



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102471822 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 201080036493. 4

C21B 5/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2009-192273 2009. 08. 21 JP

CN 1468969 A, 2004. 01. 21,

CN 1473204 A, 2004. 02. 04,

JP 51003310 A, 1976. 01. 12,

JP 2008095177 A, 2008. 04. 24,

JP 3732132 B2, 2006. 01. 05,

JP 2009161791 A, 2009. 07. 23,

CN 1759192 A, 2006. 04. 12,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/063685 2010. 08. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02011/021560 JA 2011. 02. 24

审查员 李啸颖

(73) 专利权人 新日铁住金株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 樋口谦一 横山浩一 国友和也

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张楠 陈建全

(51) Int. Cl.

C22B 1/243 (2006. 01)

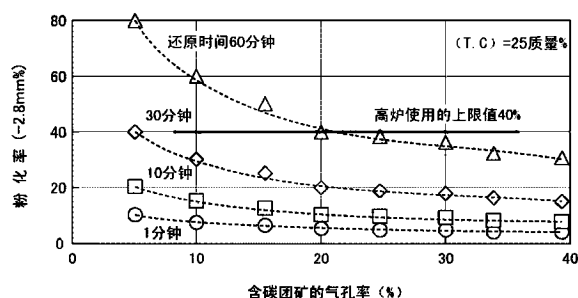
权利要求书1页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称

非烧成含碳团矿及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种高炉用的非烧成含碳团矿, 其碳含量T.C为18~25质量%, 且气孔率为20~30%。还提供一种高炉用的非烧成含碳团矿的制造方法, 其具有下述工序: 对含铁原料、含碳原料及粘合剂进行混合、混炼, 将混炼物成形而得到成形体的成形体形成工序, 接着对所述成形体进行养护而得到非烧成含碳团矿的工序; 按照使所述非烧成含碳团矿的碳含量T.C为18~25质量%, 且气孔率达到20~30%的方式, 在所述成形体形成工序中, 对选自原料水分、原料粒度、微粉焦炭量、高结晶水矿石配合量、粘合剂配合量之中的一种或二种以上的配合条件进行调整。



1. 一种高炉用的非烧成含碳团矿的制造方法,其特征在于,其具有下述工序:

对由包含高结晶水矿石的含铁原料、包含微粉焦炭的含碳原料及粘合剂组成的配合原料进行混合、混炼,将混炼物成形而得到成形体的成形体形成工序,和

接着对所述成形体进行养护而得到非烧成含碳团矿的工序;

在所述成形体形成工序中,将用所述成形体中含有的水分量表示的原料水分调整为 8 ~ 15 质量%,将用所述含铁原料及所述含碳原料的重量基准的中位数粒径 d_{50} 的加权平均值表示的原料粒度调整为 10 ~ 50 μm ,将所述配合原料中的微粉焦炭量调整为 10 ~ 30 质量%,将所述配合原料中的高结晶水矿石配合量调整为 5 ~ 20 质量%,将所述配合原料中的粘合剂配合量调整为 5 ~ 19 质量%,以使所述非烧成含碳团矿的以 T.C 表示的碳含量为 18 ~ 25 质量%,且气孔率达到 20 ~ 30%。

非烧成含碳团矿及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在将含铁原料和含碳原料混合、成形后,通过养护而制造的高炉用的非烧成含碳团矿。特别是,涉及碳含量(T.C)为18~25质量%、气孔率为20~30%的高炉用的非烧成含碳团矿及其制造方法。

[0002] 本申请基于2009年8月21日在日本提出申请的特愿2009-192273号并主张其优先权,这里引用其内容。

背景技术

[0003] 以往,通过将从炼铁厂的各种集尘装置等回收的多种含铁粉尘或含碳粉尘进行配合,并添加水泥系的水硬性粘合剂,进行混炼、成形,制造直径为8~16mm的非烧成的团矿或压块,作为高炉原料使用。

[0004] 作为非烧成含碳团矿的制造方法,已知有将炼铁粉尘造粒成球团矿,接着对球团矿进行养护使其硬化的方法。在将上述炼铁粉尘造粒成球团矿的工序中,将粉尘的粒度分布调整到适当范围,添加生石灰、水泥等粘合剂和5~15%的水分,通过圆盘式造球机等对混合物进行造粒,由此得到球团矿。

[0005] 在如此的非烧成含碳团矿的制造中,以降低高炉操作中的还原材料比为目的,还一直要求提高非烧成含碳团矿的碳含量(T.C)。

[0006] 例如,在专利文献1中,通过配合含氧化铁原料和碳系碳材料,并添加粘合剂,进行混炼、成形、养护,制造了碳内装非烧成团矿。该碳内装非烧成团矿具有对含氧化铁原料中所含的氧化铁进行还原形成金属铁所需的理论碳量的80~120%的碳。此外,按照常温下的抗压强度达到7850kN/m²以上的方式选择粘合剂,进行混合、成形、养护。非烧成含碳团矿中的氧化铁通过内装的碳发生还原反应,因而能够提高还原率。

[0007] 但是,在专利文献1的非烧成团矿中,为确保强度而限制碳含量,不能充分得到降低高炉的还原材料比的效果。为了得到降低还原材料比的效果,在高炉中大量使用专利文献1的非烧成含碳团矿的情况下,高炉内粘合剂的脱水反应产生的吸热量增大,形成低温热保存带。由于该低温热保存带,有助长烧结矿的还原粉化的缺陷。

[0008] 在专利文献2中,着眼于碳材料的粒度及碳含量与含碳非烧成含碳团矿的冷强度均对还原温度区的热强度影响较大,提出了冷抗压强度为50kg/cm²以上的高炉用非烧成含碳团矿的制造方法。该制造方法具有在含有40质量%以上铁成分的微粉状含铁原料和含有10质量%以上碳成分的微粉状碳材料中添加水硬性粘合剂,一边调整水分一边混合而进行造粒的工序,将所有原料的粒度设为2mm以下,以所有原料中的含碳比例(T.C)达到15~25质量%的方式调整上述微粉状碳材料的配合比例,且将上述微粉状碳材料的中位数粒径规定为100~150μm。

[0009] 如上所述,在高炉用的非烧成含碳团矿中,碳含有率的提高、还原率的提高、冷强度及热强度(影响炉内的粉化率)的提高成为课题。

[0010] 此外,高炉用非烧成团矿在造粒、成形工序中需要适当的水分。另外,水泥系的粘

合剂通过水合反应表现出强度,因此与其它原料相比,有结晶水多、高炉内的爆裂特性劣化的缺陷。

[0011] 另一方面,炼铁厂中产生的转炉粉尘可由非燃烧式的气体处理装置集尘,作为铁原料与碳粉混合,制造球团矿。该球团矿在回转炉床式还原炉中被部分还原成还原铁,进行再利用。回收的转炉粉尘含较多水分,处理性及与其它粉体的混合性差。因此转炉粉尘可在干燥后使用,但如果干燥过度,则有在转炉粉尘中的微粒状态下比表面积大的金属铁与空气反应,产生氧化发热的问题。

[0012] 在专利文献 3 中公开了转炉粉尘的循环使用法。该方法具有下述工序:通过在被转炉气体的非燃烧式集尘机集尘的转炉粉尘中混合含有氧化铁的粉体及含碳的粉体,将混合物的含水率调整到 17~27 质量%,将混合物成形,制造气孔率为 40~54%的成形体,用回转炉床式还原炉对成形体进行还原。通过该方法,可防止金属铁的氧化发热,还能够使还原率良好。

[0013] 但是,该方法在用回转炉床式还原炉对成形体进行还原时具有防止氧化发热的效果。因此,该方法对于温度等操作条件不同的高炉中的爆裂特性的改善不能直接起作用。

