



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월31일

(11) 등록번호 10-1477740

(24) 등록일자 2014년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/26 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0108837

(22) 출원일자 2012년09월28일

심사청구일자 2012년09월28일

(65) 공개번호 10-2014-0042284

(43) 공개일자 2014년04월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR100704284 B1

KR101168681 B1

(73) 특허권자

쌍용양회공업(주)

서울특별시 중구 을지로 100, 비동 13층, 14층
(을지로2가, 파인애비뉴)

(72) 발명자

김병권

대전 서구 갈마로103번길 36, 1동 907호 (갈마동, 쌍용아파트)

장두희

대전 유성구 가정로 65, 105동 804호 (신성동, 대림두레아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이지민

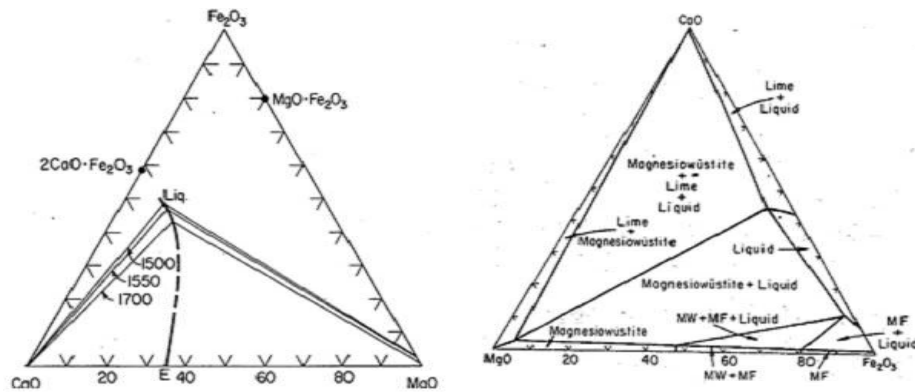
(54) 발명의 명칭 산화마그네슘을 함유하는 칼슘페라이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 칼슘페라이트 소결체의 제조방법에 관한 것으로서, 제선공정에 투입하기 위한 소결광 제조시 원료중 하나인 석회석이나 제강공정의 탈인제로 사용되는 생석회의 일부를 대체할 수 있는 칼슘페라이트 소결체를 대량, 연속적 및 경제적으로 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

특히 회전로를 사용하여 칼슘페라이트를 제조하는 공정에 있어서 연속생산을 방해하는 가장 큰 장애요인으로 여겨지는 액상에 의한 코팅트러블을 감소하기 위하여 칼슘페라이트 클링커 중에 산화마그네슘함량이 1.8~20중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 칼슘페라이트 소결체의 제조방법에 대한 것이다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

복장빈

대전 유성구 가정로 99, 쌍용기술연구소 기숙사
304호 (신성동)

박주현

대전 유성구 엑스포로 448, 304동 1202호 (전민동,
엑스포아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

예열기, 회전로 및 냉각기를 포함하는 제조 장치를 이용하여 칼슘페라이트 소결광을 제조하는 방법에 있어서, 소결체 중 MgO 함량이 2~20중량%가 되도록 Fe2O3 소스, MgO 소스 및 CaO 소스를 포함하는 칼슘 페라이트 원료 조성물을 상기 예열기에서 예열하는 단계;

