、酸化鉄含有物質、炭材、および融点調整剤以外の成分として、バインダーなどが配合されていてもよい。上記バインダーとしては、例えば、多糖類（例えば、コーンスターチや小麦粉等の澱粉など）などを用い

ることができる。

[0035] 上記酸化鉄含有物質、炭材、および融点調整剤は、混合する前に予め粉砕しておくことが好ましい。上記酸化鉄含有物質は、例えば、平均粒子直径が $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 、上記炭材は、例えば、平均粒子直径が $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 、上記融点調整剤は、例えば、平均粒子直径が $5 \sim 90 \mu\text{m}$ となるように粉砕することが推奨される。

[0036] 上記酸化鉄含有物質等を粉砕する方法は特に限定されず、公知の方法を採用でき、例えば、振動ミル、ロールクラッシャやボールミルなどを用いればよい。

[0037] 上記原料混合物を混合する混合機としては、例えば、回転容器形混合機や固定容器形混合機を用いることができる。回転容器形混合機としては、例えば、回転円筒形、二重円錐形、V形などの混合機を用いることができる。固定容器形混合機としては、例えば、混合槽内に回転羽（例えば、鋤など）を設けた混合機を用いることができる。

[0038] 上記原料混合物を塊成化する塊成機としては、例えば、皿形造粒機（ディスク形造粒機）やドラム形造粒機（円筒形造粒機）、双ロール型ブリケット成型機などを用いることができる。

[0039] 上記塊成物の形状は特に限定されず、例えば、塊状、粒状、ブリケット状、ペレット状、棒状などであればよく、好ましくはペレット状やブリケット状であればよい。

[0040] なお、上記高 SiO_2 含有鉄鉱石から SiO_2 含有量の少ない鉄鉱石を選鉱処理する方法として、例えば、磁力選鉱法や浮遊選鉱法が知られている。磁力選鉱法とは磁性のある酸化鉄と非磁性の脈石成分を磁力で分離する方法であるが、酸化鉄と脈石がそれぞれ分離していることが必要である。しかし、微細に粉砕しても脈石が分離できない鉄鉱石も多く、脈石の多い部分は利用せず廃棄されてしまうことも多い。浮遊選鉱法とは、高 SiO_2 含有鉄鉱石を微細粉砕し、スライム状にしたうえで気泡剤を添加して鉄鉱石を浮上分離させる方法である。しかし浮遊選鉱法は処理コストが高く、鉄鉱石への大規模な

利用は進んでいない。

[0041] [加熱工程]

本発明の加熱工程では、上記塊成化工程で得られた塊成物の一部が溶融するように加熱し、該塊成物に含まれる酸化鉄を還元することが重要である。即ち、塊成物の一部が溶融する温度以上であって、完全に溶融する温度未満で上記塊成物を加熱することが重要である。具体的には、加熱炉に上記塊成物を供給し、例えば、 $1200\sim1450^{\circ}\text{C}$ の温度域で加熱し、塊成物に含まれる酸化鉄を炭材で還元して還元鉄を製造すればよい。この温度域は、塊成物内で成分の一部が溶融するが、融液の染み出しが殆どなく、塊成物の形状を保って塊成物全体は溶融しない温度である。この温度域で加熱することによって還元鉄と、脈石に起因するスラグ等が内部に混在した還元ペレットが得られる。

[0042] 本発明では、上記塊成物の加熱は、該塊成物に含まれる $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の溶融量が、該三元系酸化物量の 50 質量%以上となる温度に 100°C を加えた温度で行うことが好ましい。即ち、上記塊成物の成分組成が決定した場合には、該塊成物に含まれる $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の溶融量が該三元系酸化物量の 50 質量%以上となる温度 t を計算により求め、この温度 t に 100°C を加えた温度 ($t+100^{\circ}\text{C}$) 以上の温度で上記塊成物の加熱を行えばよい。「 $t+100$ 」 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で加熱することによって塊成物に含まれる脈石を十分に溶融させることができ、溶融した脈石は凝集し、還元鉄との分離が促進される。従って得られる還元鉄とスラグの混合物は、還元鉄とスラグの分離性が良好なものとなる。その結果、還元鉄の回収率を高めることができ、還元鉄の生産性を向上させることができる。

[0043] また、上記塊成物が MgO を含有する場合は、該塊成物に含まれる $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の溶融量が、該四元系酸化物量の 50 質量%以上となる温度に 100°C を加えた温度で行うことが好ましい。即ち、上記塊成物の成分組成が決定した場合には、該塊成物に含まれる CaO

$\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ 四元系酸化物の溶融量が該四元系酸化物量の 50 質量%以上となる温度 t を計算により求め、この温度 t に 100°C を加えた温度 ($t + 100^\circ\text{C}$) 以上の温度で上記塊成物の加熱を行えばよい。

[0044] 上記 $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物または $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ 四元系酸化物の溶融量は、熱力学データベースソフトを使って計算できる。本発明においては FactSage 6.2 (Thermfact and GTT-Technologies 製) および熱力学データベース FAST53、FToxid を用いた。

[0045] 上記加熱炉としては、公知の炉を用いればよく、例えば、移動炉床式加熱炉を用いればよい。移動炉床式加熱炉とは、炉床がベルトコンベアのように炉内を移動する加熱炉であり、具体的には、回転炉床炉が例示できる。回転炉床炉は、炉床の始点と終点が同じ位置になるように、炉床の外観形状が円形（ドーナツ状）に設計されており、炉床上に供給された塊成物は、炉内を一周する間に加熱還元されて還元鉄を生成する。従って、回転炉床炉には、回転方向の最上流側に塊成物を炉内に供給する装入手段が設けられ、回転方向の最下流側（回転構造であるため、実際には装入手段の直上流側になる）に排出手段が設けられる。