[0014] 此外,在专利文献 4 中,公开了采用回转炉床式还原炉的氧化铁的还原方法。该方法具有通过在移动的炉床上静置含有氧化金属和碳的成形体,用来自上部的燃烧气体的热将成形体加热而进行烧成还原的工序,含有氧化铁的成形体的气孔率被调整到特定的值。通过将成形体的气孔率调整到特定的值,氧化铁从赤铁矿还原为磁铁矿时产生的体积膨胀被气孔吸收。因此,粉化较少,可进行稳定的还原。

[0015] 但是,该方法虽对用回转炉床式还原炉还原成形体时的粉化防止具有效果,但对于温度及还原模式等操作条件不同的高炉中的粉化防止也不能直接起作用。

[0016] 在高炉用的非烧成含碳团矿中,为了提供能够对水蒸气造成的爆裂及还原粉化等的耐粉化性、非烧成含碳团矿中的氧化铁的被还原性、冷及热抗压强度进行改善,且能够进行高效的高炉操作的高炉用的非烧成含碳团矿,需要将高炉用含碳团矿的碳含量保持在一定水平,而且关于气孔率需要详细的构造设定。

[0017] 但是,如果气孔率大,则促进碳材料的气化及氧化铁的还原速度,但伴随有冷、热强度的下降。此外,如果气孔率过小,则有水蒸气造成的爆裂及还原粉化等炉内粉化加重的问题。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献 1:日本特开 2003-342646 号公报

[0021] 专利文献 2:日本特开 2008-95177 号公报

[0022] 专利文献 3:日本特开 2003-82418 号公报

[0023] 专利文献 4:日本特开 2003-89813 号公报

发明内容

[0024] 发明所要解决的问题

[0025] 本发明的目的在于:提供一种可特定对高效的高炉操作最佳的含碳团矿的气孔率及碳含量、从而可高效地进行高炉操作的高炉用的非烧成含碳团矿及其制造方法。

[0026] 用于解决问题的手段

[0027] 本发明人等对高炉用的非烧成含碳团矿的气孔率及碳含量进行了锐意研究。结果发现：通过控制配合条件及制造条件，以使非烧成含碳团矿的气孔率达到 20 ~ 30%、碳含量达到 18 ~ 25 质量%，能够提供可实现以下特性的非烧成含碳团矿。

[0028] (a) 对水蒸气造成的爆裂及还原粉化等的优良的耐粉化性

[0029] (b) 非烧成含碳团矿中的氧化铁的高的被还原性

[0030] (c) 周围的铁矿石（铁系装入物）的还原的促进

[0031] 应控制的配合条件为原料粒度、微粉碳量、高结晶水矿石配合量、水泥量等。

[0032] 本发明的一形态的高炉用的非烧成含碳团矿，其是通过对含铁原料、含碳原料及粘合剂进行混合、混炼，将混炼物成形而得到成形体，接着对所述成形体进行养护来制造的；所述非烧成含碳团矿的碳含量（T.C）为 18 ~ 25 质量%，且气孔率为 20 ~ 30%。

[0033] 本发明的一形态的高炉用的非烧成含碳团矿的制造方法，其具有下述工序：对含铁原料、含碳原料及粘合剂进行混合、混炼，将混炼物成形而得到成形体的成形体形成工序，接着对所述成形体进行养护而得到非烧成含碳团矿的工序；在所述成形体形成工序中，对选自原料水分、原料粒度、微粉焦炭量、高结晶水矿石配合量、粘合剂配合量之中的一种或二种以上的配合条件进行调整，以使所述非烧成含碳团矿的碳含量（T.C）为 18 ~ 25 质量%，且气孔率达到 20 ~ 30%。

[0034] 发明效果

[0035] 本发明的一形态的高炉用的非烧成含碳团矿具有对用于提高非烧成含碳团矿和烧结矿等主要高炉用含铁原料的还原率而言是充分的碳含量。另外，可维持作为高炉用原料所要求的 100kg/cm² 以上的冷抗压强度，而且与以往相比，还原温度区的热强度也优良。

[0036] 因此，在高炉操作中，能够抑制水蒸气造成的爆裂及还原粉化等非烧成含碳团矿的粉化。此外，能够大幅度降低高炉操作时的还原材料比（焦炭比）。由此，可进行高效的高炉操作。

[0037] 在本发明的一方式的高炉用的非烧成含碳团矿的制造方法中，由于应用非烧成工艺，因而与烧成工艺相比可实现节能化、低 CO₂ 化。此外，能够通过比较廉价且简易的方法，将炼铁工艺中产生的粉尘作为含铁原料及碳材料进行循环使用处理。

附图说明

[0038] 图 1 是表示非烧成含碳团矿的气孔率与还原粉化率的关系的图。

[0039] 图 2 是表示非烧成含碳团矿的气孔率与爆裂性的关系的图。

[0040] 图 3 是表示非烧成含碳团矿的还原粉化率与上部 K 值的关系的图。

[0041] 图 4 是表示非烧成含碳团矿的碳含量（T.C）与爆裂性的关系的图。

[0042] 图 5 是表示非烧成含碳团矿的爆裂性与上部 K 值的关系的图。

[0043] 图 6 是表示碳含量不同的非烧成含碳团矿的气孔率与冷抗压强度的关系的图。

[0044] 图 7 是表示碳含量不同的非烧成含碳团矿的气孔率与 BIS 炉还原材料比的关系的图。

[0045] 图 8 是表示碳含量不同的非烧成含碳团矿的气孔率与 1000℃ 还原率的关系的图。

具体实施方式

[0046] 本实施方式的高炉用的非烧成含碳团矿是通过对含铁原料、含碳原料及粘合剂进行混合、混炼,将混炼物成形而得到成型体,接着对所述成型体进行养护来制造的。所述非烧成含碳团矿的碳含量(T.C)为18~25质量%,且气孔率为20~30%。由此,在高炉操作中,能够对水蒸气造成的爆裂及还原粉化等非烧成含碳团矿的粉化进行抑制,且能够降低高炉的还原材料比。

[0047] 在本实施方式中,将非烧成含碳团矿的碳含量(T.C)规定为18~25质量%。

[0048] 如实施例中后述,如果碳含量(T.C)超过25质量%,则不能具有用于高炉用途所需要的最低限的冷抗压强度(图6)。此外,爆裂性增大,在实际高炉中,不能进行稳定的操作(图4、5)。

[0049] 如果碳含量(T.C)低于18质量%,则还原率的提高效果小(图7、8)。因此,得不到改善高炉操作的效果。

[0050] 非烧成含碳团矿的碳含量(T.C)优选为20~23质量%,更优选为22~23质量%。

[0051] 在本实施方式中,将非烧成含碳团矿的气孔率规定为20~30%。

[0052] 如实施例中后述,在气孔率低于20%时,还原率的提高效果被限定(图7、8)。此外,高炉内的粉化率增大,有时超过高炉所使用的原料所要求的粉化率的上限(图1)。

[0053] 如果气孔率超过30%,则还原率的提高的效果饱和(图7、8)。此外冷抗压强度降低,不能具有用于高炉用途所需的最低限的冷抗压强度(图6)。

[0054] 非烧成含碳团矿的气孔率优选为23~27%,更优选为24~26%。

[0055] 本实施方式的高炉用的非烧成含碳团矿的制造方法具有下述工序:对含铁原料、含碳原料及粘合剂进行混合、混炼,将混炼物成形而得到成型体的成型体形成工序,接着对所述成型体进行养护的工序。在成型体形成工序中,对选自原料水分、原料粒度、微粉焦炭量、高结晶水矿石配合量、粘合剂配合量之中的一种或二种以上的配合条件进行调整,以使非烧成含碳团矿的碳含量(T.C)为18~25质量%,且气孔率达到20~30%。