예열된 상기 원료 조성물을 상기 회전로에 투입하여 소결하는 단계; 및

소결된 칼슘 페라이트를 상기 냉각기에서 냉각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 칼슘페라이트 소결광의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 MgO 소스로 돌로마이트, 산화마그네슘 함량이 5중량%이상 포함된 석회석 또는 페연와를 사용하는 것을 특징으로 하는 칼슘페라이트 소결광의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 MgO 소스는 칼슘페라이트 원료와 혼합 분쇄하거나, 별도로 분쇄 혼합하여 상기 회전로에 직접 투입하는 것을 특징으로 하고 산화마그네슘 원료의 입도는 1내지 200 μ m 범위인 것을 특징으로 하는 칼슘페라이트 소결광의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 제선 공정에서 고로 내에 장입되는 소결광을 제조할 때 사용하는 원료인 석회석, 혹은 제강공정의 탈인제로 사용되는 생석회를 대체하여 사용할 수 있는 칼슘페라이트 소결체의 안정적인 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 대량 연속식 생산설비에 있어서 설비트러블은 납기, 제조원가 등에 크게 영향을 미치는 요소이다. 특히 설비트러블 발생시 생산능력감소에 따른 납기지연 문제로 고객의 불만을 야기할 수 있으며, 또한 생산능력감소에 따른 인건비 및 보수비 등 고정비용과 연료비 및 전력비등 변동비, 이들을 모두 포함한 제조비용의 상승을 초래하여 생산의 경제성이 낮아지는 문제를 발생시킨다.

[0003] 칼슘페라이트 대량 안정적인 제조방법은 일본특허 공개 소51-133200, 평11-209817 및 2000-256731에서 그리고 대한민국 특허등록 1008694 등에 회전로를 이용한 제조방법을 나타내고 있다.

[0004] 도 1은 회전로를 이용한 칼슘페라이트의 종래의 제조공정도이다. 제조설비는 예열기(1), 회전로(2), 냉각기(3) 및 집진기(4)로 구성되어 있다. 조합원료는 예열기로 투입되어 예열 및 분산, 혼합된 후 회전로 내부에서 1100℃~1400℃에서 소결된다. 소결된 크링커는 냉각기로 나뉘어져 냉각된 후에 배출기로 배출된다. 회전로로 인입된 고온 공기는 회전로 내부에서 연소용 공기로 사용된 후 예열기에서 원료를 예열하고 원료분진과 함께 집진기에서 집진된 후 대기로 배출된다.

[0005] 회전로 내의 안정적인 코팅두께는 회전로 운전관리에서 가장 중요한 관리요소이다. 코팅두께가 너무 두꺼우면 회전로 내경이 작아지므로 유효단면적 축소, 원료흐름 불안정 및 이에 따른 생산량 감소 등의 문제가 발생한다. 반대로 회전로내 코팅두께가 너무 얇으면 코팅에 의한 보온기능이 없어서 내화물이 손상되고, 열전달 속도가 빨라지고 이에 따른 열손실 증가, 회전로 외부의 온도상승에 따른 철판변형 등의 문제가 발생한다.

[0006] 또한 킬른내부 코팅이 불안정하여 코팅이 탈락하면서 내화물과 같이 탈락되어 회전로의 가장 큰 트러블인 내화

물 탈락트러블이 발생되며 이때에는 즉시 회전로의 조업을 중단하여 장기간의 내화물 보수를 해야만 되는 사태가 발생된다. 따라서 회전로에서 내부의 코팅을 안정적으로 유지하는 것이 가장 중요한 관리요소 중의 하나이다.

[0007] 실제 현장조업에서 회전로의 코팅은 도 3과 같이 내부에 코팅이 매우 많이 붙어있는 상태로 운전되며 이러한 내화물에 붙은 코팅이 탈락될 경우 내화물과 함께 탈락하게 되면 1200℃이상의 고온이 철판으로 전달되어 철판이 녹아 킬른으로의 역할을 할수 없는 사고를 일으키므로 즉시 조업을 중단하여 장기간 내화물 보수를 하여야 한다.

[0008] 또한 코팅이 내화물과 같이 탈락되지 않더라도 과대코팅이 탈락하여 냉각기로 과대한 코팅이 낙출되어 냉각기 전단부에 도 4와 같이 쌓여 냉각기 조업을 방해하므로 회전로의 조업을 정지하여 코팅을 제거하여야 하는 문제가 발생하게 된다. 따라서 칼슘페라이트를 연속적으로 안정되게 경제적으로 생산하기 위하여는 회전로의 코팅을 안정적으로 유지하는 것이 필요하다. 그러나 기존의 특허에서는 회전로 운전에 있어서 가장 중요한 요소인 회전로내 코팅의 안정적 유지에 대한 방법이 없는 문제점에 착안하여 본 발명에 이르게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본특허공개공보 소51-133200호
- (특허문헌 0002) 일본특허공개공보 평11-209817호
- (특허문헌 0003) 일본특허공개공보 제2000-256731호
- (특허문헌 0004) 한국특허등록공보 제1008694호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 칼슘페라이트 소결체를 대량으로 연속적으로 경제적으로 생산 할 수 있는 연속 대량제조 방법을 제공 하는데 그 목적이 있다.

