



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월07일

(11) 등록번호 10-2063369

(24) 등록일자 2019년12월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22B 1/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7036121

(22) 출원일자(국제) 2013년05월17일

심사청구일자 2018년02월28일

(85) 번역문제출일자 2014년12월23일

(65) 공개번호 10-2015-0013890

(43) 공개일자 2015년02월05일

(86) 국제출원번호 PCT/BR2013/000175

(87) 국제공개번호 WO 2013/173895

국제공개일자 2013년11월28일

(30) 우선권주장

61/650,905 2012년05월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1019990022152 A*

US03753682 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

발레 에스.에이.

브라질 22/250-145, 리우 데 자네이루/알제이, 보타포고, 살라 701 에이 살라 1901, 프라이아 데 보타포고, 186

(72) 발명자

보텔호, 마르쿠스 에두아르도 엠리치

브라질, 미네스 제라이스, 노바 리마, 페닌술라 도스 파사로스, 알파빌레 - 라고아 도스 잉글레세스, 루아 도스 베이자 플로렌스 540

노게이라, 파울로 프레이타스

브라질, 미네스 제라이스 - 벨루 오리존치, 바이로 벨베데레, 52 아프토 202, 루아 주베날 데 델로 센라

포터, 스티븐 마이클

브라질, 미네스 제라이스 - 씨이피 30320-380, 벨루 오리존치, 벨베데레, 아베니다 파울로 카밀로 페나 585 / 에이피 901

(74) 대리인

강명구, 이경민

전체 청구항 수 : 총 2 항

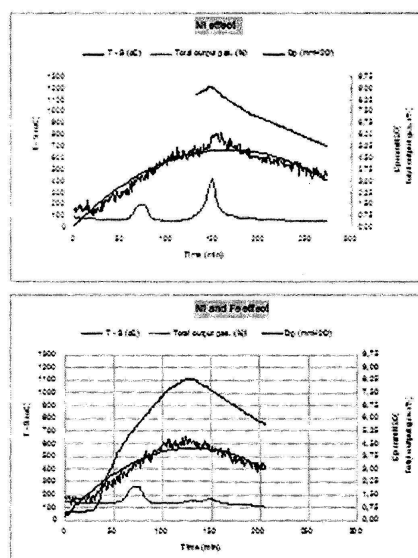
심사관 : 한석환

(54) 발명의 명칭 철광석 펠렛의 환원성 개선 방법

(57) 요약

본 발명은 철광석 펠렛의 환원성 개선을 위한 신규한 방법을 개시하고, 이는 다음 단계를 포함한다: i) 금속 Ni 분말을 함유하는 원료 물질 혼합물을 준비하는 단계; ii) 획득한 상기 혼합물을 펠렛화하는 단계; iii) 상기 원료 펠렛을 연소시키는 단계 및 iv) CH₄의 존재에서 환원 조건하에 상기 연소된 펠렛을 환원시키는 단계.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는, 철광석 펠렛의 환원성 개선 방법:

a) 원료 물질 혼합물을 준비하는 단계, 여기서 상기 혼합물은 다음을 포함함:

- i. 임의의 종류의 철광석 분말;
- ii. 혼합물의 총질량당 0.4 내지 0.7%의 벤토나이트 첨가;
- iii. 혼합물의 총질량당 1.00 내지 5.00%의 석회석 첨가;
- iv. 혼합물의 총질량당 임의의 공급원으로부터의 0.025 내지 0.100%의 Ni 첨가;
- v. 혼합물의 총질량당 0.025 내지 0.100%의 Fe 첨가;

b) 단계 a)의 마지막에 획득한 혼합물을 펠렛화 디스크에서 물을 첨가하며 펠렛화 및 건조하는 단계;

c) 단계 b)로부터 획득한 원료 펠렛을 가열로에서 산화 조건 및 1000℃ 내지 1400℃의 범위 내의 온도하에 연소시키는 단계.

d) 단계 c)로부터 획득한 연소된 펠렛을 CH₄의 존재에서 환원 조건하에 환원시키는 단계.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 b)로부터 획득한 원료 펠렛은 1000 내지 1100℃ 범위 내의 온도하에 수직가열로에서 연소되는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2012년 5월 23일 자 출원의, 발명의 명칭이 "Process for the improvement of reducibility of iron ore pellets"인 미국 특허 출원 제61/650,905호를 우선권으로 주장하고, 이는 그 전체가 본원에 인용에 의하여 통합된다.