[0046] 本発明で得られる還元された塊成物内部の還元鉄粒子の平均粒子直径は、 $1\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$ 程度である。一方、従来技術の欄に掲げた（2）や（3）の方法のように、炉内で塊成物を完全に溶融させて得られる粒状金属鉄の平均粒子直径は、 8mm 程度以上である。

[0047] 上記加熱工程で得られた還元ペレットは、粉砕した後、磁選により還元鉄とスラグに分離して夫々を回収すればよい。上記還元ペレットを粉砕する方法としては、公知の方法を採用でき、例えば、振動ミル、ロールクラッシャ、ボールミル、ローラーミルなどを用いればよい。

[0048] [好ましい態様]

本発明では、上記加熱工程において、上記塊成物を加熱するときの最高温度を $T (^\circ\text{C})$ としたとき、この温度 T より 100°C 引いた温度における該塊

成物に含まれる脈石の溶融量が、脈石の50質量%以上となるように上記融点調整剤の配合量を調整することが好ましい。即ち、上記塊成物の加熱温度が決まっている場合には、加熱時に溶融量が多くなるように塊成物に含まれる成分の融点を融点調整剤を用いて予め調整しておくことが好ましい。そして、塊成物を加熱したときに、該塊成物に含まれる脈石の50質量%以上が確実に溶融するように、加熱時の最高温度Tよりも100℃引いた温度における脈石の溶融量を基準として上記融点調整剤を配合して塊成物の成分調整を行えばよい。

[0049] 上記脈石成分の上記溶融量は、上記塊成物に含まれる脈石成分のうち、特に、 CaO 、 SiO_2 、および Al_2O_3 の三成分の量に基づいて決定するか、上記塊成物が MgO を含有する場合は、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、および MgO の四成分の量に基づいて決定すればよい。

[0050] 本願は、2011年11月18日に出願された日本国特許出願第2011-253124号に基づく優先権の利益を主張するものである。2011年11月18日に出願された日本国特許出願第2011-253124号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

[0051] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、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包含される。

実施例

[0052] [実験例1]

炭材、融点調整剤、および下記表1に示す成分組成の鉄鉱石Kを含む原料混合物を塊成化し、得られた塊成物を電気炉で加熱し、得られた還元ペレットを粉砕し、粉砕物を磁選分離して還元鉄を製造した。このとき実験例1では、鉄鉱石Kに SiO_2 を添加し、 SiO_2 量の異なる鉄鉱石を模擬して調製し、鉄鉱石に含まれる SiO_2 量が還元鉄の回収率に及ぼす影響を調べた。なお、鉄鉱石Kは、 CaO を含有していない。また、本発明では、還元鉄とスラ

グの分離性を評価するための指標として、還元鉄の回収率を用いている。

[0053] 下記表 1 に示す鉄鉱石 K は、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有しており、 SiO_2 量は 2.78 質量%であるため、一般的には、高品位鉄鉱石と呼ばれている。

なお、 T. Fe は、全鉄量を意味している。

[0054] この鉄鉱石 K に、 SiO_2 を添加し、 SiO_2 量の異なる鉄鉱石 a～c を模擬して調製した。調製した鉄鉱石 a～c の成分組成を下記表 2 に示す。下記表 2 に示す鉄鉱石 a は、塊成物全体に対して 6.2 質量%の SiO_2 を添加して調製した例であり、下記表 2 に示す鉄鉱石 b は、塊成物全体に対して 1.2 質量%の SiO_2 を添加して調製した例であり、下記表 2 に示す鉄鉱石 c は、塊成物全体に対して 6.2 質量%の SiO_2 を添加して調製した例である。下記表 2 に示す鉄鉱石 a、c は、いずれも低品位鉄鉱石を模擬しており、鉄鉱石 b は高品位鉄鉱石を模擬している。

[0055] 下記表 2 に示す鉄鉱石 a～c ($=$ 鉄鉱石 K + SiO_2)、炭材、融点調整剤、およびバインダーを混合し、転動造粒により $\phi 19\text{ mm}$ の塊成物を製造した。上記炭材は、鉄鉱石に含まれている酸化鉄として結合している酸素量のモル数に対し、 $\pm 2\%$ の固定炭素有する炭材を配合した。上記融点調整剤としては、石灰石 (CaCO_3) と珪石を配合した。上記バインダーとしては、小麦粉を配合した。

[0056] 下記表 3 に、乾燥後の塊成物の成分組成を示す。なお、下記表 3 において、 T. C は全炭素量、 CaO/SiO_2 は塩基度を示している。また、 $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ は脈石量を意味している。

[0057] 次に、得られた塊成物を電気炉へ装入し、18 分間加熱して塊成物に含まれる酸化鉄を還元して還元鉄を製造した。このときスラグが副生した。電気炉内の温度は 1300°C とし、電気炉内の雰囲気は、体積率で、 CO_2 ガス： N_2 ガス $= 30 : 70$ に調整した。

[0058] 得られた還元ペレットを振動ミルを用い、直径が 3 mm 以下となるように粉碎した後、磁石を用いて磁選分離した。磁選分離には、2000 ガウスの磁石を用い、試料位置における磁力を 200 ガウスから 500 ガウスに調整

