

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0123998
(43) 공개일자 2020년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C21B 13/00 (2006.01) C21B 13/06 (2006.01)
C21B 13/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C21B 13/002 (2013.01)
C21B 13/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0047288
(22) 출원일자 2019년04월23일
심사청구일자 2019년04월23일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
(72) 발명자
김용하
부산광역시 수영구 황령대로 431, 102동 606호 (남천동, 남천동원로얄듀크)
김행구
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 교수아파트 7동 501호
(74) 대리인
이성수

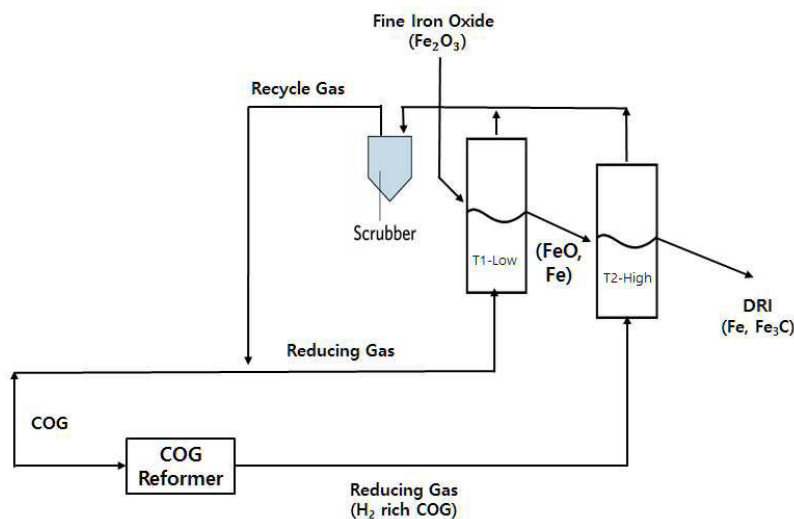
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 코크스로 가스를 이용하여 다단 유동층 환원 방식으로 직접 환원철을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 (1) 코크스로 가스를 이용하여 제1 유동 환원로에서 제1 환원 온도에서 분철광석을 1차 환원시키는 단계; 및 (2) 개질된 코크스로 가스를 이용하여 제2 유동 환원로에서 상기 단계 (1)의 생성물을 제1 환원 온도보다 높은 제2 환원 온도에서 2차 환원시키는 단계를 포함하는 환원철 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C21B 13/143 (2013.01)

C21B 13/146 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415160099
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발
연구과제명	대체 철원 기반 제철공정 CO2 저감기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	현대제철(주)
연구기간	2018.07.01 ~ 2019.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 코크스로 가스를 이용하여 제1 유동 환원로에서 제1 환원 온도에서 분철광석을 1차 환원시키는 단계; 및
(2) 개질된 코크스로 가스를 이용하여 제2 유동 환원로에서 상기 단계 (1)의 생성물을 제1 환원 온도보다 높은 제2 환원 온도에서 2차 환원시키는 단계
를 포함하는 환원철 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 유동 환원로와 제2 유동 환원로는 순차로 연결되어 있는 것인 환원철 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 환원 온도는 600 내지 750℃이고, 제2 환원 온도는 750 내지 900℃인 환원철 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 단계 (1)의 코크스로 가스 중의 메탄/수소의 비는 0.4 이상인 환원철 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 메탄/수소의 비는 0.4-0.5인 환원철 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 단계 (2)의 개질된 코크스로 가스 중의 메탄/수소의 비는 0.4 미만인 환원철 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 메탄/수소의 비는 0.2 이상 0.4 미만인 환원철 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 단계 (2)의 배가스를 코크스로 가스와 혼합하여 단계 (1)의 환원 반응에 사용하는 것인 환원철 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 단계 (2)의 배가스로부터 이산화탄소와 수증기를 제거한 후 코크스로 가스와 혼합하여 단계 (1)의 환원 반응에 사용하는 것인 환원철 제조 방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 제2 유동 환원로에서 비산되는 미립자를 포집하여 제2 유동 환원로에 다시 투입하는 것인 환원철 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 개질된 코크스로 가스 (H₂-rich COG)를 이용하여 다단 유동층 방식으로 철광석을 환원시켜 금속화율