[0056] 作为本实施方式中使用的含铁原料,可列举出在炼铁工艺中产生的烧结粉尘、将含油矿泥烧成而得到的烧成粉尘等含铁粉尘、粒度比烧结用粉状铁矿石小的球团矿给料等微粉状铁矿石、含较多结晶水的高结晶水矿石等。

[0057] 作为本实施方式中使用的含碳原料,可列举出高炉一次灰、焦炭粉尘、微粉焦炭、无烟煤等。

[0058] 在本实施方式中,所谓“原料水分”,也称为自由水,指的是成形后的生(养护前)的成型品原料中所含的水分量。通过增加原料水分,能够使气孔率增加。可是,如果原料水分过多,则粉化率(爆裂性)增高。因此,优选在8~15%的范围内调整原料水分。

[0059] 在本实施方式中,所谓原料粒度,指的是所使用的含铁原料及含碳原料的重量基准的中位数粒径d₅₀的加权平均值。通过减小原料粒度,能够使气孔率减少。可是,如果原料粒度过小,则粉化率(爆裂性)提高,还产生制造时的附着等问题。因此,优选在10~50 μm的范围内调整重量基准的中位数粒径d₅₀的加权平均值。

[0060] 在本实施方式中,所谓微粉焦炭,指的是重量基准的中位数粒径d₅₀的值为100 μm以下的微粉状的焦炭。如果增大作为含碳原料的微粉焦炭量,则能够使气孔率增加。

可是,如果微粉焦炭量过少,则还产生粉化率(爆裂性)增高的问题。因此,优选在 10 ~ 30% 的范围内调整微粉焦炭量。

[0061] 在本实施方式中,所谓高结晶水矿石,指的是罗布河(Robe River)、扬迪库吉那(Yandicoogina)、马拉曼巴(Marra Mamba)等含有 5% 以上结晶水的矿石。通过增加高结晶水矿石量,能够使非烧成含碳团矿的气孔率增加。可是,如果高结晶水矿石量过多,则粉化率(爆裂性)增高。因此,优选在 5 ~ 20% 的范围内调整高结晶水矿石的配合量。

[0062] 作为本实施方式中使用的粘合剂,可列举出通常所用的由以高炉水碎炉渣为主成分的微粉末或由碱刺激剂构成的时效性粘合剂、生石灰、波特兰水泥、膨润土等。粘合剂配合量(添加量)可通过考虑其它配合条件等适当决定。如果粘合剂配合量过少,则难以充分维持非烧成含碳团矿的冷轧强度。此外,如果粘合剂配合量过多,则非烧成含碳团矿的炉渣量增大,炉下部的通气性不稳定化。因此,不能得到稳定地降低还原材料比的效果。从上述观点出发,特别优选的粘合剂配合量的范围为 5 ~ 19 质量%。

[0063] 在成形体形成工序中,将从原料加料斗取出的含铁原料及含碳原料与水泥等粘合剂一同,投入湿式球磨机或 Lodige Mixer 等中进行混合。然后,在加水后进行混炼。将通过充分混炼得到的原料的混炼物用盘式制粒机或压块机等进行成形。接着,在成形体的养护工序中,在 1 次养护场中,将成形体在阳光下养护数天,直到体现出处理所需的强度。然后,在 2 次养护场中,使成形体在阳光下养护,以充分谋求体现出水泥等粘合剂形成的强度。通过以上方法可制造高炉用的非烧成含碳团矿。然后,将其供给到高炉使用。

[0064] 在本实施方式中,为了将非烧成含碳团矿的碳含量(T.C)规定为 18 ~ 25 质量%,将气孔率规定为 20 ~ 30%,可通过调整制造工艺(球团矿、压块)、配合条件(原料水分、原料粒度、微粉焦炭量、高结晶水矿石配合量、粘合剂配合量)来进行。特别是,能够通过对选自原料水分、原料粒度、微粉焦炭量、高结晶水矿石配合量、粘合剂配合量之中的一种或二种以上的配合条件进行调整来进行。

[0065] 通常球团矿成形与压块成形相比形成多孔质,但也可以根据原料条件选择任意一方。

[0066] 如上所述,水泥配合量(粘合剂配合量)越多,越形成致密的非烧成含碳团矿。在原料水分、微粉碳量(微粉焦炭量)、高结晶水矿石的配合量都多的情况下气孔率增加。可是,优选也考虑成形成品率、制造时的附着、制品成分而进行适当调整。

[0067] 本实施方式的非烧成含碳团矿中的碳对非烧成含碳团矿中的氧化铁进行还原,但剩余部分的碳还进一步对高炉内的周围的铁矿石进行还原。因此,能够提高还原率(图 7、8)。

[0068] 在高炉的连续操作中,CO 气体(还原气体)在从高炉的下层向上层上升的同时还原铁矿石。可是,在只采用焦炭作为还原材料来操作高炉的情况下,在矿石层的上层部还原气体的还原力弱,有时不能充分进行矿石的还原。

[0069] 与此相对,如果采用本实施方式的非烧成含碳团矿,通过在高炉内与铁矿石一同存在本实施方式的非烧成含碳团矿,则特别能够大幅度提高矿石层的上层的还原效率。因为能够大幅度提高难进行还原的矿石层上层的还原效率,因而能够大幅度提高高炉整体的还原效率。因此,能够降低与本实施方式的非烧成含碳团矿中的碳量的剩余部分同量的焦炭量相比更多量的还原材料(图 7)。

[0070] 此外,由于能够大幅度提高高炉整体的还原效率,因而能够降低也包含从风口吹入的微粉煤的与高炉操作有关的还原材料比。因为能够降低还原材料比,因而还能够降低炼铁工序中产生的 CO₂ 量,能够降低环境负荷。

[0071] 实施例

[0072] 以下,基于具体的实施例对本发明的实施方式进行了说明。这只是实施方式,本发明当然不受此限定。

[0073] [实施例 1]

[0074] (非烧成含碳团矿的制造)

[0075] 使用含铁原料、含碳原料、粘合剂,一边如表 1 所示调整原料的配合量、粒度及水分量,一边进行混合、加水、混炼、成形(造粒)、养护,制造非烧成含碳团矿。

[0076] 对得到的非烧成含碳团矿,利用通过水置换测定表观比重的水法(依据 JIS K2151)测定了气孔率。

[0077] 表 1

[0078]

		发明例 1	发明例 2	发明例 3	比较例
含铁原料(质量%)		75	63	71	65
明细	烧结粉尘(质量%)	55	40	35	30
	微粉状铁矿石(质量%)	10	5	30	10
	高结晶水矿石(质量%)	10	18	6	25
	高结晶水品名	罗布河	扬迪库吉那	马拉曼巴	罗布河
含碳原料(质量%)		15	29	11	31
明细	高炉 1 次灰(质量%)	0	1	0	12
	焦炭粉尘(质量%)	1	0	0	8
	微粉焦炭(质量%)	12	27	11	8
	无烟煤(质量%)	2	1	0	3
粘合剂(质量%)		10	8	18	4
明细	高炉水碎炉渣	2	0	4	0
	波特兰水泥	8	7	12	4
	膨润土	0	1	2	0
配合原料合计(质量%)		100	100	100	100
原料水分量(质量%)		12	14	9	16
原料粒度 d50 (μm)		20	35	12	55
非烧成含 碳团矿	碳含量(质量%)	20	24	19	26
	气孔率(%)	25	29	21	31

[0079] 表 1 中示出具体使用的含铁原料的种类、含碳原料的种类、原料水分量、原料粒度（平均值）、结晶水矿石的种类和配合量、粘合剂的种类及配合量、得到的非烧成含碳团矿的碳含量和气孔率。

[0080] 如表 1 所示,通过在实施方式所述的数值范围内调整原料水分、原料粒度、高结晶水矿石配合量及粘合剂量,能够制造本实施方式的非烧成含碳团矿。

[0081] 再有,造粒设备没有必要特别限定,只要是具有原料的混炼、加水、造粒、成品筛的功能的造粒设备就可以,不特别限定混炼机、造粒机等。

[0082] [实施例 2]

