

# 公告本

申請日期	91. 5. 17
案 號	91110408
類 別	CXB 11/00, 15/00

A4  
C4

533237

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	粒狀金屬之製法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1)伊東 修三 (2)津下 修
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	(1)(2)日本兵庫縣神戶市西區高塚台 1 丁目 5 番 5 號 神戶製鋼所股份有限公司神戶總合技術研究所內
	姓 名 (名稱)	神戶製鋼所股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本兵庫縣神戶市中央區協濱町 2 丁目 10 番 26 號
	代 表 人 姓 名	水越浩士

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：2001.6.18. 案號：2001-183932, 有 無主張優先權  
2002.1.16. 2002-007854

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( / )

[發明之詳細說明]

[發明所屬之技術領域]

本發明係關於一種粒狀金屬之製法，更詳細地說，係關於一種將含金屬氧化物之物質與碳質還原劑之混合物加熱，來還原金屬氧化物而製造粒狀金屬之際，可提高副產熔融礦渣之流動性，且藉由配合副原料(擁有促進礦渣之凝集的作用)，能以高良率、高生產性來製造出鐵等之金屬純度高且粒徑大之在搬運與使用上優異之粒狀金屬之方法。

又在本說明書中，係以本發明最能有效活用之粒狀金屬鐵之製法為主體做說明，惟本發明並不侷限於此，在例如將含鉻之礦石或含鎳之礦石等加熱、還原來製造鉻鐵合金、鎳鐵合金等之際亦可有效地活用。又於本發明中所謂的「粒狀」並不一定是正球狀，亦包含橢圓狀、卵形狀、或是該等形狀出現些許扁平化之形狀等。

[習知技術]

做為將例如氧化鐵源加熱還原來製造金屬鐵之方法，已知有將鐵礦石或氧化鐵顆粒等以碳材或還原性氣體做直接還原來得到還原鐵之直接製鐵法，具體而言，已知有例如米得雷克斯(Midrex)法中代表性之軸爐(shaft furnace)法。此直接製鐵法，係一種將以天然氣等所製造之還原氣體自軸爐下部之葉片口吹入，利用其還原力將氧化鐵還原來得到還原鐵之方法。

又近來取代天然氣改用石炭等之炭材做為還原劑之還原製鐵程序受到矚目，例如，將鐵礦石等之燒成顆粒與石

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 (✓)

炭粉一同以旋轉窯爐來加熱還原之所謂的 SL/RN 法已邁入實用化。

又在其他之還原鐵製造法方面，於美國專利第 3,443,931 號公報中，係揭示了將炭材與粉狀還原鐵混合做塊狀化，然後使其於旋轉爐床上加熱、還原來製造還原鐵之程序。此程序係將粉狀之鐵礦石與炭材做混合並成爲塊狀化，然後將之在高溫環境氣氛下加熱來進行還原。

以此等方法所得之還原鐵，可直接或是將之成形出磚狀後當作電爐等之鐵源而使用。又最近鐵碎屑之再利用盛行，由於上述方法所製造之還原鐵之其他金屬含量少，所以做爲混入碎屑中之不純金屬之稀釋材乃受到矚目。

又，做爲將鐵礦石直接加熱、還原來得到還原鐵之方法，已知有 DIOS 法等之熔融還原法。此方法係將鐵礦石做預備還原到金屬鐵佔 50%(代表質量%，以下亦同)程度以下，之後於鐵浴中與碳做直接反應而還原到金屬鐵爲止之方法，不過此種方法需要預備還原與鐵浴中之最終還原之 2 製程，是以作業相當繁雜，且因在鐵浴中所存在之熔融狀態的氧化鐵(FeO)與耐火物直接接觸，所以耐火物之耗損嚴重的問題也備受質疑。亦即處於熔融狀態之氧化鐵對於氧化鋁或氧化鎂等之耐火材具有高侵蝕作用。

另一方面，於美國專利第 6,036,744 號公報、日本專利特開平 09-256017 號、特開平 2000-144224 號公報、特開平 11-131119 號公報等當中，係揭示了將粉狀之碳質還原劑與氧化鐵混合，依必要性預備成形出塊狀之後在旋轉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 3 )

爐床上加熱、還原，並將所生成之還原鐵進一步加熱以和副產之礦渣藉由比重差做熔融分離後凝集，以製造粒狀或塊狀之高純度金屬鐵之方法。

依據此種方法，主要是將藉固相還原所生成之還原鐵加熱，進一步使得該還原鐵浸碳來降低熔點而促進熔融，從而可提高金屬鐵之生產性，可避免對耐火材侵蝕性高的熔融氧化鐵(FeO)所衍生之問題。

惟，於實施上述方法來製造高純度之粒狀金屬鐵之際，當鐵礦石等之原料中所含之脈石成分過多的情況，則副產之礦渣量會增加造成礦渣之凝集性變差，所得之金屬鐵的純度、良率也因而下降。又，基於原料中含有多量之SiO<sub>2</sub>的情形之鹼度調整，或是使用硫含量多之碳質還原劑的情況之脫硫等之目的，雖可在原料中添加含CaO之物質(例如CaCO<sub>3</sub>)，惟其結果會使得副產之礦渣量進一步增加，副產礦渣之凝集性更為惡化。

亦即當副產之礦渣的凝集性降低時，藉還原所生成之金屬鐵要自副產礦渣中充分分離出來會變得困難，金屬鐵之粒狀化或塊狀化無法順利進行，或金屬鐵中帶有礦渣、或生成許多極細微之粒狀金屬鐵而不易與副產礦渣做分離，要高良率地獲得在製品上適切粒度範圍之物會有困難。

又即使隨著鐵氧化物源之種類的不同，其中所含脈石成分有時較少，惟觀察到隨著礦渣形成成分之種類與含有組成，時有副產礦渣之凝集性變得惡劣之情況。

[發明所欲解決之課題]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(4)

鑒於以上問題，本發明者等統括做深入之研究，以該研究成果之一環來說，係發現讓含有碳質還原劑與含氧化鐵之物質的原料在加熱爐內還原熔融使得原料中之氧化鐵做固體還原之後，對生成之金屬鐵進一步加熱使之熔融的同時，一邊讓該金屬鐵與副產礦渣分離一邊使之凝集來製造粒狀金屬鐵，此時若使用固定碳含有率高的碳質還原劑，則可得到尺寸相對較大之粒狀金屬鐵，基於此見解申請人已於先前提出了專利申請。

此時，做為碳質還原劑之固定碳含有率在 73%以上、且將前述原料中之揮發成分含量控制在 3.9%以下，進一步相對於該原料之含氧化鐵物質中所含之氧化鐵份量將碳質還原劑之配合量控制在 45%以下，又，使得於上述加熱爐內藉固體還原所生成之金屬鐵在熔融之際之溫度控制在 1400°C 以上，發現可高良率地獲得尺寸相對較大之粒狀金屬鐵。

上述方法，做為能以更高良率來得到粒徑較大之粒狀金屬鐵的條件，在追究碳質還原劑對於凝集性所造成之影響的方面有其評價。不過此方法實際上可適用之碳質還原劑的種類相當受到限制。