90% 이상의 직접 환원철을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 대한민국 특허출원 제2010-0004503호에서는 용철 제조 공정에서의 이산화탄소 발생량을 줄이기 위해 용철 제조로 배가스와 코크스로 가스(COG)를 혼합한 혼합 가스 (수소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 메탄 포함)를 개질하고, 이를 철광석의 환원을 위한 환원 가스 (reducing gas, 수소 및 일산화탄소 포함)로 사용하는 용철 제조 장치를 제공하였다. 이 특허에서는 환원 장치로서 온도 700℃ 이상, 압력 1 bar 이상에서 작동할 수 있는 유동층 반응기를 사용한다.
- [0003] 종래의 용철 제조 공정에서 사용되는 철광석은 고품위 광석이었으나 전 지구적인 고품위 광석의 사용이 늘어나면서 고품위 광석이 점차 소진되어 맥석 성분을 다량 함유한 저품질광 사용이 늘고 있다. 그러나 이러한 저품질광은 사전 선광처리를 거쳐 맥석 성분을 제거한 후 품질을 향상시켜 사용하여야 한다는 기술적 한계를 극복하기 위해 대한민국 특허출원 제2011-0145302호에서는 환원 반응을 진행하는 동안 자력을 이용하여 철광석으로부터 맥석을 제거하는 방법을 제시하였다. 이를 위해 이 특허에서는 예비 환원로의 온도는 자철광의 큐리 온도인 575℃보다 낮은 350℃ 내지 550℃로, 다단 유동 환원로에서는 철광석 환원에 적합한 온도인 700 내지 800℃로, 최종 환원로 온도는 금속철의 큐리 온도인 768℃보다 낮은 760℃ 이하로 조정하고, CO, CO₂, H₂, H₂O, N₂ 등을 포함하는 환원 가스를 사용한다.
- [0004] 철광석 유동층 직접 환원 기술은 세계 철광석 생산의 약 2/3를 차지하는 미세 철광석을 사전 처리 없이 공정에서 직접 투입할 수 있다는 점에서 장점이 있지만, 직접 환원철 (DRI) 입자의 부착 현상으로 인해 아직 산업적 적용에 이르지 못하고 있다. T. Zhang 등은 환원 가스로서 순수한 수소(H₂), 순수한 일산화탄소(CO), 또는 H₂와 CO를 함께 사용하여, 반응 온도 및 환원 가스의 H₂ 함량에 따른 금속화, 유동화 및 환원철 중의 C/Fe 질량비를 관찰하고, 그 결과를 바탕으로, 단계 (1)에서는 600-675℃에서 H₂-CO로 환원시켜 탄소화 직접 환원 철(DRIc)을 제조하고, 단계 (2)에서는 800℃ 이상에서 DRIc의 C/Fe 질량비를 유동화 영역으로 유지하는 2단 유동층 직접 환원 공정을 제안하였다 (Powder Technology, 254 (2014) 1-11).
- [0005] 전기로 제강의 대표적인 대체 철원인 직접 환원철 (DRI)의 제조에 제철소의 부생가스 (COG) 등의 수소 함유 가스를 활용하는 경우 고금속화, 고탄소화 및 저맥석의 DRI를 에너지 저감형으로 제조할 수 있고, 이를 통해 용선 제조공정 대비 CO₂ 배출량을 감소시킬 수 있으며, 대체철원인 DRI의 전기로 적용에 따른 저급(B급 등) 스크랩의 사용 확대로 원료 수급성 개선과 함께 제조 원가 절감이 가능하다. 이를 위해 고급 스크랩을 대체할 수 있는 DRI 제조와 함께 전기로 고온 장입(Hot charging) 기술 개발이 필수적이다. 기존의 상용화된 DRI 제조 방식(탄소 환원 방식, 저환원, 저금속화율)과 달리 에너지 저감형 전기로용 철스크랩 대체재를 제조하기 위해서는 철광석의 환원 공정에서 약 95% 이상의 높은 환원율과 약 92% 이상의 고금속화율로 고탄소 함량 (2.5 중량% 이상)의 직접 환원철(DRI)을 제조하는 기술의 개발과 공정 확립이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 코크스로 가스 및 개질된 코크스로 가스 (H₂-rich COG)를 이용하여 다단 유동층 방식으로 철광석을 환원시켜 금속화율 90% 이상의 직접 환원철을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명에서 상술한 기술적 과제를 해결하는 수단은 다음과 같다:
- [0008] 1. (1) 코크스로 가스를 이용하여 제1 유동 환원로에서 제1 환원 온도에서 분철광석을 1차 환원시키는 단계; 및 (2) 개질된 코크스로 가스를 이용하여 제2 유동 환원로에서 상기 단계 (1)의 생성물을 제1 환원 온도보다 높은 제2 환원 온도에서 2차 환원시키는 단계를 포함하는 환원철 제조 방법.
- [0009] 2. 제1 유동 환원로와 제2 유동 환원로는 순차로 연결되어 있는 것인, 상기 1의 환원철 제조 방법.
- [0010] 3. 제1 환원 온도는 600 내지 750℃이고, 제2 환원 온도는 750 내지 900℃인, 상기 1 또는 2의 환원철 제조 방법.

