(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0053866
(43) 공개일자 2025년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 1/248 (2006.01) *B09B 3/21* (2022.01)
B09B 3/32 (2022.01) *C22B 1/243* (2006.01)
C22B 1/244 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 1/248 (2013.01)
B09B 3/21 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2025-7006813
(22) 출원일자(국제) 2023년07월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년02월28일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2023/051986
(87) 국제공개번호 WO 2024/023517
국제공개일자 2024년02월01일
(30) 우선권주장
2211016.7 2022년07월28일 영국(GB)

(71) 출원인
바인딩 솔루션스 리미티드
영국 티에스6 6유에스 미들즈브러 에스톤 로드 머터리얼즈 프로세싱 인스티튜트
(72) 발명자
조이스 리차드
영국 티에스6 6유에스 미들즈브러 에스톤 로드 머터리얼즈 프로세싱 인스티튜트 내
헌터 제임스
영국 티에스6 6유에스 미들즈브러 에스톤 로드 머터리얼즈 프로세싱 인스티튜트 내
(74) 대리인
양영준, 김성은

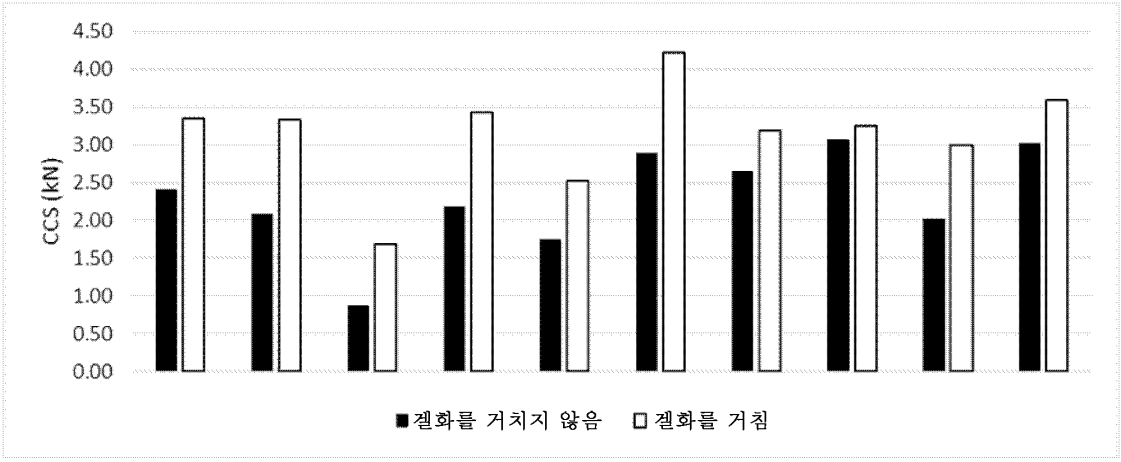
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **펠릿을 제조하는 방법**

(57) 요 약

유기 결합제를 물과 혼합하여 유기 히드로겔 결합제를 형성하는 단계; 히드로겔을 금속 광석, 금속 광석을 함유하는 폐기물, 금속 미분, 철 잔류물, 철가루, 광물성 폐기물, 탄소질 물질, 아크 퍼니스 폐기물 또는 그의 조합으로부터 선택된 미립자 기재와 혼합하여 기재 혼합물을 형성하는 단계; 및 응집체를 형성하는 단계를 포함할 수 있는 펠릿을 제조하는 방법. 대안적으로, 방법은 금속 광석, 금속 광석을 함유하는 폐기물, 금속 미분, 철 잔류물, 철가루, 광물성 폐기물, 탄소질 물질, 아크 퍼니스 폐기물 또는 그의 조합으로부터 선택된 습윤 미립자 기재를 제공하는 단계; 습윤 미립자 기재를 유기 결합제와 혼합하여 습윤 기재 혼합물을 형성하는 단계; 미립자 기재 주위에 유기 결합제의 히드로겔이 형성되도록 습윤 기재 혼합물을 휴지시키는 단계; 및 응집체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B09B 3/32 (2022.01)
C22B 1/243 (2013.01)
C22B 1/244 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

a. 유기 결합제를 물과 혼합하여 유기 히드로겔 결합제를 형성하는 단계;

b. 히드로겔을 금속 광석, 금속 광석을 함유하는 폐기물, 금속 미분, 철 잔류물, 철가루, 광물성 폐기물, 탄소질 물질, 아크 퍼니스 폐기물 또는 그의 조합으로부터 선택된 미립자 기재와 혼합하여 기재 혼합물을 형성하는 단계; 및

c. 응집체를 형성하는 단계

를 포함하는, 펠릿을 제조하는 방법.

청구항 2

a. 금속 광석, 금속 광석을 함유하는 폐기물, 금속 미분, 철 잔류물, 철가루, 광물성 폐기물, 탄소질 물질, 아크 퍼니스 폐기물 또는 그의 조합으로부터 선택된 습윤 미립자 기재를 제공하는 단계;

b. 습윤 미립자 기재를 유기 결합제와 혼합하여 습윤 기재 혼합물을 형성하는 단계;

c. 미립자 기재 주위에 유기 결합제의 히드로겔이 형성되도록 습윤 기재 혼합물을 휴지시키는 단계; 및

d. 응집체를 형성하는 단계

를 포함하는, 펠릿을 제조하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 미립자 기재가 금속을 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 미립자 기재가 철을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 미립자 기재가 펠릿의 약 70 wt% 내지 약 99.9 wt%의 양으로 첨가되는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 결합제가 유기 수지, 셀룰로스 물질, 폴리비닐 알콜, 페놀-포름알데히드 수지 및/또는 폴리사카라이드로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 유기 결합제가 카르복시메틸 셀룰로스 (CMC), 폴리비닐 알콜 (PVA) 또는 그의 조합을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 결합제가 펠릿의 약 0.05 wt% 내지 약 1.5 wt%의 양으로 첨가되는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 기재 혼합물에 보조 결합제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 보조 결합제가 무기 결합제를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 무기 결합제가 하나 이상의 규산염, 또는 규소, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘 및 지르코늄의 산화물, 탄화물 또는 질화물 및 그의 조합을 포함하는 내화 물질을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 무기 결합제가 하나 이상의 규산염을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 보조 결합제가 분말 형태인 방법.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 보조 결합제가 기재 혼합물의 약 0.5 wt% 내지 약 2.5 wt%의 양으로 첨가되는 것인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 기재 혼합물에 별도의 가공 조제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

제1항 및 제3항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 히드로겔 결합제가 약 10℃ 내지 약 60℃의 범위의 온도에서 형성되는 것인 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 펠릿을 형성하는 단계가 응집체를 압출하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 펠릿을 형성하는 단계가 응집체를 10℃ 내지 250℃의 범위의 온도로 가열하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제2항 내지 제15항, 제17항 및 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 습윤 미립자 기재가 약 1 wt% 내지 약 40 wt%의 범위의 물을 포함하는 것인 방법.

청구항 20

금속 광석, 금속 광석을 함유하는 폐기물, 금속 미분, 철 잔류물, 철가루, 광물성 폐기물, 탄소질 물질, 아크 퍼니스 폐기물 또는 그의 조합으로부터 선택된 미립자 기재 및 유기 히드로겔 결합제를 포함하는, 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항의 방법에 의해 수득되는 펠릿.

청구항 21

제20항에 있어서, 10℃ 내지 250℃ 범위의 온도로 가열된 펠릿.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 미립자 기재 및 히드로겔 결합제로부터 펠릿, 특히 철-함유 펠릿을 제조하는 방법 및 이러한 방법을

사용하여 수득된 펠릿에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 및 다양한 금속 및 금속 광석은 비록 지구 핵에는 풍부하게 존재하지만 그의 이용 가능한 양은 한정되어 있다. 금속 광석 및 금속, 예컨대 철의 채굴, 및 제련 작업은 특히 오염 측면에서 환경적 비용을 수반한다. 결과적으로, 폐기물의 재활용을 극대화하여, 예를 들어 철 폐기물의 경우, 전형적으로 힙(heap) 또는 폰드(pond)에 장기간 보관됨으로써 취급 및 보관되어야 하는 폐기물을 저감하는 것이 바람직하다.