而且在原料中、特別是氧化鐵源中所含脈石成分過多的情況，或是基於原料中含多量  $\text{SiO}_2$  之情況的鹼度調整目的，或是基於使用硫含有量過多之碳質還原劑的情況之脫硫目的，有時會於原料中配合  $\text{CaCO}_3$ ，惟此時副產礦渣之增多以及衍生之礦渣凝集性惡化的問題將無可避免。

## 五、發明說明 ( ㄟ )

且隨著氧化鐵源之種類之不同，即使如前所述般其中所含脈石成分較少，惟隨著礦渣形成成分之種類與含有組成，時有副產礦渣之凝集性變得惡劣之情況，關於此點仍有改善的空間。

本發明係著眼於此種事實而為者，其目的在於確立一種製法，係在將含有氧化鐵等之金屬氧化物與焦炭等之碳質還原劑而成之原料加熱、還原，然後進一步加熱使得金屬熔融同時讓副產之熔融礦渣凝集、分離，來製造高純度粒狀金屬之際，不論隨著金屬氧化物源之種類而變動之脈石成分之種類與量為多少，均可提升副產礦渣之凝集性，提高藉由加熱、還原所生成之粒狀金屬的純度，且可加大粒狀金屬尺寸且使其粒度接近，從而確實地提高最終所得之粒狀金屬的良率。

[用以解決課題之手段]

為了解決上述課題而得之本發明之粒狀金屬之製法，係將含有碳質還原劑與含金屬氧化物之物質而成之原料加熱，將該原料中之金屬氧化物還原之後，將所生成之金屬進一步加熱熔融，且一邊和副產之礦渣成分分離一邊凝集來製造粒狀金屬之方法中，具有於前述原料中配合副產礦渣之凝集促進劑之要點。

於實施本發明之製法之際，上述凝集促進劑之配合量在前述原料中所佔比例為 0.2 質量%以上 2.5 質量%以下、更佳為 0.4 質量%以上 2.0 質量%以下之範圍。

又做為上述原料，以使用粉末狀之含金屬氧化物之物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(6)

質、碳質還原劑以及凝集促進劑，使其較佳成爲均一的混合物來使用爲佳，又更佳係使用將該混合物做成顆粒、磚塊等之成塊化或是壓緊之原料。

又做爲上述凝集促進劑之較佳者，有氟化鈣( $\text{CaF}_2$ )、氧化硼( $\text{B}_2\text{O}_5$ )、碳酸鈉( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、以及氧化鈉( $\text{Na}_2\text{O}$ )，該等除了可單獨使用，依必要性併用 2 種以上亦當然有效。該等當中尤佳之凝集促進劑，若整體考量到成本以及凝集作用，則以螢石爲佳。

又，在實施本發明之方法之際之原料的加熱、還原，以使用移動爐床爐或是旋轉爐床爐來連續地實施較佳，此時，只要採行於爐床上事先將碳質物質鋪設於層上，之後裝入前述原料進行加熱、還原之方法，則可將爐內之原料裝入位置附近始終保持在高還原能力，可確實防止因來自爐加熱所使用之燃燒器的氧化性排氣(二氧化碳與水蒸氣等)所可能生成之還原鐵的再氧化。

又此方法特別在金屬氧化物方面係使用鐵氧化物，具體而言，做爲含金屬氧化物之物質，使用擇自鐵礦石、製鋼粉塵、製鋼廢棄物以及金屬廢棄材等之 1 種或 2 種以上，藉此可有效地活用於粒狀金屬鐵之製造上。此時，只要將做爲製鋼粉塵之於不鏽鋼熔製時所生成之粉塵(以下，稱爲不鏽鋼粉塵)與鐵礦石或軋製氧化皮(mill scale)等之氧化鐵源一同使用，即可將該粉塵中所含之 Ni, Cr, Mo 等之有價值金屬以包夾在粒狀鐵之狀態來有效率地回收，故爲所希望者。

## 五、發明說明 ( 7 )

## [發明之實施形態]

如上所述，本發明對於金屬氧化物源在加熱、還原製程所副產之熔融礦渣，使得具有凝集促進作用之成分包含在原料中，於加熱、還原後進一步加熱來促進所生成之熔融金屬與副產礦渣之分離，藉此可在高生產性的前提下以良好的產率來製造高純度、尺寸較大且尺寸分布均一之粒狀金屬。以下，再次以金屬氧化物之代表例的氧化鐵為原料來製造粒狀金屬鐵的情況做為主體做說明。

本案是將於先前所述般之美國專利第 6,036,744 號公報、日本專利特開平 09-256017 號、特開平 2000-144224 號公報、特開平 11-131119 號等各公報所揭示之方法(亦即將粉狀碳質還原劑與含粉狀氧化鐵之物質做混合，依必要性塊狀化之後在旋轉爐床上加熱、還原，之後進一步加熱以將所生成之熔融金屬鐵和副產礦渣藉由比重差做分離，來製造粒狀或塊狀之高純度金屬鐵之方法)加以利用，故本案係定位在做為該等方法之改良發明。

具體而言，前述習知法中，係在必須含有粉狀之含氧化鐵物質以及粒狀之碳質還原劑的原料中，依必要性添加基於鹼度調整或是脫硫等之目的之  $\text{CaCO}_3$  等，或是當要將原料做成為成形體時需要燒成的情況而進一步配合所需量之黏合劑(binder)，惟以本發明而言，其特徵則是在該原料中配合做為熔融礦渣之凝集促進劑為適宜之含有擇自氟化鈣( $\text{CaF}_2$ )、氧化硼( $\text{B}_2\text{O}_5$ )、碳酸鈉( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、以及氧化鈉( $\text{Na}_2\text{O}$ )之至少 1 種物質的凝集促進劑。

## 五、發明說明 ( 8 )

含有上述凝集促進劑之粉狀混合原料，可直接供給於旋轉爐床爐等之加熱爐，而較佳則是使用盤型或滾筒型之造粒機等來做成顆粒狀或是藉由加壓成形等來做成磚狀，或是讓粉狀混合原料在被簡單地壓緊之狀態下供給到加熱爐，如此可使得混合原料內之熱傳遞以及原料內部之還原反應更有效地進行，故為所希望者。

為了將配合有凝集促進劑之混合原料裝入加熱爐中，一邊藉由加熱讓原料維持在固體狀態、一邊在不致引發該原料中之氧化鐵之部分熔融的前提下有效地進行固體還原，以採用讓爐內溫度保持在 1200~1500℃、更佳為在 1200~1400℃ 的範圍內進行固相還原主體之還原，接著將爐內溫度提高到 1400~1500℃，使得部份殘存之氧化鐵還原，且讓生成之金屬鐵(還原鐵)熔融後凝集成粒狀之 2 段加熱方式為佳。藉由此種條件設定，可安定、高良率地製造粒狀金屬鐵。其間所需時間通常為 8 分鐘到 13 分鐘左右，可在此種極短之時間讓氧化鐵之固相還原、熔融以及凝集完成。