[0002] 발명의 분야

[0003] 본 발명은 금속 Fe 및/또는 Ni의 첨가에 의하여 발생한 촉매 효과로부터의 광석 펠렛 환원성 개선 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 관련 분야의 설명

[0005] 환원성은 일차 제철의 전통적인 방법(용광로 및 직접 환원)에서 금속 로드(load)의 성능의 결정적인 인자이다.

[0006] 환원성은 온도 증가에 극히 민감하고, 따라서 금속 로드가 그대로 고체 상태로 있으면서 환원되는 직접 환원 반응기에 있어서 더욱더 중요한 특성이다. 직접 환원 반응기에서, 도달하는 최대 온도는 철의 용융 온도보다 낮고, 따라서 액상이 형성되는 용광로에 존재하는 것보다 낮다.

[0007] 이러한 공정에 의도되는 철광석 펠렛의 환원성은 기본적으로, 산화철 과립 및 슬래그상의 특징 및 펠렛의 과립 간 기공도에 의존한다. 광석 및 첨가물의 본질적인 특징뿐만 아니라, 화학적 조성 및 펠렛의 연소 조건이 이러

한 응집물의 물리적, 야금학적 품질에 대하여 중요한 인자가다.

- [0008] 직접 환원 반응기에서 바스켓 테스트 이후의 펠렛을 관찰하여, 바스켓의 재료(스테인리스 강)와 접촉하는 펠렛이 증가한 환원도를 나타냄이 주목되었고, 이에 의하여 환원성에 대한 금속 Fe 및/또는 Ni의 촉매 효과가 제안되었다.
- [0009] 문헌에서, 철광석 응집물의 환원성에 대한 첨가의 효과에 관련된 연구의 대부분이 칼슘 및 마그네슘 산화물의 사용을 언급하며, 환원을 가속시키기 위한 다른 물질의 사용에 관한 정보는 극히 적다.
- [0010] Khalafalla 및 Weston [1]은 1000℃의 온도에서 CO 분위기 중의 FeO 환원에 대한 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 효과를 연구했고, 이들은 적은 농도, 대략 0.7%의 이들 금속이, Fe에 관하여 고 방사원자선(atomic ray)으로써 격자간 이온에 의하여 결정질 망상에서 발생된 교란으로 인하여 FeO의 환원성을 개선했음을 주목했다. 첨가물 양에 대한 환원성 비율은 선형이 아니었고, 최대치까지 증가한 다음 감소했다. 최대 지점은 첨가물의 성질 및 물리적, 화학적 특성에 의존했고, 환원성에 대한 이들의 첨가의 효과는 첨가물의 방사원자선 및 전기적 부하에 정비례한다. Ni 방사원자선은 Fe와 동일한 크기를 가졌고, 그러므로 어떠한 효과가 발생할 경우에, 이는 치환 메커니즘으로 인한 것은 아닐 것이다.
- [0011] Chinje 및 Jueffes [2]는 960℃의 18%CO/82%CO₂를 가지는 분위기에서 순수한 산화철의 환원에 대한 3가 금속 산화물, 더욱 구체적으로 Cr 및 Al의 효과를 평가했고, Cr이 1.6 내지 5%의 첨가로서 Fe 산화물의 환원에 대하여 긍정적인 효과를 가짐 및 이러한 효과는 이들의 농도가 증가함에 따라 증가함으로 결론을 내렸다. 이러한 효과를 설명하기 위하여 설정된 가설은 Cr이 산화물의 표면에서 CO 흡수 과정의 촉매로서 작용한다는 것이며, 이는 Ni와 같은 전이금속의 특징이다.
- [0012] El-Geassy et al. [3]은 H₂ 분위기 및 900 내지 1100℃의 온도에서 순수한 산화철의 속도론 및 환원 메커니즘에 대한 1 내지 10%로 가변적인 NiO 도핑의 효과를 조사했고, 환원에 대한 이러한 첨가의 긍정적이고 현저한 효과를 밝혔다. 환원성은 온도 범위에 걸친 방법의 최초 및 최종 단계에서 증가했고, 이러한 증가는 니켈 페라이트(NiFe₂O₄)의 형성 및 소결된 물질의 기공도 증가에 기인했다.