[0003] 미립자 철 및 다른 금속 광석으로부터 펠릿을 제조하는 것은 일반적으로 관련 기술분야에 공지되어 있다. 흔히, 이러한 입자들을 결합제를 사용하여 서로 결합시킴으로써 펠릿을 형성한다. 펠릿화 공정에서, 결합제를 전형적으로 분말로서 첨가한다. 그러나, 분말은 사용 현장으로 운송될 뿐만 아니라 목적지의 대형 가공 공장 내에서 운송될 수 있는 안정하고 충분히 강한 형태의 펠릿으로 가공하기 어려울 수 있다. 분말 결합제는 또한 폭발하거나 대기 중으로 쉽게 빠져나갈 수 있다. 이는 물질 손실로 인해 재정적으로 불리할 수 있으며, 대기 중 분말은 흡입될 수 있기 때문에, 위험할 수 있다.

[0004] 추가적으로, 분말을 사용하는 펠릿화 공정은 흔히 일관되지 않은 결과를 제공하며, 제조 규모를 확대하는 경우 문제가 될 수 있는데, 왜냐하면 분말을 산업적 규모의 혼합기에서 효율적으로 분산시키는 것은 어렵기 때문이다. 또한, 온도 및 압력 효과로 인해 결합제 성분들 사이에 간섭이 있을 수 있다. 분말의 사용은 예측할 수 없는 방식으로 가용화 차이에 영향을 미칠 수도 있다. 이는 산업적 규모의 사용 전에 상당한 시험이 요구되어 배합으로부터 산업적 펠릿화로의 전환이 더 어렵고 더 많은 비용이 든다는 것을 의미한다.

[0005] 그러므로, 강도 및 안정성의 손실 없이 펠릿의 제조 용이성이 개선된 펠릿화 공정을 개발하는 것이 바람직하다. 본 발명은 이러한 문제의 적어도 일부 측면을 극복하거나 개선하도록 의도된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 따라서, 본 발명의 제1 측면에서, 유기 결합제를 물과 혼합하여 유기 히드로겔 결합제를 형성하는 단계; 히드로겔을 금속 광석, 금속 광석을 함유하는 폐기물, 금속 미분, 철 잔류물, 철가루, 광물성 폐기물, 탄소질 물질, 아크 퍼니스 폐기물 또는 그의 조합으로부터 선택된 미립자 기재와 혼합하여 기재 혼합물을 형성하는 단계; 및 응집체를 형성하는 단계를 포함하는 펠릿을 제조하는 방법이 제공된다.

[0007] 본 발명의 제2 측면에서, 금속 광석, 금속 광석을 함유하는 폐기물, 금속 미분, 철 잔류물, 철가루, 광물성 폐기물, 탄소질 물질, 아크 퍼니스 폐기물 또는 그의 조합으로부터 선택된 습윤 미립자 기재를 제공하는 단계; 습윤 미립자 기재를 유기 결합제와 혼합하여 습윤 기재 혼합물을 형성하는 단계; 미립자 기재 주위에 유기 결합제의 히드로겔이 형성되도록 습윤 기재 혼합물을 휴지시키는 단계; 및 응집체를 형성하는 단계를 포함하는 펠릿을 제조하는 방법이 제공된다.

[0008] 본 발명의 제3 측면에서, 금속 광석, 금속 광석을 함유하는 폐기물, 금속 미분, 철 잔류물, 철가루, 광물성 폐기물, 탄소질 물질, 아크 퍼니스 폐기물 또는 그의 조합으로부터 선택된 미립자 기재 및 유기 히드로겔 결합제를 포함하는, 본 발명의 제1 또는 제2 측면의 방법에 의해 수득된 펠릿이 제공된다.

[0009] 본 발명의 제1 및 제2 측면에 따른 공정은 결합제가 미립자 기재를 통해 최종 펠릿 생성물에 더 효율적으로 분산되게 한다. 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 유기 결합제의 히드로겔의 형성은 기재 입자들이 서로 결합되도록 하여 최종 펠릿의 강도를 향상시킬 뿐만 아니라, 결합제는 히드로겔 형태일 때 더 잘 분산될 수 있어서 윤활 효과를 가질 수 있기 때문에 가공 조제로서도 작용한다고 생각된다. 전반적으로, 이는 펠릿의 가공을 개선하여 더 일관된 결과로 이어진다. 추가로, 히드로겔 결합제는 산업적 규모의 혼합기에서 분말 결합제보다 더 쉽게 분산된다. 따라서, 이는 기계 부하 및 과열을 저감함으로써 효율성을 개선한다. 더욱이, 본 발명의 공정에서 제조된 최종 펠릿은 놀랍게도 겔화를 거치지 않은 동일한 조성물에 비해 더 강하고 더 높은 강도 및 강성을 가져서, 보관, 운송 및 사용을 위해 펠릿을 안정화하기 위한 펠릿의 제조-후 후속 가열 (예를 들어, 건조 또는 경화 공정)의 필요성을 저감하는 것으로 밝혀졌다. 이는 미립자 물질로부터 충분한 강도의 펠릿을 생성하는 데 요구되는 에너지가 더 적다는 점에서 뚜렷한 환경적 이점을 갖고, 가열 장비가 필요 없이 또는 추가적인 가열 단계에 의해 유발될 수 있는 지연이 없이 냉간 펠릿화를 신속하게 완료할 수 있다는 점에서 공정 효율성을 도입한다. 더욱이, 본 발명의 제1 또는 제2 측면에 따른 공정에 의해 수득될 수 있는 펠릿은 또한 일반적으로 높은 열 안정성을 나타내며, 이는 펠릿이 제어된 속도로 탄소로 환원되고 퍼니스에서 붕해되지 않는다는 것을 의미한다.

[0010] 전형적으로, 미립자 기재는 금속 광석, 금속 광석을 함유하는 폐기물, 금속 미분, 철 잔류물, 철가루, 광물성 폐기물, 탄소질 물질, 아크 퍼니스 폐기물 또는 그의 조합으로부터 선택된다. 흔히, 미립자 기재는 금속 광석, 금속 광석을 함유하는 폐기물, 금속 미분, 철 잔류물, 철가루, 탄소질 물질, 아크 퍼니스 폐기물 또는 그의 조합으로부터 선택된다. 미립자 기재는 흔히 다른 산업적 공정의 폐기물로부터 유래된다. 미립자 기재는 단일 폐기물 스트림으로부터의 폐기물 (이 경우 입자 크기만 다양함) 또는 폐기물 스트림의 조합으로부터의 폐기물 (이 경우 서로 상이한 조성의 혼합 폐기물이 존재함)을 포함할 수 있다. 이는 환경적으로 유익한데, 왜냐하면 이러한 물질을 재활용 및 재사용하면 달리 낭비될 수 있는 유한 자원의 양이 감소하기 때문이다.

[0011] 탄소질 물질은 코크스, 흑연, 카본 블랙, 이탄, 또는 석탄일 수 있다. 흔히 탄소질 물질은 코크스 및/또는 석탄을 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "석탄"은 갈탄, 아역청탄, 역청탄, 증기 석탄 및 무연탄을 포함하도록 의도된다. 코크스는 펠릿 형성에 있어 특히 문제가 있는 것으로 밝혀졌으므로 본 발명은 더 강한 코크스 펠릿을 제공하는 데 있어 특별한 이점을 제공한다.

[0012] 광물성 폐기물은 밀 스케일(mill scale), 밀 슬러지(mill sludges), 광석으로부터 유래된 미분, 및/또는 금속을 함유하는 폐기물을 포함할 수 있다.

[0013] 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 미립자 기재가 단일 폐기물 유형을 포함하든 서로 상이한 폐기물 유형들의 조합을 포함하든, 겔 결합제의 사용은 경화 전 응집체가 형성되기 전에 폐기물을 슈도매트릭스(pseudomatrix)에 분배하는 데 도움이 된다고 생각된다.

[0014] 금속은 하기일 수 있거나, 금속 광석 광물성 폐기물은 하기를 함유할 수 있다: 철, 아연, 니켈, 구리, 크로뮴, 망가니즈, 금, 백금, 은, 티타늄, 주석, 납, 바나듐, 카드뮴, 베릴륨, 몰리브데넘, 우라늄, 알루미늄, 또는 그의 혼합물; 또는 원소 금속 또는 예를 들어 산화물 또는 규산염의 형태. 흔히 금속은 전이 금속, 예컨대 철, 아연, 니켈, 구리, 크로뮴, 망가니즈, 금, 백금, 은, 티타늄, 주석, 납, 바나듐, 카드뮴, 몰리브데넘, 알루미늄, 또는 그의 혼합물이지만, 금속은 우라늄일 수도 있다.