[0011] 특히, 회전로 내부의 불안정한 코팅을 안정적으로 유지하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, Fe₂O₃-MgO-CaO 칼슘페라이트 소결체의 제조 방법에 있어서, 클링커 중 MgO 함량이 1.8~20중량%가 되도록 원료 조성물을 회전로에 투입하는 단계; 및 상기 회전로에서 상기 원료 조성물을 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 칼슘페라이트의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명에서 상기 MgO의 소스는 돌로마이트, 산화마그네슘 함량이 5중량%이상 포함된 석회석 또는 폐연와를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명에서 칼슘페라이트 클링커중의 상기 MgO 소스는 칼슘페라이트 원료와 혼합 분쇄하거나, 별도로 분쇄 혼합하여 상기 회전로에 직접 투입하는 것을 특징으로 하고 산화마그네슘 원료의 입도는 1내지 200 μ m 범위인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의한 제조방법으로 회전로 내부의 코팅상태를 안정화하여 코팅트러블에 의한 조업중단을 획기적으로 없앨 수 있어 가동율을 크게 증가시킬 수 있으며, 이에 따라서 동일한 설비를 이용하여 칼슘페라이트의 생산량을 획기적으로 증가시킬 수 있고 또한 제조원가를 감소시킬 수 있는 우수한 발명이다.

[0016] 또한 코팅트러블 발생에 의한 조업 중단시 발생하는 칼슘페라이트의 전환품 발생량이 감소되어 품질향상도 얻을 수 있다. 또한 코팅트러블 발생시 고온의 코팅을 회전로와 냉각기에서 제거하는 매우 위험한 작업을 완전히 없앨 수 있어 안전사고를 크게 감소 할 수 있는 우수한 발명이다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 칼슘페라이트 제조 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 회전로 내부 단면을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 3은 칼슘페라이트 소결시 회전로 내부 코팅부착 현황을 보여주는 사진이다.
- 도 4는 종래방법대로 소결시 냉각기 내부 코팅누적 현황을 보여주는 사진이다.
- 도 5는 CaO-Fe₂O₃의 상태도를 나타낸 도면이다.
- 도 6은 CaO-MgO-Fe₂O₃의 상태도를 나타낸 도면이다.
- 도 7은 칼슘페라이트 제조 공정에서 MgO 소스를 첨가하는 다양한 경우를 보여주는 도면이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 사용된 칼슘페라이트 제조 장치를 나타내는 도면이다.
- 도 9는 종래의 방식에 따라 칼슘페라이트를 제조한 후에 회전로 내부모습을 보여주는 사진이다.
- 도 10는 본 발명의 방식에 따라 칼슘페라이트를 제조한 후에 회전로 내부모습을 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하 도면을 참조하여 본 발명의 상세한 설명과 바람직한 실시 예를 설명함으로써 본 발명을 상술한다.
- [0019] 칼슘페라이트의 소결반응을 촉진하기 위해서는 온도를 높여 액상이 존재하는 상태에서 소결하는 것이 반응속도 측면에서 유리하지만, 회전로에서는 원료가 회전하면서 움직이므로 액상량이 과도하게 많을 경우 액상과 액상이 서로 뭉쳐 덩어리로 점점 성장하여 회전로 직경만하게 성장한 과대 성장한 소위 스노우볼(Snow ball) 현상이라 부르는 크링커로 인하여 회전로가 막힌다든지 과도한 크기의 크링커가 냉각기로 낙출하여 냉각기를 막는 트러블이 발생하는 경우도 있다.
- [0020] 또한 회전로 내부 내화물과 접촉한 부분은 온도가 낮으므로 액상이 냉각하면서 코팅을 형성하여 내화물에 붙은 코팅이 종유석처럼 점점 성장하여 회전로를 막을 트러블도 발생하게 되므로 액상량이 과도하게 발생되지 않고 액상과 고상이 같이 존재하면서 소결반응을 제어하는 것이 매우 중요하다.
- [0021] 도 5는 칼슘페라이트의 상태도이다.
- [0022] 도 5에서 나타낸 것과 같이 Fe₂O₃의 함량이 75~82중량% 범위에서는 액상과 고상의 공존영역의 온도 범위가 20℃ 이내로 매우 좁으며, Fe₂O₃함량이 75중량%이하로 갈수록, 그리고 82중량% 이상으로 갈수록 고상과 액상의 공존영역이 넓어지는 것을 알 수 있다.
- [0023] 따라서 액상량을 감소하기 위해서는 Fe₂O₃함량 75중량%이하로 감소시키고 CaO함량을 그 함량만큼 증가시키든지 또는 Fe₂O₃함량을 82중량%이상으로 증가시키고 CaO함량을 그 함량만큼 감소하는 방법이 있지만 실제 생산되는 칼슘페라이트 크링커는 표1에서 보는 것과 같이 약 5~15중량%정도 함유된 원료중의 불순물로 인하여 액상과 고상의 공존 영역은 도 5보다 더욱 좁아지게 된다.
- [0024] 특히 알카리, SiO₂, Al₂O₃ 성분은 액상량을 크게 증가시키고 액상과 고상의 공존 온도영역을 좁게 만든다. 또한 액상량의 제약조건으로 인하여 필요로 하는 CaO와 Fe₂O₃의 함량을 맞출 수 없게 되는 문제가 발생한다.

