



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0106513
(43) 공개일자 2017년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 1/24 (2006.01) C22B 1/245 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 1/2406 (2013.01)
C22B 1/245 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7025685(분할)
(22) 출원일자(국제) 2014년07월02일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2015-7034462
원출원일자(국제) 2014년07월02일
심사청구일자 2015년12월03일
(85) 번역문제출일자 2017년09월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/067656
(87) 국제공개번호 WO 2015/005190
국제공개일자 2015년01월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-144214 2013년07월10일 일본(JP)
JP-P-2013-215334 2013년10월16일 일본(JP)

(71) 출원인
제이에프이 스틸 가부시카이가이사
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고
(72) 발명자
이와미 유지
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이사 지테크자이
산부 나이
오야마 노부유키
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이사 지테크자이
산부 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

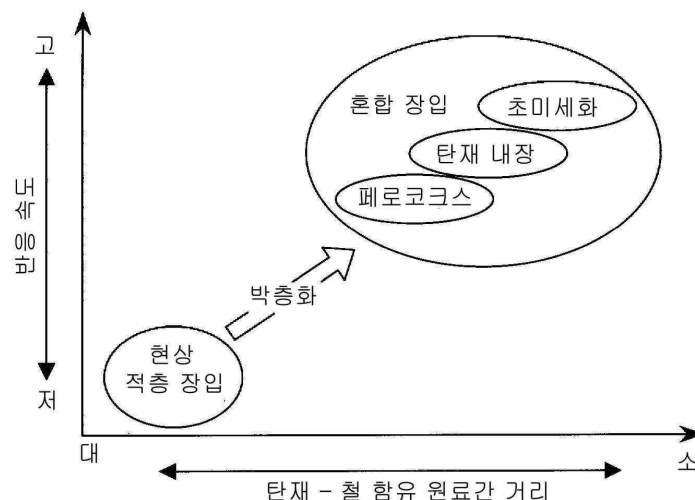
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자와 그 제조 방법

(57) 요약

탄재 핵이 되는 입경이 3 ~ 15 mm 인 소피 코크스와, 외층이 되는 입경이 250 μm 이하인 철광석 분말과 CaO 함유 원료를 펠리타이저에 장입하여 혼합하고, 조립하여 탄재 핵의 주위에 외층을 피복·형성하여 의사 입자(탄재 내장 조립 입자)로 한다. 또, 상기 탄재 내장 조립 입자를 통상적인 조립 입자를 혼합한 소결 원료를 소결기의 펠릿 상에 장입하여 장입층을 형성하고, 상기 통상적인 조립 입자 중에 함유되는 탄재의 연소열로 소결광(탄재 내장 소결광)을 제조한다. 또, 이들에 의해, 제철 더스트나 밀 스케일 등의 금속철 함유 산화철 분말을 사용하지 않고, 또, 생산량이 제한되지 않고, 철 함유 원료와 탄재가 근접 배치된 탄재 내장 소결광을 얻는다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

야마모토 테츠야

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이샤 지테크자이산
부 나이

히구치 다카히데

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이샤 지테크자이산
부 나이

이와세 가즈미

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이샤 지테크자이산
부 나이

명세서

청구범위

청구항 1

탄재 핵과, 그 탄재 핵의 주위에 피복·형성되고, 철광석 분말과 CaO 함유 원료로 이루어지는 외층으로 이루어지는 의사 입자로 한 것을 특징으로 하는 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 철광석 분말은, 입경이 10 ~ 1000 μm 인 펠릿 피드인 것을 특징으로 하는 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 펠릿 피드는, 입경이 250 μm 이하인 것을 특징으로 하는 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 외층은, 융점이 1200 $^{\circ}\text{C}$ 이상 1500 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 것을 특징으로 하는 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄재 핵이 되는 탄재는, 입경이 3 mm 이상인 코크스 입자인 것을 특징으로 하는 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 외층의 두께는, 2 mm 이상인 것을 특징으로 하는 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조립 입자는, 입경이 8 mm 이상인 것을 특징으로 하는 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자의 제조 방법으로서,

탄재 핵과, 외층이 되는 철광석 분말과 융점 조정제로서의 CaO 함유 원료를 펠리타이저에 장입하여 혼합하고, 조립하여 탄재 핵의 주위에 외층을 피복·형성하여 의사 입자로 하는 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 고로 등에서 제철 원료로서 사용되는 소결광의 제조 기술에 관한 것으로, 구체적으로는, 소결광의 제조에 사용하는 탄재 내장 조립 (造粒) 입자와 그 제조 방법 그리고 그 탄재 내장 조립물을 사용한 소결광의