[0083] (气孔率的影响)

[0084] 准备气孔率不同的非烧成含碳团矿,调查了气孔率对炉内的非烧成含碳团矿的粉化现象的影响。

[0085] 将与实施例 1 同样的含铁原料和含碳原料粉碎,与水泥(粘合剂)一同混合、混炼,将混炼物成形。对得到的成形体进行规定时间的养护,制造了碳含量(T.C)为 15 质量%、25 质量%的非烧成含碳团矿。

[0086] 再有,将含铁原料和含碳原料的配合量规定为一定的值,通过调整压缩成形时的成形压力 and 水泥量,制作了气孔率为 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%的非烧成含碳团矿。此外,根据水泥配合量的变化,微调了含碳原料的品种,使碳含量(T.C)恒定在 15 质量%或 25 质量%。

[0087] 对于粉化性(还原粉化性),应用还原粉化试验(JIS M8720)通过以下的方法进行了评价。将试料 500g 在 N_2 中升温,在 550℃、含有 30% CO 的还原气体中保持规定时间。此时,将 550℃ 下的还原时间规定为 1 分钟、10 分钟、30 分钟、60 分钟,制作了测定用试料。然后,用旋转试验机对测定用试料施加 900 圈旋转的旋转冲击。对赋予旋转冲击后的测定用试料的 2.8mm 以下的粒子的比例(粉化率(-2.8mm%))进行了测定,根据该粉化率(-2.8mm%)评价了还原粉化性。碳含量(T.C)为 25 重量%的非烧成含碳团矿的结果示于表 2 及图 1。再有,在本说明书中,将应用该还原粉化试验测定的粉化率(-2.8mm%)也称为还原粉化率。

[0088] 表 2

[0089]

还原粉化性（还原粉化率） 粉化率（-2.8mm%）				
气孔率 （%）	还原时间（分钟）			
	1 分钟	10 分钟	30 分钟	60 分钟
5.1%	10	20	40	80
10%	7.5	15	30	60
15.6%	6.25	12.5	25	50
20.2%	5	10	20	40
24.8%	4.75	9.5	19	38
30%	4.5	9	18	36
33.9%	4	8	16	32
39.4%	3.75	7.5	15	30

[0090] 此外,对非烧成团矿的最大的弱点即高炉内的爆裂性也进行了评价。

[0091] 关于爆裂性,参照铁矿石的热裂纹试验法 (ISO 8371:Iron ores-Determination of description index),用以下的方法进行了测定。将试料 500g 在 N₂ 中急速加热到最高温度 700℃。此时,为了研究加热速度（升温速度）的影响,将加热速度规定为 5℃ / 分钟、50℃ / 分钟、500℃ / 分钟、1000℃ / 分钟,制作了测定用试料。然后,对测定用试料的 6.3mm 以下的粒子的比例（粉化率（-6.3mm%））进行了测定,将该粉化率（-6.3mm%）作为爆裂性进行了评价。碳含量 (T.C) 为 15 重量%的非烧成含碳团矿的结果示于表 3 及图 2。

[0092] 表 3

[0093]

爆裂性 粉化率（-6.3mm%）				
气孔率 （%）	升温速度（℃/分钟）			
	5℃/分钟	50℃/分钟	500℃/分钟	1000℃/分钟
5.1%	10	20	40	80
10%	10	20	40	80
15.6%	8.75	17.5	35	70
20.2%	7.5	15	30	60
24.8%	6.875	13.75	27.5	55
30%	6.25	12.5	25	50
33.9%	5.625	11.25	22.5	45
39.4%	5	10	20	40

[0094] 再有,通常将因所含水分、结晶水（来自铁矿石和来自水泥）的蒸发和气化造成的气体产生而引起的粉化现象称为爆裂。此外,将因伴随着还原而产生空隙或者体积膨胀及内部应力而引起的粉化现象称为还原粉化。在本说明书中,由于不管其原因如何都以相对于炉内的粉化量规定条件为目的,所以在以下中有时统一使用“粉化”。

[0095] 参照图 1, 得知 : 显示出随着气孔率的增加粉化率下降的倾向, 但还原时间的影响大。还原粉化是因从赤铁矿还原为磁铁矿时的体积膨胀和内部应力而产生的, 在 550℃ 附近发生最激烈的粉化。因此, 得知还原粉化被 550℃ 附近的滞留时间所左右。即, 在 550℃ 以上的还原中, 粉化当然减小。由此认为, 550℃ 的滞留时间与气孔率一同对还原粉化施加影响。关于回转炉床式还原炉, 升温速度高达 1000℃ / 分钟, 550℃ 的滞留时间大约为 1 分钟左右, 无论是哪种气孔率还原粉化都小。与此相对, 在高炉内的 550℃ 的滞留时间为 10 分钟 (中心部) ~ 60 分钟 (周边部), 有还原粉化率提高的问题。

[0096] [实施例 3]

[0097] (还原粉化率的容许范围)

[0098] 一般在实际高炉中, 为了进行稳定的操作, 需要将上部 K 值规定为 0.4 以下。从该上部 K 值的上限值对非烧成含碳团矿的还原粉化率的容许范围进行了研究。

[0099] 调整原料的配合量, 使碳含量 (T. C) 达到 25 质量%, 与实施例 2 的方法同样地制作了气孔率不同的非烧成含碳团矿。

[0100] 与实施例 2 的还原粉化性的评价方法同样地测定了粉化率 (-2.8mm%)。

[0101] 此外, 为了评价高炉使用时的炉身 (shaft) 部通气性, 用以下方法测定了上部 K 值。在内容积为 4500m³ 的高炉中, 使用气孔率 (即粉化率) 不同的多种非烧成含碳团矿实施了短期试验。将总铁系装入物的 10 重量% 的量的非烧成含碳团矿混合装入矿石层。作为高炉的基本条件的操作参数, 还原材料比为 480kg/tp、矿石和焦炭的重量比率为 5.0。从设在炉壁上的压力测头的测定值, 算出炉身上部的通气阻力值 (上部 K 值)。得到的结果示于表 4 及图 3。

[0102] 表 4

[0103]

气孔率 (%)	还原粉化率 (-2.8mm%)	上部 K 值 (—)
5.1	22	0.3
10	39	0.39
15.6	50	0.45
20.2	55	0.51
24.8	58	0.52
30	43	0.43
33.9	20	0.28
39.4	25	0.35

[0104] 图 3 中示出非烧成含碳团矿的粉化率与上部 K 值的关系。如前所述, 为了在实际高炉中进行稳定的操作, 需要将上部 K 值规定为 0.4 以下。从图 3 所示的非烧成含碳团矿的粉化率 (还原粉化率) 与上部 K 值的关系得知 : 在碳含量为 25 重量% 的非烧成含碳团矿中, 如果粉化率 (还原粉化率) 超过 40%, 则上部 K 值上升为超过 0.4, 难以进行稳定的操作。所以, 在碳含量为 25 重量% 的非烧成含碳团矿中, 使粉化率 (还原粉化率) 降低到 40% 以下是重要的。

[0105] 参照图 1, 在气孔率为 20% 以上时, 粉化率为比较低的值。与此相对, 以 20% 为界,

如果气孔率低于 20%，则还原粉化率急剧增加。特别是，在还原时间为 30 分钟以上的情况下，该倾向显著。相反，如果将气孔率规定为 20% 以上，即使还原时间为 60 分钟，也能够将粉化率（还原粉化率）抑制在 40% 以下。认为这是因为，如果气孔率增大，则起因于非烧成含碳团矿的体积膨胀的内部应力通过气孔被分散，从而可抑制还原粉化。所以，为了消除高炉用的非烧成含碳团矿的粉化（还原粉化）的问题，应尽量缩短还原时间，同时将气孔率规定为 20% 以上。