[0015] 흔히, 미립자 기재는 금속을 포함하고, 더 흔히 미립자 기재는 철을 포함한다. 철을 사용하는 것은 유리한데, 왜냐하면 철은 용이한 이용 가능성을 갖고 다른 공정의 폐기물로부터 재사용 및 재활용될 수 있어서, 이러한 물질에 대한 환경적으로 지속 가능한 접근이 제공되기 때문이다. 미립자 기재가 금속 광석을 포함하는 경우, 광석은 흔히 철 광석, 예컨대 침철석, 갈철석, 능철석, 타코나이트, 헤마타이트 또는 마그네타이트가다. 흔히, 미립자 기재가 금속 광석인 경우, 그것은 철 광석, 예컨대 헤마타이트 또는 마그네타이트가다.

[0016] 미립자 기재는 분말 또는 가루일 수 있으며, 용어 "가루"은 관련 기술분야에서의 통상적인 의미를 갖는다. 흔히 미립자 기재는 4 ㎜ 이하의 입자 직경을 갖는다 (가장 넓은 축). 흔히 입자 직경은 30 ㎛ 내지 4 ㎜, 흔히 50 ㎛ 내지 3 ㎜ 또는 0.1 ㎜ 내지 2 ㎜의 범위이다. 흔히, 미립자 기재의 적어도 10 wt%는 펠릿으로 성형되기 전에 100 ㎛ 체를 통과할 수 있다. 샘플 내에 다양한 입자 크기가 존재하면, 압출 동안 응집체 내의 물질 패킹이 개선된다. 용어 응집체는 관련 기술분야에서의 그의 통상적인 의미를 가지며, 즉 물리적 또는 화학적으로 서로 결합된 입자 집합체로부터 형성된 미립자 물질이라는 의미를 갖는다.

[0017] 전형적으로, 미립자 기재는 펠릿의 약 70 wt% 내지 약 99.9 wt%, 바람직하게는 약 80 wt% 내지 약 99 wt%, 더 바람직하게는 약 90 wt% 내지 약 95 wt%의 양으로 첨가된다.

[0018] 보조 결합제가 또한 존재할 수 있으며, 따라서 설명된 방법에서 사용되는 결합제는 하나 이상의 유기 결합제, 또는 유기 결합제(들)와 하나 이상의 보조 결합제의 조합을 포함할 수 있다. 전형적으로, 결합제는 펠릿에 약 0.05 wt% 내지 약 4 wt%의 범위, 흔히 약 0.5 wt% 내지 약 4 wt%의 범위, 흔히 약 0.5 wt% 내지 약 2.5 wt%의 범위로 존재한다.

[0019] 유기 결합제는 낮은 농도로 사용될 수 있다는 장점을 가지며, 따라서 기재 혼합물의 야금학적 또는 물리적 특성에 큰 영향을 미치지 않는다. 유기 결합제는 분말 형태, 겔 형태 또는 다른 예비-가용화된 형태 (즉, 액체 현탁액 상태의 유기 결합제)로 첨가될 수 있다. 유기 결합제가 분말로서 첨가되는 예에서, 현장에서의 유기 결합제의 겔화를 촉진하기 위해 물이 존재한다. 유기 결합제를 분말 또는 겔로서 제공하면, 펠릿의 전체 물 함량을 액체 첨가에 비해 잘 제어할 수 있다. 유기 결합제가 겔을 형성하게 하면 (기재에의 첨가 전 또는 후에), 펠릿의 냉간-강도가 개선되어, 장시간 가열 또는 건조 공정 및 이러한 공정이 필요로 하는 에너지 투입의 필요성이 저감되거나 없어진다. 유기 결합제가 히드로겔을 형성하지 않고 그 대신에 예를 들어 필름 형태를 취하는 경우, 이러한 장점은 존재하지 않을 수 있다. 유기 결합제가 필름을 형성하는 상황의 한 예는 혼합물 중 물의 양이 제한되어 유기 결합제가 물에 덜 용해되어 히드로겔이 형성되지 않는 경우일 수 있다.

[0020] 전형적으로, 유기 결합제는 유기 수지 (예컨대 폴리아크릴아미드 수지), 셀룰로스 물질 (예컨대 카르복시메틸 셀룰로스 (CMC), 히드록시에틸 셀룰로스 (HEC), 또는 히드록시에틸 메틸 셀룰로스 (MHEC)), 폴리비닐 알콜 (PVA), 페놀-포름알데히드 수지 (예컨대 1 초과, 통상적으로 약 1.5의 포름알데히드 대 페놀 비를 갖는 염기 촉매작용 페놀-포름알데히드 수지인 레졸 수지, 또는 1 미만의 포름알데히드 대 페놀 몰비를 갖는 노볼락 수지) 및/또는 폴리사카라이드 (예컨대 전분, 예를 들어 밀, 옥수수, 보리 및 감자 전분, 아라비아 검, 구아 검 또는 크산탄 검)로부터 선택된다. 흔히 유기 결합제는 유기 수지, 셀룰로스 물질, 폴리비닐 알콜, 및/또는 페놀-포름알데히드 수지로부터 선택된다.

[0021] 유기 결합제가 셀룰로스 물질인 경우, 그것은 흔히 카르복시메틸 셀룰로스 (CMC)이다. CMC는 펠릿의 전체 수분 함량의 제어를 허용하는 분말 형태로 첨가될 수 있기 때문에 유리하다. CMC는 또한 다른 식물 유래 유기 결합제보다 더 긴 저장-수명을 갖는다. 그 이유는 다른 식물 유래 유기 결합제가 흔히 미생물의 공격에 더 취약하여 더 쉽게 분해되기 때문이다. 때때로 유기 결합제는 특히 우수한 접착력을 가지고 있으며 펠릿의 강도를 향상시키는 데 도움이 되는 것으로 밝혀진 히드록시에틸 메틸 셀룰로스 (MHEC)일 수 있다. 그러나, MHEC는 물에 매우 잘 용해되기 때문에, 이는 최종 펠릿의 저장 수명에 영향을 미쳐 CMC를 함유하는 펠릿에 비해 저장 수명이 단축될 수 있다.

[0022] 일반적으로, 유기 결합제는 카르복시메틸 셀룰로스 (CMC), 폴리아크릴아미드, 페놀 포름알데히드 수지, 폴리비닐 알콜 (PVA) 또는 이러한 유기 결합제들끼리의 조합 또는 이러한 유리 결합제와 다른 유기 결합제, 예컨대 상기에 나열된 유기 결합제의 조합을 포함한다. 대안적으로, 유기 결합제는 CMC, 폴리아크릴아미드, 페놀 포름알데히드 수지 및/또는 PVA 중 하나 이상으로 본질적으로 이루어질 수 있거나; CMC, 폴리아크릴아미드, 페놀 포름알데히드 수지 및/또는 PVA로 이루어질 수 있거나; CMC, 폴리아크릴아미드, 페놀 포름알데히드 수지 및/또는 PVA 중 단 하나, 예를 들어 CMC 또는 PVA로 이루어질 수 있다.

[0023] 흔히, CMC는 다른 유기 결합제 대신에 또는 이에 추가하여 유기 결합제로서 사용될 수 있으며, 따라서 유기 결합제는 약 10 wt% 내지 약 100 wt%, 흔히 약 20 wt% 내지 약 90 wt% 또는 약 50 wt% 내지 약 75 wt%의 CMC를 포함할 수 있다. 유기 결합제가 CMC를 포함하는 경우, 그것은 전형적으로 펠릿의 약 0.01 wt% 내지 약 1.5 wt%, 흔히 펠릿의 약 0.1 wt% 내지 약 1 wt%의 범위로 첨가된다.

[0024] 전형적으로, CMC 유기 결합제는 약 40% 내지 약 90%의 활성 중합체 함량 및 용액 상태에서 약 5 내지 약 9, 또는 약 6 내지 8의 범위의 pH를 갖는다. 추가로, CMC는 흔히 약 3,000 내지 약 70,000의 범위의 분자량을 갖는다. 임의로, CMC는 흔히 약 10,000 내지 약 50,000의 범위의 분자량을 갖는다. 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 더 낮은 CMC 분자량, 예를 들어 약 10,000 내지 약 50,000의 범위의 분자량을 사용하면, 펠릿의 강도를 개선할 수 있는 고농도의 유기 결합제 용액을 제조하는 것이 가능하다고 생각된다.

[0025] 유기 결합제가 폴리비닐 알콜 (PVA)을 포함하는 경우가 흔히 있다. PVA는 다른 유기 결합제 대신에 또는 이에 추가하여 유기 결합제로서 사용될 수 있으며, 따라서 유기 결합제는 약 10 wt% 내지 약 100 wt%, 흔히 약 20 wt% 내지 약 90 wt% 또는 약 50 wt% 내지 약 75 wt%의 PVA를 포함할 수 있다. 유기 결합제가 PVA를 포함하는 경우, 그것은 전형적으로 펠릿의 약 0.01 wt% 내지 약 1.5 wt%, 흔히 펠릿의 약 0.05 wt% 또는 1 wt% 내지 약 1 wt%의 범위로 첨가된다.