- [0011] 4. 단계 (1)의 코크스로 가스 중의 메탄/수소의 비는 0.4 이상인, 상기 1 또는 2의 환원철 제조 방법.
- [0012] 5. 메탄/수소의 비는 0.4-0.5인, 상기 4의 환원철 제조 방법.
- [0013] 6. 단계 (2)의 개질된 코크스로 가스 중의 메탄/수소의 비는 0.4 미만인, 상기 1 또는 2의 환원철 제조 방법.
- [0014] 7. 메탄/수소의 비는 0.2 이상 0.4 미만인, 상기 6의 환원철 제조 방법.
- [0015] 8. 단계 (2)의 배가스를 코크스로 gas와 혼합하여 단계 (1)의 환원 반응에 사용하는 것인, 상기 1 또는 2의 환원철 제조 방법.
- [0016] 9. 단계 (2)의 배가스로부터 이산화탄소와 수증기를 제거한 후 코크스로 gas와 혼합하여 단계 (1)의 환원 반응에 사용하는 것인, 상기 8의 환원철 제조 방법.
- [0017] 10. 제2 유동 환원로에서 비산되는 미립자를 포집하여 제2 유동 환원로에 다시 투입하는 것인, 상기 8의 환원철 제조 방법.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따라 코크스로 가스 및 개질된 코크스로 가스 (H_2 -rich COG)를 이용하여 다단 유동층 방식으로 철광석을 환원시켜 금속화율 90% 이상의 직접 환원철을 제조하는 방법이 제공되었다.
- [0019] 본 발명에 따른 환원철 제조 방법에 의하면 에너지 저감형 전기로용 철스크랩의 대체재로 사용 가능한 높은 환원율로 고금속화율, 고탄소 및 저맥석의 수소 환원 DRI를 제공하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명에 따라 제1 유동 환원로 환원 가스 (reducing gas)로서 COG를 개질 없이 사용하고, 제2 유동 환원로 환원 가스로 개질된 COG를 사용하는 2단 유동 환원 방식으로 철광석을 환원시켜 탄소로 코팅된 환원철 및 탄화철의 혼합물 형태로 환원철을 제조하기 위한 공정 흐름도를 예시한 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따라 제2 유동 환원로의 배가스 (recycle gas)를 개질하지 않은 COG와 배합하여 제1 유동 환원로에 공급하고, 제2 유동 환원로에서 비산되는 철광석 및 환원철 입자를 제2 유동 환원로로 보내는 공정을 더 포함하는 환원철 제조 공정 흐름도를 예시한 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따라 2단 유동 환원 방식으로 철광석을 환원시키는 데에 사용되는 2단 유동 환원로의 구조를 예시한 것이다.
- 도 4는 상압 COG를 이용하는 유동 환원로 철광석 환원 공정에서의 환원 반응 온도에 따른 생성물의 XRD 분석 결과이다.
- 도 5는 상압 COG를 이용하는 유동 환원로 철광석 환원 공정에서의 반응 시간에 따른 철광석 환원 거동 (중량 감소율) 확인 결과이다.
- 도 6은 상압 COG를 이용하는 2단 유동 환원로 철광석 환원 공정에서 제2 유동 환원로에서 이용된 환원 가스 조성에 따른 철광석 환원 거동 (중량 감소율) 확인 결과이다.
- 도 7은 제2 유동 환원로 환원 반응 시간에 따른 철광석의 환원 거동 (중량 감소율)을 도시한 것이다.
- 도 8a 내지 8i는 2단 유동 환원로를 이용한 철광석 환원 공정 중 제2 유동 환원로에서의 2차 환원 반응 시간 및 환원 가스 조성에 따른 최종 생성물의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. (●: Fe_2O_3 , ★: Fe_3C , ▼: Fe, ○: Fe_3O_4 , ◎: FeO, ◆: C)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 (1) 코크스로 가스를 이용하여 제1 유동 환원로에서 제1 환원 온도에서 분철광석을 1차 환원시키는 단계; 및 (2) 개질된 코크스로 가스를 이용하여 제2 유동 환원로에서 상기 단계 (1)의 생성물을 제1 환원 온도보다 높은 제2 환원 온도에서 2차 환원시키는 단계를 포함하는 환원철 제조 방법에 관한 것이다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 제1 유동 환원로와 제2 유동 환원로는 순차로 연결된 것일 수 있다.