제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 고로 제철법에서는, 현재, 철원으로서, 철광석이나 소결광 등의 철 함유 원료를 주로 사용하고 있다. 여기서, 상기 소결광은, 입경이 10 mm 이하인 철광석 외에, 규석이나 사문암, 정련 니켈 슬래그 등으로 이루어지는 SiO₂ 함유 원료나, 석회석, 생석회 등의 CaO 함유 원료 등으로 이루어지는 부원료, 분말 코크스나 무연탄 등으로 이루어지는 응결제인 고체 연료(탄재) 등으로 구성된 조립 원료에 적량의 물을 첨가하고, 드럼 믹서 등을 사용하여 혼합·조립하여 의사 입자인 소결 원료로 한 후, 그 소결 원료를 소결기의 순환 이동하는 펠릿 상에 장입하고, 상기 의사 입자 중에 함유되는 탄재를 연소시켜 소결하고, 얻어진 소결 케이크를 파쇄하여, 정립(整粒)하고, 일정한 입경 이상의 것을 완성품으로서 회수한 괴성광(塊成鑛)의 1 종이다.
- [0003] 그런데, 최근, 상기 괴성광으로서, 철광석이나 더스트 등의 철원과, 코크스 등의 탄재를 근접 배치한 것이 주목을 받고 있다. 그 이유는, 예를 들어, 철광석 등의 철원과 탄재를 하나의 괴성광 중에서 근접 배치하면, 철원측의 환원 반응(발열 반응)과 탄재측의 가스화 반응(흡열 반응)이 빠른 속도로 반복하여 일어나는 점에서, 제철 효율이 향상됨과 함께, 고로 등의 노 내 온도를 저하시킬 수도 있기 때문이다.
- [0004] 상기 괴성광으로는, 예를 들어, 특허문헌 1에 개시된, 고로·전로 더스트, 압연 스케일, 슬러지, 철광석 분말 등의 제철 공정에서 발생하는 철 함유 분말을 각각 단독 혹은 혼합한 원료에, 석탄, 코크스 등의 탄재, 전분을 첨가하여 혼합, 혼련하고, 추가로 조립기로 전분 용액을 공급하여 조립한 것이 있다. 그러나, 상기 특허문헌 1에 개시된 괴성광은, 소결광 제조시에 펠릿 중의 탄재가 소실되기 때문에, 실제로는 철광석 등의 철 함유 원료와 탄재가 근접 배치된 것으로 되어 있지는 않았다. 또, 근접 배치를 목적으로 하여, 철광석이나 탄재의 입경을 단순히 작게 한 것만으로는, 열을 전파하는 가스의 이동 저항이 지나치게 커져, 오히려 반응 속도의 저하를 초래하여, 제철 효율을 저하시킨다.
- [0005] 그래서, 철광석과 탄재의 근접 배치를 목적으로 한 기술이 몇 가지 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 2 ~ 5 참조). 이들에 개시된 기술은, 기본적으로는, 철광석 등의 철 함유 원료와 코크스 등의 탄재를 혼합한 후, 열간 성형하여 괴성화한 것을, 혹은 소성하지 않고 생입자인 채로, 고로 등에 있어서 제철용 원료로서 사용하는 것이다. 그러나, 이들 괴성물은, 균일 혼합물 혹은 다층화 조립물로 이루어지는 비소성인 것이기 때문에, 강도가 부족하고, 분화(粉化)가 격렬하기 때문에, 이것을 고로 등에 장입하면, 탈수 분화나 환원 분화를 초래하여, 고로의 통기성을 저해하기 때문에, 사용량이 제한된다는 문제점이 있다.
- [0006] 또, 상기 특허문헌 2 ~ 5의 기술의 문제점을 해결하는 기술로서, 예를 들어, 특허문헌 6에는, 금속철을 5 wt % 이상 및/또는 탄소를 5 % 이상 함유한 원료로 핵을 형성하고, 금속철을 10 wt % 이상 및 탄소를 5 wt % 이하 함유한 원료로 상기 핵을 내포한 1 층 이상의 외주층을 형성한 후, 300 ~ 1300 °C의 산화 분위기에서 소성하여 괴성화한 제철용 괴성광이 제안되어 있다. 그러나, 특허문헌 6에 개시된 괴성광도 원료에 금속철을 사용하는 것이 필수이며, 사용하는 원료에 양적 제약이 있기 때문에, 제철용 괴성광으로서 제조할 수 있는 양에 제약이 있다는 문제가 있다.
- [0007] 그래서, 상기 특허문헌 1 ~ 6이 안는 상기 문제점을 극복하는 기술로서, 탄재 내장 괴성광의 기술이 제안되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 7에는, 소피 코크스로 이루어지는 탄재 핵의 주위에, 조립기를 사용하여 제철 더스트나 밀 스케일 등의 금속철 함유 산화철 분말을 피복하여 저산화도의 산화철 껍질을 피복 형성한 후, 대기 중에서 200 °C 이상 300 °C 미만의 온도에서, 0.5 ~ 5 시간 가열하는 산화 처리를 함으로써, 그 산화철 껍질 표면에만 고산화도의 산화철로 이루어지는 경질박층을 형성함으로써 탄재 내장 괴성광을 얻는 기술이, 또, 특허문헌 8에는, 제철 더스트나 밀 스케일 등의 산화철 분말 혹은 철광석 분말과 탄재를, 조립기를 사용하여 혼합 조립하고, 이어서, 그 조립물의 외표면에 금속철 함유 산화철 분말을 피복하여 저산화도의 산화철 껍질을 피복 형성함으로써, 산화철 분말 혹은 철광석 분말 중에, 3 mm 이하의 크기의 코크스 분말을 분산 상태에서 함유하는 괴성광을 얻는 기술이 개시되어 있다.
- [0008] 또, 비특허문헌 1에는, 그린 볼에 무연탄을 외장하여 무연탄으로 펠릿 피드를 피복한 그린 볼을 제작하고, 이것을 넘비 시험 장치의 상부광(床敷鑛, bedding ore) 위에 장입하고, 그 위에 소결 원료를 장입하여 소결을 실시한 탄재 내포 소결광에 대해, 고로 내 분위기에서 반응성을 평가한 결과가 보고되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2001-348625호
 (특허문헌 0002) 일본 특허공보 제3502008호
 (특허문헌 0003) 일본 특허공보 제3502011호
 (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2005-344181호
 (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2002-241853호
 (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 평10-183262호
 (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2011-195943호
 (특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 2011-225926호

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) CAMP-ISIJ vol. 24 (2011), 194

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 상기 특허문헌 7 및 8 에 개시된 기술에 의하면, 제철 원료로서 적당한 크기와 충분한 강도를 갖고, 게다가, 철 함유 원료와 탄재가 근접 배치되어, 제철 반응을 일으키기 쉽고, 저온 환원이 가능한 구조의 탄재 내장 피성광을 얻을 수 있다. 그러나, 상기 기술은, 금속철이 많으면 탄재와의 젖음성이 나빠지기 때문에, 탄재 핵 표면으로의 금속철 함유 산화철 분말의 피복 형성이 어렵고, 저산화도의 산화철 껍질을 형성하기 때문에, 조립 후, 산화 처리가 필요한 점에서 제조 비용이 비싸지는 점, 또, 제철 더스트나 밀 스케일 등의 금속철 함유 산화철 분말은 발생량이 적은 점에서 생산량에 제한이 있다는 문제가 있다.
- [0012] 또, 상기 비특허문헌 1 에 개시된 기술에서는, 주위에 소결 원료에 존재하지 않기 때문에, 그런 볼의 주위에 무연탄을 외장하고 있지만, 이것으로는 무연탄을 피복한 펠릿 피드층이 용융되어 내부의 무연탄이 노출되고, 연소·소실되는 문제가 있다.
- [0013] 본 발명은, 종래 기술이 안고 있는 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 제철 더스트나 밀 스케일 등의 금속철 함유 산화철 분말을 사용하지 않고, 따라서, 생산량이 제한되지 않고, 철 함유 원료와 탄재가 근접 배치된 탄재 내장 피성광(소결광)을 얻을 수 있는 탄재 내장 조립 입자를 제공하고, 그 제조 방법을 제안함과 함께, 그 탄재 내장 조립물을 사용한 소결광의 제조 방법을 제안하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 발명자들은, 상기 과제의 해결을 향하여 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 소결광 제조용 탄재 내장 조립물로서, 중심부의 탄재 핵으로서 소피 코크스를 사용함과 함께, 외층 원료로서 용점 조정제의 CaO 함유 원료를 첨가한, 입경이 250 μm 이하인 철광석 분말(펠릿 피드(PF))을 사용하여 의사 입자를 조립하고, 이것을 소결 원료의 일부로서 소결기에 장입하여 소결광(피성광)을 제조하는 것이 유효한 것을 알아내어, 본 발명을 개발하기에 이르렀다.
- [0015] 즉, 본 발명은, 탄재 핵과, 그 탄재 핵의 주위에 주로 철광석 분말과 CaO 함유 원료로 이루어지는 외층을 형성하여 이루어지는 의사 입자인 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자이다.
- [0016] 본 발명의 탄재 내장 조립 입자에 있어서의 상기 철광석 분말은, 입경이 10 ~ 1000 μm 인 펠릿 피드인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또, 본 발명의 탄재 내장 조립 입자에 있어서의 상기 펠릿 피드는, 입경이 250 μm 이하인 것을 특징으로 한다.