표 1

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
case 1	7.81	2.73	58.06	27.52	1.01	1.48	0.25	0.14
case 2	7.95	3.25	54.99	30.15	0.95	1.30	0.26	0.15
case 3	4.36	2.18	57.12	34.02	0.26	1.16	0.13	0.13

[0025]

[0026]

위 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 회전로에서 칼슘페라이트 소결체를 제조하기 위한 조합원료 중의 산화마그네슘의 함량은 대부분 약 1.7%이내로 존재한다.

[0027]

본 발명에서는 회전로에서의 칼슘페라이트 크링커의 액상온도 영역을 넓히기 위하여 연구한 결과, 도 6에 나타난 바와 같이 산화마그네슘 함량이 증가 될수록 액상이 감소되는 것에 착안하여 실험을 통하여 칼슘페라이트 크링커 중의 산화마그네슘 함량이 증가함에 따라 칼슘페라이트 크링커의 액상온도 범위가 넓어지는 것을 확인하여 본 발명을 완성할 수 있었다.

[0028]

회전로의 상태 및 칼슘페라이트 조합비에 따라 다르지만 조합원료중의 산화마그네슘 함량이 1.8 중량% 내지 20 중량%에서 안정하게 칼슘페라이트 소결체를 얻을 수 있었다. 더욱 바람직하게는 산화마그네슘 함량이 2~10중량% 일때 가장 우수한 액상량을 조절할 수 있었다.

[0029]

또한, 산화마그네슘은 제철공정 중 유용한 성분이므로 산화마그네슘 첨가에 따라 생산된 칼슘페라이트 크링커의 품질저하 없이 액상량 조절이 가능함을 알아내었다.

[0030]

또한 본 발명은 상기 칼슘페라이트 크링커중의 산화마그네슘의 함량을 조절하기 위하여 돌로마이트, 산화마그네슘 함량이 5중량%이상 포함된 석회석, 폐연와를 사용할 수도 있다. 아래 표 2에는 본 발명에서 산화마그네슘 함량을 조절하기 위해 사용 가능한 원료의 성분을 예시한 것이다.