- [0023] 본 발명에서는 단계 (1)에서 철광석의 환원 반응이 완결되는 온도보다 낮은 제1 환원 온도에서 COG를 환원 가스로 사용하여 철광석의 일부, 바람직하게는 약 70% 정도까지 환원시키고, 이어서 단계 (2)에서는 상기 제1 환원 온도보다 높은 제2 환원 온도에서 개질된 COG를 환원 가스로 사용하여 환원 반응을 수행하여 나머지 철광석이 모두 환원되도록 함과 동시에 단계 (1)에서 생성된 환원철이 환원 가스 중의 메탄(CH_4)으로부터 유래하는 탄소로 코팅되거나 탄화철로 전환되도록 한다. 이를 통해 본 발명에서는 처음부터 철광석이 완전하게 환원되는 온도에서 유동 환원로를 이용하여 철광석을 환원시킬 때 발생할 수 있는 문제점, 즉 생성되는 환원철 입자들이 서로 부착하여 발생하는 유동화 실패와 이로 인한 철광석의 금속화율(환원율) 저하 현상을 피할 수 있게 된다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 제1 환원 온도는 바람직하게는 600°C 내지 750°C 이고, 제2 환원 온도는 바람직하게는 750°C 내지 900°C 이다. COG를 환원 가스로 사용하여 유동 환원 공정으로 철광석을 환원시킬 때 750°C 보다 낮은 온도에서는 일정 시간이 경과한 후 더 이상 환원 반응이 진행되지 않지만, 750°C 에서는 동일한 시간이 경과한 후에도 철광석의 환원 반응이 일어나고, 환원철이 탄소로 코팅되거나 탄화철로의 전환 반응도 일어난다는 것이 확인되었다. 따라서 제1 유동 환원로에서는 환원 온도를 750°C 이하, 바람직하게는 600°C 내지 750°C 범위로, 제2 유동 환원로에서는 환원 온도를 750°C 이상, 바람직하게는 750°C 내지 900°C 범위로 조절하는 경우, 높은 환원율로 환원철을 제조할 수 있게 된다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 단계 (1)의 코크스로 가스 중의 메탄/수소의 비는 0.4 이상, 바람직하게는 0.4-0.5이다. 통상의 코크스로 가스 (COG)는 H_2 (55-57%), CO (5-8%), CH_4 (25-30%), CO_2 (2-3%), H_2O (2-3%), N_2 (4-5%)를 포함하며, H_2/CO 의 비는 약 8.6, CH_4/H_2 의 비는 약 0.49이다. 즉, 통상의 코크스로 가스 중의 메탄/수소의 비는 0.4 이상이므로, 단계 (1)에서의 1차 환원은 통상의 코크스로 가스를 개질하지 않은 상태로 환원 가스로 사용한다. 본 발명에서는 제1 유동 환원로에서의 1차 환원에서 메탄/수소의 비가 0.4 이상인 통상의 COG를 환원 가스로 사용함으로써 1차 환원에서 철광석의 일부, 바람직하게는 약 70%까지 환원시킨다.