- [0018] 또, 본 발명의 탄재 내장 조립 입자에 있어서의 상기 외층은, 융점이 1200 ℃ 이상 1500 ℃ 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또, 본 발명의 탄재 내장 조립 입자에 있어서의 상기 탄재 핵이 되는 탄재는, 입경이 3 mm 이상인 코크스 입자인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또, 본 발명의 탄재 내장 조립 입자에 있어서의 상기 외층의 두께는, 2 mm 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또, 본 발명의 탄재 내장 조립 입자는, 입경이 8 mm 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또, 본 발명은, 상기 중 어느 하나에 기재된 탄재 내장 조립 입자의 제조 방법으로서, 탄재 핵과, 외층이 되는 철광석 분말과 융점 조정제로서의 CaO 함유 원료를 펠리타이저에 장입하여 혼합하고, 조립하여 탄재 핵의 주위에 외층을 피복·형성하여 의사 입자로 하는 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자의 제조 방법이다.
- [0023] 또, 본 발명은, 상기 중 어느 하나에 기재된 탄재 내장 조립 입자를, 통상적인 조립 입자에 혼합하여 이루어지는 소결 원료를 소결기의 펠릿 상에 장입하여 장입층을 형성하고, 상기 통상적인 조립 입자 중에 함유되는 탄재의 연소열로 소결광을 제조하는 탄재 내장 소결광의 제조 방법이다.
- [0024] 본 발명의 탄재 내장 소결광의 제조 방법은, 상기 탄재 내장 조립 입자를, 장입층의 하층측에 많이 장입하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또, 본 발명의 탄재 내장 소결광의 제조 방법에 있어서의 상기 통상적인 조립 입자는, 드럼 믹서로 조립한, 입경이 탄재 내장 조립 입자보다 작은 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 의하면, 제철소에서 발생하는 각종 제철 더스트나 밀 스케일 등, 발생량에 한계가 있는 저산화도의 산화철 분말 대신에, 저렴하고 고순도의 철광석 분말 (펠릿 피드 (PF)) 을 사용하므로, 생산량이 제한되지 않고, 게다가, 산화 처리도 필요없기 때문에, 저렴하게 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자를 제조할 수 있다.
- 또, 본 발명의 상기 탄재 내장 조립 입자는, 종래의 소결기를 사용하여 소결광으로 할 수 있기 때문에, 대량으로 또한 저렴하게 탄재 내장 소결광을 제조할 수 있다. 또, 본 발명의 탄재 내장 소결광은, 고로 등의 원료로서 사용하는 데에 있어서, 충분한 강도를 가지는 데다가, 철 함유 원료와 탄재가 근접 배치된 구조를 갖기 때문에, 제철 반응의 반응 효율의 향상, 노 내 온도의 저하, 연료비의 저감을 가져오며, 제조 비용의 저감에도 기여한다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1 은 철 함유 원료와 탄재 간의 거리가 반응 속도에 미치는 영향을 설명하는 도면이다.
- 도 2 는 철 함유 원료와 탄재 간의 제철 반응 (환원 반응, 가스화 반응) 을, 종래의 고로 내와 본 발명의 탄재 내장 소결광을 대비하여 설명하는 도면이다.
- 도 3 은 탄재 내장 소결광에 있어서의 환원 반응과 가스화 반응을 설명하는 도면이다.
- 도 4 는 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 2 원계 상태도이다.
- 도 5 는 탄재 내장 조립 입자의 소결시에 있어서의 외층 내의 반응을 설명하는 도면이다.
- 도 6 은 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 3 원계 상태도이다.
- 도 7 은 본 발명의 탄재 내장 조립 입자와 탄재 내장 소결광의 제조 방법예를 나타내는 도면이다.
- 도 8 은 실시예에 사용한 소결 시험 냄비를 설명하는 도면이다.
- 도 9 는 실시예의 소결 실험에서 얻어진 소결광 (피성광) 의 외관 사진이다.
- 도 10 은 본 발명에 관련된 탄재 내장 소결광 단면의 현미경 사진이다.
- 도 11 은 본 발명에 관련된 탄재 내장 소결광 단면의 EPMA 분석 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 12 는 본 발명의 탄재 내장 소결광의 피환원성 지수 RI 와 환원 분화 지수 RDI 를, 통상적인 소결광과 대비하여 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 예를 들어, 고로 제철법에서는, 철광석이나 소결광 등의 철 함유 원료를, 코크스 등의 탄재의 연소열로 고온으로 가열함과 함께, 환원하여 무쇠를 제조하고 있다. 이 때, 고로의 노정(爐頂)으로부터의 제철 원료의 장입은, 각각 20 ~ 40 mm 정도의 크기로 정립한 철 함유 원료와 탄재를 분별하여 층상으로 장입하는 것이 보통이다. 이 경우, 철 함유 원료층과 탄재층의 층두께를 얇게 하면, 철 함유 원료와 탄재 사이의 거리는 작아지기 때문에, 상기 환원 반응 속도를 높일 수 있는 것으로 생각된다. 그러나, 상기 서술한 바와 같이, 단순히 철 함유 원료와 탄재를 혼합 장입하는 것만으로는, 전열 수단인 가스의 이동 저항이 커져, 오히려 반응 속도가 느려진다.
- [0029] 그래서, 최근, 반응 속도를 높이는 방법으로서 검토되고 있는 것이, 도 1에 나타낸 개념도와 같은, 페로코크스나 탄재 내장 괴성광, 초미세화 등의 기술이다. 여기서, 상기 페로코크스란, 탄재와 철광석(철 함유 원료)을 혼합하고, 구워 굳힌 것을 제철 원료로 하는 기술이고, 상기 탄재 내장 괴성광이란, 철광석 중에 탄재를 충전 내장한 것을 제철 원료로 하는 기술이고, 또, 상기 초미세화는, 주로 탄재를 미세화하여 사용하는 기술이다.
- [0030] 이들 기술의 사고 방식은, 도 2에 나타내는 이론에 기초하는 것이다. 이 도 2는, 철광석과 탄재가 근접하고 있을 때의 열교환과 철광석의 환원 반응과 탄재(코크스)의 가스화 반응의 관계를 나타낸 것이다. 철광석층에서는, Fe_2O_3 과 CO가 반응하여, Fe와 CO_2 가 되는 환원 반응이 일어난다. 이 반응은 발열 반응이다. 한편, 탄재층에서는, CO_2 와 C가 반응하여 CO를 발생하는「부두아르 반응」이라 불리는 가스화 반응(가스 개질 반응)이 일어난다. 이 반응은 흡열 반응이다(이후, 양 반응을「제철 반응」이라고도 한다).
- [0031] 여기서, 도 2의 (a)에 나타낸 바와 같이, 고로 내에 철 함유 원료와 탄재가 층상으로 장입되어 있는 경우에는, 발열 반응인 환원 반응과 흡열 반응인 가스화 반응이 각각의 장소에서 일어나기 때문에, 상기 반응에 필요한 열 전달이나 CO, CO_2 의 공급에는 가스의 이동이 필요해진다. 이에 반하여, 도 2의 (b)에 나타낸 바와 같이, 철광석과 탄재가 근접해 있는 경우에는, 발열 반응인 환원 반응과 흡열 반응인 가스화 반응이 빠른 속도로 반복되기 때문에, 제철 반응 효율이 향상된다.
- [0032] 따라서, 철 함유 원료와 탄재가 서로 근처에 있는, 즉, 철 함유 원료와 탄재를 근접 배치하는 것이 제철 반응을 높이는 데에 있어서는 유효한 것으로 생각된다. 이와 같은 생각 하에서는, 미리 철 함유 원료와 탄재가 혼합되어 이루어짐과 함께, 그 탄재가 철 함유 원료 중에 매설된 탄재 내장 괴성광이 궁극의 형태가 된다.
- [0033] 또, 이와 같은 탄재-철 함유 원료를 근접 배치한 탄재 내장 괴성광에 있어서는, 상기 서술한 가스화 반응에 필요한 열이 그 탄재 내장 괴성광의 내부에 미치면, 도 3에 나타내는 바와 같이, 그 가스화 반응으로 발생한 CO에 의해 Fe_nO_m 이 환원되는 환원 반응이 일어나고, 그 환원 반응으로 발생한 CO_2 가 다음의 가스화 반응을 야기한다는 바와 같이, 괴성광의 내부로부터 외부로 향하여 반응이 연쇄적으로 일어나, 내부의 Fe_nO_m 이 순차적으로 자기 환원되어 Fe(금속철)가 생긴다. 상기와 같이, 환원 반응과 가스화 반응이 괴성광의 내부에서 진행되는 점에서, 외부로부터의 열 공급은 적어도 되고, 그만큼 노 내 온도를 저하시킬 수 있다.
- [0034] 그러나, 상기 생각을 실현하기 위해서는, 탄재 내장 괴성광(소결광)을 안정적으로 제조할 수 있는 것이 조건이 된다. 그러나, 탄재 내장 괴성광을 제조하려면, 조립 입자(의사 입자) 내에 내장한 소피 코크스가 소결되는 과정에서 연소되어 소실된다는 문제가 있어, 이 문제를 해결할 수 없는 한, 탄재 내장 소결광을 안정적으로 얻을 수 없다.
- [0035] 그래서, 본 발명은, 중심부에 탄재 핵으로서의 소피 코크스를 갖고, 그 탄재 핵의 주위에, 용점을 조정한 철광석 분말로 피복한 의사 입자를, 탄재 내장 괴성광제조용, 즉, 소결광 제조용 탄재 내장 조립 입자로 함으로써, 상기 문제를 해결하는 것이다.
- [0036] 즉, 본 발명의 탄재 내장 괴성광은, 조립 입자(의사 입자)의 중심부의 탄재 핵으로서 소피 코크스를 사용하는 점에서는, 종래 기술의 탄재 내장 괴성광과 동일하다. 그러나, 본 발명은, 그 탄재 핵의 주위를 철광석 분말로 덮고, 또한, 그 철광석 분말에 생석회를 첨가하여 용점을 저하시키고, 소결시에 치밀질의 외층을 형성시킴으로써, 소결시에 있어서의 탄재 핵의 연소·소실을 방지하는 점에 있어서 종래 기술과는 상이하다.
- [0037] 여기서, 상기 철광석 분말로는, 바람직하게는 입경이 10 ~ 1000 μm , 보다 바람직하게는 250 μm 이하의 펠릿 피드를 사용하는 것이 바람직하다. 이 펠릿 피드는, 1 mm 이하가 90 % 이상인 미립 광석으로, 고품위(고Fe, 저맥석)의 헤마타이트나 마그네타이트를 주성분으로 하고, 또한, 저렴하게 대량으로 입수할 수 있는 점에서 우