발명의 내용

- [0013] 발명의 요약
- [0014] 위에 기재된 관찰된 결과에 비추어, 본 발명은 금속 Fe 및/또는 Ni의 첨가에 의하여 발생한 효과로부터 유리하고 효과적인 광석 펠렛의 환원성 개선 방법을 설명한다.
- [0015] 더욱 구체적으로, 본 발명은 다음 단계를 포함하는 유리하고 효과적인 광석 펠렛의 환원성 개선 방법을 설명한다:
- [0016] a) 원료 물질 혼합물을 준비하는 단계, 여기서 상기 혼합물은 다음을 포함함:
- [0017] i. 임의의 종류의 철광석 분말;
- [0018] ii. 혼합물의 총질량당 0.4 내지 0.7%의 벤토나이트 첨가;
- [0019] iii. 혼합물의 총질량당 1.00 내지 5.00%의 석회석 첨가;
- [0020] iv. 혼합물의 총질량당 임의의 공급원으로부터의 0.025 내지 0.100%의 Ni 첨가;
- [0021] v. 혼합물의 총질량당 0.025 내지 0.100%의 Fe 첨가;
- [0022] b) 물을 첨가하며 펠렛화 디스크에서 단계 a)의 마지막에 획득한 혼합물을 펠렛화 및 건조하는 단계;
- [0023] c) 산화 및 1000℃ 내지 1400℃의 범위 내의 온도하에 단계 a)로부터 획득한 원료 펠렛을 가열로에서 연소시키는 단계;
- [0024] d) 단계 c)로부터 획득한 연소된 펠렛을 CH₄의 존재에서 환원 조건하에 환원시키는 단계.
- [0025] 본 발명의 제1양태는 환원된 펠렛의 금속화 정도에 대한 금속 Ni 함량의 현저한 긍정적 효과를 언급한다.
- [0026] 본 발명의 제2양태는 금속 Fe 단독의 첨가가 펠렛의 금속화 정도에 대하여 현저한 효과를 제공하지 않는다는 사실에 관한 것이다.

[0027] 본 발명의 제3양태는 금속 Fe 및 Ni의 동시 첨가가 대략 개별적인 요소의 효과의 평균인 펠렛의 금속화 정도의 효과, 추가적인 특성을 나타낸다는 사실에 관한 것이다.

[0028] 본 발명의 이러한 양태들의 추가적인 장점 및 새로운 특징이 부분적으로는 다음의 설명에 제시될 것이고, 부분적으로는 하기한 것의 검토 시에 또는 발명의 실시예에 의한 습득 시에 당해 분야의 숙련가에게 더욱 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 시스템 및 방법의 다양한 실시양태가 다음의 도면을 참조하여 상세하게 설명될 것이지만 이에 제한되지 않고, 여기서:

도 1은 연화로 및 용융로에서 Ni 그리고 Ni과 Fe 혼합물의 연도 온도, 전체 산출 가스 온도 및 연소의 Dp의 프로파일을 도시하는 그래프이다.

도 2는 금속 %Fe 및 %Ni 및 이들의 상호작용의 효과에 관한 차트이다.

도 3은 철광석 펠렛의 GM에 대한 Ni의 첨가의 효과를 도시하는 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 발명의 상세한 설명

[0031] 다음의 상세한 설명은 어떤 방식으로든 본 발명의 범위, 적용가능성 또는 구성을 제한하려는 의도가 아니다. 더욱 정확하게는, 다음의 설명은 대표적인 변형을 실시하기 위하여 필요한 이해를 제공한다. 본 명세서에 제공된 교시를 이용 시에, 당해 분야의 숙련가는, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않고 이용될 수 있는 적절한 대안을 인지할 것이다.