- [0026] 한편, 상기 단계 (2)에서 환원 가스로 사용되는 개질된 코크스로 가스 중의 메탄/수소의 비는 0.4 미만, 바람직하게는 0.2 내지 0.3이다. 본 발명에서 사용하는 개질된 코크스로 가스는 통상의 코크스로 가스를 개질하여 수소 함량을 높인 것으로, 예컨대 통상의 COG 중의 CH_4 일부를 수증기 또는 산소를 이용하여 CO 및 H_2 로 전환시켜 환원성이 높은 H_2 비율을 높인 것 (H_2 -rich COG)일 수 있다. 본 발명에서는 이와 같은 개질을 통해 개질된 COG 내 CH_4/H_2 의 비를 0.4 미만, 바람직하게는 0.2 내지 0.3으로 조정하여 제2 유동 환원로의 환원 가스로 사용한다. 따라서 상기 개질된 COG는 수소, 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소, 수증기 및 질소를 포함하되, 바람직하게는 수소 70-72%, 일산화탄소 9-10%, 메탄 14-21%, 이산화탄소 1-2%, 수증기 3-4% 및 질소 1-2%를 포함한다.
- [0027] 본 발명에서는 이처럼 제2 유동 환원로에서 제1 유동 환원로의 환원 가스에 비해 수소 함량이 높은 환원 가스를 사용함으로써 제1 유동 환원로에서의 1차 환원에서 환원되지 않은 철광석을 제2 유동 환원로에서의 2차 환원 과정에서 완전하게 환원시키고, 또한 환원된 철이 탄소로 코팅되거나 탄화철로 전환되도록 한다. 제2 유동 환원로에서 사용하는 환원 가스 중의 CH_4/H_2 비가 0.4 이상이면 환원력이 너무 낮고, 너무 낮으면 생산된 환원철 내 탄소 함량이 낮아져서 제조된 환원철을 전기로에서 사용할 때 탄소의 추가 투입이 필요하게 되어 바람직하지 않다.
- [0028] 또한, 본 발명에서는, 통상의 COG 또는 H_2 와 CO 의 혼합 가스를 사용하는 경우와 달리, 환원철 제조에 사용되는 철광석 원료에 따라 COG의 개질 정도를 조절하여 환원 가스의 조성을 조정하고, 이를 제2 유동 환원로에서 환원 가스로 사용함으로써, 최종적으로 얻어지는 환원철의 조성을 탄화철(Fe_3C) 약 60 중량%, 탄소 약 10 중량%, 철(Fe) 약 30 중량%로 맞출 수 있고, 이를 통해 전기로 조업에서 소요되는 전기 에너지 사용을 최소화하는 것이 가능하게 된다.
- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 통상의 COG를 제1 유동 환원로 환원 가스로 사용하고, 개질된 COG를 제2 유동 환원로 환원 가스로 사용하여 2단 유동 환원 방식으로 철광석을 환원시켜 최종 생성물을 환원철과 탄화철의 혼합물 형태로 얻기 위한 환원철 제조 공정 흐름도를 도시한 것이다.
- [0030] 본 발명의 한 가지 구체예에 있어서, 상기 단계 (2)의 배가스를 코크스로 가스와 혼합하여 단계 (1)의 환원 가스로 사용할 수 있으며, 필요에 따라 상기 배가스로부터 이산화탄소와 수증기를 제거한 후 코크스로 가스와 혼합하여 단계 (1)의 환원 가스로 사용할 수도 있다.
- [0031] 본 발명의 한 가지 구체예는 제2 유동 환원로에서 비산되는 미립자를 포집하여 제2 유동 환원로에 다시 투입하