[0026] 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, PVA에 의해 형성된 중합체 네트워크는 강하기 때문에, PVA는 빠른 경화 및 높은 강도를 제공하는 것으로 생각된다. 추가로, PVA를 사용하여 펠릿화하는 공정은 전체 물질로부터 공기를 배제하기 때문에 기재가 금속인 경우 기재의 산화를 저감할 수 있다. 금속 산화는 최종 사용자에 의해 가공에 이용될 수 있는 금속 (예를 들어 금속 철)의 양을 감소시킨다는 단순한 이유로 바람직하지 않다.

[0027] 폴리비닐 알콜은 전형적으로 비누화라고 불리는 공정에서 폴리비닐 아세테이트를 수산화나트륨과 반응시켜 아세테이트의 아세트산 라디칼을 히드록실 라디칼로 대체함으로써, 폴리비닐 아세테이트로부터 상업적으로 형성된다. 부분적으로 비누화된다는 것은 아세테이트 기 중 일부가 히드록실 기로 대체됨으로써 적어도 부분적으로 비누화된 폴리비닐 알콜 잔류물이 형성됨을 의미한다.

[0028] 전형적으로, PVA는 적어도 약 80%, 전형적으로 적어도 약 5%, 적어도 약 90%, 적어도 약 95%, 적어도 약 99% 또는 약 100% 비누화의 비누화도를 갖는다. PVA는, 예를 들어, 독일의 쿠라레이 유럽 게엠베하(Kuraray Europe GmbH)로부터 상업적으로 수득될 수 있다. 전형적으로, 그것은 수용액으로서 사용된다. PVA는 예를 들어 수산화나트륨 함량을 갖도록 개질될 수 있다.

[0029] 전형적으로, PVA 유기 결합제는 약 12% 내지 약 13%의 활성 중합체 함량 및 용액 상태에서 약 4 내지 약 7의 범

위의 pH를 갖는다. 추가로, PVA는 흔히 약 15,000 내지 약 150,000의 범위의 분자량을 갖는다. 임의로, PVA는 흔히 약 30,000 내지 약 120,000의 범위의 분자량을 갖는다. 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 더 낮은 분자량, 예를 들어 약 15,000 내지 약 60,000의 범위의 분자량을 사용하면, 펠릿의 강도를 개선할 수 있는 고농도의 유기 결합제 용액을 제조하는 것이 가능하다고 생각된다.

[0030] 유기 결합제가 폴리사카라이드인 경우, 이것은 전분 또는 아밀라제 전분일 수 있다. 예를 들어, 그것은 전호화된 감자 전분일 수 있다. 그것은 최종 펠릿의 약 0.8 wt%, 바람직하게는 약 0.6 wt%의 양으로 첨가될 수 있다. 폴리사카라이드는 흔히 증점제로서도 기능하기 때문에, 유기 결합제로서 폴리사카라이드를 사용하는 것은 바람직할 수 있다.

[0031] 유기 결합제 (단독으로, 또는 하나 이상의 보조 결합제와의 조합으로서)는 펠릿의 약 0.05 wt% 내지 약 1.5 wt%의 범위로 존재할 수 있다. 흔히, 약 0.07 wt% 내지 약 1.0 wt%, 또는 약 0.1 wt% 내지 약 0.9 wt%의 범위이다. 약 0.05 wt% 미만의 유기 결합제가 존재하는 경우, 응집체의 구조적 무결성이 낮은 것으로 밝혀졌다.

[0032] 본 발명의 제1 측면의 방법에서, 유기 결합제를 물과 혼합하여 유기 히드로겔 결합제를 형성한다.

[0033] 본원에서 사용되는 용어 "히드로겔"은 용이하게 흐를 수 있는 액체가 아니며 고체도 아니면서 물에 용해되지 않는 친수성 중합체와 같은 겔 형성 물질로 구성된 겔인 물질을 의미한다. 다시 말해, 히드로겔은 반고체 물질일 수 있다. 전형적으로, 히드로겔은 물을 가두고/거나 흡수하고/거나 달리 보유함으로써 겔을 생성할 수 있는 상호연결되고 교차결합된 네트워크를 형성하는 친수성 중합체와 같은 겔 형성 물질을 통해 형성된다. 일부 히드로겔은 물과 같은 또 다른 액체로 희석될 수 있으며, 이로써 상호연결된 네트워크가 파괴되어 용액이 생성되지만, 전형적으로 본 발명의 히드로겔은 희석 시 용해되지 않는 교차결합된 히드로겔이다.

[0034] 전형적으로, 히드로겔의 물의 양은 약 1 wt% 내지 약 5 wt%, 또는 약 2 wt% 내지 약 4 wt%, 또는 약 2.5 wt% 내지 약 4.5 wt%, 또는 약 3 wt%의 범위이다. 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 기재에의 첨가 전에 유기 결합제와 혼합된 물의 전부가 최종 히드로겔에 존재하는 것은 아니라고 생각된다. 그 이유는 소량이 다른 성분의 용해 또는 혼합을 보장하도록 작용하기 때문이다.

[0035] 유기 히드로겔 결합제의 형성에는 약 20분 내지 약 2시간, 바람직하게는 약 30분 내지 약 1시간이 소요될 수 있다. 유기 히드로겔 결합제를 형성하는 데 소요되는 시간은 추가적인 가공, 온도 (최적의 가용화를 위해 흔히 약 10℃ 내지 약 60℃, 또는 약 15℃ 내지 약 40℃, 또는 약 20℃ 내지 약 30℃의 범위), CMC의 등급 선택, 철 광석의 등급 선택 및 혼합과 같은 요인에 의해 변경될 수 있다. 이러한 온도에서, 형성된 펠릿은 겔 형성을 통해 가공되지 않은 동일한 배합물로 형성된 펠릿에 비해 특히 강한 것으로 밝혀졌다.

[0036] 본 발명의 제2 측면의 방법에서는, 습윤 기재 혼합물의 휴지는 미립자 기재 주위에 유기 결합제의 히드로겔이 형성되게 할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "휴지" 또는 "사우어링(souring)"은 관련 기술분야에서의 그의 통상적인 의미를 가지며, 즉 여기서 습윤 기재 혼합물은 가열, 전단 또는 혼합과 같은 외부 간섭 없이 유기 결합제와 미립자 기재가 히드로겔을 형성하기에 충분한 시간 기간 동안 그대로 두어진다.

[0037] 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 발명의 제1 측면과 관련하여 상기에 언급된 바와 같이, 습윤 기재와 관련된 물 전부가 최종 히드로겔에 존재하는 것은 아니라고 생각된다. 그 이유는 소량이 다른 성분의 용해 또는 혼합을 보장하도록 작용하기 때문이다.

[0038] 전형적으로, 유기 결합제 대 미립자 기재의 비는 약 0.1% 내지 약 0.8% 유기 결합제 대 약 99.9% 내지 약 99.2% 미립자 기재, 바람직하게는 약 0.15% 내지 약 0.5% 유기 결합제 대 약 99.85% 내지 약 99.5% 미립자 기재이다.

[0039] 미립자 기재 주위에 유기 결합제의 히드로겔이 형성되도록 습윤 기재 혼합물을 휴지시키는 데는 약 5분, 15분 또는 30분 내지 약 2일, 흔히 1시간 내지 1일 (즉, 24시간) 또는 1일 미만, 예를 들어 9, 6 또는 3시간이 소요될 수 있다. 요구되는 시간은 선택된 결합제의 속성에 따라 달라진다. 휴지 시간은, 특히 보조 결합제가 존재하는 경우에, 15분 내지 약 2시간의 범위인 경우가 흔히 있다. 예를 들어, 셀룰로스 물질은 흔히 일정 시간 기간 동안, 예를 들어 15분 내지 3시간 또는 1 내지 2시간 동안 휴지된 후에 겔을 형성한다. 반면에, 유기 수지 및 페놀-포름알데히드 수지는 유익하게는 더 오랫동안, 예를 들어 3시간 내지 2일, 또는 6시간 내지 1일 동안 휴지될 수 있다.

[0040] 본 발명의 방법은 기재 혼합물에 보조 결합제를 첨가하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 기재 혼합물은 본 발명의 제1 측면의 건조 기재 혼합물 또는 본 발명의 제2 측면의 습윤 기재 혼합물일 수 있다.