[0032] 본 발명에 따르면 철광석의 환원성 개선을 위한 유리하고 효과적인 방법이 기재된다. 더욱 구체적으로, 상기 광석 펠렛은 철광석, 방해석 석회암, 벤토나이트 및 금속 Ni 및 Fe 분말을 포함하는 원료 물질의 혼합물로 이루어지고, 이의 기본적 화학 조성이 아래 표 1에 나타난다.

표 1

광석	화합물 (%)											
	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Mn	P	Ni	PF
철광석	66.12	1.97	0.61	0.03	0.01	0.04	-	-	0.13	0.04	-	1.34
벤토나이트	5.41	60.71	14.80	0.024	1.181	2.44	1.92	0.676	0.024	0.024	-	6.599
방해석 석회암	0.25	1.66	0.51	0.22	53.3	-	-	-	-	-	-	42.26
금속 Ni 분말	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99.81	-
금속 Fe 분말	99.91	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0034] 표 1 : 원료 물질 화학 조성 (%).

[0035] 더욱이, 0.044 mm보다 작은 상기 물질의 크기 분율이 하기 표 2에 나타난다.

표 2

철광석	벤토나이트	방해석 석회암	금속 Ni 분말	금속 Fe 분말
85 내지 95%	70 내지 90%	70 내지 90%	85 내지 95%	85 내지 95%

[0037] 표 2: % < 0.044 mm의 원료 물질.

[0038] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 0.044 mm보다 작은 크기 분율을 가지는 철광석의 퍼센티지는 91.2 %이다.

- [0039] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, 0.044 mm보다 작은 크기 분율을 가지는 벤토나이트의 퍼센티지는 74.4 %이다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, 0.044 mm보다 작은 크기 분율을 가지는 방해석 석회암의 퍼센티지는 75.8 %이다.
- [0041] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, 0.044 mm보다 작은 크기 분율을 가지는 금속 Ni 분말의 퍼센티지는 91.0 %이다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, 0.044 mm보다 작은 크기 분율을 가지는 금속 Fe 분말의 퍼센티지는 91.0 %이다.
- [0043] 본 발명은 철광석 펠렛의 환원성 개선을 위한 유리하고 효과적인 방법을 설명하고, 이는 다음 단계를 포함한다:
- [0044] a) 원료 물질 혼합물을 준비하는 단계, 여기서 상기 혼합물은 다음을 포함함:
- [0045] i. 임의의 종류의 철광석 분말;
- [0046] ii. 혼합물의 총질량당 0.4 내지 0.7%의 벤토나이트 첨가;
- [0047] iii. 혼합물의 총질량당 1.00 내지 5.00%의 석회석 첨가;
- [0048] iv. 혼합물의 총질량당 임의의 공급원으로부터의 0.025 내지 0.100%의 Ni 첨가;
- [0049] v. 혼합물의 총질량당 0.025 내지 0.100%의 Fe 첨가;
- [0050] b) 단계 a)의 마지막에 획득한 혼합물을 펠렛화 디스크에서 물을 첨가하며 펠렛화 및 2 시간 동안 1100℃에서 킬른-건조 단계;
- [0051] c) 단계 b)로부터 획득한 원료 펠렛을 수직가열로 RUL에서 1000℃ 내지 1400℃ 범위 내의 온도하에 연소시키는 단계;
- [0052] d) ISO 11257 시험 조건하에 단계 c)로부터 획득한 연소된 펠렛을 환원시키는 단계.
- [0053] 첫 번째 바람직한 구체예에서, 원료 물질 혼합물의 최종 조성물이 다음을 포함한다:

표 3

혼합물 (%)		
펠렛 혼합물	광석	96.5400
	벤토나이트	0.5000
	Ni 분말	0.0250
	Fe 분말	0.0000
	방해석 석회암	2.9310
추정된 연소 펠렛 화학 조성	Fe _t	66.5000
	SiO ₂	2.3100
	Al ₂ O ₃	0.7000
	CaO	1.6200
	MgO	0.0500
	P	0.0400
	Ni	0.0254
	CaO/SiO ₂	0.7000
	Ox.Bas./Ox.Aci	0.7200

- [0054]
- [0055] 두 번째의 본 발명의 바람직한 구체예에서, 단계 b)의 마지막에 획득한 건조된 원료 펠렛은 5 내지 18 mm의 크기 범위를 가진다. 더욱 바람직하게는, 단계 b)의 마지막에 획득한 건조된 원료 펠렛은 10 내지 12.5 mm의 크기 범위를 가진다.
- [0056] 세 번째의 본 발명의 바람직한 구체예에서, 단계 b)로부터 획득한 원료 펠렛은 1000℃ 내지 1400℃ 범위 내의 온도하에 수직가열로 RUL에서 연소된다. 더욱 바람직하게는, 단계 b)로부터 획득한 원료 펠렛은 1000℃ 내지

1100℃ 범위 내의 온도하에 수직가열로 RUL에서 연소된다.