는 공정을 더 포함할 수 있다.

[0032] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제2 유동 환원로의 배가스를 COG와 배합하여 제1 유동 환원로에 공급하는 공정과, 제2 유동 환원로에서 비산되는 철광석 및 환원철 입자를 제2 유동 환원로로 재투입하는 공정을 더 포함하는 환원철 제조 공정 흐름도를 보여준다.

[0033] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 2단 유동 환원 방식으로 철광석을 환원시키는 데에 사용되는 2단 유동 환원로의 구조를 예시한 것이다.

[0034] 실시예

[0035] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 구체적인 실시양태에 대한 이해를 돕기 위해 제공되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것이 아니다.

[0036] 실험예 1. COG를 이용한 유동 환원로에서의 철광석 환원 반응 온도 범위

[0037] 철광석 시료(Carajas, 6g)을 유동 환원로에 투입하고, 상압 COG (CH_4/H_2 비 0.4) 조건에서 환원로 내부 온도를 600℃부터 900℃까지 변화시키면서 60분 동안 철광석을 환원 반응시킨 다음, 생성물을 XRD로 분석하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0038] 도 4로부터 유동 환원로에서 상압 COG (CH_4/H_2 비 0.4)를 이용하는 경우 철광석은 900℃ 이하의 온도에서 환원이 완결된다는 것을 알 수 있다. 또한, 도 4는 650℃에서 탄화철(Fe_3C)이 생성되기 시작하며, 700℃부터는 유리 탄소(free carbon)가 생성되기 시작하여 온도 상승에 따라 그 생성 속도가 증가하고, 850℃ 이상에서는 탄화철(Fe_3C)이 사라지는 것을 보여준다.

[0039] 이러한 결과로부터, 상압 COG를 이용하여 유동 환원로에서 철광석을 환원시킬 때 철광석의 환원이 시작되는 온도인 600℃에서 환원 반응을 개시하여 700℃에서 800℃ 사이의 특정 온도까지 철광석을 1차 환원시키고, 이어서 온도를 상승시켜 1차 환원에서 환원되지 않은 철광석을 추가로 환원시킴과 동시에 환원철이 탄소로 코팅되거나 탄화철로 전환되도록 하는 경우 유동화 실패 없이 철광석을 환원시킬 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

[0040] 실험예 2. 탄소로 코팅된 환원철 또는 탄화철 제조 조건 도출

[0041] 상압 COG (CH_4/H_2 비 0.4) 조건에서 철광석 시료(Carajas, 6g)를 내부 온도가 650℃와 750℃로 유지되는 2개의 유동 환원로에 각각 투입하여 60분 동안 환원 반응시키고, 반응 시간에 따른 중량 감소율(weight loss)을 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0042] 도 5는 650℃에서 철광석을 환원시키는 경우 30분까지는 중량 감소율이 높아지지만, 30분 경과 후에는 중량 변화가 일어나지 않는다는 것을 보여주며, 750℃에서는 20분까지는 중량 감소율이 높아지지만, 그 이후에는 중량 감소율이 낮아지는 것을 보여준다. 즉, 650℃와 750℃ 양쪽 모두에서 반응 초기에는 철광석이 환원되면서 중량 감소가 일어나지만, 650℃에서는 30분 경과 후 환원 반응이 더 이상 진행되지 않아 중량 감소율에 변화가 없고, 750℃에서는 환원철이 탄소로 코팅되거나 탄화철로 전환되면서 중량이 증가하면서 중량 감소율은 낮아진다는 것을 알 수 있다.

[0043] 이러한 결과는 COG를 이용하는 유동 환원로 환원 공정으로 철광석을 환원시키는 경우 750℃보다 낮은 온도에서 1차 환원시켜 환원철을 생성시키고, 750℃ 이상의 온도에서 2차 환원시켜 철광석 환원 반응을 완결시키고 환원철이 탄소로 코팅되거나 탄화철로 전환되도록 하는 경우 유동화 실패의 위험을 피하면서 높은 환원율로 탄소로 코팅된 환원철 및 탄화철을 제조하는 것이 가능하다는 것을 보여준다.

[0044] 실험예 3. 2단 유동 환원로에서의 철광석 환원 조건 최적화

[0045] 상압 COG (CH_4/H_2 비 0.4) 조건에서 내부 온도 650℃의 제1 유동 환원로에 철광석 시료(Carajas, 6g)를 투입하고 30분 동안 1차 환원 반응시켰다. 이어서, 제1 유동 환원로의 환원 반응 생성물을 제1 유동 환원로와 관으로 연결된 내부 온도 750℃의 제2 유동 환원로로 이송하고, 상압 COG 또는 개질된 COG를 환원 가스로 사용하여 10, 20 및 30분 동안 각각 2차 환원 반응을 수행하였다.

[0046] 도 6은 제2 유동 환원로 환원 반응에 사용된 환원 가스의 조성에 따른 철광석의 환원 거동 (중량 감소율)을 도시한 것이다. 도 6에서 보는 것과 같이, 제2 유동 환원로에서 사용한 환원 가스 중의 CH_4/H_2 비가 0.2인 경우 환

원 생성물의 중량 감소율이 1차 환원 반응 시의 중량 감소율 약 25%와 차이가 없지만, CH_4/H_2 비 0.4에서 0.6까지, 환원 반응 시간 20분에서 40분까지인 경우 중량 감소율이 낮아지는 것이 확인되었다. 이는 제2 유동 환원로에서의 환원 반응에서 CH_4/H_2 비가 높고 환원 반응 시간이 길어지면서 환원철이 CH_4 에서 유래하는 탄소에 코팅되거나 탄화철로 전환되면서 중량이 늘어나는 데에 기인하는 것이다.