표 2

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
돌로마이트	0.45	0.25	0.24	28.37	0.00	24.20	0.03	0.04	46.42
석회석	3.50	0.26	0.23	42.50	0.06	10.51	0.10	0.10	42.74
폐연와	1.50	2.50	9.30	2.70	0.00	83.80	0.10	0.10	0.00

[0031]

[0032]

또한 본 발명은 상기 칼슘페라이트 크링커중의 산화마그네슘의 함량을 조절하기 위한 조합원료의 투입위치는 칼슘페라이트 원료와 혼합분쇄하거나, 별도로 분쇄하여 예열공정 이전에서 칼슘페라이트 원료와 혼합하거나, 별도로 분쇄하여 회전로로 직접 투입하는 것을 특징으로 한다.

[0033]

산화마그네슘이 포함된 원료의 입도는 반응성을 높이기 위하여 직경 1mm이하가 적당하며 직경이 작으면 작을수록 반응성에서는 유리하지만 분쇄시의 전력비등을 감안할 때 바람직하게는 1~200 μm 또는 90 μm잔분 1~40중량%가 적당하다.

[0034]

산화마그네슘이 포함된 원료를 종래의 칼슘페라이트 원료와 혼합하여 분쇄할 경우에도 반응성을 고려하여 상기 입도가 적당하다.

[0035]

본 발명에서 산화마그네슘 소스는 다양한 방식으로 투입될 수 있다. 도 7을 참조하면, 산화마그네슘 소스는 원료 조성물과 함께 투입될 수도 있다(방법 2). 또한 본 발명에서 산화마그네슘이 포함된 원료를 별도로 분리 분쇄하여 투입할 경우에는 원료와 저장고에서 혼합하거나, 회전로의 예열실로 투입하여 예열실에서 혼합하거나(방법 3), 회전로 내부로 투입하여 회전로 내부에서 혼합(방법 4)할 수 있다.

[0036]

이하 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.

[0037] 실시예1

[0038] 본 발명의 칼슘페라이트 소결체를 제조하기 위하여 사용한 석회석, 철질원료 및 돌로마이트의 화학조성은 표 3과 같다.

[0039] 표 4와 표 5는 산화마그네슘 함량별 소결온도 범위와 액상량의 실험결과를 표시한다. 산화마그네슘의 함량이 증가 될수록 소결온도의 범위는 넓어지고 액상량은 감소되는 것을 확인할 수 있다.

표 3

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
석회석	3.30	0.52	0.25	52.50	0.07	0.56	0.20	0.00	42.60
제강슬러지	2.70	0.88	82.68	12.50	0.40	1.45	0.25	0.07	-0.92
마어닉스슬러지	6.34	4.27	64.00	9.30	0.70	1.11	0.45	0.07	13.77
돌로마이트	0.45	0.25	0.24	28.37	0.00	24.20	0.03	0.04	46.42

[0040]

표 4

구분	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	소결온도범위(℃)	액상량(%)
종래방법	1.62	60.55	29.89	20	77
실시예 1.1	2.20	59.50	29.54	30	65
실시예 1.2	4.83	58.27	29.34	80	52
실시예 1.3	8.43	56.11	27.99	100	44

[0041]

[0042] 액상량 : CF, C₂F, CF₂, CA등 저 융점 광물의 합계

표 5

구분	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	소결온도범위(℃)	액상량(%)
종래방법	1.16	57.12	34.02	60	52
실시예 1.4	2.40	56.80	33.50	70	48
실시예 1.5	4.51	55.50	33.00	100	40
실시예 1.6	9.50	54.10	32.10	110	35

[0043]

[0044] 한편, 위 표에서 종래방법은 표 1에 나타난 종래의 칼슘페라이트 원료 조성물에 따라 칼슘페라이트를 제조한 경우를 나타낸다.

[0045] 실시예2.

[0046] 본 발명의 칼슘페라이트 소결체 제조시 산화마그네슘의 코팅제어 효과를 평가하기 위해 도 7과 같이 회전로를 1/10로 축소하여 모사한 소규모의 회전로에서 모사실험을 실시하였다.