此時，所生成之熔融金屬鐵會相互凝集而逐漸巨大化，其間，由於會不斷排開副產之熔融礦渣而進行凝集，所以凝集之金屬鐵會成為幾乎不含礦渣之 Fe 純度高之物。是以，將之冷卻凝集後將粒狀金屬鐵與礦渣以篩網或磁性分離來做分別，即可得到 Fe 純度高之粒狀金屬鐵。

此時，只要隨同金屬氧化物源與碳質還原劑於原料中事先配合凝集促進劑，則即使在做為金屬氧化物源使用本

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(9)

質上凝集性差之鐵氧化物的情況，甚至是使用鐵等級低之多含脈石成分的原料之情況，或是由於原料中含有多量之 $\text{SiO}_2$ 而必須配合多量的副原料以進行鹼度調整的情況，或是使用硫含量多之碳質還原劑(例如低等級石炭粉等)之際基於脫硫之目的而添加 $\text{CaCO}_3$ 等之情況，均可藉由上述凝集促進劑之作用來促進副產礦渣之凝集，不會出現還原後之熔融過程所生成之熔融金屬鐵之凝集妨礙。是以，不僅是將本質上凝集性差之鐵氧化物當作原料來使用的情況，即便是伴隨 $\text{CaCO}_3$ 之添加等造成副產礦渣量增加而導致粒狀金屬鐵之等級以及製造成本受到不良影響之問題亦可解決。再者，此種對於熔融礦渣之凝集促進效果，進而可牽動到金屬鐵之凝集與分離促進，能以高良率、高產率來得到粒狀金屬鐵，可降低粒狀金屬鐵之製造成本。

本發明之以使用凝集促進劑為特徵之凝集促進劑的作用可考慮如下。

亦即，若將凝集促進劑配合到原料中，則可將在熔融狀態所副產之礦渣的熔點降低，可顯著地提高流動性。其結果，當金屬鐵在粒狀化之際之熔融金屬鐵的凝集過程中，處於分散狀態之熔融金屬鐵的凝集不會被熔融礦渣所阻礙、抑制，熔融金屬鐵可一邊將副產礦渣排開一邊有效地凝集，而可成長為較大尺寸之粒狀體。此等作用在副產之礦渣少時固然得以發揮，即使在副產礦渣多的情況，也由於伴隨凝集促進劑的配合使得副產礦渣之熔點下降且使得流動性與凝集性提升，結果可朝向抵銷熔融金屬鐵之凝集

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 (10)

妨礙要因之方向來作用。是以，不論是使用凝集性差之鐵氧化物的情況，或是使用低等級之含氧化鐵之原料或低等級之碳質還原劑的情況，熔融金屬鐵之凝集性均可獲得提升，可高良率、高生產性地製造出鐵成分純度高、粒徑大之在搬運與處理上優異之粒狀金屬鐵。

做為併用凝集促進劑之其他效果，係舉例如下。

如上所述，藉由提高熔融金屬鐵之凝集性，所得之粒狀金屬鐵中粒徑大者之比例可顯著地提高，且可儘可能地抑制熔融金屬鐵無法與副產礦渣做充分分離而在包夾著礦渣之情況下凝集所生成之未分離混合物、以及細微之分離困難的粒狀金屬鐵之產率。其結果，粒狀金屬鐵與副產礦渣自旋轉爐床爐等之還原熔融爐排出之際，可儘可能地抑制極細微之粒狀金屬鐵或礦渣或其未分離混合物穿過螺桿(screw)或刮板(scraper)等之排出機和爐床表面間而再度送入加熱爐，或是陷入爐床保護層、爐床耐火物以及爐床上之底舖層之情事的發生。此可抑制起因於上述細微粒狀金屬鐵或礦渣或其未分離混合物之爐床耐火物的浸潤、侵蝕、嚴厲之熱循環所造成之變質、巨大化等之損傷，解決爐床耐火物之壽命短、在製品排出部出現阻塞的問題，可長期、安定地實施連續操作。

再者，伴隨凝集促進物的使用所衍生之副產礦渣之流動性的提升，也關係到在加熱、還原製成時促進金屬鐵的浸碳反應，以及促進副產礦渣之熔融來縮短還原、熔融所需要的時間。又，藉由提升副產礦渣之流動性，則由於熔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

五、發明說明（  1  ）

融金屬彼此以及熔融礦渣彼此凝集成長的速度也會加快，所以自固體還原所生成之金屬鐵的熔融開始到熔融狀態之粒狀金屬鐵的生成所需的時間也可縮短，伴隨之上述還原熔融所需時間亦可縮短，乃可高度維持高純度、尺寸大之粒狀金屬鐵的良率，可顯著地提高生產性。

是以，本發明所使用之凝集促進劑，只要可發揮上述作用效果，則不論其種類為何皆可有效使用，惟宜儘可能避免使用混入還原所生成之金屬內而使得例如還原鐵之純度下降之物，較佳為選擇可與礦渣形成成分合併而易於自金屬鐵容易分離者，其較佳的例子可舉出氟化鈣( $\text{CaF}_2$ )、氧化硼( $\text{B}_2\text{O}_5$ )、碳酸鈉( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、以及氧化鈉( $\text{Na}_2\text{O}$ )等。該等可單獨使用，亦可依必要性將 2 種以上適宜組合使用。當中，若考量到成本以及凝集作用等，尤佳之凝集促進劑為  $\text{CaF}_2$ ，更具體而言則是以  $\text{CaF}_2$  為主成分之螢石。

又，上述成分當中之碳酸鈉( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )以及氧化鈉( $\text{Na}_2\text{O}$ )，於使用石碳粉或焦炭粉做為碳質還原劑之際，可將來自該等還原劑而混入之硫成分加以捕捉，也可促進粒狀金屬之低硫化。

該等凝集促進劑之配合量並無特別限定，惟若配合量不足則難以發揮所期望之凝集促進作用，相反地若過多其作用達飽和變得不經濟，且因副產礦渣量之增多會造成礦渣處理費用之膨脹，所以凝集促進劑之配合量在原料中所佔比例以 0.2% 以上、2.5 以下，更佳為 0.4% 以上、2.0% 以下之範圍，以配合原料中之礦渣形成成分為基準以 1% 以上

## 五、發明說明 (12)

11%以下、更佳為 3%以上 8%以下之範圍。

又，於本發明之實施中所使用之裝置、亦即還原、熔融用加熱爐之構成並無特別限制，例如前述美國專利第 6,036,744 號公報、日本專利特開平 09-256017 號、特開平 2000-144224 號公報、特開平 11-131119 號等各公報所揭示之還原、熔融爐均可適用。惟特佳之設備，基於可連續、有效率地實施自原料之加熱還原、還原金屬之熔融、粒狀物之凝集到副產礦渣之分離，以使用移動爐床爐或是旋轉爐床爐為佳。