し、繰り返し磁着操作による方法を採用した。磁選分離により得られた磁着物と非磁着物の成分組成を下記表4に示す。表中、M. Feは、金属鉄量を示している。また、下記表4には、磁選分離する前の粉砕物の成分に相当する平均値（表4では「磁選前」と表記）も併せて示す。表4に示した「磁選前」の値は、磁着物と非磁着物の質量比に各成分のそれぞれの量に乗じて加えた成分値（加重平均）である。

[0059] 次に、下記表5に、磁選分離により得られた磁着物と非磁着物の割合、金属化率（Met Fe）、 CaO/SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Fe回収率を示す。

[0060] 金属化率（Met Fe）は、次式で算出される。

$$\text{Met Fe (\%)} = [\text{金属鉄量 (M. Fe)}] / [\text{全鉄量 (T. Fe)}] \times 100$$

[0061] 磁着物のFe回収率と、非磁着物のFe回収率は、次式で算出される。

$$\text{磁着物のFe回収率 (\%)} = [\text{磁着物の割合 (\%)}] \times [\text{磁着物のT. Fe (\%)}] / [\text{平均T. Fe (\%)}]$$

$$\text{非磁着物のFe回収率 (\%)} = [\text{非磁着物の割合 (\%)}] \times [\text{非磁着物のT. Fe (\%)}] / [\text{平均T. Fe (\%)}]$$

[0062] 下記表4に示すNo. 1と3は、塊成物の一部が溶融するように加熱（即ち、塊成物の一部が溶融する温度以上であって、完全に溶融する温度未満で該塊成物を加熱）した例であり、No. 2は、塊成物が溶融しない状態で加熱した例である。下記表4に示すNo. 1と3は、還元鉄の粉砕物を磁選分離できたが、No. 2は、還元鉄の粉砕物を磁選分離できなかった。下記表3と表4から明らかなように、塊成物中のスラグの塩基度を0.37～0.38に調整することによって、この塊成物を加熱還元して得られた還元ペレットを粉砕した粉砕物は、磁着物（主に還元鉄）と非磁着物（主にスラグ）に磁選分離できる。これに対し、塊成物中のスラグの塩基度を0.90に調整した場合には、この塊成物を加熱還元して得られた還元ペレットを粉砕した粉砕物は、磁着物（主に還元鉄）と非磁着物（主にスラグ）に磁選分離で

きないことが分かる。

[0063] 下記表3、表4のNo. 1、3から、炭材と、 SiO_2 を6質量%以上含有する鉄鉱石とを含む塊成物を還元後に粉砕、磁選分離することによって、磁着物中の T.Fe を75.89～77.87質量%、非磁着物中の T.Fe を14.63～17.43質量%にできることが分かる。従って非磁着物中の T.Fe 量を低減できるため、 Fe 損失を抑えることができる。また、非磁着物中の SiO_2 は46.10～47.20質量%であるのに対し、磁着物中の SiO_2 は11.70～12.87質量%であり、 SiO_2 の殆どを非磁着物として回収できることが分かる。

[0064] [表1]

鉄鉱石	鉄鉱石の成分組成(質量%)			
	T.Fe	FeO	SiO_2	Al_2O_3
K	63.18	0.27	2.78	1.89

[0065] [表2]

鉄鉱石	鉄鉱石の成分組成(質量%)			
	T.Fe	FeO	SiO_2	Al_2O_3
a	58.04	0.25	10.49	1.87
b	62.15	0.27	4.33	1.89
c	58.14	0.25	10.33	1.87

[0066] [表3]

塊成物	鉄鉱石	塊成物の成分組成(質量%)							
		T.Fe	FeO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	T.C	CaO/SiO_2	$\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$
α	a	44.59	0.19	8.62	3.27	2.04	14.50	0.38	13.93
β	b	46.70	0.20	4.05	3.65	2.02	15.02	0.90	9.72
γ	c	44.84	0.19	8.73	3.25	1.99	13.60	0.37	13.97

[0067]

[表4]

No.	塊成物		成分組成(質量%)							
			T.Fe	M.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	T.C	S
1	α	磁着物	75.89	69.64	7.75	12.87	4.61	3.08	1.64	0.078
		非磁着物	14.63	1.97	16.09	47.20	15.89	11.70	5.47	0.138
		磁選前	73.39	66.88	8.09	14.27	5.07	3.43	1.80	0.080
2	β	磁選分離できず								
3	γ	磁着物	77.87	69.48	10.57	11.70	4.38	2.86	0.52	0.073
		非磁着物	17.43	1.53	18.25	46.10	15.57	11.51	3.64	0.131
		磁選前	74.14	65.29	11.04	13.82	5.07	3.39	0.71	0.080

[0068] [表5]

No.	塊成物		割合 (質量%)	MetFe (%)	成分組成(質量%)			Fe回収率 (%)
					CaO/SiO ₂	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	CaO+SiO ₂ +Al ₂ O ₃	
1	α	磁着物	95.92	91.76	0.36	0.24	20.56	99.19
		非磁着物	4.08	13.47	0.34	0.25	74.79	0.81
		磁選前	—	88.57	0.36	0.24	22.77	100
2	β	磁選分離できず						
3	γ	磁着物	93.83	89.23	0.37	0.24	18.94	98.55
		非磁着物	6.17	8.78	0.34	0.25	73.18	1.45
		磁選前	—	84.26	0.37	0.24	22.29	100