수하다.

- [0038] 또한, 본 발명에 사용하는 철광석 분말은, 입경이 상기 범위 내이면, 상기 펠릿 피드 외에, 밀 스케일, 전로 배기 가스 회수 더스트(OG 더스트), 선광(選鑛) 시에 발생한 테일링 등이어도 되고, 또, 그것들을 펠릿 피드에 혼합한 것이어도 된다.
- [0039] 그러나, 상기 마그네타이트, 특히 고품위의 마그네타이트의 용점은, 도 4에 나타내는 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 2원계 상태에서로부터 알 수 있는 바와 같이, 1580 °C 정도로 높고, 고품질의 소결광을 얻기 위한 바람직한 소결 온도와 비교하여 훨씬 더 높아, 통상적인 소결 온도에서는 용융되지 않는, 즉, 소결 반응이 일어나지 않는다.
- [0040] 그래서, 본 발명은, 상기 철광석 분말에 CaO 함유 원료를 첨가함으로써, 외층의 용점을 저하시켜, 소결시의 온도(1200 °C 이상)에서 조기에 용융되어 용착층을 형성하고, 그 용착층을 산소 차단층으로서 작용시킴으로써, 탄재 내장 조립 입자가 내장된 탄재 핵의 연소·소실을 방지하여, 탄재 핵을 잔존시키도록 한 것에 특징이 있다.
- [0041] 또, 상기 구조로 함으로써, 소결광 소성시의 공기 침입이 있었다고 하더라도, 내장 탄재 핵을 존재시킬 수 있다. 그렇다는 것은, 도 5에 나타내는 바와 같이, 탄재 내장 조립 입자(의사 입자)의 중심핵의 주위에 형성된 외층의 산소 차단 효과에 의해, 중심핵을 형성하고 있는 C와 침입 O_2 의 반응에 의해, 외층 내는 기본적으로 환원성 분위기의 CO 가스로 유지되게 되므로, 탄재의 잔류가 가능해지는 것으로 생각되기 때문이다.
- [0042] 여기서, 상기 조정하는 용점의 온도는, 1200 ~ 1500 °C의 범위가 바람직하고, 소결기 상에서 용융을 촉진시키는 관점에서, 보다 바람직하게는 1200 ~ 1400 °C의 범위이다. 1200 °C 미만에서는, 용액이 생성되지 않고, 또, 소결광의 구성 광물 중에서 가장 고강도이며, 피환원성도 비교적 높은 칼슘페라이트가 생성되지 않기 때문이다. 한편, 1500 °C 초과에서는, 소결기 상에서는 용융되지 않고, 칼슘페라이트를 주체로 하는 소결광 조성과 용착되지 않기 때문이다.
- [0043] 또한, 용점의 조정제로서 첨가하는 생석회 CaO의 첨가량은, 외층에 사용하는 펠릿 피드(PF)에, 예를 들어, Anglo American-PF와 같이 맥석 성분이 적은(헤마타이트(Fe_2O_3)가 97.7 mass%) 것을 사용하는 경우에는, 상기 서술한 도 4에 나타낸 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 2원계 상태도로부터 결정하면 된다. 또, 맥석 성분이 많은 PF를 사용하는 경우에는, 도 6에 나타낸 맥석 성분인 SiO_2 를 고려한 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 3원계 상태도를 사용하여 CaO의 첨가량을 결정하면 된다. 또한, 생석회는, 용점 조정제로서 작용하는 것 외에, 바인더로서도 작용한다.
- [0044] 또, 본 발명의 탄재 내장 조립 입자(의사 입자)는, 소결시에 있어서의 탄재 핵의 연소·소실을 저지하는 관점에서, 상기 탄재 핵의 크기를 3 mm 이상으로 하는 것, 또, 그 탄재 핵의 주위에 형성하는 외층의 두께는 2 mm 이상으로 하는 것, 또, 입경을 적정 범위로 제어하는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 탄재의 크기란, 탄재의 장경을 말한다.
- [0045] 즉, 본 발명의 탄재 내장 조립 입자는, 조립핵으로서 사용하는 탄재 핵은, 소피 코크스 및/또는 혼가이탄 등의 무연탄과 같이 휘발분이 적은 탄재를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 소피 코크스는 입수가 용이한 것 외에, 가열해도 가스를 발생시키지 않기 때문에 바람직하다. 또, 상기 핵이 되는 탄재의 입경은, 소결 과정에서 탄재 핵의 연소·소실을 방지하기 위하여, 세립이 아니라, 3 mm 이상의 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 4 mm 이상, 더욱 바람직하게는 5 mm 이상이다.
- [0046] 또, 탄재 핵의 주위에 형성하는 외층은, 2 mm 이상의 두께로 하는 것이 바람직하다. 2 mm 미만에서는, 소결시에 용융되어 치밀한 외층을 형성해도, 산소 차단층으로서 충분히 기능하지 않을 우려가 있는 것 외에, 탄재 핵은 요철이 많이 있기 때문에, 탄재 핵을 완전하게 피복을 할 수 없을 우려가 있기 때문이다. 통상적으로 조립 입자는 외부로부터 가열되기 때문에, 중심측일수록 가열시에 있어서 잘 승온되지 않는다. 그 때문에, 외층의 두께가 두꺼울수록, 외층의 용점을 낮게 조정하는 것이 바람직하다. 따라서, 보다 바람직하게는 3 ~ 7 mm의 범위이다.
- [0047] 또, 탄재를 핵으로 하여 형성되는 본 발명의 탄재 내장 조립 입자(유사 입자)의 입경은, 최소의 탄재 핵의 크기와 최소의 외층 두께로부터 최소의 입경은 7 mm가 되지만, 탄재 핵은 승온의 필요가 없기 때문에, 소결기 상에서의 탄재의 반응을 억제하는 관점에서는, 조립 입자 내의 온도 분포를 고려하여, 소결 과정에서 입자 중심까지 충분히 승온하는 입경 이상, 즉 8 mm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 10 mm 이상, 더욱 바람직하게는 20 mm 이상이다.