[0041] 보조 결합제는 미립자 기재, 예를 들어 철 광석과 결합을 형성하여, 최종 펠릿이 퍼니스 이동 동안 열 및 압력

을 견디게 한다.

[0042] 전형적으로, 보조 결합제는 무기 결합제를 포함한다. 무기 결합제는 하나 이상의 규산염 (예를 들어, 나트륨 염 형태의 규산염), 또는 규소, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘 및 지르코늄의 산화물, 탄화물 또는 질화물 및 그의 조합을 포함하지만 이로 제한되지 않는 내화 물질을 포함할 수 있다.

[0043] 예를 들어, 내화 물질은 알루미나, 내화점토, 보크사이트, 크로마이트, 백운석, 마그네사이트, 탄화규소, 지르코니아, 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "내화 물질"은 열적 응력, 높은 압력, 또는 화학 시약에 의한 부식을 견디는 물질을 지칭하는 것이다.

[0044] 흔히, 무기 결합제는 하나 이상의 규산염을 포함한다. 흔히, 무기 결합제는 두 가지 내지 네 가지의 서로 상이한 규산염을 포함한다. 하나 이상의 규산염은 액체 형태, 분말 형태, 또는 그의 조합일 수 있다. 보조 결합제는 분말 형태인 경우가 있을 수 있다.

[0045] 흔히, 무기 결합제 (단독으로 또는 하나 이상의 유기 결합제와의 조합으로서)는 펠릿에 약 0.5 wt% 내지 약 2.5 wt%의 범위, 흔히 약 1 wt% 내지 약 2 wt%, 또는 약 1.25 wt% 내지 약 1.75 wt%의 범위로 존재한다.

[0046] 규산염이 존재하고 하나 이상의 규산염이 액체 형태인 경우, 그것은 흔히 더 많은 양으로 존재하는데, 왜냐하면 활성 물질 수준이 분말 규산염에서보다 액체 규산염에서 더 낮기 때문이다. 하나 이상의 규산염이 액체 형태인 경우, 그것은 흔히 펠릿에 약 0.5 wt% 내지 약 2.5 wt%, 흔히 약 1 wt% 내지 약 2 wt%, 또는 약 1.25 wt% 내지 약 1.75 wt%의 범위로 존재한다.

[0047] 하나 이상의 규산염이 분말 형태인 경우, 그것은 흔히 펠릿에 약 0.5 wt% 내지 약 2.5 wt%의 범위, 흔히 약 1 wt% 내지 약 2 wt%, 또는 1.25 wt% 내지 약 1.75 wt%의 범위로 존재한다.

[0048] 본 발명의 방법은 기재 혼합물에 하나 이상의 추가적인 첨가제를 첨가하는 단계를 추가로 포함할 수 있다

[0049] 상기에 설명된 바와 같이, 유기 결합제로 형성된 히드로겔은 가공 조제로서 작용할 수 있다. 본 발명의 방법은 임의로 기재 혼합물에 별도의 가공 조제를 첨가하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 가공 조제는 양이온성, 음이온성, 또는 비이온성 중합체의 약한 용액, 전형적으로 아크릴계 응집제, 탄소 (흔히 흑연 형태), 윤활제, 계면활성제 (예컨대 라우릴황산나트륨), 스테아르산염 (예컨대 스테아르산칼슘 또는 스테아르산나트륨), 안정화 섬유 또는 그의 조합을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 가공 조제는 전체 공정을 더 효율적으로 만들 수 있고, 그 결과 비용 및 에너지 둘 다가 절약된다.

[0050] 펠릿을 형성하는 단계는 응집체를 압출하는 것을 포함할 수 있다. 압출 공정은 약 30℃ 내지 약 70℃의 범위, 흔히 약 35℃ 내지 약 55℃의 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 추가로, 공정은 대기압에서 또는 진공 상태에서 수행될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "진공 상태에서"는 압출 공정이 대기압보다 더 낮은 압력에서 수행될 수 있다는 점에서 관련 기술분야에서의 그의 일반적인 의미를 갖는다.

[0051] 펠릿을 형성하는 단계는 응집체를 냉간-성형하는 것을 포함할 수 있다. 용어 "냉간-성형"은, 예를 들어, 약 60℃ 초과 또는 약 40℃ 초과 또는 약 30℃ 초과로의 경화, 소결, 또는 가열을 수행하지 않는 것을 의미한다. 다시 말해, 응집체 형성 동안 열을 가하는 경우에도 단지 낮은 수준의 열을 가하는 경우가 흔히 있을 수 있다. 추가로, 응집체가 펠릿화될 때, 비록 사용된 임의의 가압 및/또는 압출 공정에 의해 마찰 열이 발생할 수 있고 결합제가 현장에서 발열 반응을 겪을 수 있지만, 이것이 때때로 가해지는 유일한 열이다. 이러한 고유한 가열 메커니즘은 펠릿의 형성에 영향을 미칠 만큼 충분한 열을 발생시키지 못할 것으로 예상된다.

[0052] 대안적으로, 낮은 수준의 열, 예컨대 약 100℃ 내지 약 250℃의 범위의 열을 가하는 경우가 있을 수 있다. 낮은 수준의 가열은 펠릿이 더 빠르게 형성되도록 하며, 약 100℃ 내지 약 250℃, 또는 흔히 약 150℃ 내지 200℃의 범위일 수 있다. 낮은 수준의 가열을 적용하는 경우, 그것을 약 1분 내지 최대 약 24시간의 기간 동안 가할 수 있다. 열을 가하는 것은 일반적으로 펠릿의 건조 및 경화를 촉진하여 필요 시 운송 및 사용할 준비가 되는 것을 보장한다. 통상의 기술자라면 외부 주위 온도, 배합물의 성분의 속성, 및 제조될 펠릿의 요망되는 특성 (예를 들어, 낮은 수분 함량)과 같은 요인이 외부 열이 요구되는지의 여부, 가해지는 열의 수준 및 시간 기간에 영향을 미칠 것이라는 것을 이해하고 인식할 것이다. 그러므로, 통상의 기술자라면 시간 기간 및 공정에서 가해질 열의 수준을 결정할 때 이러한 요인을 고려할 것이며, 예를 들어, 약 30℃ 내지 50℃의 환경 (외부 주위 온도 또는 가온에 기반함)을 6 내지 24 또는 9 내지 18시간 동안 제공하는 것은 펠릿 형성에 도움이 될 수 있다. 대안적으로, 125℃ 내지 175℃의 범위에서 더 짧은 시간 기간 동안, 예를 들어 1분 내지 3시간, 또는 15분 내지 100분 동안 가열하는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 응집체 및 이어서 펠릿을 냉간-성형하거나 낮은

수준의 가열을 적용함으로써 성형할 수 있고, 따라서 그것을 약 10℃ 내지 약 250℃, 또는 약 15℃ 내지 약 200℃, 또는 약 20℃ 내지 약 150℃의 범위의 온도에서 성형할 수 있다.

[0053] 냉간-성형 또는 단지 낮은 수준의 열을 사용한 성형의 장점은 통상적으로 사용되는 인듀레이션(induration) 제조 기술에 비해 에너지 소비를 저감한다는 측면에서 매우 크다. 또한 펠릿을 제조하기 위해 고온 퍼니스가 필요 없으므로, 더 단순하고 경제적 및 환경적으로 더 유익한 제조 공정이 가능하다.