[0069] [実験例2]

炭材、融点調整剤、および下記表6に示す成分組成の鉄鉱石Lとを含む原料混合物を塊成化し、得られた塊成物を電気炉で加熱し、得られた還元ペレットを粉砕し、粉砕物を磁選分離して還元鉄を製造した。このとき実験例2では、塊成物のスラグの塩基度と電気炉での加熱温度が、磁選分離後の磁着物に含まれるSiO₂量に及ぼす影響を調べた。

[0070] 下記表6に示す鉄鉱石Lは、SiO₂量が8.61質量%と多いが、他の脈石量は少なくなっている(CaO量は0.22質量%、Al₂O₃量は0.03質量%)。また、この鉄鉱石Lは、FeOが25.63質量%と多く、一般的には、マグネタイト鉱石と呼ばれている。

[0071] 下記表6に示す鉄鉱石L、炭材、融点調整剤、およびバインダーを混合し、転動造粒によりφ19mmの塊成物δ、εを製造した。上記炭材は、鉄鉱石Lに含まれている酸化鉄として結合している酸素量に対し、±2%の固定炭素を有する炭材を配合した。上記融点調整剤として、石灰石(CaCO₃)

と珪石を配合することによって塊成物のスラグの塩基度を調整した。上記バインダーとしては、上記実験例 1 と同様、小麦粉を配合した。下記表 7 に、乾燥後の塊成物の成分組成を示す。

- [0072] 次に、得られた塊成物を電気炉へ装入し、18 分間加熱して塊成物に含まれる酸化鉄を還元し、還元鉄とスラグを含む還元ペレットを製造した。電気炉内の温度 T は 1300℃または 1350℃とし、電気炉内は N₂ガス雰囲気調整した。
- [0073] 得られた還元ペレットを、上記実験例 1 と同様、直径が 3 mm 以下となるように粉碎した後、磁石を用いて磁選分離した。磁選分離により得られた磁着物と非磁着物の成分組成を下記表 8 に示す。また、下記表 8 には、磁選分離する前の粉碎物の成分に相当する平均値（表 8 では「磁選前」と表記）も併せて示す。表 8 に示した「磁選前」の値は、磁着物と非磁着物の質量比に各成分のそれぞれの量を乗じて加えた成分値（加重平均）である。
- [0074] 次に、下記表 9 に、磁選分離により得られた磁着物と非磁着物の割合、金属化率（Me t Fe）、CaO/SiO₂、Al₂O₃/SiO₂、CaO+SiO₂+Al₂O₃、Fe 回収率を示す。
- [0075] 下記表 8 に示す No. 5 と 6 は、塊成物の一部が溶融するように加熱（即ち、塊成物の一部が溶融する温度以上であって、完全に溶融する温度未満で該塊成物を加熱）した例であり、No. 4 は、塊成物が溶融しない状態で加熱した例である。下記表 8 に示す No. 5 と 6 は、還元鉄の粉碎物を磁選分離できたが、No. 4 は、加熱温度が 1300℃と低かったため、還元鉄の粉碎物を磁選分離できなかった。下記表 7 と表 8 から明らかなように、塊成物のスラグの塩基度を 0.31 に調整することによって（No. 5 と 6）、この塊成物を加熱還元して得られた還元ペレットの粉碎物を、磁着物（主に還元鉄）と非磁着物（主にスラグ）に磁選分離できる。これに対し、塊成物のスラグの塩基度を 0.50 に調整した場合であっても（No. 4）、加熱温度が低いと、この塊成物を加熱還元して得られた還元ペレットの粉碎物を、磁着物（主に還元鉄）と非磁着物（主にスラグ）に磁選分離できないこと

が分かる。

[0076] 下記表8のNo. 5と6を比較すると、1300℃で加熱した場合には、磁着物に含まれるSiO₂量は9.21質量%であったが、1350℃で加熱した場合には、磁着物に含まれるSiO₂量を5.73質量%にまで低減できることが分かる。従って高温で加熱することによって磁着物に含まれるSiO₂量を低減できることが分かる。

[0077] [表6]

鉄鉱石	鉄鉱石の成分組成(質量%)						
	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	T.C
L	65.14	25.63	8.61	0.22	0.03	0.25	0.04

[0078] [表7]

塊成物	塊成物の成分組成(質量%)								
	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	T.C	CaO/SiO ₂	CaO+SiO ₂ +Al ₂ O ₃
δ	49.93	19.99	7.25	3.65	0.53	0.24	14.30	0.50	11.43
ε	51.48	20.86	7.48	2.29	0.57	0.25	14.40	0.31	10.34

[0079] [表8]

No.	塊成物	加熱温度T (°C)		成分組成(質量%)							
				T.Fe	M.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	T.C
4	δ	1300	磁着物	80.10	78.80	1.65	11.70	5.78	0.85	0.37	0.87
			非磁着物	(全量磁着)							
			磁選前	80.10	78.80	1.65	11.70	5.78	0.85	0.37	0.87
5	ε	1300	磁着物	85.41	83.96	1.86	9.21	2.82	0.71	0.31	0.75
			非磁着物	4.76	0.93	4.80	61.88	18.40	7.97	1.93	2.78
			磁選前	82.13	80.58	1.98	11.35	3.45	1.01	0.38	0.83
6	ε	1350	磁着物	90.60	89.86	0.92	5.73	1.71	0.56	0.19	0.72
			非磁着物	4.61	0.91	4.72	61.16	18.05	12.05	1.91	0.24
			磁選前	83.43	82.44	1.25	10.35	3.07	1.52	0.33	0.68