- [0048] 또, 후술하는 소결기에 대한 소결 원료 장입시에, 소결층의 하층측에 편석 장입하는 관점에서도, 통상적인 소결 원료 (조립 입자) 보다 입경을 크게 하는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 통상적인 조립 입자란, 철광석 분말과 탄재와 CaO 함유 원료를 함유하는 부원료를 조립 원료로 하고, 이것을 드럼 믹서나 펠리타이저 등에 의해, 2 ~ 4 mm (산술 평균 직경) 의 입경으로 조립한 유사 입자를 말한다 (이후, 동일한 것으로 한다). 또, 본 발명에 있어서의 입경이란, 체 분별에 의해 측정된 입경을 말한다.
- [0049] 다음으로, 본 발명의 탄재 내장 조립 입자와 그 조립 입자를 소결 원료로 사용한 소결광의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0050] 도 7 은, 본 발명의 탄재 내장 조립 입자와 탄재 내장 소결광의 제조 방법의 일례를 나타낸 것이다. 3 mmφ 이상의 핵입자가 되는 코크스 입자와, 250 μm 이하의 철광석 분말인 펠릿 피드 (PF) 와, 용점 조정제로서의 생석회 CaO 를 펠리타이저에 장입하여 혼합하고, 조립하여 8 mmφ 이상의 크기의 탄재 내장 조립 입자 (의사 입자) 로 한다. 상기 원료는, 입경이 큰 코크스 입자가 핵이 되어 조립이 실시되기 때문에, 동시에 첨가해도 상관없다. 또, 코크스 입자와 PF 의 장입 비율은, 핵입자가 되는 코크스 입자에 대해 외층의 PF 층의 두께가 2 mm 이상이 되도록 결정한다.
- [0051] 이어서, 상기와 같이 하여 얻은 탄재 내장 조립 입자 (의사 입자) 는, 종래의 원료를 드럼 믹서 등으로 교반하고, 조립함으로써 얻어지는 통상적인 소결용 조립 입자 (의사 입자) 와 합류시켜 양 조립 입자를 혼재시켜 소결기의 서지 호퍼에 반입하고, 그 서지 호퍼로부터 소결기가 순환 이동하는 펠릿 상에 장입한다. 또한, 탄재 내장 조립 입자 (의사 입자) 는, 통상적인 소결용 조립 입자 (의사 입자) 보다 입자경이 크기 때문에, 장입시의 편석에 의해 소결기의 온도가 상층측보다 높아지기 쉬운 중층 및 하층측에 많이 함유되므로, 소결 반응을 충분히 진행시킬 수 있다.
- [0052] 상기와 같이, 본 발명의 탄재 내장 소결광 (괴성광) 은, 실기 소결기를 이용하여 생산할 수 있기 때문에, 염가로 또한 대량 생산할 수 있다. 또, 외층의 원료가 되는 펠릿 피드 (PF) 도 염가로 또한 대량으로 입수할 수 있으므로, 생산상의 제약은 존재하지 않는다.
- [0053] 실시예 1
- [0054] 도 8 에 나타낸 소결 시험 냄비를 사용하여, 덩어리 코크스를 PF 로 피복한 본 발명의 탄재 내장 조립 입자와 통상적인 조립 입자를 소결 원료로 한 하기의 소결 실험을 실시하였다.
- [0055] 소결 원료에는, 통상적인 조립 입자 (의사 입자) 에 대해서는, 조립 원료로서 철광석 분말과, 부원료로서 CaO 가 10 mass% 가 되는 양의 석회석과, 또한 탄재로서 5 mass% 가 되는 양의 코크스 분말을 드럼 믹서에 장입하고, 교반·혼합하여 산술 평균 직경으로 2.9 mm 의 입경으로 조립한 것을 사용하였다.
- [0056] 한편, 탄재 내장 조립 입자 (유사 입자) 에 대해서는, 탄재 핵으로서 입경이 3 mm, 4 mm 및 8 mm 인 3 종의 소과 코크스, 외층 원료 (철광석 분말) 로서 입경이 250 μm 이하인 Anglo American-PF (헤마타이트 (Fe₂O₃) : 97.7 %), 및 용점 조정제로서 CaO (생석회) 를 펠리타이저에 장입하여 혼합하고, 외층의 두께가 2 mm 이상 또한 입경이 8 ~ 20 mm 가 되도록 조립하여, 표 1 에 나타낸 T1 ~ T7 의 의사 입자로 한 것을 사용하였다.