[0057] 환원 단계 d)는 다음과 같은 ISO 11257 패턴 환원 조건에 따라 단계 c)로부터 획득한 연소된 펠렛 제시로 이루어진다:

표 4

[0058]

표준		ISO11257	
시험 조건	환원 파이프	수평	
	내부 파이프	200 x 130	
	가열/안정화 기체	N2	
	온도 (℃)	760 ± 10	
	기체 혼합물 조성 (%)	H2	55%
		CO	38%
		CO2	5%
		CH4	4%
		H2	0%
총유량 (L/min)	13		
냉각 기체	N2		

[0059] 본 발명의 장점 중 하나가 철광석의 환원성을 개선시키기 위하여 금속 Ni 분말을 첨가하는 것으로 이루어진다.

[0060] 참고문헌

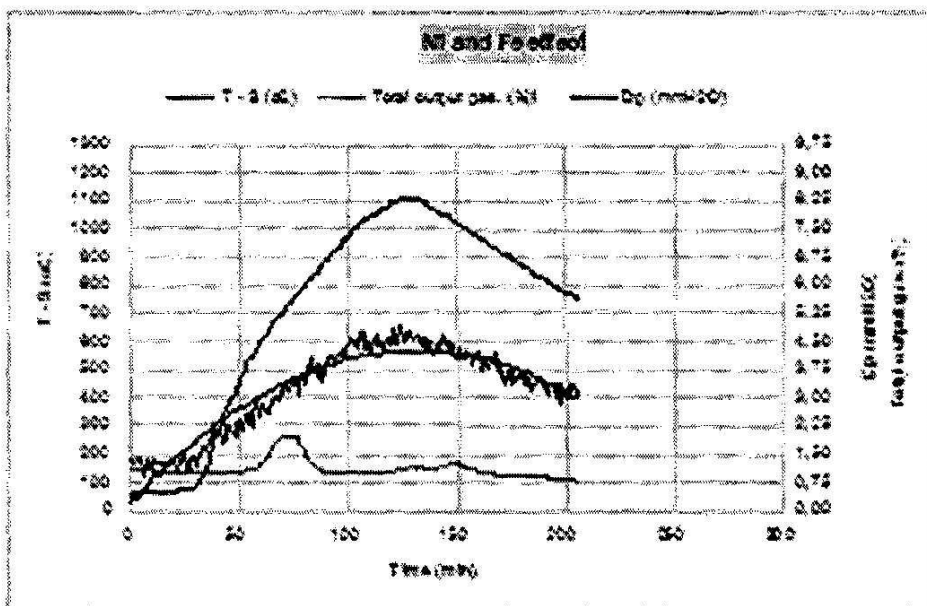
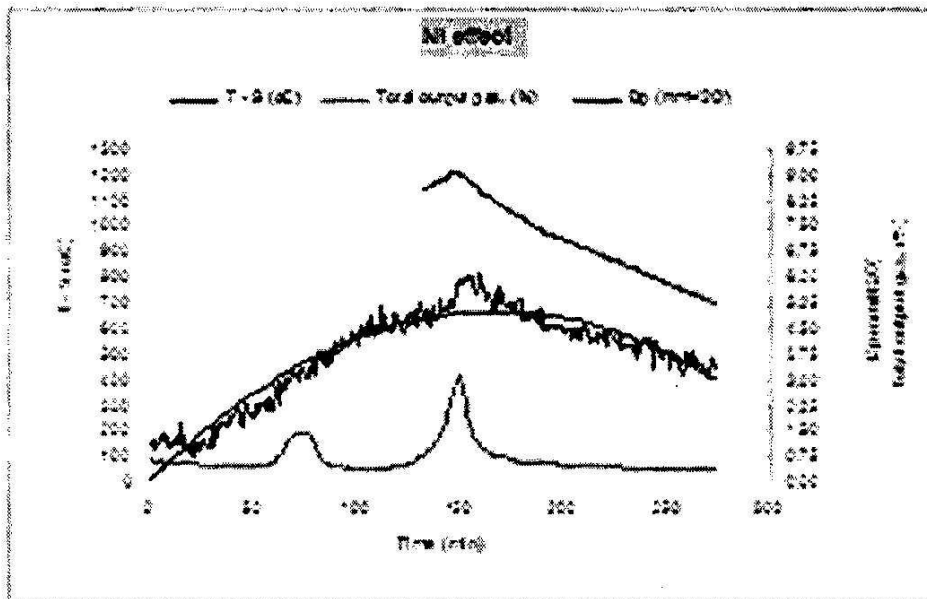
[0061] 1. S.E. hafalla and P.L. Weston, Jr.; Promoters for Carbon Monoxide Reduction of Wustite; Transactions of Metallurgical Society of AIME; pgs. 1484 a 1499, Vol. 239; October 1967.