[0047] 이 때 칼슘페라이트 소결체 제조를 위한 조합원료의 조성은 표 6과 같으며, 다음의 경우에 대해 모사 실험하였다.

- [0048] 비교예 : 돌로마이트를 첨가하지 않은 원료를 소결하여 칼슘페라이트를 제조한 경우
- [0049] 실시예2.1 : 도 7에서 칼슘페라이트 원료 조제시 돌로마이트를 혼합분쇄하는 경우
- [0050] 실시예2.2 : 돌로마이트를 별도로 분쇄하여 경로 a(즉 예열기입구)에 투입하는 경우
- [0051] 실시예2.3 : 돌로마이트를 별도로 분쇄하여 경로 b(즉 회전로입구)에 투입하는 경우

[0052] 위 4가지 경우를 비교한 결과, 생산된 칼슘페라이트 크링커의 화학조성은 표 7에 나타나있다. 돌로마이트를 첨가하지 않은 산화마그네슘 1.3중량% 경우는 도8에서 보는 것과 같이 코팅이 매우 많이 붙어 운전이 불가능할 정도였으나 돌로마이트를 첨가하여 산화마그네슘 함량을 증가시킨 실시예2.1~ 실시예 2.3는 도 9에서 보는 것과 같이 매우 안정된 코팅을 보여주었다.

표 6

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
2.79	0.99	51.59	25.47	0.3	1.38	0.20	0.10	14.8

[0053]

[0054] 입도 : 90 μ m잔분 15%

표 7

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
실시예 2.1	7.69	2.96	58.30	28.83	1.33
실시예 2.2	7.29	2.94	57.00	28.14	4.61
실시예 2.3	7.05	2.81	57.20	28.04	4.71
실시예 2.4	6.85	2.75	57.40	27.95	4.82

[0055]

[0056] 실시예3

[0057] 본 발명을 적용한 결과를 확인하기 위하여 대형 회전로에서 산화마그네슘 증가 실험을 실시 하였다. 도 10은 실험 흐름도를 나타낸다. 실험기간중 생산된 칼슘페라이트 크링커의 화학성분은 표 8에 있으며, 종래의 방법으로 제조시 회전로 내부 코팅은 코팅이 너무 많아 1~2일 주기로 조업중단하여 코팅을 제거해야만 했으나, 본 발명에 의한 방법으로 생산시의 회전로 내부 코팅상태는 매우 안정된 상태를 보여준다. 실험기간중 가동율을 비교한 결과 표 8에서 나타낸 것과 같이 코팅트러블이 없어지면서 가동율이 2배이상 증가된 것을 보여준다. 가동율은 기간중의 전체시간에 대한 운전 시간(기간중의 전체시간-트러블로 인한 정지시간)의 비율로 나타내었다. 아래 표에서 본 발명의 가동율은 코팅트러블에 기인한 것은 아니고, 기계적 트러블에 기인한 것이다.

표 8

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	가동률(%)
종래방법	7.58	2.85	58.11	28.33	1.45	43.20
본발명	7.40	2.74	57.41	27.30	4.51	89.50

$$\text{가동률(\%)} = \frac{(\text{기간중의 전체시간} - \text{트러블로 인한 정지시간})}{(\text{기간중의 전체시간})} * 100$$

[0058]

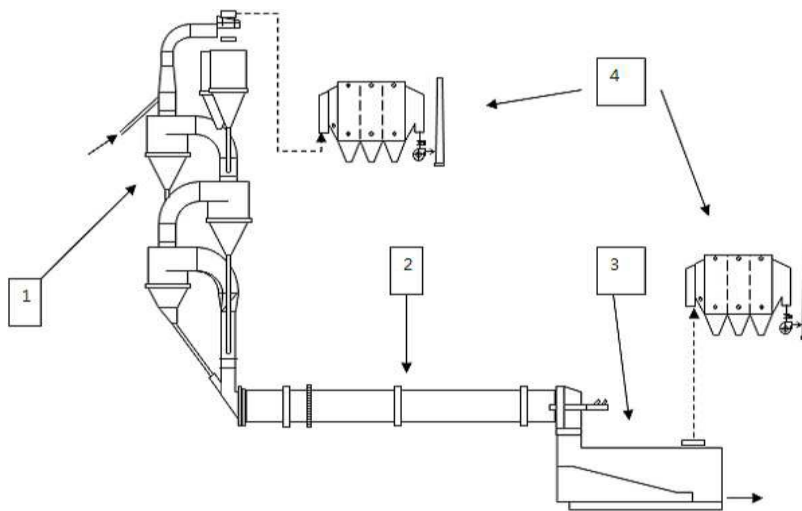
부호의 설명

[0059]