[0080]

[表9]

No.	塊成物		割合 (質量%)	MetFe (%)	成分組成(質量%)			Fe回収率 (%)
					CaO/SiO ₂	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	CaO+SiO ₂ +Al ₂ O ₃	
4	δ	磁着物	100	98.38	0.49	0.07	18.33	100
		非磁着物	0	—	—	—	—	0
		磁選前	—	98.38	0.49	0.07	18.33	100
5	ε	磁着物	95.93	98.30	0.31	0.08	12.74	99.8
		非磁着物	4.07	19.54	0.30	0.13	88.25	0.2
		磁選前	—	95.09	0.31	0.08	15.81	100
6	ε	磁着物	91.66	99.18	0.30	0.10	8.00	99.5
		非磁着物	8.34	19.74	0.30	0.20	91.26	0.5
		磁選前	—	92.55	0.30	0.11	14.94	100

[0081] [実験例3]

実験例3では、塊成物に含まれるCaO—SiO₂—Al₂O₃三元系酸化物の溶融量または塊成物に含まれるCaO—SiO₂—Al₂O₃—MgO四元系酸化物の溶融量と、電気炉における加熱温度が、磁選分離の結果に及ぼす影響を調べた。

[0082] 炭材、融点調整剤、および上記実験例1で用いた鉄鉱石aまたは上記実験例2で用いた鉄鉱石Lを含む原料混合物を塊成化し、得られた塊成物を電気炉で加熱し、得られた還元ペレットを粉砕し、粉砕物を磁選分離して還元鉄を製造した。このとき鉄鉱石aまたは鉄鉱石LにCaO、SiO₂、Al₂O₃、またはMgOを添加し、脈石量の異なる塊成物を調製した。

[0083] 上記実験例1で用いた鉄鉱石aまたは上記実験例2で用いた鉄鉱石L、炭材、融点調整剤、およびバインダーを混合し、転動造粒によりφ19mmの塊成物を製造した。上記炭材は、鉄鉱石に含まれている酸化鉄として結合している酸素量に対し、±2%の固定炭素を有する炭材を配合した。上記融点調整剤としては、石灰石(CaCO₃)と珪石を配合した。上記バインダーとしては、上記実験例1と同様、小麦粉を配合した。下記表10に、乾燥後の塊成物の成分組成のうち、CaO、SiO₂、Al₂O₃、およびMgOの合計を100%としたときの成分組成を示す。

[0084] また、鉄鉱石aを用いた例については、乾燥後の塊成物に含まれるCaO、SiO₂、およびAl₂O₃量に基づいて、塊成物に含まれるCaO—SiO₂

— Al_2O_3 三元系酸化物の溶融温度 L 、 T を、熱力学データベースソフト（「FactSage」）を用いて計算し、下記表10に併せて示す。鉄鉱石 L を用いた例については、乾燥後の塊成物に含まれる CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、および MgO 量に基づいて、塊成物に含まれる $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の溶融温度 L 、 T を、上記熱力学データベースソフトを用いて計算し、下記表10に併せて示す。

[0085] 次に、得られた塊成物を電気炉へ装入し、18分間加熱して塊成物に含まれる酸化鉄を還元し、還元鉄とスラグを含む還元ペレットを製造した。電気炉内の温度は1300℃または1350℃とした。電気炉内の雰囲気は、鉄鉱石 a を用いた $\text{No. } 7 \sim 9$ については N_2 ガス雰囲気（ N_2 ガス100体積％）とし、鉄鉱石 L を用いた $\text{No. } 10 \sim 12$ については体積率で、 CO_2 ガス： N_2 ガス＝30：70に調整した。

[0086] また、電気炉内での加熱温度 T から $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の溶融温度 L 、 T を引いた値（ $T-L$ 、 T ）または電気炉内での加熱温度 T から $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の溶融温度 L 、 T を引いた値（ $T-L$ 、 T ）を算出し、下記表10に併せて示す。 $T-L$ 、 T が負の値の場合は、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の溶融温度 L 、 T または $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の溶融温度 L 、 T を下回る温度で加熱していることを意味している。

[0087] また、加熱温度 T から100℃下回る温度（ $T-100^\circ\text{C}$ ）における $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の溶融量または加熱温度 T から100℃下回る温度（ $T-100^\circ\text{C}$ ）における $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の溶融量を上記「FactSage」を用いて計算した。結果を下記表10に併せて示す。なお、下記表10には、参考値として、加熱温度 T から50℃下回る温度（ $T-50^\circ\text{C}$ ）における $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の溶融量または加熱温度 T から50℃下回る温度（ $T-50^\circ\text{C}$ ）における $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の溶融量を計算した結果も併せて示す。

[0088] 次に、得られた還元ペレットを、上記実験例 1 と同様、ボールミルおよび振動ミルを用い、直径が 3 mm 以下となるように粉砕した後、磁石を用いて磁選分離した。下記表 10 には、磁選分離により得られた非磁着物の割合（非磁着率）を示す。

[0089] [表10]

No.	鉄鉱石	塊成物の成分組成(質量%)				LT (°C)	加熱温度T (°C)	T-L.T (°C)	融液量(質量%)		非磁着率 (%)
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO				T-50°C	T-100°C	
7	a	23.47	61.88	14.64	0	1245	1300	55	100	93	8.84
8	a	37.55	41.67	20.78	0	1320	1300	-20	0	0	0.9
9	a	23.26	62.49	14.24	0	1224	1300	76	100	92	5.64
10	L	31.28	62.13	4.54	2.06	1389	1350	-39	55	46	0
11	L	21.62	70.63	5.38	2.36	1552	1300	-252	65	55	4.07
12	L	21.62	70.63	5.38	2.36	1552	1350	-202	75	65	8.34