표 1

	T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6	T 7
코크스 직경 (mm)	3	4	8	8	8	8	8
CaO 첨가량 (mass%)	10	10	10	17	17	5	—
석탄 첨가량 (mass%)	—	—	—	2	—	—	—
외층 두께 (mm)	2.5	3	6	6	6	6	6
조립 입자경 (mm)	8	10	20	20	20	20	20

- [0057]
- [0058] 또한, 상기 탄재 내장 조립 입자의 제조에 있어서는, CaO (생석회) 의 첨가량은, 외층 원료로서 사용한 PF 의 헤마타이트 (Fe₂O₃) 가 거의 100 % 이기 때문에, 도 5 에 나타낸 Fe₂O₃ 과 CaO 의 2 원계 상태도를 사용하여, 용점을 1500 ℃ 로 하는 경우에는 5 mass% (T6), 용점을 1450 ℃ 로 하는 경우에는 10 mass% (T1 ~ T3), 용점을 1300 ℃ 로 하는 경우에는 17 mass% (T4, T5) 로 하였다. 또한, 표 1 의 T4 의 조립 입자는, 외층의

PF 중에, 통상적인 조립 입자와 마찬가지로, 탄재를 2 mass% 혼재시킨 비교예이다. 또, 표 1 의 T7 은, 외층의 용점 조정을 실시하지 않는 (CaO 의 첨가 없음, 용점 : 1580 ℃) 비교예이다.

[0059] 또, 소결 실험은, 도 8 에 나타난 원료 장입부의 내경이 300 mmφ, 높이가 400 mm 인 소결 냄비를 사용하여, 상기 원료 장입부의 하층측 1/3 (133 mm) 에는, 탄재 내장 조립 입자와 통상적인 조립 입자를 질량비로 1 : 1 로 하여 탄재 내장 조립 입자를 통상적인 조립 입자 내에 매립하도록 균일하게 혼합하여 장입하고, 그 상층측 2/3 (267 mm) 에는, 통상적인 조립 입자를 장입한 후, 장입층의 상층 표면에 점화하고, 시험 냄비의 하층에 배치 형성한 블로어로, 시험 냄비 상방의 공기를 흡인하여 장입층 내에 도입하고, 소결 원료 중의 탄재를 연소시켰다.

여기서, 하층측 1/3 에, 탄재 내장 조립 입자를 통상적인 조립 입자 내에 매립하도록 장입한 이유는, 주위의 통상적인 조립 입자의 연소열만으로, 그 통상적인 조립 입자와 탄재 내장 조립 입자의 외층 사이에서 소결 반응을 진행시킴으로써, 중심핵의 탄재를 연소시키지 않고 내장한 소결광을 얻기 위해서이고, 그러기 위해서는, 소결시에 온도가 상승하기 쉬운 하층측 1/3 이 유리하기 때문이다.

[0060] 상기 소결 실험에서 얻어진 소결광 (괴성광) 의 외관 사진을 도 9 에 나타냈다.

[0061] 이 도면으로부터, 본 발명에 적합한 T1 ~ T3, T5 및 T6 의 조립 입자에서는, 탄재 내장 소결광이 얻어진 것 외에, 적당히 주위의 통상적인 소결광과 융착되어 있는 것을 알 수 있다. 요컨대, 이 예에서는, 탄재가 내장 상태에 있는 소결광이 얻어지는 것 외에, 주위에 존재하고 있는 소결광과 일체로 된 탄재 내장 소결광이 얻어지기 때문에, 이것을 실기 소결기에 소결 원료로서 장입해도 악영향은 없는 것으로 추찰된다.

[0062] 이에 반하여, 용점 조정을 실시하지 않는 조립 입자 T7 로부터 얻어지는 소결광은, 주위의 통상적인 소결광과는 전혀 융착되지 않고 단구로 잔류하고, 설구어진 상태로 되어 있었다. 따라서, 외층의 용점 조정을 실시하지 않는 탄재 내장 조립 입자를 실기 소결기에 장입했을 때에는, 탄재 내장 소결광이 얻어지지 않을 뿐만 아니라, 주위의 소결광과의 소성이 진행되지 않기 때문에, 소결광의 파괴 거점이 되어 분화율이 증가하고, 수율이 크게 저하되는 것이 예상된다.

[0063] 또, 외층에 코크스를 2 mass% 혼재시킨 조립 입자 T4 의 경우에는, 반대로 과용융 상태가 되어, 얻어진 소결광 중에 펠릿으로서 잔류하고 있지 않았다.

[0064] 또, 도 10 은, 적당한 소결이 실시되고, 주위에 존재하고 있는 소결광과 일체로 된 탄재 내장 소결광 T5 의 현미경 사진을 나타난 것이다. 이 도면으로부터, 적당한 소결이 실시된 소결광은, 탄재 핵을 PF 층이 덮고, 그 PF 층 표층에는, PF 와 다른 소결 원료 사이에 융착층이 관찰되는 것, 즉, 중심핵을 형성하는 코크스를 잔류시킨 채로, PF 층이 주위의 소결 원료와 융착되어 있다. 따라서, 탄재 내장 소결광의 존재에 의해, 소결광의 강도가 저하될 우려는 없다.

[0065] 또, 도 11 은, 적당한 소결이 실시된 상기 탄재 내장 소결광 T5 의 단면을, EPMA 를 사용하여 원소 매핑을 실시한 결과를 나타난 것이다. 소결광 중에 잔존하고 있는 펠릿 내에는 카본이 잔류하고 있는, 즉, 내장된 탄재가 존재하고 있는 것, 또, 그 카본의 주변에서는 일부에서 Fe 농도가 증가하고 있고, 환원에 의해 금속철이 생성되어 있는 것을 알 수 있다.

[0066] 이와 같은 환원 반응이 일어난 원인에 대해서는, 이하와 같이 생각하고 있다.

[0067] 탄재 내장 조립 입자의 경우, 소파의 코크스 입자로 이루어지는 탄재 핵이 중심부에 위치하고 있는 점에서, 완전한 탄재 내장 구조로 되어 있다. 그러므로, 도 2 의 (b) 에 나타난 소결광의 제철 반응과 동일하게, 조립 입자의 내부에 있어서, 서로가 접근하여 존재하고 있는 산화철 분말과 코크스 입자 사이에서 일어나는 환원 반응과 코크스의 가스화 반응이 동시에 진행되고, 소결광 제조의 단계에서 금속철이 생성된 것으로 생각된다.