[0062] 2. U.F. Chinje e J.H.E. Jueffes; Effects of chemical composition of iron oxides on their rates of reduction: Part 1 Effect of trivalent metal oxides on reduction of hematite to lower iron oxides; Iromaking and Steelmaking; Pgs. 90 a 95; Vol. 16; No 2, 1989.

[0063] 3. El-Geassy et al. Effect of nickel oxide dopping on the kinetics and mechanism of iron oxide reduction; ISIJ International; pgs. 1043 a 1049; Vol. 35; No9, 1995.

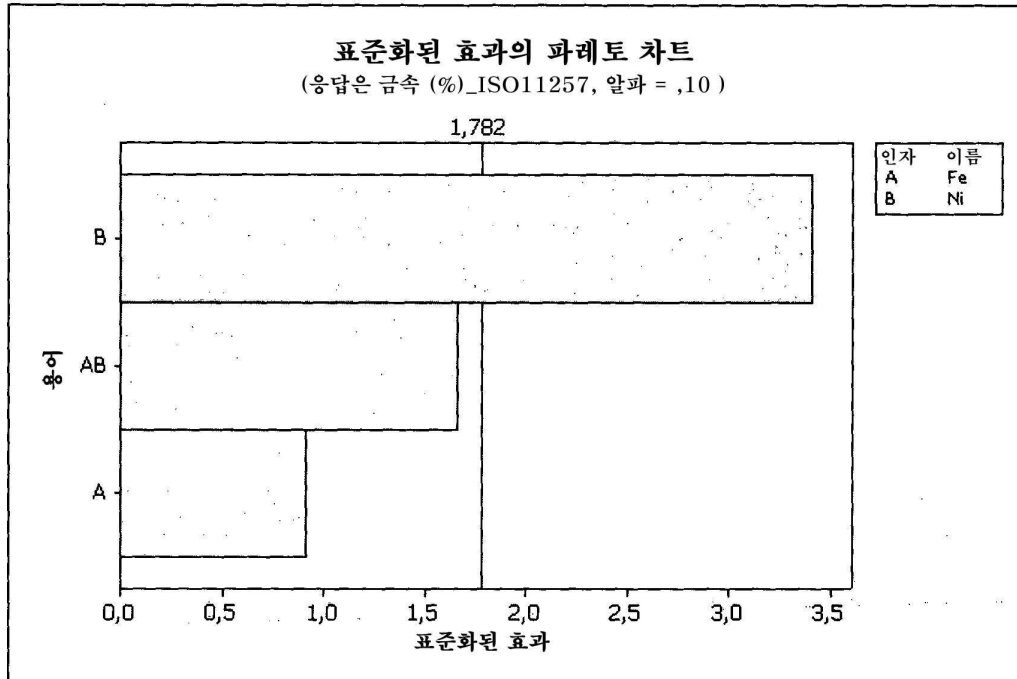
도면

도면1



도면2

RUL 가열로



도면3

RUL 가열로