[0047] 도 7은 제2 유동 환원로 환원 반응 시간에 따른 철광석의 환원 거동 (중량 감소율)을 도시한 것이다. 도 7은 제2 유동 환원로에서의 2차 환원에서 환원 가스 중의 CH_4/H_2 비가 0.2인 경우 2차 환원 반응 시간의 증가에 무관하게 1차 환원 반응 시의 중량 감소율 약 25%와 큰 차이가 없지만, 환원 가스 중의 CH_4/H_2 비가 0.4 및 0.6인 경우에는 환원 반응 시간이 20분에서 40분까지 증가하면서 중량 감소율이 낮아지는 것을 보여준다. 이는 제2 유동 환원로에서의 2차 환원에서는 환원철이 CH_4 에서 유래하는 탄소에 코팅되거나 탄화철로 전환되면서 중량이 늘어나는 데에 기인한다.

[0048] 도 6 및 7은 제2 유동 환원로에서의 환원 가스 내 CH_4/H_2 비와 환원 반응 시간의 변화를 통해 환원철을 코팅하는 탄소 또는 전환되는 탄화철의 양을 조절할 수 있음을 보여준다.

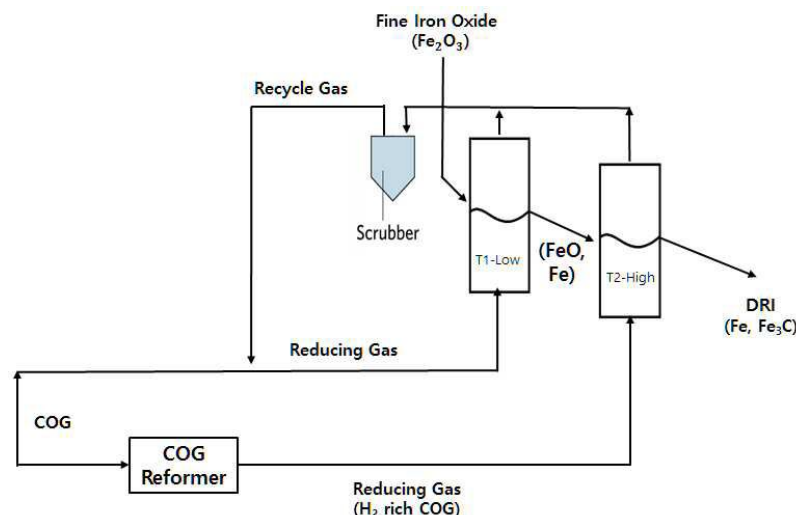
[0049] 실험예 4. 환원철의 특성 분석

[0050] 실험예 3에 설명된 절차에 따라 2단 유동 환원로를 이용하여 철광석 환원 공정을 수행하여 얻는 환원철에 대해 제2 유동 환원로에서의 반응 시간 및 환원 가스 조성에 따른 최종 생성물의 XRD 분석하고, 그 결과를 도 8a 내지 8i에 나타내었다. (●: Fe_2O_3 , ★: Fe_3C , ▼: Fe, ○: Fe_3O_4 , ◎: FeO, ◆: C)