[0106] 参照图 2，有随着气孔率的上升粉化（爆裂性）下降的倾向，但升温速度的影响显著。认为这是因为，升温速度越快，越不能取得单位时间的试料内部的水蒸气产生量和排出量的平衡，内部压力越增加。关于回转炉床式还原炉，升温速度高到 1000℃ / 分钟，非烧成含碳团矿容易爆裂。另一方面，高炉的升温速度为 5℃ / 分钟（周边部）～ 50℃ / 分钟（中心部）。因此，参照图 2，在高炉中使用碳含量为 15 质量% 的非烧成含碳团矿的情况下，可认为不产生粉化（爆裂性）问题。

[0107] [实施例 4]

[0108] （碳含量的影响）

[0109] 接着，对非烧成含碳团矿的碳含量（T. C）的影响进行了研究。

[0110] 准备碳含量（T. C）及气孔率不同的非烧成含碳团矿，调查了碳含量（T. C）对粉化（爆裂性）的影响。

[0111] 除了调整含铁原料和含碳原料的配合量、压缩成形时的成形压力及水泥量以外，与实施例 2 的方法同样地，制作了碳含量（T. C）为 15 质量%、18 质量%、25 质量%、30 质量%，气孔率为 10%、20%、30%、40% 的非烧成含碳团矿。

[0112] 除了将加热速度（升温速度）规定为 50℃ / 分钟以外，与实施例 2 的爆裂性的评价方法同样地，通过测定粉化率（-6.3mm%）评价了爆裂性。再有，50℃ / 分钟的加热速度，在高炉内为最严格的升温条件。得到的结果示于表 5 及图 4。

[0113] 表 5

碳含量 (质量%)	爆裂性 粉化率（-6.3mm%）			
	气孔率（%）			
	10%	20%	30%	40%
15	20	15	10	5
18	30	20	15	10
25	40	30	25	20
30	50	35	30	25

[0115] 如图 4 所示，随着非烧成含碳团矿中的碳含量（T. C）的增加，爆裂造成的粉化增加。认为这是因为，随着碳含量（T. C）的增加，非烧成含碳团矿的基质强度下降，对内部产生气体的压力的耐力降低。因此，如本实施方式，在碳含量（T. C）为 18 质量% 以上时，需要考虑爆裂性。

[0116] [实施例 5]

[0117] （爆裂性的容许范围）

[0118] 如前所述,在实际高炉中,为了进行稳定的操作,需要将上部K值规定为0.4以下。从该上部K值的上限值,对非烧成含碳团矿的爆裂性的容许范围进行了研究。

[0119] 除了调整含铁原料和含碳原料的配合量、压缩成形时的成形压力及水泥量以外,与实施例2的方法同样地,制作了碳含量(T.C)为20质量%、气孔率为多种值的非烧成含碳团矿。

[0120] 除了将加热速度(升温速度)规定为50℃/分钟以外,与实施例2的爆裂性的评价方法同样地,通过测定粉化率(-6.3mm%)评价了爆裂性。

[0121] 以相对于总铁系装入物为10质量%的量使用非烧成含碳团矿,与实施例3同样地测定了上部K值。得到的结果示于表6及图5。

[0122] 表6

爆裂性粉化率 (-6.3mm%)	上部K值 (—)
10	0.28
20	0.32
30	0.4
40	0.51
50	0.6

[0124] 图5中示出碳含量(T.C)为20质量%的非烧成含碳团矿的爆裂性与上部K值的关系。由该图5,调查了在高炉中以相对于总铁系装入物为10质量%的量使用非烧成含碳团矿的情况下,非烧成含碳团矿的爆裂性对高炉的通气性的影响。

[0125] 从图5所示的高炉使用时的非烧成含碳团矿的爆裂性与上部K值的关系,得知:如果爆裂性超过30%,则上部K值上升为超过0.4,难以进行稳定的操作。所以,使爆裂性降低到30%以下是重要的。

[0126] 在实施例2、3中,由图2得知:气孔率越大,爆裂性越小。此外,由图1得知:需要将气孔率规定为20%以上。参照图4,得知:在气孔率为20%以上的非烧成含碳团矿中,在碳含量(T.C)为25质量%以下时,爆裂性为30%以下。因此得知:必须将碳含量(T.C)规定为25质量%以下。

[0127] [实施例6]

[0128] (冷抗压强度、BIS炉中的1000℃还原率及还原材料比)

[0129] 除了调整含铁原料和含碳原料的配合量、压缩成形时的成形压力及水泥量以外,与实施例2的方法同样,制作了碳含量(T.C)为15质量%、18质量%、25质量%、26质量%,气孔率为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%的非烧成含碳团矿。

[0130] 作为高炉用的装入原料,要求可耐受直到装入高炉的移送或整粒等处理的强度。作为如此的强度的指标,在本实施例中,测定了非烧成含碳团矿的冷抗压强度。

[0131] 按照JIS M8718“铁矿石球团矿抗压强度试验方法”,如下所述对冷抗压强度进行了测定。对1个试料,以规定的加压盘速度施加压缩载荷,对试料断裂时的载荷值进行测定,作为冷抗压强度评价了100个试料的平均值。得到的结果示于表7及图6。

[0132] 表7

[0133]

冷抗压强度 (kg/cm ²)				
气孔率 (%)	碳含量 (质量%)			
	15 质量%	18 质量%	25 质量%	26 质量%
5.1%	450	400	450	300
10%	470	420	420	250
15.6%	460	410	380	160
20.2%	342	292	300	95
24.8%	220	170	200	60
30%	156	106	100	40
33.9%	88	38	50	0
39.4%	99	49	30	0

[0134] 图 6 中示出非烧成含碳团矿的气孔率与冷抗压强度的关系。

[0135] 参照图 6, 得知: 在本实施方式的碳含量的范围内 (18 质量%、25 质量%), 冷抗压强度不依赖于碳含量, 大致由气孔率的差异决定。无论是哪种碳含量的含碳团矿, 在气孔率为 30% 以上时, 都难以维持高炉中使用所需的作为冷抗压强度的下限的 100kg/cm²。所以, 从冷抗压强度的观点出发, 应将气孔率规定为 30% 以下。

[0136] 此外, 在碳含量为 26 质量% (超过本实施方式中规定的范围的上限值 25 质量%) 的非烧成含碳团矿中, 在气孔率为 20% 以上时, 冷抗压强度低于 100kg/cm² (高炉使用的下限值)。因此, 应将碳含量规定为 25 质量% 以下。如果配合的焦炭量过多, 则焦炭中的向开气孔内渗透的粘合剂量增大。所以, 认为在碳含量超过 25 质量% 时, 难以高效地通过粘合剂体现出强度。

[0137] 接着, 对得到的非烧成含碳团矿, 按照高炉使用时的特性评价法 (参照 BIS 炉: 铁与钢, 72(1986) 1529), 按以下方法测定了 BIS 炉还原材料比及 1000℃ 还原率。

[0138] 将总铁系装入物的 10 重量% 的量的非烧成含碳团矿均匀地混合在矿石层中, 以与焦炭层形成层状的方式装入 BIS 炉。再有, BIS 炉是用于模拟高炉炉身部的对流反应的试验装置, 由用于层状装入烧结矿和焦炭的反应管和上下移动式的电炉构成。调整装入量以使氧化铁与碳的重量比率达到 5.0。然后, 将相当于还原材料比为 480kg/tp、粉煤吹入比为 150kg/tp 的操作的炉腹气体量和组成的气体供给到 BIS 炉, 进行矿石的还原。