於本發明做為金屬源所使用之金屬氧化物的種類並無特別限定，可使用例如含鎳礦石與含鉻礦石，或是含有該等金屬之再生廢材等。做為製造粒狀金屬鐵之際的氧化鐵源，以鐵礦石最常見，其他，如製鐵工廠所排出之製鐵、製鋼粉塵板之製鐵廢材或邊材、分離回收之碎屑等全部可當作原料來使用，該等物質當然也可依必要性以複數之混合物的形式來使用。例如，以電爐等來熔製不鏽鋼之際所生成之不鏽鋼粉塵中會含有多量之 Ni, Cr, Mo 等之非鐵系的有價值金屬，惟只要單獨使用該不鏽鋼粉做為金屬氧化物源，或是與鐵礦石、軋製氧化皮等之鐵源一同做為金屬氧化物源使用，即可將該粉塵中所含之 Ni, Cr, Mo 等以包夾在粒狀金屬鐵之狀態來有效率地回收。

又，做為金屬源若如上述製鋼礦渣般使用礦渣形成成分含量高者，則即使配合凝集促進劑，相對於所生成之粒狀金屬，副產礦渣量會顯得過多，從而妨礙粒狀金屬之凝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 (13)

集，造成巨大之粒狀金屬回收率的下降。是以，爲了抑制副產礦渣量過度的增加、提高巨大粒狀金屬的回收率，以將配合原料中所含之礦渣形成成分的含有率抑制在可能範圍以下爲佳，具體而言，以將配合原料中之礦渣形成成分的含有量抑制到相對於所生成之粒狀金屬每 1 噸，礦渣生成量在 500kg 程度以下乃爲所希望者。

又，在實施本發明時，爲了讓金屬氧化物之還原儘可能在固相狀態下進行，防止會顯著熔壞爐床耐火物之熔融狀態的氧化鐵等的產生，亦可依據於含金屬氧化物之原料及碳質還原劑中所含之礦渣形成成分的組成，如下面實施例所示般基於副產礦渣之鹼度調整等的目的來配合 CaO 或 CaCO<sub>3</sub> 等，併用該等物質來進行操作亦皆包含於本發明之技術範圍。

### [實施例]

以下舉出實施例來具體說明本發明之構成以及作用效果，爲本發明基本上不受下述實施例之限制，可在適合前述、後述大意之範圍加上適當的變更來實施，該等均包含於本發明之技術範圍。

#### 實施例 1

做爲氧化鐵源，係舉出使用脈石成分、尤其是 SiO<sub>2</sub> 含量高達 5.0% 以上之磁鐵礦系鐵礦石之情況的例子。所使用之原料礦石之化學組成係示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 (14)

[表 1]

SiO<sub>2</sub> 含量高之鐵礦石原料之化學組成(質量%)

T.Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	其他	合計
67.21	1.15	5.4	0.28	0.81	0.45	0.45	0.14	100

原料顆粒中之由 SiO<sub>2</sub> 含量高之鐵礦石、碳質還原劑、黏合劑(小麥粉)、CaCO<sub>3</sub>(鹼度調整劑)、CaF<sub>2</sub>(凝集促進劑)所構成之設計配合比例係如表 2 所示。

[表 2]

原料顆粒之設計配合比例(質量%)

原料配合比例	例子 A (比較例)	例子 B (比較例)	例子 C (實施例)	例子 D (實施例)
SiO <sub>2</sub> 高含量鐵礦石	78.88	72.33	73.42	71.23
石炭(炭質還原劑)	19.62	18.17	17.08	17.77
黏合劑	1.5	1.5	1.5	1.5
CaCO <sub>3</sub>	0	8	7	8.5
CaF <sub>2</sub>	0	0	1	1
合計	100	100	100	100

例子 A 係未進行鹼度調整之例子，例子 B,C 係使得礦渣鹼度(CaO/SiO<sub>2</sub>)成爲約 1.15 來分別配合適量之 CaCO<sub>3</sub>；例子 D 係使得礦渣鹼度(CaO/SiO<sub>2</sub>)成爲約 1.3 以上來配合適量之 CaCO<sub>3</sub>。又，例子 C,D 相當於本發明之實施例，爲了提高副產礦渣之流動性而添加有少量之螢石(CaF<sub>2</sub>)。各設計礦渣量，從例子 A~D 分別爲 127.8kg/噸(粒狀金屬鐵)、215.7 kg/噸(粒狀金屬鐵)、212.7 kg/噸(粒狀金屬鐵)、

## 五、發明說明 (15)

233.8 kg/噸(粒狀金屬鐵)。

例子 A,B 係以確認副產礦渣量對於粒狀金屬鐵之凝集性所造成之影響為目的所做的原料配合；例子 C,D 係以確認本發明所特定之凝集促進劑( $\text{CaF}_2$ )之少量添加所能得到之粒狀金屬鐵的凝集性提升效果所做的原料配合。又在原料顆粒方面係使用直徑約略在 16~20mm 之成形為大致球狀之物。

所有的例子皆是在表面鋪實有碳質底鋪材(焦炭粉)所得之發泡氧化鋁盤上，將上述各原料顆粒 250~265g 排列放置，然後裝入箱型爐內，於環境環境溫度  $1430^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ 、100%氮環境氣氛之條件下加熱 12~14 分鐘。各例子之粒狀金屬鐵之回收率係示於表 3。

此處所說之粒狀金屬鐵之回收率，係實際所得之粒狀金屬鐵之質量比例相對於自原料顆粒中之 T.Fe 與所得之粒狀金屬鐵的分析值所求出之理論粒狀金屬鐵質量而得之質量比例。以下係以粒狀金屬鐵之回收率相對於原料顆粒中之含有鐵的質量，在每 1 粒之質量為(1)約 0.2g 以上，或是(2)1.0g 以上之粒狀金屬鐵之質量比例這兩種回收率來評價。

## 五、發明說明 (16)

[表 3]

粒狀金屬鐵之回收率(質量%)

原料配合比例	例子 A (比較例)	例子 B (比較例)	例子 C (實施例)	例子 D (實施例)
CaCO <sub>3</sub> 配合率(%)	0.0	8.0	7.0	8.5
CaF <sub>2</sub> 配合率(%)	0.0	0.0	0.0	1.0
(1)約 0.2g 以上之 粒狀金屬鐵之回 收率(%)	96.8	84.6	101.7	99.7
(2)約 1.0g 以上之 粒狀金屬鐵之回 收率(%)	92.86	80.2	100.1	96.2

比較例子 A,B 可發現，例子 B 雖添加 8%之 CaCO<sub>3</sub> 使得副產礦渣量增加，而明顯地出現小粒徑之粒狀金屬鐵的產率增加的傾向，惟確認藉由 CaF<sub>2</sub> 的添加使得熔融金屬鐵之凝集顯著地獲得改善。具體而言，質量 0.2g 以上以及質量 1.0g 以上之粒狀金屬鐵的良率皆顯著地獲得提升，例子 C 相較於例子 B 在回收率方面提升 20~26%左右，而得到了超過 100%之回收率。又回收率所以超過 100%，是因為在回收良率算法上係以原料輸入為分母、包含一部分所回收之碳、矽等之粗鐵量為分子來計算之故。