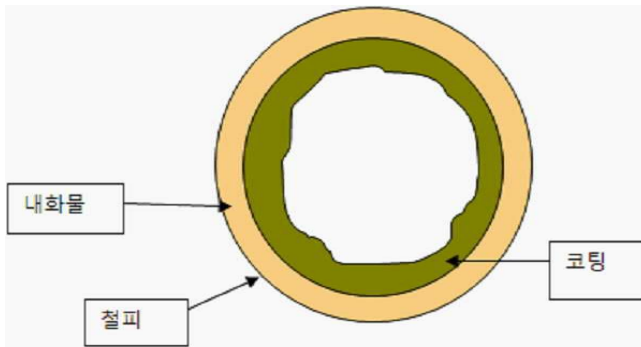
- 1 : 예열기
- 2 : 회전로
- 3 : 크링커 냉각기
- 4 : 집진기

도면

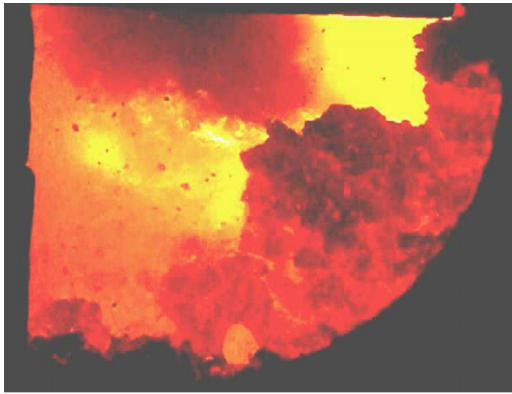
도면1



도면2



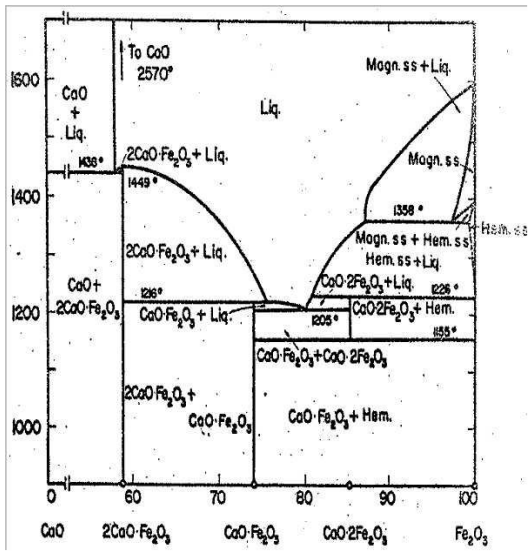
도면3