[0139] 测定 BIS 炉的炉身效率和热保存带温度, 从这些测定值算出热物质收支。从热物质收支求出 BIS 炉的还原材料比。

[0140] 此外, 在结束了 BIS 炉的矿石还原后, 采集 1000℃ 位置的烧结矿和非烧成含碳团矿。然后对采集的烧结矿和非烧成含碳团矿进行化学分析, 从分析值求出 1000℃ 还原率。这里, 1000℃ 还原率表示包含装入的非烧成含碳团矿的总铁系装入物的还原特性。

[0141] 得到的结果示于表 8、9 及图 7、8。

[0142] 表 8

[0143]

BIS 炉还原材料比 (kg/tp)			
气孔率 (%)	碳含量 (质量%)		
	15 质量%	18 质量%	25 质量%
5.1%	501	500	481
10%	500	495	477
15.6%	499	483	473
20.2%	498	471	461
24.8%	498	463	453
30%	497	461	451
33.9%	497	460	450
39.4%	497	460	450

[0144] 表 9

[0145]

1000℃还原率 (%)				
气孔率 (%)	碳含量 (质量%)			
	15 质量%	18 质量%	25 质量%	26 质量%
5.1%	50	55	69	70
10%	51	58	73	74
15.6%	52	62	77	78
20.2%	53	74	89	90
24.8%	54	82	97	98
30%	54	84	99	100
33.9%	55	85	100	100
39.4%	55	85	100	100

[0146] 图 7、8 分别示出将总铁系装入物的 10 重量%的量的非烧成含碳团矿均匀混合在矿石层时的 BIS 炉中的还原材料比及 1000℃还原率。参照图 7 及图 8, 得知: 碳含量越高, 1000℃还原率越高, 还原材料比越低。在碳含量为 15% 时, 1000℃还原率显著下降, 高炉操作的效率降低。因此, 将碳含量 (T. C) 的下限值规定为 18%。

[0147] 此外, 随着气孔率增大, 1000℃还原率提高。即使是碳含量 (T. C) 为 18 质量%的非烧成含碳团矿, 在气孔率为 20% 时, 还原率也达到 75%, 还原材料比达到 470kg/tp 以下。可是, 在气孔率低于 20% 时, 通过提高 1000℃还原率来降低还原材料比的效果被限定, 与没有非烧成含碳团矿的条件大致相同。此外, 如果气孔率超过 30%, 则通过提高 1000℃还原率来降低还原材料比的效果饱和。所以, 对于碳含量 (T. C) 为 18 质量%、25 质量%的含碳团矿, 只要将气孔率规定为 20% 以上、30% 以下就可以。

[0148] 从以上结果得知：为了最高效地发挥高炉操作中的粉化率、爆裂性、冷抗压强度、还原率及还原材料比的效果，可以使用碳含量 (T.C) 为 18 ~ 25 质量%、且气孔率为 20 ~ 30% 的非烧成含碳团矿。

[0149] 再有，在混合、混炼、成形及养护的制造工序中，在养护中通过水泥的水合反应，自由水可进入含碳团矿中的水合物中。因此在经过制造工序时，原料的总配合量多少发生变化，但其变化量微小，可以看作几乎没有变化。因此，例如粘合剂的配合量与制造的非烧成含碳团矿中的粘合剂含量大致相同。其它成分也同样，制造工序中的配合量与非烧成含碳团矿中的含量大致相同。

[0150] 产业上的可利用性

[0151] 本发明的一形态的非烧成含碳团矿具有对在高炉中使用时、用于提高非烧成含碳团矿和烧结矿等主要高炉用含铁原料的还原率而言是充分的碳含量。另外，可维持作为高炉用原料所要求的 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上的冷抗压强度，而且与以往相比，还原温度区的热强度也优良。因此，能够大幅度降低高炉操作时的还原材料比（焦炭比）。

[0152] 另外，在本发明的一方式的非烧成含碳团矿的制造方法中，与烧成工艺相比可实现节能化、低 CO_2 化。此外，能够通过比较廉价且简易的方法，将炼铁工艺中产生的粉尘作为含铁原料及碳材料进行循环使用处理。