又例子 D 係 CaCO<sub>3</sub> 配合量提高到 8.5%之例子，雖礦渣量進一步增加而顯示良率再度減少之傾向，惟仍可達成質量 0.2g 以上之粒狀金屬鐵的回收率在約 100%之高良率

## 五、發明說明 (17)

。又相較於副產礦渣量少之例子 A，改善效果更為明白。該等之粒狀金屬鐵的回收率即使是 1.0% 的差異在實際操作之成本影響上也相當的大，本發明之特徵被顯著地展現出來。

於例子 B, C 所得之各粒狀金屬鐵以及礦渣量的外觀照片係示於圖 1，又，粒狀金屬鐵之粒度分布係示於圖 2。又，粒狀金屬鐵以及礦渣之外觀照片係顯示還原熔融後之盤內之生成狀況。

由圖 1 可明顯看出，可確認添加有 8.0%  $\text{CaCO}_3$  之例子 B 在小粒徑之粒狀金屬鐵之產率方面有明顯增加之傾向。尤其是從此圖可明顯看出，於所生成之礦渣表面附著有許多細微粒狀金屬鐵，又，單獨存在之小粒金屬鐵也包夾礦渣粒子而緊固地結合著，所以在分離上有困難。

添加  $\text{CaF}_2$  做為凝集促進劑之例子 C，並未出現在例子 B 所看到之小粒之粒狀金屬鐵之產率增加的情況，而是大粒之粒狀金屬鐵佔絕大多數。又，可知附著於礦渣表面、或是與礦渣粒做堅硬結合之小粒徑之粒狀金屬鐵幾乎不存在。在例子 B 中，生成礦渣呈現黑綠色之玻璃狀，生成礦渣之形狀會隨著礦渣原單位之增加而大型化，除了添加  $\text{CaF}_2$  之例子 C 以外，小粒之粒狀金屬鐵之附著量也會增加。

於下述表 4, 5 中係顯示所得之粒狀金屬鐵與生成礦渣之化學分析值。又粒狀金屬鐵之分析值由於幾乎不含礦石中之  $\text{SiO}_2$  等之主脈石(gangue)成分以外之重金屬，所以僅

## 五、發明說明 (8)

顯示主要 5 元素。

[表 4]

粒狀金屬鐵之化學分析值(質量%)

	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]
例子 A(比較例)	3.23	0.32	0.09	0.040	0.127
例子 B(比較例)	3.41	0.20	0.13	0.036	0.078
例子 C(實施例)	3.74	0.21	0.18	0.037	0.059
例子 D(實施例)	4.01	0.17	0.23	0.034	0.033

[表 5]

生成礦渣之化學分析值(質量%)

	T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	S	鹼度
例子 A (比較例)	4.76	1.64	64.33	10.21	9.82	6.50	0.072	0.159
例子 B (比較例)	3.97	0.39	40.54	45.04	6.41	4.04	0.442	1.111
例子 C (實施例)	1.58	0.28	40.42	46.73	6.46	4.09	0.408	1.156
例子 D (實施例)	4.22	0.25	35.09	47.72	5.70	3.71	0.558	1.360

由表 4,5 可明顯看出，與本發明實施例相當之例子 C,D，其藉由添加 7.0~8.5%之 CaCO<sub>3</sub>、以及進一步添加做為凝集促進劑之 1.0%之 CaF<sub>2</sub>，可確保粒狀金屬鐵之高回收良率，且可得到硫含量低的粒狀金屬鐵，尤其是例子 D，可得到硫含量低達 0.033%之高品質的粒狀金屬鐵。

## 五、發明說明 (19)

## 實施例 2

在此實施例中，係針對以凝集性差之鐵礦石(赤鐵礦)做為原料的情況，為了確認添加約 1.0%之  $\text{CaF}_2$  做為凝集促進劑時的效果，乃與上述實施例 1 同樣進行還原熔融實驗。

表 6 係顯示在此實驗所使用之赤鐵礦礦石之主要化學組成，圖 3 與圖 4 之例子 F 係顯示配合有  $\text{CaF}_2$  做為凝集促進劑之本發明實施例所得之剛還原熔融後之氧化鋁盤內之剛還原熔融後之產物的性質(圖 3)與經回收之粒狀金屬鐵(圖 4)的外觀照片。又圖 3 與圖 4 之例子 E 係以未添加  $\text{CaF}_2$  之比較例所得之剛還原熔融後之氧化鋁盤內之剛還原熔融後之產物的性質(圖 3)與經回收之粒狀金屬鐵(圖 4)的外觀照片做為比對者。

[表 6]

赤鐵礦礦石之化學組成(質量%)

T.Fe	FeO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	其他	合計
68.01	0.1	97.13	1.08	0.47	0.03	0.06	1.13	100

與上述實施例 1 同樣，於配合  $\text{CaF}_2$  之情況下，並未出現小粒之粒狀金屬鐵的產率增加，而是大粒徑之粒狀金屬鐵佔絕大多數，凝集促進劑配合所得之改善效果可說是一目瞭然。

## 實施例 3

此實施例係舉出使用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  取代  $\text{CaF}_2$  來做為凝集促進劑之情況的例子。又在實驗條件方面係與前述實施例 1

## 五、發明說明 (20)

實質相同，原料配合係示於下述表 7。於表 7 中也一併記載了做為比較例所使用之原料組成。

[表 7]

原料顆粒之設計配合比例(質量%)

	赤鐵礦礦石	石炭	黏合劑	CaCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
實施例 3	74.41	20.09	1.50	4.0	—
比較例	71.88	21.02	1.50	4.0	1.6

圖 5 係顯示以上述實施例 3 以及比較例所得之粒狀金屬鐵之質量累積分布。又該累積質量分布係從所回收之粒狀金屬鐵利用篩網來分別者依照尺寸大到尺寸小之順序所加算而求出者。在圖中係顯示各個粒狀金屬鐵為 0.2g 以上以及 1.0g 以上者之累積質量%。

由這些圖可明顯看出，若比較尺寸相對較大之 1.0g 以上之粒狀金屬鐵的質量累積比例，則相對於比較例為 54.43 質量%，實施例 3 可得到 95.74 質量%之極高的值。另一方面，若觀察 0.2g 以上之粒狀金屬鐵之累積質量比例，則比較例為 58.34g，相對於 1.0g 以上之粒狀金屬鐵之 54.43 質量%雖出現若干上升，惟大致上呈現橫向移動狀態，此極端地表示出細微之粒狀金屬鐵之產率是相當的多。相對於此，實施例 3 中 0.2g 以上之粒狀金屬鐵之累積質量比例呈現 96.9 質量%之非常高的值，可知能以高回收率來得到尺寸大之使用容易的大粒徑之粒狀金屬鐵。

## 實施例 4

使用下述成分組成之不鏽鋼粉塵以及軋製氧化皮做為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明 (71)

氧化鐵源，對該氧化鐵源以下述表 8 所示之比例配合炭質還原劑(石炭粉)與黏合劑(小麥粉)做為混合粉，另配合凝集促進劑之 1.5 質量%CaF<sub>2</sub> 做為混合粉，使用該等混合粉來造粒出粒徑約 16~20mm 之顆粒。