[0054] 전통적으로, 펠릿은 소위 열간 결합 (인듀레이션) 브리켓을 제조하는 가열 공정을 사용하여 성형되었다. 인듀레이션 기술에서는, 처음에, 미립자 기재와 결합제의 조합으로부터 "미가공(green)" 펠릿을 형성하고, 이어서 이를 펠릿으로 성형한다 (흔히 펠릿화기를 사용함). 본원에서 사용되는 용어 "미가공 펠릿"은 관련 기술분야에서의 그의 통상적인 의미를 가지며, 아직 그의 최종 용도에 요구되는 강도를 갖지 못하고 추가의 처리 또는 가공을 필요로 하는 펠릿을 지칭하는 것이다. 미가공 펠릿은 미가공 펠릿의 건조, 예열, 소성, 및 냉각을 포함하는 일련의 단계를 통해 단단하게 굳어진다. 물을 제어된 방식으로 제거하면 균열 형성이 방지되고 펠릿의 구조적 무결성이 유지된다. 건조 단계의 온도 범위는 미가공 펠릿의 화학적 및 물리적 특성에 따라 달라지지만; 그것은 5 내지 10분 동안 100℃ 내지 250℃의 범위일 것이다. 예열 단계는 통상적으로 10 내지 15분 동안 약 300℃ 내지 350℃로부터 최대 약 1250℃ 내지 1350℃까지의 램프식(ramped) 가열 공정을 사용하여 수행된다. 예열 단계는 존재하는 임의의 금속 수화물 또는 금속 탄산염이 그의 무수물 형태로 분해되는 것을 보장한다. 이러한 유형의 화합물의 분해는 소성 동안 이상압력상승 및 펠릿의 균열을 유발하도록 반응할 수 있는 물 및/또는 가스를 제거함으로써 생성된 펠릿의 구조적 무결성을 개선하는 데 도움이 된다. 소성 단계는 흔히 1350℃ 초과의 온도에서 대략 10 내지 20분 동안 (250 내지 500 tph와 같은 전형적인 용량의 경우) 수행되며, 그 결과 펠릿의 소결이 초래되어, 펠릿을 그의 최종 용도에 적합하게 만드는 데 필요한 강도가 제공된다. 소결 공정 동안, 재결정화 및 가교에 의해 결합이 펠릿 내에 형성되어, 세라믹 결합이 생성되고, 일부 팽창 및 응력 완화를 허용하는 거대 공극이 형성된다. 본원에서 사용되는 용어 "거대 공극"은 직경 약 50 μm 내지 약 1 ㎜의 범위의 크기를 갖는 펠릿 내 공극을 말한다. 공극 형성은 브리켓이 금속 광석 브리켓인 경우 특히 중요한데, 왜냐하면 금속의 환원 (예를 들어 철 광석의 경우 헤마타이트으로부터 마그네타이트으로의 전환)은 브리켓에 부피 변화 및 응력을 유발하기 때문이다. 거대 공극 형성은 소성 없이는 발생하지 않으므로, 펠릿이 내부 응력 하에 놓일 때 붕해되는 것을 방지하기 위한 대안적인 방법이 필요하다. 본원에서 설명된 겔화 기술은 개선된 화학적 결합 강도를 제공함으로써 이러한 대안을 제공한다.

[0055] 추가로, 본 발명의 공정에 비해, 인듀레이션 공정은 경제적이지 않은데, 왜냐하면 그것은 복잡하고, 신중하게 실행되어야 하며 상당한 열을 가할 것을 필요로 하기 때문이다. 예를 들어, 원료 준비가 매우 중요하다. 미가공 펠릿의 성분은, 표면 화학이 중요한 역할을 하기 때문에, 공정을 견뎌내기 위해, 적절한 크기 범위, 표면적 및 수분 함량을 가져야 한다. 더욱이, 공정은 다수의 가열 단계를 포함하기 때문에, 그것은 많은 에너지를 필요로 한다. 따라서, 덜 에너지 집약적이며 더 비용 효율적인 펠릿 제조 공정이 필요하다. 더욱이, 사용되는 미립자 물질의 물리적 상태에 대해 더 큰 융통성을 갖고 인듀레이션 공정을 사용하여 생성된 펠릿의 물리적 특성에 필적할 만하거나 심지어 이보다 더 우수한 물리적 특성을 갖는 펠릿을 생성하는 공정이 필요하다. 본 발명의 방법은 히드로겔 결합제의 사용을 통해 이러한 문제에 대한 해결책을 제공하는 데 도움이 된다.

[0056] 본 발명의 제2 측면에 따른 방법에서, 습윤 미립자 기재는 약 1 wt% 내지 약 40 wt%, 바람직하게는 약 3 wt% 내지 약 25 wt%, 더 바람직하게는 약 5% 내지 약 15%의 범위의 물을 포함할 수 있다.

[0057] 본 발명의 제1 및 제2 측면의 방법 중 어느 하나에 의해 수득된 펠릿은 냉간-성형되거나 낮은 수준의 가열, 예컨대 10℃ 내지 250℃의 온도 범위에서의 가열에 의해 성형될 수 있다.

[0058] 전형적으로 본 발명의 제3 측면에 따른 펠릿은 2.5 내지 15 cm^3의 범위, 흔히 3 내지 12 cm^3, 또는 7 내지 11 cm^3의 범위의 평균 부피를 갖는다. 펠릿은 일반적으로 표면적을 최소화하도록 크기가 정해지고, 흔히, 예를 들어 대략 구형, 타원형, 원통형 또는 입방형 구조를 갖는다.

[0059] 달리 명시되지 않는 한, 설명된 각각의 정수는 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 이해되는 바와 같이 임의의 다른 정수와의 조합으로서 사용될 수 있다. 추가로, 발명의 모든 측면은 바람직하게는 해당 측면과 관련하여 설명된 특징을 "포함하지만", 구체적으로, 그것은 청구범위에 요약되어 있는 해당 특징으로 "이루어질 수 있거나", "본질적으로 이루어질 수 있다"고 생각된다. 추가적으로, 모든 용어는, 본원에서 구체적으로 정의되지 않은 한, 관련 기술분야에서 통상적으로 이해되는 그의 의미를 갖도록 의도된다.

[0060] 추가로, 본 발명에 대한 논의에서, 상반되게 명시되지 않는 한, 매개변수의 허용된 범위의 상한 또는 하한에 대

한 대안적인 값에 대한 개시내용은 더 작은 대안적인 값과 더 큰 대안적인 값 사이에 있는 상기 매개변수의 각각의 중간 값이 그 자체로 매개변수에 대한 가능한 값으로서 개시됨을 암시하는 진술로서 해석되어야 한다.

[0061] 추가적으로, 달리 명시되지 않는 한, 본 출원에 나타나는 모든 숫값은 용어 "약"에 의해 수식된 것으로 이해되어야 한다. 용어 "wt%" 및 유사한 용어는 중량 기준으로 최종 펠릿에 포함된 원료의 중량 기준 백분율을 의미하도록 의도된다. 단계 (i)에서 첨가제, 불순물, 및/또는 물이 미립자 출발 물질에 존재하는 경우, 용어 "wt%"는 상기 첨가제, 불순물 및/또는 물을 포함한다.

[0062] 발명이 더 용이하게 이해될 수 있도록 하기 위해, 발명은 이하에 도면 및 구체적인 실시예를 참조하여 더 상세히 설명될 것이다.

[0063] 도 1은 카르복시메틸 셀룰로스에 대한, 냉간 압착 강도(Cold Crush Strength) (CCS)에 대한 수분 함량 변화의 결과를 도시한다.

[0064] 도 2는 반복된 CCS 시험의 결과를 도시한다. 흑색 막대로 표시된 펠릿은, 예비-겔화 단계를 거치지 않은, >68 wt%Fe 농축물에 첨가된 0.5 wt%의 CMC를 포함하고, 백색 막대는, CMC를 본 발명에 따라 물에 첨가하여 히드로겔을 형성한 후에 >68 wt%Fe 농축물에 첨가한 것인, 예비-겔화 단계를 거친, >68 wt%Fe 농축물에 첨가된 0.5 wt%의 CMC를 포함한다.

[0065] 도 3은 CMC에 대한, CCS에 대한 온도 변화의 결과를 도시한다.

[0066] 실시예

[0067] 실시예 1 - 롤러 프레스 펠릿 형성 (예비-겔화)

[0068] CMC 분말을 물과 1부 CMC 대 16부 물의 비로 30℃에서 모든 분말이 용해되고 겔이 형성될 때까지 혼합하였다. 온도를 30℃에서 유지하였다. 생성된 유기 히드로겔 결합제 600 g을 건조 헤마타이트 >65 wt%Fe 철 광석 (105℃에서 일정 질량으로 건조됨) 7.5 kg과 고전단 혼합기에서 45 rpm에서 3분 동안 혼합하였다. 규산나트륨을 첨가한 후에 혼합물을 추가로 3분 동안 혼합하였다. 생성된 기재 혼합물을 허트(hutt) 롤러 프레스를 사용하여 응집체로 성형하여 타원형 롤러 프레스 펠릿 (대략 15 x 26 x 36 mm, 11.2 cm^3)을 제조하고 40℃에서 24시간 동안 경화시켰다. 생성된 펠릿은 0.25 wt% CMC 및 2 wt% 규산염을 함유하였다.

[0069] 실시예 2 - 롤러 프레스 펠릿 형성 (예비-겔화)

[0070] 실시예 1의 방법을 마그네타이트 철 광석 >68 wt%Fe (시스템의 총 물 함량이 실시예 1의 시스템의 총 물 함량과 동일하도록 >68 wt%Fe의 수분 함량이 8%로 조정됨)을 사용하여 반복하였다.