[0153] 所以，本发明的一方式能够适合用于高炉中使用的含碳团矿的技术领域。

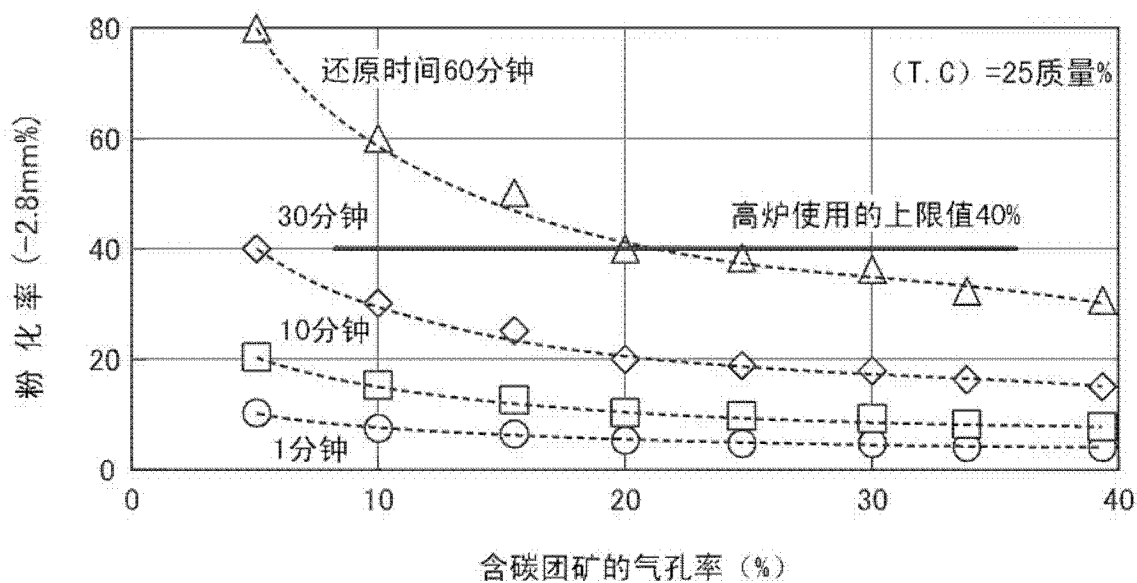


图 1

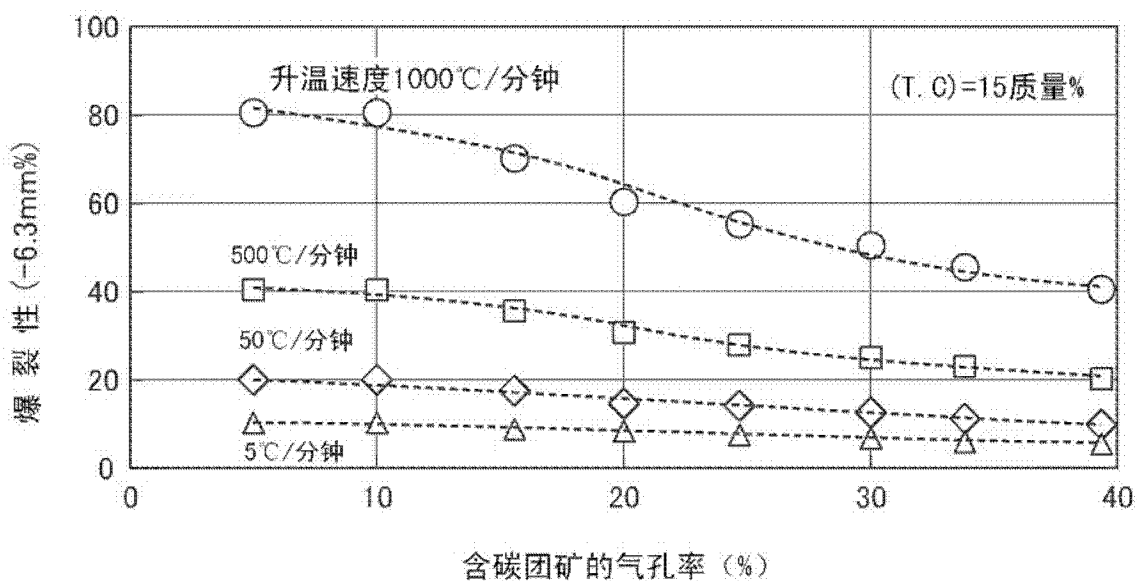


图 2

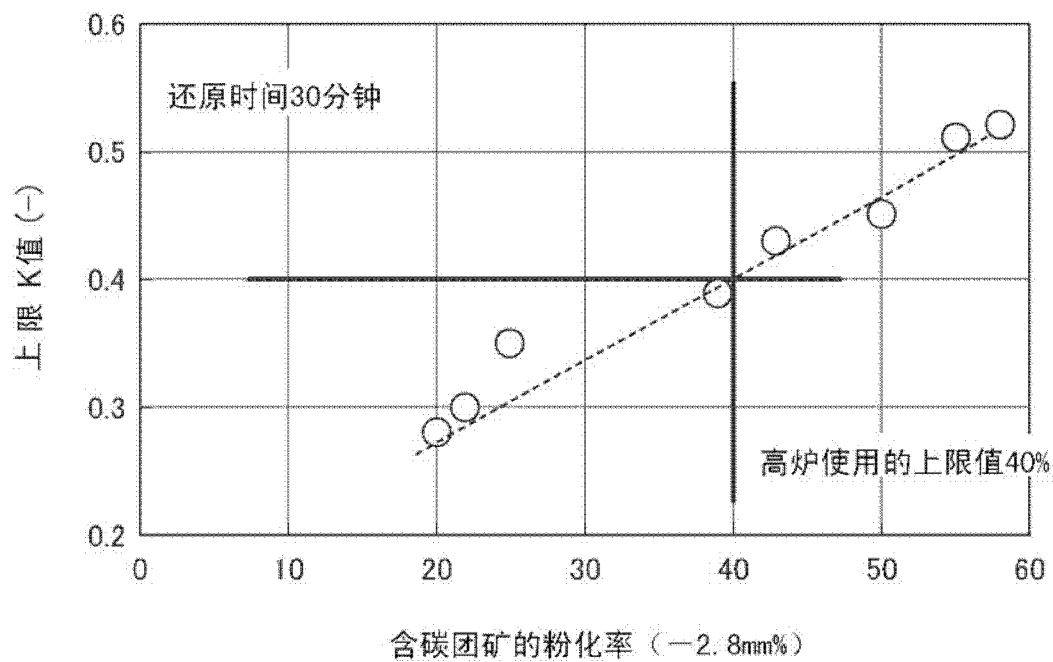


图 3

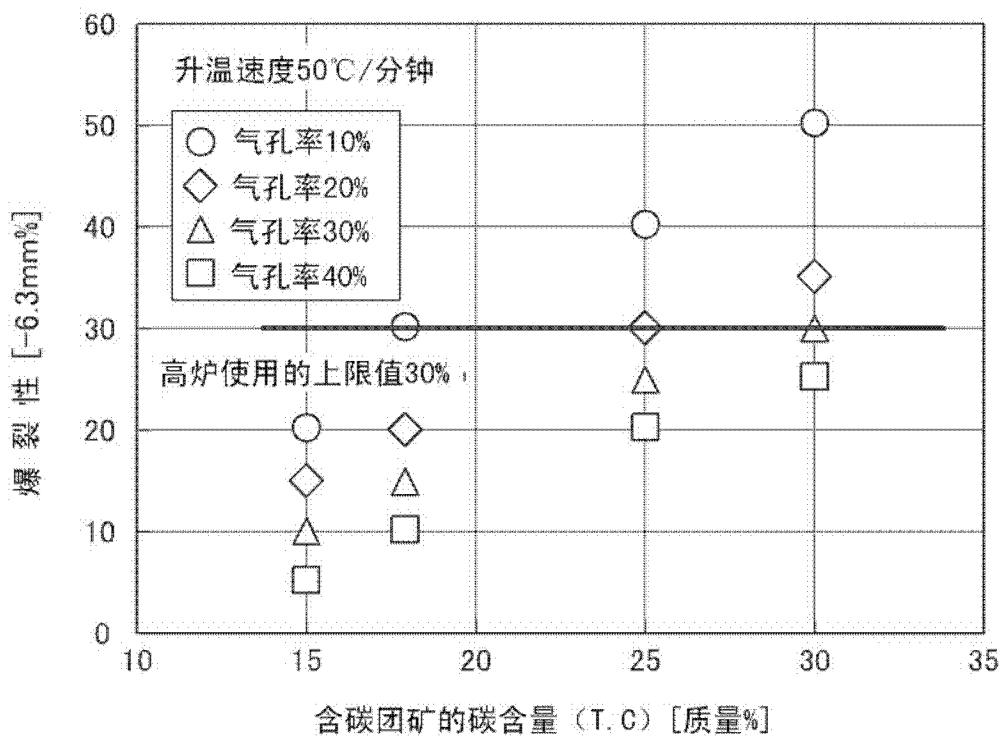