不鏽鋼粉塵之主要成分(質量%)：

T.Fe : 25.7% , M.Fe : 1.54% , SiO<sub>2</sub> : 6.0% , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.54% , CaO : 3.66% , MgO : 1.3% , M.Ni : 0.27% , NiO : 7.91% , M.Cr : 0.15% , Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 16.07% , M.Mn : 0.23% , MnO : 6.44% , MoO : 6.44% , ZnO : 5.53% , C : 0.56%

軋製氧化皮之主要成分(質量%)：

T.Fe : 72.2% , M.Fe : 12.6% , SiO<sub>2</sub> : 1.95% , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.42% , CaO : 1.5% , MgO : 0.1% , MnO : 0.9%

[表 8]

顆粒原料之配合

	不鏽鋼粉塵	軋製氧化皮	石炭	黏合劑	CaF <sub>2</sub>
發明例	40.20	40.20	16.63	1.48	1.50
比較例	40.84	40.84	16.82	1.50	0

使用所得之各原料顆粒 350g(約 40 個)，與前述實施例同樣進行箱型實驗爐之還原熔融實驗，比較每 1 粒之質量在 0.6g 以上之粒狀鐵的回收率。

其結果，未配合 CaF<sub>2</sub> 之比較例生成多數未滿 0.6g 之細微的粒狀鐵，0.6g 以上之巨大粒狀鐵之回收率約 62%。相對於此，配合 CaF<sub>2</sub> 做為凝集促進劑之實施例在微小金屬鐵之產量方面極少，0.6g 以上之巨大粒狀鐵之回收率實達

## 五、發明說明 (✓)

98.3%之高比值。

此原料配合之情況，礦渣產量在每 1 噸之粒狀金屬鐵成爲 300~400kg，該礦渣雖對於生成之還原鐵之溶解與凝集造成些許之影響，惟在上述比較例所生成之礦渣欠缺流動性，該礦渣會妨礙因加熱還原所生成之微小還原鐵彼此之凝集，而生成多量之微小金屬鐵，相對於此，配合做爲凝集促進劑之 1.5%之  $\text{CaF}_2$  之實施例，由於副產礦渣之流動性提升所以微小還原鐵彼此之凝集獲得促進，所生成之還原鐵的絕大多數係以巨大之粒狀鐵的形式來凝集。結合。

### 實施例 5

使用電爐而以在熔製不鏽鋼之際所生成之下述成分組成之電爐粉塵(不鏽鋼粉塵)與軋製氧化皮做爲氧化鐵源來使用，該等之配合比係以下述表 9 所示之比例來併用，且使用配合有碳質還原劑(石炭粉)、黏合劑(小麥粉)以及做爲凝集促進劑之  $\text{CaF}_2$  1.5 質量%而成之混合粉，造粒出粒徑約 16~20mm 之顆粒。使用所得之各原料顆粒 350g(約 40 個)，與前述實施例 4 同樣進行箱型實驗爐之還原熔融實驗，調查副產礦渣量，並調查粒狀鐵與副產礦渣之狀態。又此實驗均是使用 1.5 質量%之  $\text{CaF}_2$  做爲凝集促進劑。

此實驗係基於調查做爲鐵源所使用之電爐粉塵之配合量對於副產礦渣量及其狀態所造成之影響而進行者。亦即，使用將電爐粉塵(不鏽鋼粉塵)做爲鐵源使用之含碳材顆粒來進行還原熔融之情況，副產礦渣量對於製程之安定操

## 五、發明說明 (7)

作會造成很大的影響。具體而言，伴隨電爐粉塵之配合量的變多，副產礦渣量會增加，該礦渣會徹底地覆蓋粒狀鐵而妨礙細微粒狀鐵彼此之凝集，或是進一步有生成之熔融礦渣造成爐床耐火物之熔毀加速之虞。是以，此實驗係基於調查在例子(1)~(4)中電爐粉塵之使用比例係變更爲約 25 質量%、30 質量%、40 質量%以及約 50 質量%，藉由還原熔融所生成之粒狀鐵與副產礦渣之狀況而進行者，於表 9 中係顯示在各種情況下之副產礦渣之量。

不鏽鋼粉塵之主要成分(質量%)：

T.Fe : 23.5% , M.Fe : 15.7% , SiO<sub>2</sub> : 8.2% , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.7% , CaO : 14.2% , MgO : 3.6% , M.Ni : 0.8% , NiO : 3.9% , M.Cr : 0.3% , Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10.8% , M.Mn : 0.6% , MnO : 3.2% , MoO : 1.1% , ZnO : 9.6% , C : 0.9%

軋製氧化皮之主要成分(質量%)：

T.Fe : 75.1% , M.Fe : 0.07% , SiO<sub>2</sub> : 0.01% , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.07% , CaO : 0.02% , MgO : 0.01% , MnO : 0.29%。

[表 9]

顆粒原料之配合(質量%)

	不鏽鋼粉塵	軋製氧化皮	石炭	黏合劑	CaF <sub>2</sub>	副產礦渣量 (kg/粒狀鐵 1 噸)
例子(1)	23.59	55.05	18.38	1.48	1.5	217.2
例子(2)	31.53	47.3	18.19	1.48	1.5	315.4
例子(3)	40.18	40.18	16.66	1.48	1.5	187.8
例子(4)	48.14	32.09	16.79	1.48	1.5	613.7

## 五、發明說明 (14)

由表 9 可明顯看出，隨著不鏽鋼粉塵之配合量的增多，副產礦渣之量會明顯地增加。又，於例子(1),(2)的情況，副產礦渣之量相較於粒狀鐵並未多出許多，於氧化鋁盤內加熱還原後之粒狀鐵與副產礦渣可充分地辨別，兩者之分離也容易進行。而在例子(4)的情況，副產礦渣量相較於所生成之粒狀鐵多出甚多，呈現粒狀鐵絕大多數被副產礦渣所覆蓋之狀態，且確認該粒狀鐵集中於氧化鋁盤之低部側。若成爲此種狀態，床材耐火物會與熔融金屬鐵直接接觸，床材之損壞的加速成爲令人擔心之事。

例子(3)係做爲氧化鐵源之不鏽鋼粉塵與軋製氧化皮以 50 : 50 之比例併用之情況，此比例被認爲是即可防止爐床耐火物之惡化又可有效率地進行粒狀鐵與副產礦渣之分離之接近極限的配合比例。又此種情況之礦渣的副產量相對於所生成之粒狀鐵 1 噸係約 500kg。由此結果，於使用不鏽鋼粉塵般之礦渣成分量多的鐵源之際，調整原料配合使得副產礦渣相對於生成粒狀鐵每 1 噸不致超過約 500kg 較佳。

又，於上述例子(1)~(4)之實施例中，自所回收之粒狀鐵之分析值調查不鏽鋼粉塵中 Cr, Ni, Mo 之回收率可得到下述表 10 所記載之結果。由此結果亦可確認在原料調整階段愈是降低副產礦渣量愈能提高鐵以外之有價值金屬的回收率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