[0068] 따라서, 본 발명의 탄재 내장 소결광을 고로에 장입한 경우에는, 통상적인 소결광과 비교하여 제철 반응이 보다 고속 또한 고효율이고, 게다가, 저온도에서 진행되게 되는 것이 기대된다.

[0069] 실시예 2

[0070] 실시예 1 에 있어서 제조한 탄재 내장 조립 입자 T5 와, 통상적인 조립 입자를, 도 8 에 나타난 소결 실험 냄비에 실시예 1 과 동일하게 하여 장입하고, 소결 실험을 실시하여, 원료 장입부의 하층측 1/3 (133 mm) 로부터 얻어진 탄재 내장 소결광과, 원료 장입부의 상층측 2/3 (267 mm) 로부터 얻어진 통상적인 소결광에 대해, JIS M 8713 에 규정된 방법으로 피환원성 지수 (환원율) RI 와, JIS M 8720 에 규정된 방법으로 환원 분화 지수 RDI

를 측정하였다.

[0071] 도 12의 (a)는, 피환원성 지수(환원율) RI의 환원 시간에 따른 변화를 나타낸 것으로, 본 발명의 탄재 내장 소결광은, 통상적인 소결광과 비교하여, 환원율이 높아지고 있는, 즉, 환원 반응 속도가 높은 것을 알 수 있다.

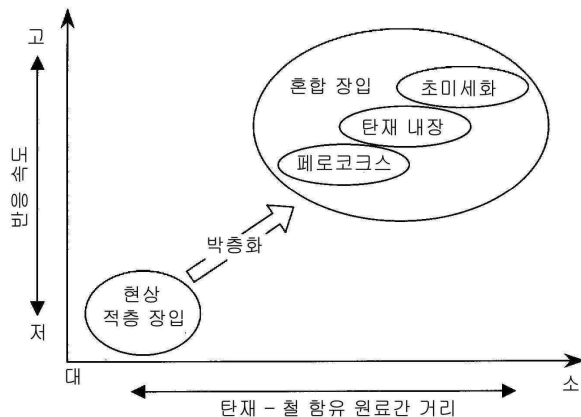
[0072] 또, 도 12의 (b)는, 본 발명의 탑재 내장 소결광의 피환원성 지수 RI와 환원 분화 지수 RDI의 관계를, 통상적인 소결광의 피환원성 지수 RI와 환원 분화 지수 RDI의 관계와 대비하여 나타낸 것으로, 본 발명의 탑재 내장 소결광은, 통상적인 소결광과 비교하여, 피환원성 지수 RI와 환원 분화 지수 RDI가 모두 우수한 것을 알 수 있다.

[0073] 산업상 이용가능성

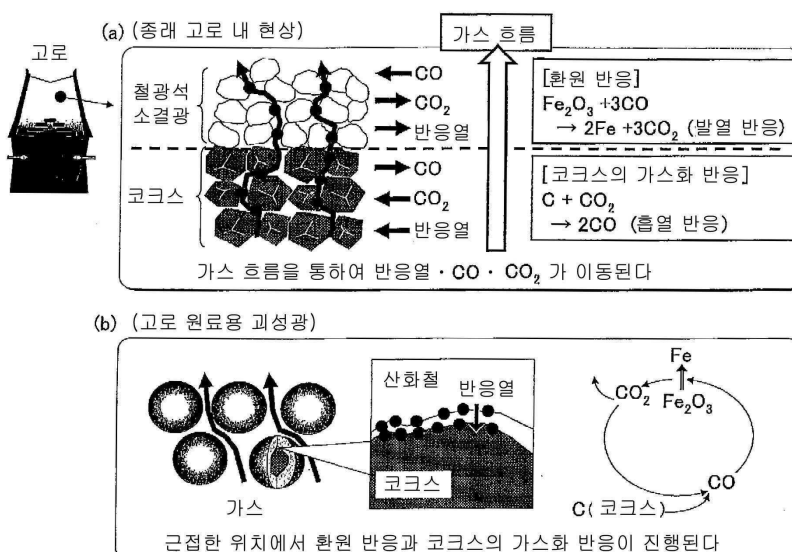
[0074] 본 발명의 기술은, 상기에 설명한 실시예에 한정되는 것이 아니며, 예를 들어, 소결 열원으로서, 소결 원료 중에 첨가한 탄재에 더하여, 기체 연료를 공급하는 소결 기술이나, 또한 산소를 부화(富化)하여 공급하는 소결 기술에도 적용할 수 있다.