图 4

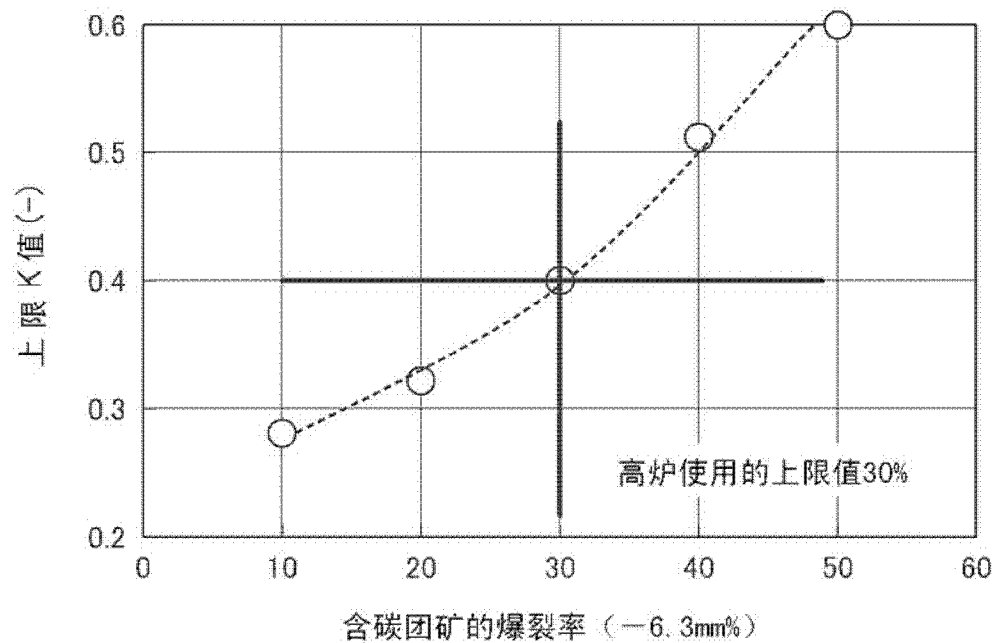


图 5

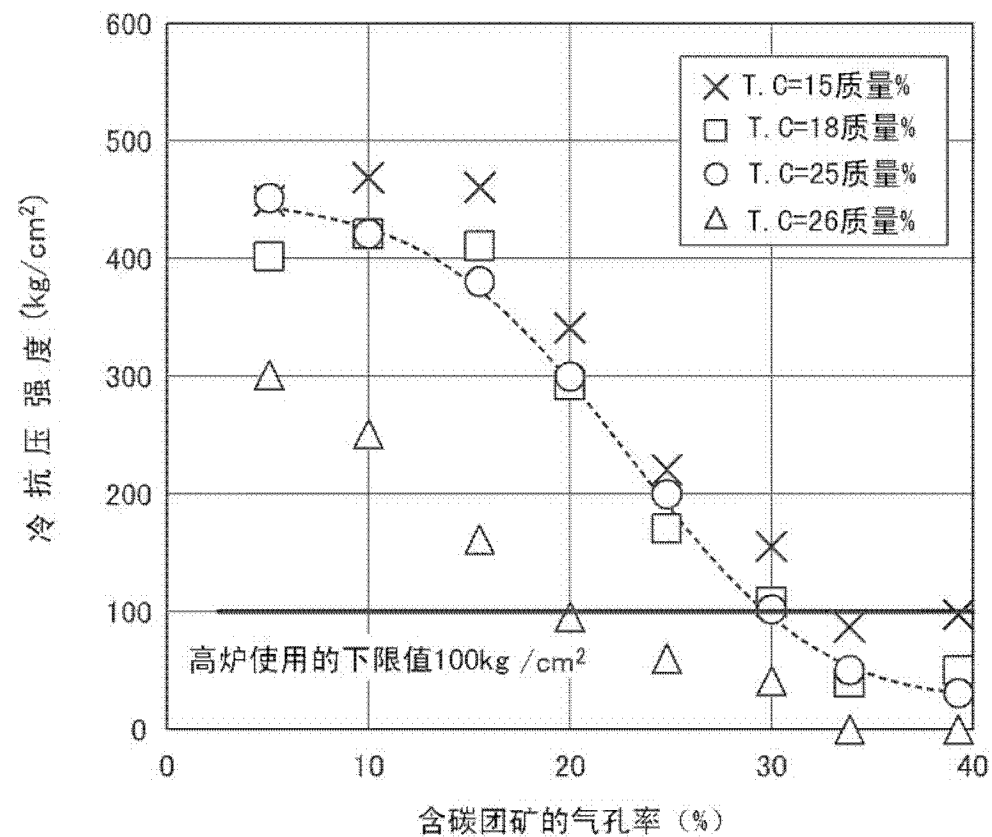


图 6

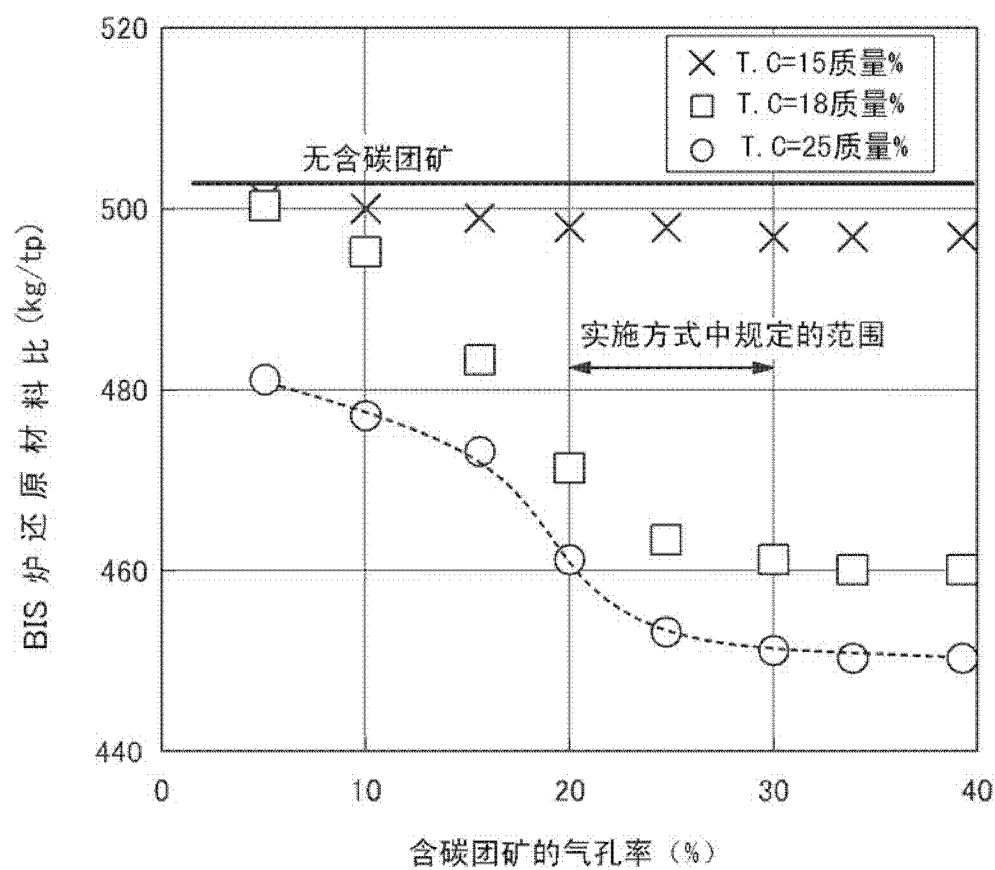


图 7

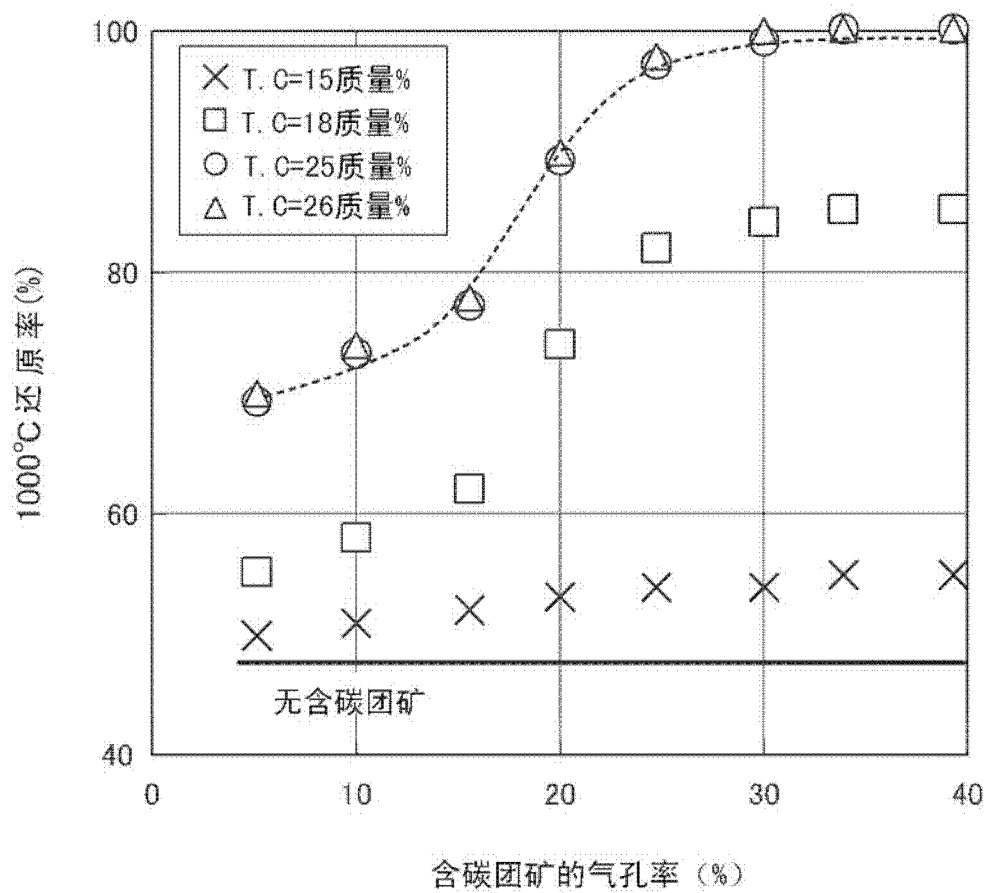


图 8