五、發明說明 ( *nk* )

[表 10]

不鏽鋼粉塵中之有價值金屬之回收率(質量%)

	Cr	Ni	Mo
例子(1)	88.10	84.3	90.99
例子(2)	71.83	78.0	86.50
例子(3)	51.31	70.2	89.62
例子(4)	50.70	63.4	81.31

## [發明之效果]

本發明具有上述般之構成，相對於副產熔融礦渣，將具有流動性提升效果之螢石( $\text{CaF}_2$ )等之凝集促進劑當作副原料配合於原料中，來促進因還原、熔融所生成之熔融金屬與副產礦渣之分離，藉此，能以高良率、高生產性來製造鐵等之金屬純度高且粒徑大之在搬運與使用性優異之高品質的粒狀金屬鐵。

## [圖式之簡單說明]

圖 1 係顯示實施例與比較例所得之剛還原熔融後之產物的性質之照片。

圖 2 係實施例與比較例所得之粒狀金屬鐵之外觀照片。

圖 3 係顯示其他實施例與比較例所得之剛還原熔融後之產物的性質之照片。

圖 4 係其他實施例與比較例所得之粒狀金屬鐵之外觀照片。

五、發明說明 (76)

圖 5 係顯示以實施例與比較例所得之粒狀金屬鐵之各種尺寸之累積質量分布為對比之圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

四、中文發明摘要（發明之名稱： )

### 粒狀金屬之製法

[課題]確立一種製法，係在將含有氧化鐵等之金屬氧化物與焦炭等之碳質還原劑而成之原料加熱、還原，然後進一步加熱使得金屬熔融同時讓副產之熔融礦渣凝集、分離，來製造高純度粒狀金屬之際，不論脈石成分的種類與量為多少，均可提升副產礦渣之凝集性，提高藉由加熱、還原所生成之粒狀金屬的純度，且可加大粒狀金屬尺寸且使其粒度接近，從而確實地提高最終所得之粒狀金屬的良率。

[解決手段] 一種粒狀金屬之製法，係將含有碳質還原劑與含金屬氧化物之物質而成之原料加熱，使得該原料中

英文發明摘要（發明之名稱： )

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱： )

之金屬氧化物還原之後，將所生成之金屬進一步加熱熔融，且一邊和副產之礦渣成分分離一邊凝集來製造粒狀金屬；其中，係於該原料中事先配合副產礦渣之凝集促進劑，來高良率、高生產性地製造出金屬純度高、且粒徑大之在搬運性以及使用性優異之粒狀金屬。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱： )

## 六、申請專利範圍

1.一種粒狀金屬之製法，係將含有碳質還原劑與含金屬氧化物之物質而成之原料加熱，使得該原料中之金屬氧化物還原之後，將所生成之金屬進一步加熱熔融，且一邊和副產之礦渣成分分離一邊凝集來製造粒狀金屬；其特徵在於，係於該原料中事先配合副產礦渣之凝集促進劑。

2.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，凝集促進劑在該原料中所佔之量為 0.2~2.5 質量%。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中，做為該原料，係使用含金屬氧化物之物質、碳質還原劑以及凝集促進劑之各粉末的混合物。

4.如申請專利範圍第 3 項之製法，係使用將該混合物做成顆粒、磚塊等之成塊化或是壓緊之原料。

5.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，做為該凝集促進劑，係使用擇自由氟化鈣、氧化硼、碳酸鈉、以及氧化鈉所構成群中之至少 1 種。

6.如申請專利範圍第 5 項之製法，其中，做為凝集促進劑係使用螢石。

7.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，在原料之加熱、還原上係使用移動爐床爐。

8.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，在原料之加熱、還原上係使用旋轉爐床爐。

9.如申請專利範圍第 7 或 8 項之製法，係於爐床上事先將碳質物質鋪設於層上，之後裝入該原料而進行加熱、還原。

訂

線

## 六、申請專利範圍

10.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，做為金屬氧化物係使用鐵氧化物。

11.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，做為含金屬氧化物之物質，係使用擇自鐵礦石、製鋼粉塵、製鋼廢棄物以及金屬廢棄材等之至少 1 種。

12.如申請專利範圍第 11 項之製法，其中，做為製鋼粉塵係使用於不鏽鋼熔製時所生成之粉塵，來回收該粉塵中之有價值金屬。

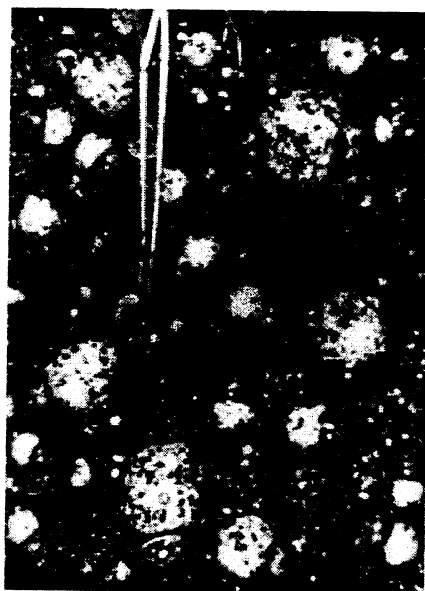
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