[0090] 次に、図 1 に、電気炉内での加熱温度 T から $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の熔融温度 L、T を引いた値 (T-L、T) または電気炉内での加熱温度 T から $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の熔融温度 L、T を引いた値 (T-L、T) と、非磁着率との関係を示す。図 1 において、No. 7~9 の結果を◆、No. 10~12 の結果を■で示す。図 1 から、T-L、T と、非磁着率との間には相関関係は無いことが分かる。特に、鉄鉱石 L のように、鉄鉱石に含まれる SiO₂ 量が多くなると、非磁着率のバラツキが大きくなることが分かる。

[0091] 次に、図 2 に、加熱温度 T から 100°C 下回る温度 (T-100°C) における $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の熔融量または加熱温度 T から 100°C 下回る温度 (T-100°C) における $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の熔融量と、非磁着率との関係を示す。図 2 において、No. 7~9 の結果を◆、No. 10~12 の結果を■で示す。図 2 から、加熱温度 T から 100°C 下回る温度における $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の熔融量または加熱温度 T から 100°C 下回る温度 (T-100°C) における $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の熔融量が 50 質量% 以上の場合には、非磁着率が高くなることが分かる。換言すると、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物または $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系

酸化物の溶融量が50質量%以上となる温度に100℃を加えた温度以上で塊成物を加熱すると、非磁着率が高くなるといえる。

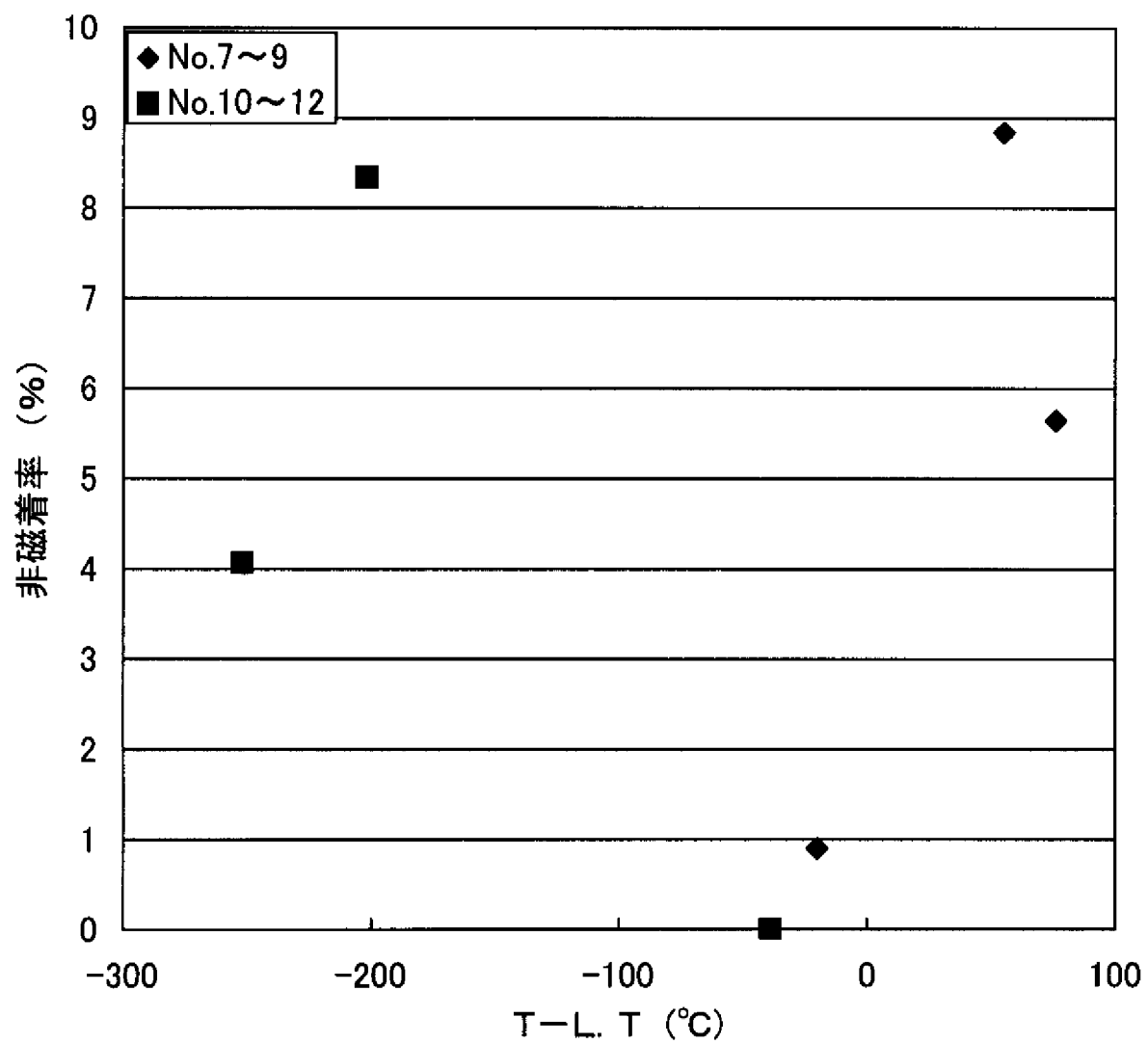
[0092] 以上の通り、本発明によれば、還元鉄とスラグとの分離性が向上し、還元鉄の回収率を向上できる。