[0071] 비교 실시예 3 - 롤러 프레스 펠릿 형성 (분말 결합제)

[0072] 실시예 1의 방법을 헤마타이트 철 광석을 사용하여 반복하였지만, CMC를 >65 wt%Fe 철 광석 (실시예 1과 동일한 수분 함량을 갖는 펠릿을 제공하기 위해 105℃에서 일정한 질량으로 건조됨)에 첨가하기 전에 겔화시키지 않았다.

[0073] 비교 실시예 4 - 롤러 프레스 펠릿 형성 (분말 결합제)

[0074] 실시예 1의 방법을 마그네타이트 철 광석을 사용하여 반복하였지만, CMC를 >68 wt%Fe 철 광석 (시스템의 총 물 함량이 실시예 1의 시스템의 총 물 함량과 동일하도록 >68 wt%Fe의 수분 함량이 8%로 조정됨)에 첨가하기 전에 겔화시키지 않았다.

[0075] 실시예 5 - 롤러 프레스 펠릿 형성 (예비-겔화)

[0076] 실시예 1의 방법을 후속 규산나트륨 첨가 없이 반복하였으며, 따라서 생성된 펠릿은 0.25 wt% CMC를 함유하였다.

[0077] 실시예 6 - CCS 시험

[0078] 각각의 실시예 1, 2 및 5 및 비교 실시예 3 및 4의 CCS를 메크메신 옴니테스트 머터리얼즈 테스터 10(Mecmesin Omnitest Materials Tester 10)을 사용하여 ISO 4700:2015에 따른 표준 방법론을 사용하여 결정하였다. 결과는 하기 표 1에 제공되어 있다.

[0079] <표 1>

실시예	사용된 결합제	기재	CCS (kgf)
1	CMC + 규산염	헤마타이트	337
2	CMC + 규산염	마그네타이트	478
3	CMC + 규산염	헤마타이트 (비교)	316
4	CMC + 규산염	마그네타이트 (비교)	303
5	CMC	헤마타이트	198

[0080]

[0081] 표 1은 결합제를 기재에 첨가하기 전에 겔화시킨 경우 CCS가 비교할 만한 종래의 기술을 사용한 경우보다 더 높다는 것을 명확하게 보여준다. 또한 CMC를 단독으로 사용하는 경우, 붕해되기 쉬운, 겔화를 거치지 않은 CMC의, 30 - 50 kgf의 범위에 속하는 경향이 있는 전형적인 CCS 값에 비해 크게 증가된 강도인, 200 kgf에 약간 못 미치는 CCS를 갖는 견고한 펠릿을 제조할 수 있다는 것도 관찰되었다. 또한 기재의 수분 함량이 증가하는 경우, 이는 CCS에 부정적인 영향을 미친다는 것이 관찰되었다. 이는 도 1에 나와 있다.

[0082] 실시예 7

[0083] 메크메신 옴니테스트 머터리얼즈 테스터 10을 사용한 ISO 4700:2015에 따른 표준 방법론을 사용한 CCS 시험을 >68 wt%Fe 농축물에 첨가된 0.5 중량%의 CMC를 포함하는 원통형 펠릿 (대략 16 mm 직경 x 16 mm 길이, 3.2 cm^3)의 두 가지 샘플 유형에 대해 수행하였다. 제1 샘플 유형을 예비-겔화 단계를 거쳐 제조하였고, 제2 샘플 유형을 종래의 기술을 사용하여 제조하였다. 10가지의 서로 상이한 등급의 CMC들을 시험하였다 (세 개의 서로 상이한 공급업체들에 의해 제공됨).

[0084] 결과는 도 2에 제공되어 있으며, 여기서 서로 상이한 등급의 CMC들을 동일한 조건에서 비교하였다. 흑색 막대는 >68 wt%Fe 농축물에 첨가되기 전에 CMC의 겔화를 거치지 않고서 형성된 펠릿을 표시하고, 백색 막대는 >68 wt%Fe 농축물에 첨가되기 전에 CMC의 겔화를 거쳐 형성된 펠릿을 표시한다. 그러므로 이러한 데이터는 실시예 1 (겔화를 거침) 및 4 (겔화를 거치지 않음)에 대한 시험 데이터와 거의 동일하다.

[0085] 도 2에 나와 있는 바와 같이 (여기서 y-축 상의 "강도"는 킬로뉴턴 (kN) 단위의 CCS에 상응하며, 여기서 1 kgf = 0.0098 kN임), 겔화 단계를 거쳐 펠릿을 형성한 모든 경우 (백색 막대로 표시됨), 겔화 단계를 거치지 않고서 형성된 펠릿에 비해 CCS가 개선된 것으로 보인다.

[0086] 실시예 8 - 겔 형성 온도 (예비-겔화)

[0087] 유기 결합제의 예시로서의 30,000 분자량 등급 CMC의 최적 가용화 온도를 결정하기 위해 일련의 실험을 수행하였다. 겔이 형성될 때까지 20℃, 30℃, 40℃ 및 50℃에서 분말을 물에 1:16의 중량비로 첨가함으로써 CMC를 가공하였다. 생성된 겔을 마그네타이트 철 광석 >68 wt%Fe에 첨가하여 8% 용액인 표준 배합물을 형성하고 이를 사용하여 원통형 시험 펠릿 (대략 16 mm 직경 x 16 mm 길이, 3.2 cm^3)을 제조하고, 이를 메크메신 옴니테스트 머터리얼즈 테스터 10을 사용하여 ISO 4700:2015에 따라 CCS에 대해 시험하였다. 결과는 도 3에 나와 있다. 보는 바와 같이, 최적 가용화 온도는 더 낮은 온도, 예를 들어 15℃ 내지 35℃의 범위의 온도이며, 가장 높은 강도는 20℃ 또는 30℃에서 관찰되었으며, 30℃가 가장 우수한 결과를 제공하였다.

[0088] 실시예 9 - 롤러 프레스 펠릿 형성 (현장)

[0089] 0.3 wt%의 CMC를 5.5%의 물 함량을 갖는 헤마타이트 >65 wt%Fe 철 광석 7.5 kg (습윤 철 광석)과 고전단 혼합기에서 45 rpm에서 3분 동안 혼합하였다. 생성된 습윤 기재 혼합물을 주위 온도 (20℃ 내지 25℃의 범위)에서 1시간 동안 휴지시켜 철 광석 주위에 CMC 히드로겔이 형성되도록 하였다. 2 wt% 규산나트륨을 첨가한 후에 혼합물을 추가로 3분 동안 혼합하였다. 이어서 기재 혼합물을 허트 롤러 프레스를 사용하여 응집체로 성형하여 타원형 롤러 프레스 펠릿 (대략 15 x 26 x 36 mm, 11.2 cm^3)을 제조하고 40℃에서 24시간 동안 경화시켰다.

[0090] 실시예 10 - 롤러 프레스 펠릿 형성 (현장)

[0091] 실시예 9의 방법을 마그네타이트 철 광석 >68 wt%Fe를 사용하여 반복하였다.

[0092] 비교 실시예 11 - 롤러 프레스 펠릿 형성 (현장)

[0093] 실시예 9의 방법을 휴지 단계를 거치지 않고서 헤마타이트 >65 wt%Fe 철 광석을 사용하여 반복하였고, 따라서 철 광석 주위에 히드로겔이 형성되지 않았다.

[0094] 비교 실시예 12 - 롤러 프레스 펠릿 형성 (현장)

[0095] 실시예 9의 방법을 휴지 단계를 거치지 않고서 헤마타이트 마그네타이트 철 광석 >68 wt%Fe를 사용하여 반복하였고, 따라서 철 광석 주위에 히드로겔이 형성되지 않았다.

[0096] 실시예 13 - CCS 및 텀블 지수(Tumble Index) 시험

[0097] 각각의 실시예 9, 10 및 비교 실시예 11 및 12의 CCS 및 텀블 지수(TI)를 각각 메크메신 옴니테스트 머터리얼즈 테스터 10를 사용한 ISO 4700:2015 및 ISO 3271:1995에 따른 표준 방법론을 사용하여 결정하였다. 결과는 하기 표 2에 제공되어 있다.

[0098] <표 2>

실시예	기재	CCS (kgf)	TI
9	헤마타이트	450	90
10	마그네타이트	405	95
11	헤마타이트 (비교)	334	85
12	마그네타이트 (비교)	303	88

[0099]

[0100] 표 2는 결합제와 기재 혼합물을 휴지시켜 겔이 형성되도록 하는 경우 CCS가 비교할 만한 종래의 기술을 사용하는 경우보다 더 높다는 것을 명확하게 보여준다. 추가적으로, 샘플의 텀블 지수가 더 높고, 이는 더 견고한 펠릿이 형성됨을 시사한다. TI에 대한 산업적 표준은 90 내지 95의 범위이며, 실시예 9 및 10은 산업적 표준을 충족하지만 비교 실시예 11 및 12는 충족하지 않는다.