도면

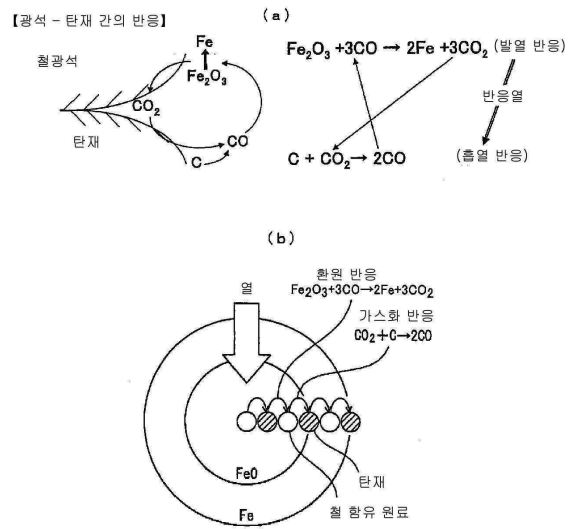
도면1



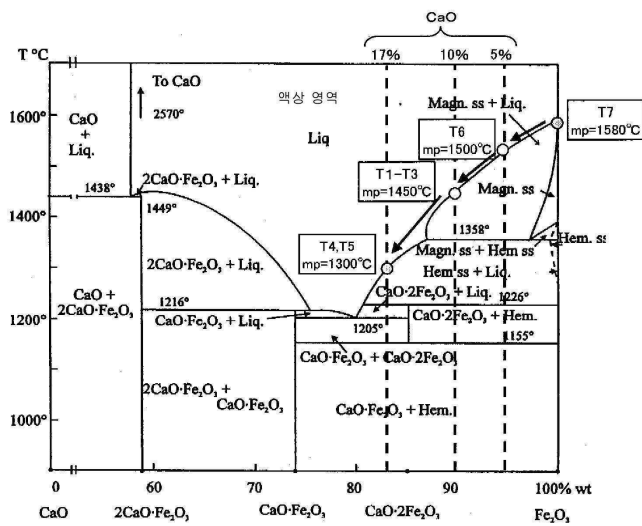
도면2



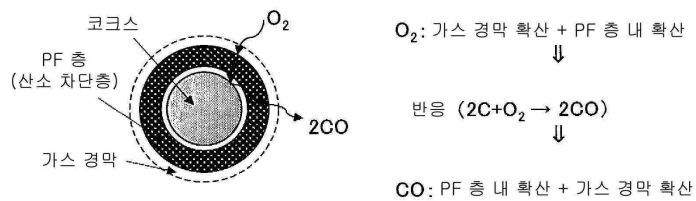
도면3



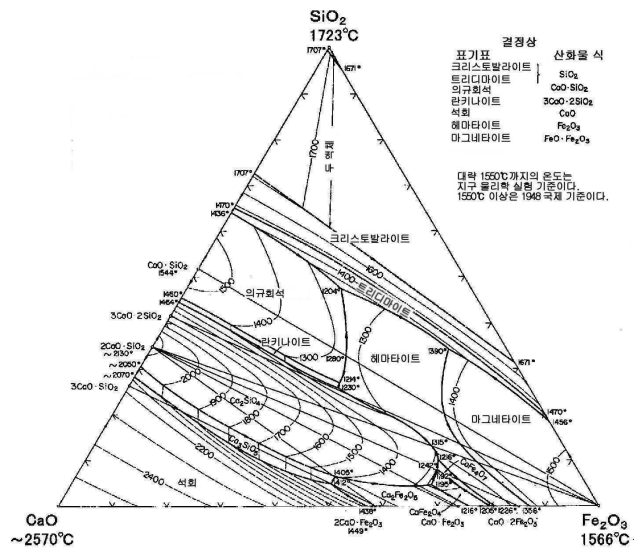
도면4



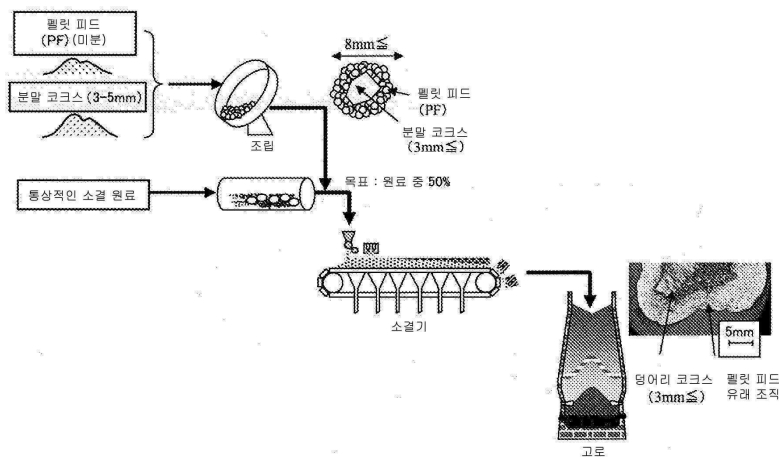
도면5



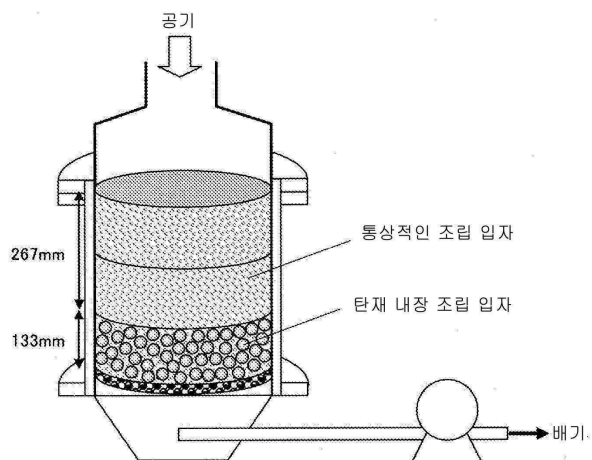
도면6



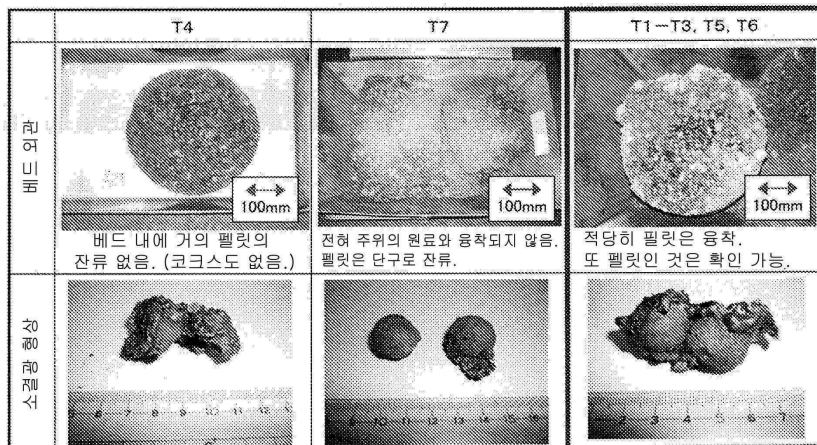
도면7



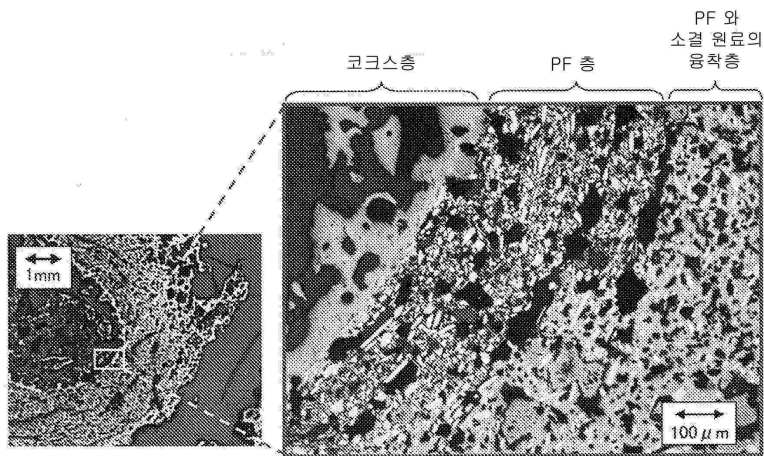
도면8



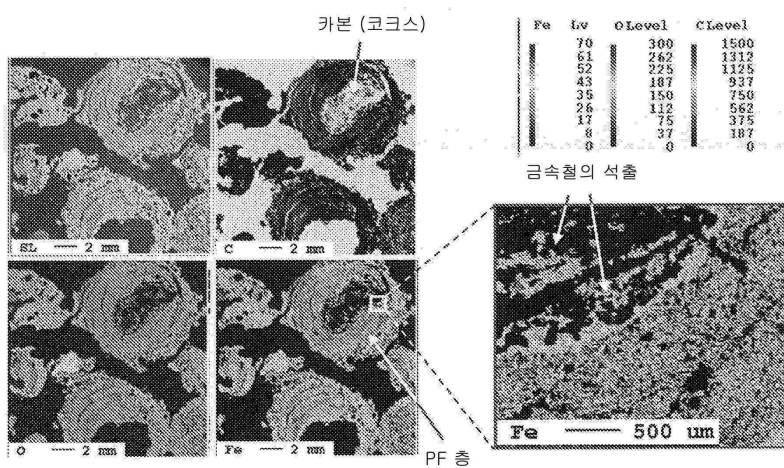
도면9



도면10



도면11



도면12