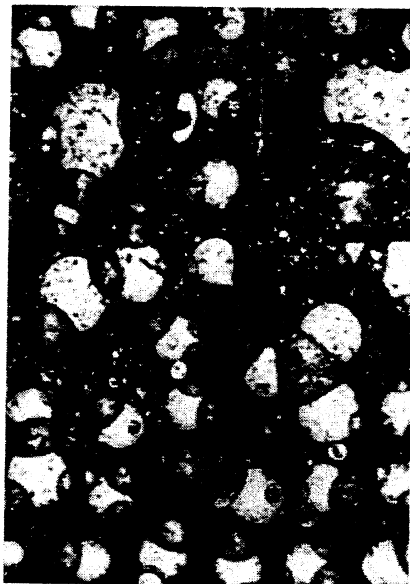
線

91116408

圖 1



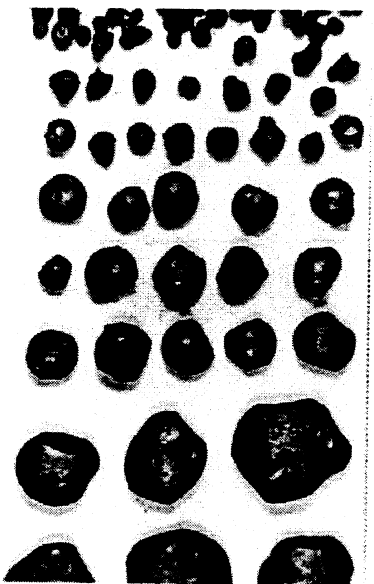
(1)例子 B



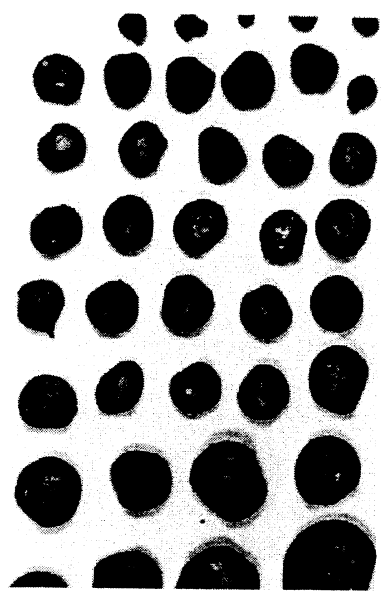
(2)例子 C

2

圖



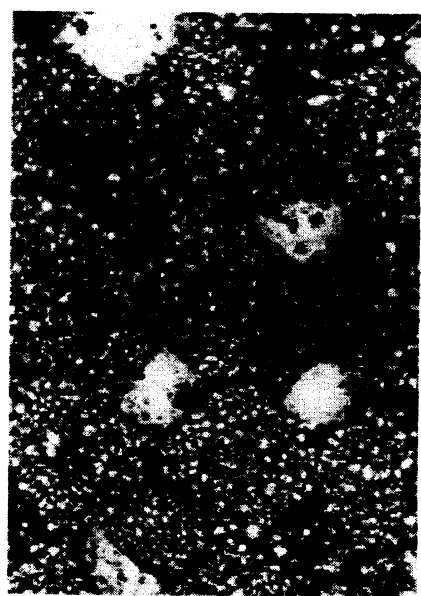
(3)例子 B



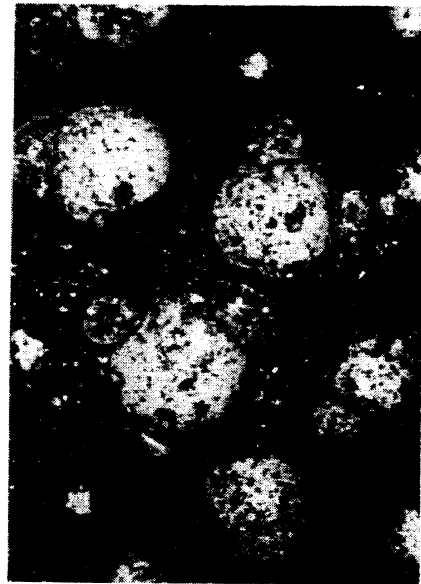
(4)例子 C



圖 3



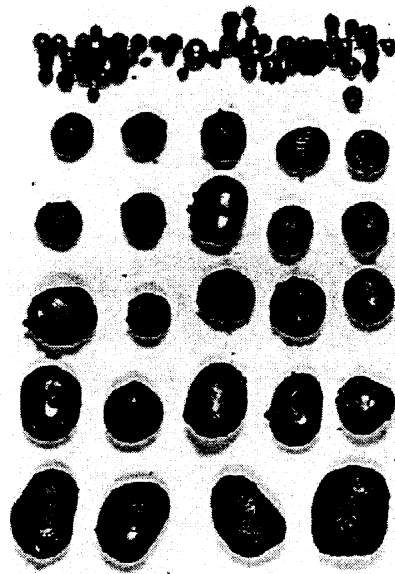
(1)例子 E



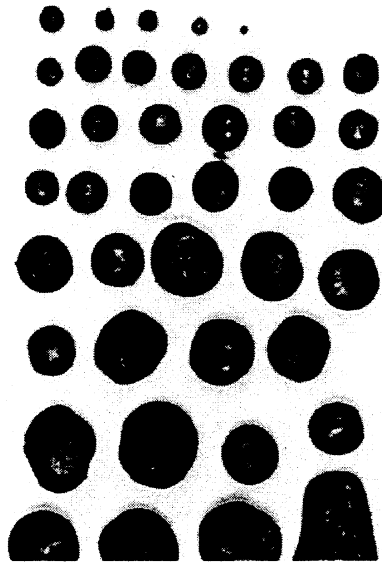
(2)例子 F



4



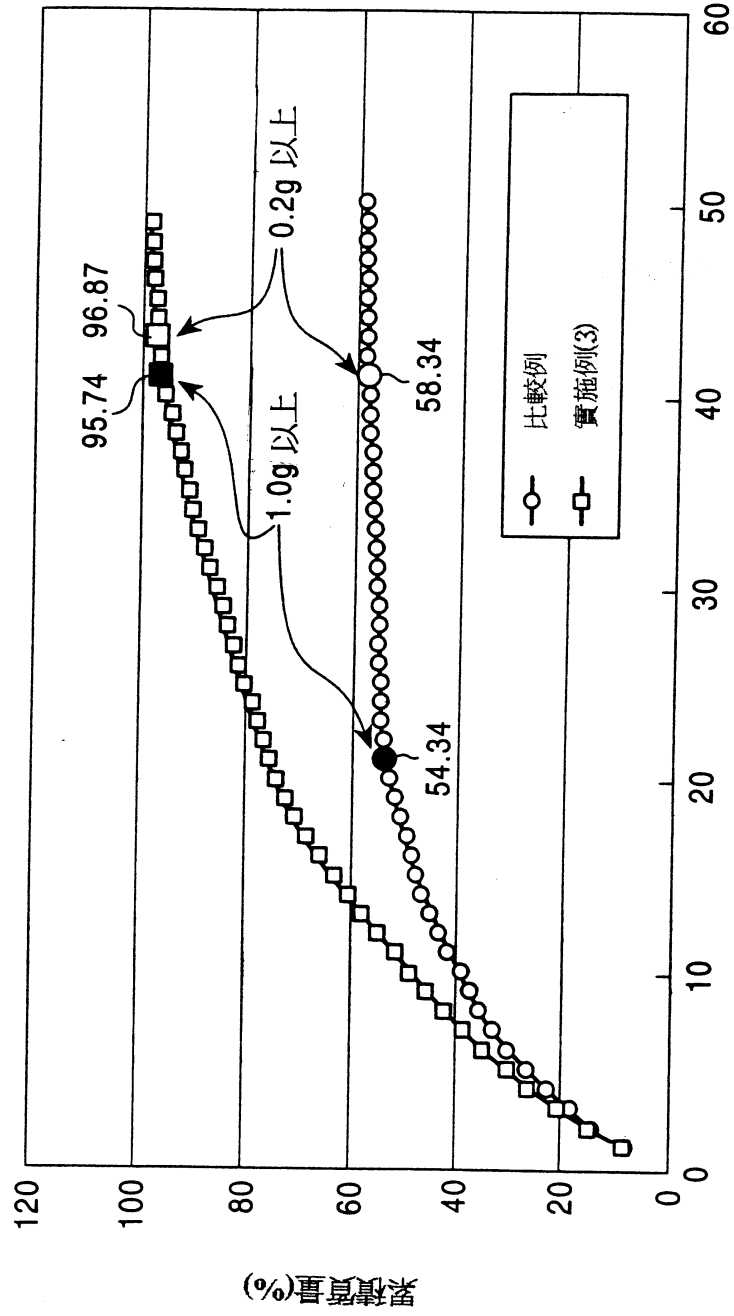
(3)例子 E



(4)例子 F



圖 5



回收粒狀鐵之個數