[0101] 실시예 14 - 롤러 프레스 펠릿 형성 (현장)

[0102] 0.5 wt%의 폴리아크릴아미드 (두 가지의 서로 상이한 등급)를 5.5%의 물 함량을 갖는 마그네타이트 철 광석 (>68 wt%Fe) 7.5 kg (습윤 철 광석)과 고전단 혼합기에서 45 rpm에서 3분 동안 혼합하였다. 생성된 습윤 기재 혼합물을 주위 온도 (20℃ 내지 25℃의 범위)에서 하기 표 3에 나와 있는 시간 동안 휴지시켜 철 광석 주위에 폴리아크릴아미드 히드로겔이 형성되도록 하였다. 일부 실시예에서는, 2.0 wt% 규산나트륨을 첨가한 후에 혼합물을 추가로 3분 동안 혼합하였다. 이어서 기재 혼합물을 허트 롤러 프레스를 사용하여 응집체로 성형하여 "사각형" 롤러 프레스 펠릿 (대략 15 x 26 x 36 mm, 2.5 cm^3)을 제조하고 40℃에서 24시간 동안 경화시켰다.

[0103] <표 3>

사용된 결합제	시간	평균 CCS (kgf) 등급 1	평균 CCS (kgf) 등급 2
규산염 + 폴리아크릴아미드 (비교)	휴지시키지 않음	355	473
규산염 + 폴리아크릴아미드	30분	447	513
규산염 + 폴리아크릴아미드	60분	465	527
폴리아크릴아미드	30분	70	75
폴리아크릴아미드	60분	121	153
폴리아크릴아미드	1일	140	245

[0104]

[0105] 보는 바와 같이, 일반적으로, 폴리아크릴아미드 단독 및 규산염/폴리아크릴아미드 시스템 둘 다의 경우, 휴지시 더 높은 강도가 관찰되었으며, 30분 정도의 휴지 기간으로도 해당 개선이 관찰될 수 있다. 그러나, 규산염이 부재한 경우, 폴리아크릴아미드는 강한 결합을 형성하는 데 최대 1일까지의 더 오랜 시간을 필요로 한다 (60초과의 값이 붕해 없는 사용을 위해 제공됨). 일반적으로 규산염이 존재하면 폴리아크릴아미드 단독의 경우에 비해 강도가 현저히 증가하는 경우가 있는데, 이는 본 발명의 보조 결합제의 이점을 시사한다.

[0106] 실시예 15 - 롤러 프레스 펠릿 형성 (현장)

[0107] 실시예 14의 방법을 0.5 wt% 폴리비닐 알콜과 0.5 wt% 페놀 포름알데히드 수지를 사용하여 반복하였는데, 여기

서 폴리비닐 알콜은 건조 형태로 제공되었다. 결과는 하기 표 4에 나와 있다.

[0108] <표 4>

사용된 결합제	시간	CCS (kgf)
PVA + 페놀 포름알데히드 수지 (비교)	휴지시키지 않음	20
PVA + 페놀 포름알데히드 수지	30분	46
PVA + 페놀 포름알데히드 수지	60분	58
PVA + 페놀 포름알데히드 수지	1일	103
PVA	30분	26
PVA	60분	40
PVA	1일	65

[0109]

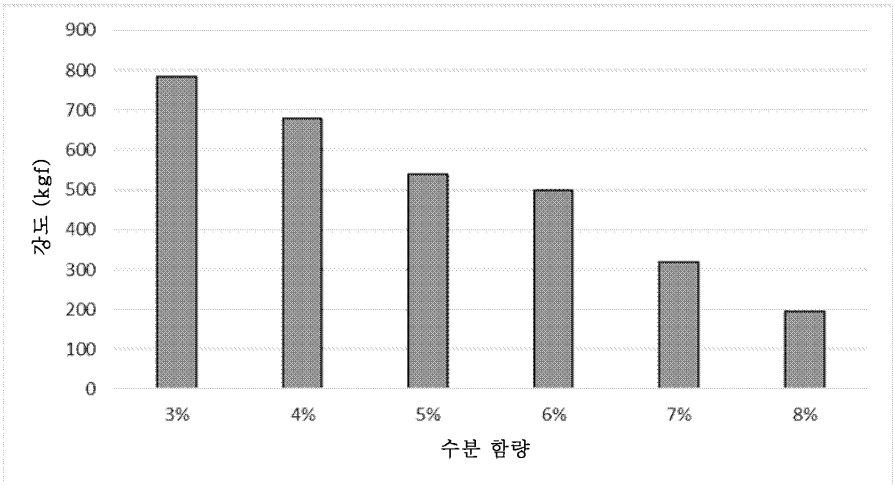
[0110] 보는 바와 같이, 겔 형성이 제공되는 경우 겔이 형성되지 않는 경우에 비해 강도가 현저히 증가한다 (PVA 단독의 경우 26 kgf로부터 65 kgf로 증가하며, PVA + 페놀 포름알데히드 수지의 경우 20 kgf로부터 103 kgf로 증가함). 20 kgf의 강도에서 펠릿은 형성될 수 있지만 온전한 상태로 유지되지는 않는다. 겔화 단계는 PVA를 단독으로 사용하여 안정한 펠릿을 형성할 수 있게 하며, PVA와 페놀 포름알데히드의 조합은 추가적인 강도를 제공한다.

[0111] 폴리비닐 알콜을 액체 형태로 제공하는 경우에도 유사한 결과가 달성된다.

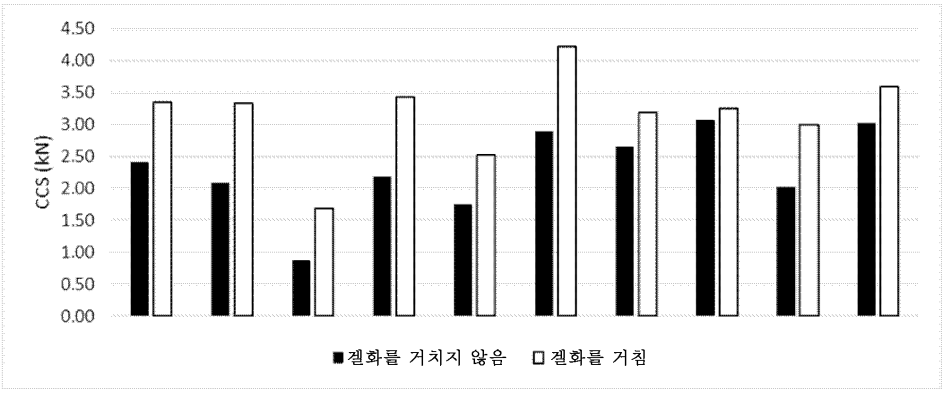
[0112] 본 발명의 공정 및 장치는 다양한 방식으로 구현될 수 있으며, 그 중 일부만이 상기에 예시되고 설명되었다는 것을 인식할 것이다.

도면

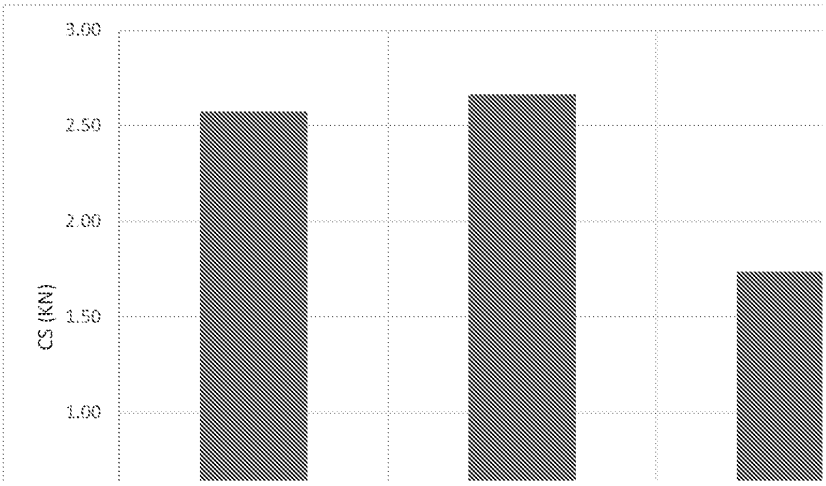
도면1



도면2


4.50
4.00
3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
CCS (kN)
■겔화를 거치지 않음 □겔화를 거침

도면3


3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
CS (KN)