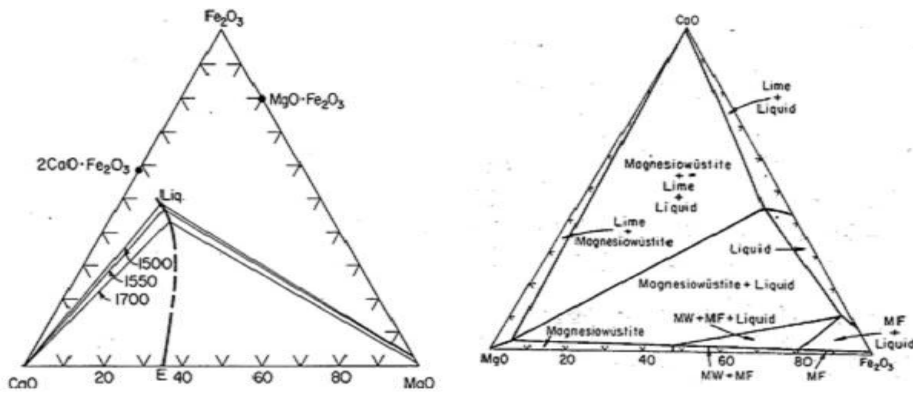
도면4



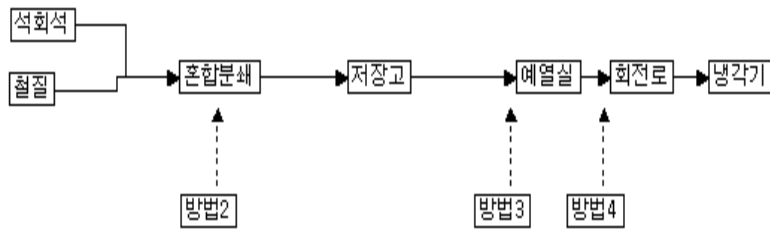
도면5



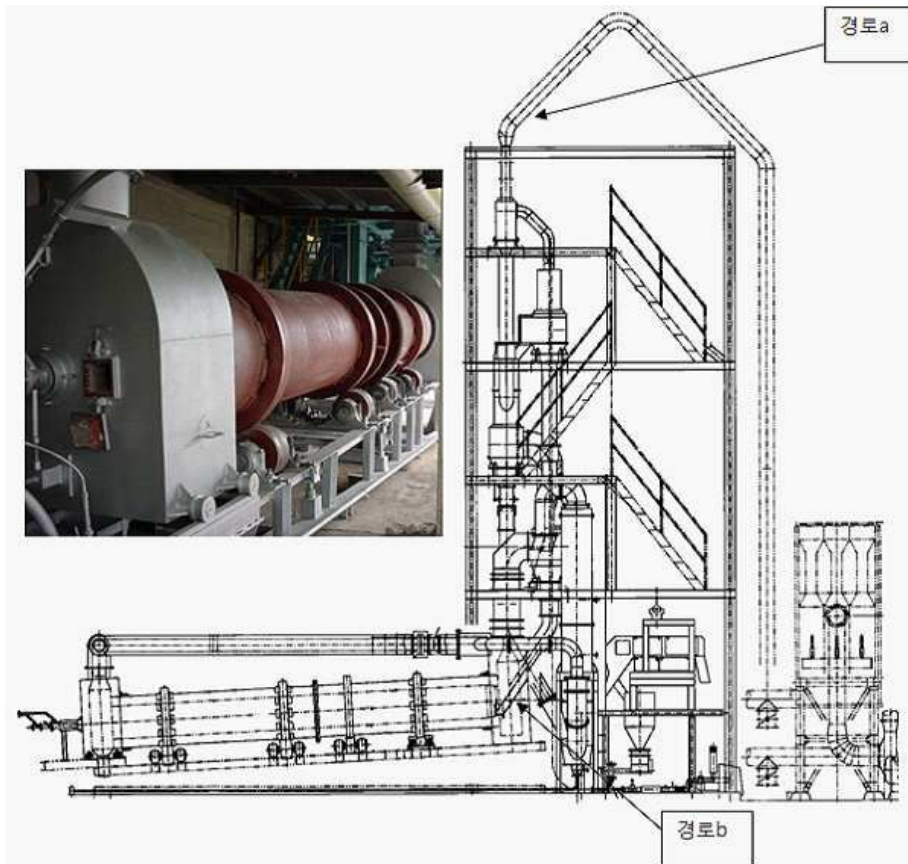
도면6



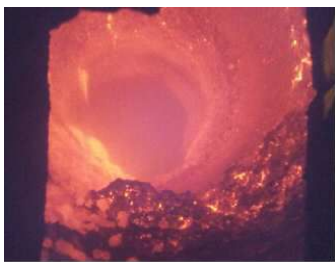
도면7



도면8



도면9



도면10