請求の範囲

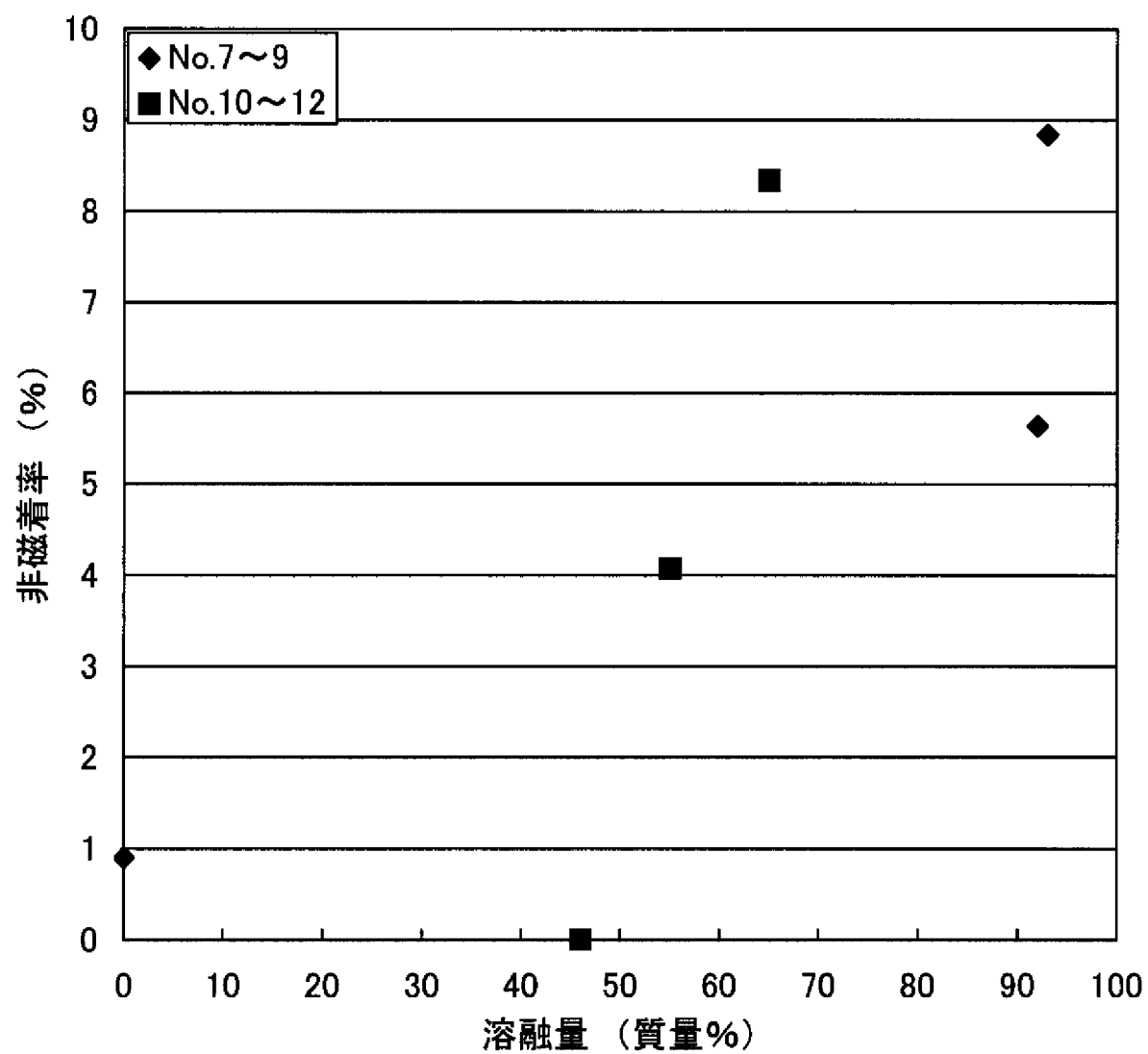
- [請求項1] 酸化鉄含有物質および炭材に、更に融点調整剤を配合した原料混合物を塊成化する工程と、
得られた塊成物の一部が溶融するように加熱し、該塊成物に含まれる酸化鉄を還元する工程と
をこの順で含むことを特徴とする還元鉄とスラグの混合物の製造方法。
- [請求項2] 酸化鉄含有物質および炭材に、更に融点調整剤を配合した原料混合物を塊成化する工程と、
得られた塊成物の一部が溶融する温度以上であって、完全に溶融する温度未満で前記塊成物を加熱することにより、該塊成物に含まれる酸化鉄を還元する工程と
をこの順で含むことを特徴とする還元鉄とスラグの混合物の製造方法。
- [請求項3] 前記融点調整剤は少なくともCaO供給物質を含み、塊成物に配合するCaO供給物質の量を、前記塊成物中のCaO量およびSiO₂量から求められるスラグの塩基度 $[CaO/SiO_2]$ が0.2以上、0.9未満となるように調整する請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記CaO供給物質として、CaO、Ca(OH)₂、およびCaCO₃よりなる群から選ばれる少なくとも一つを配合する請求項3に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記融点調整剤の配合量を調整し、前記塊成物を加熱するときの最高温度より100℃引いた温度における該塊成物に含まれる脈石の溶融量を50質量%以上とする請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記脈石の前記溶融量は、前記塊成物に含まれるCaO、SiO₂、およびAl₂O₃の三成分の量に基づいて決定される請求項5に記載の製造方法。

- [請求項7] 前記脈石の前記溶融量は、前記塊成物に含まれる CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、および MgO の四成分の量に基づいて決定される請求項5に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記塊成物の加熱は、該塊成物に含まれる $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系酸化物の溶融量が、該三元系酸化物量の50質量%以上となる温度に100℃を加えた温度で行う請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項9] 前記塊成物の加熱は、該塊成物に含まれる $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系酸化物の溶融量が、該四元系酸化物量の50質量%以上となる温度に100℃を加えた温度で行う請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項10] 前記塊成物の加熱は、1200～1450℃で行う請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項11] 前記酸化鉄含有物質として、 SiO_2 を6質量%以上含有する鉄鉱石を用いる請求項1または2に記載の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21B13/10 (2006.01) i, C22B1/244 (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)

C21B13/10, C22B1/244

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	JP 2005-48197 A (Kobe Steel, Ltd.), 24 February 2005 (24.02.2005), claims; paragraphs [0022] to [0026], [0040] to [0050], [0070] to [0079] & US 2002/0050187 A1 & EP 1307596 A & WO 2002/012570 A2 & DE 60117269 D & DE 60117269 T & AU 7774001 A & CA 2387343 A & TW 565618 B & PL 359526 A & BR 107120 A & AT 317917 T & AU 784378 B & ES 2258095 T & UA 74565 C & CN 1623003 A & RU 2244015 C & ZA 200202624 A	1-11

☒ 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
22 January, 2013 (22.01.13)

Date of mailing of the international search report
05 February, 2013 (05.02.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079131

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-261101 A (Mitsutaka HINO, Kobe Steel, Ltd.), 18 November 2010 (18.11.2010), paragraphs [0043], [0044] & EP 2418292 A1 & WO 2010/117008 A1 & TW 201100554 A & CA 2757346 A & KR 10-2011-0124801 A & AU 2010235450 A & CN 102361992 A & EA 201171218 A	1-11
Y A	WO 2011/118738 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims; paragraphs [0026], [0087], [0098] & JP 2011-219856 A & JP 2011-202227 A & AU 2011230263 A & CA 2792955 A & CN 102803523 A & TW 201211272 A	10,11
A	JP 2001-294919 A (Midrex International B.V.), 26 October 2001 (26.10.2001), paragraphs [0035] to [0038] & US 2001/0027701 A1 & EP 1187941 A & EP 1764420 A2 & EP 2221388 A1 & WO 2001/073137 A2 & DE 60125669 D & DE 60125669 T & DE 60144072 D & AU 4651501 A & BR 105934 A & CA 2374700 A & PL 353575 A & TW 562862 B & AU 783929 B & AT 350494 T & CN 1383453 A & CN 1763231 A & ES 2276777 T & RU 2228365 C & AR 27740 A & PL 205324 B & MX PA01012291 A & AU 2005232318 A & AT 498697 T & PE 702002 A & AU 2008211996 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C21B13/10(2006.01)i, C22B1/244(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. C21B13/10, C22B1/244

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y	JP 2005-48197 A（株式会社神戸製鋼所）2005.02.24, 特許請求の範囲、【0022】－【0026】、 【0040】－【0050】、【0070】－【0079】 & US 2002/0050187 A1 & EP 1307596 A & WO 2002/012570 A2 & DE 60117269 D & DE 60117269 T & AU 7774001 A & CA 2387343 A & TW 565618 B & PL 359526 A & BR 107120 A & AT 317917 T & AU 784378 B & ES 2258095 T & UA 74565 C & CN 1623003 A & RU 2244015 C & ZA 200202624 A	1-11

☒ 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

2 2 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 2 . 2 0 1 3

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100-8915

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）

池ノ谷 秀行

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

4 1 4 2

C (続き) . 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
Y	JP 2010-261101 A (日野 光元、株式会社神戸製鋼所) 2010. 11. 18, 【0043】、【0044】 & EP 2418292 A1 & WO 2010/117008 A1 & TW 201100554 A & CA 2757346 A & KR 10-2011-0124801 A & AU 2010235450 A & CN 102361992 A & EA 201171218 A	1-11
Y A	WO 2011/118738 A1 (株式会社神戸製鋼所) 2011. 09. 29, 請求の範囲、[0026]、[0087]、[0098] & JP 2011-219856 A & JP 2011-202227 A & AU 2011230263 A & CA 2792955 A & CN 102803523 A & TW 201211272 A	10, 11
A	JP 2001-294919 A (ミドレックス インターナショナル ビー. ブ イ.) 2001. 10. 26, 【0035】－【0038】 & US 2001/0027701 A1 & EP 1187941 A & EP 1764420 A2 & EP 2221388 A1 & WO 2001/073137 A2 & DE 60125669 D & DE 60125669 T & DE 60144072 D & AU 4651501 A & BR 105934 A & CA 2374700 A & PL 353575 A & TW 562862 B & AU 783929 B & AT 350494 T & CN 1383453 A & CN 1763231 A & ES 2276777 T & RU 2228365 C & AR 27740 A & PL 205324 B & MX PA01012291 A & AU 2005232318 A & AT 498697 T & PE 702002 A & AU 2008211996 A	1-11