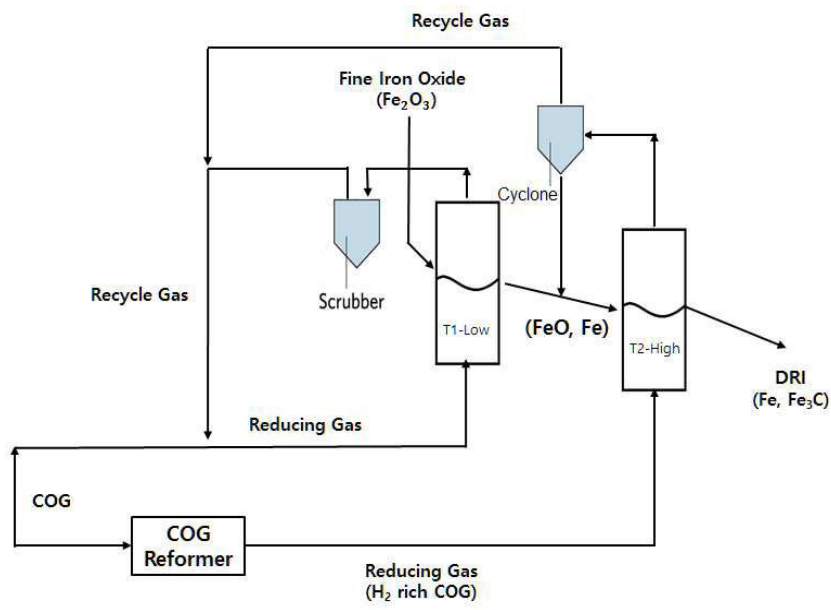
[0051] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 코크스로 가스를 이용하여 제1 유동 환원로에서 제1 환원 온도, 바람직하게는 600℃ 내지 750℃에서 분철광석을 1차 환원시켜 제1 유동 환원로에 투입되는 철광석의 환원율이 70% 이상에 이르도록 하고, 이어서 개질된 코크스로 가스를 이용하여 제2 유동 환원로에서 제1 환원 온도보다 높은 제2 환원 온도, 바람직하게는 750℃ 내지 900℃에서 2차 환원으로 나머지 철광석을 모두 환원시킴으로써 최종적으로 철광석의 환원율 95% 이상, 금속화율 90% 이상에 이르도록 할 수 있었다. 또한, 최종적으로 얻어지는 생성물은 탄소에 코팅된 환원철과 탄화철의 혼합물로서 그 탄소 함량은 10% 이상인 것으로 확인되었다.

도면

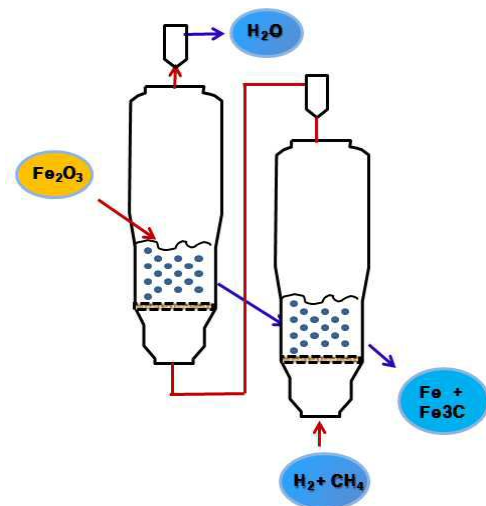
도면1



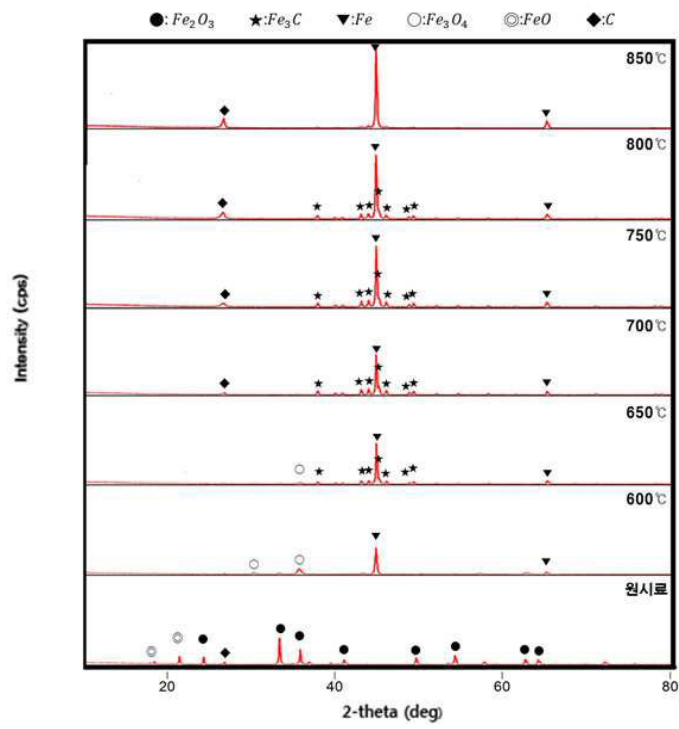
도면2



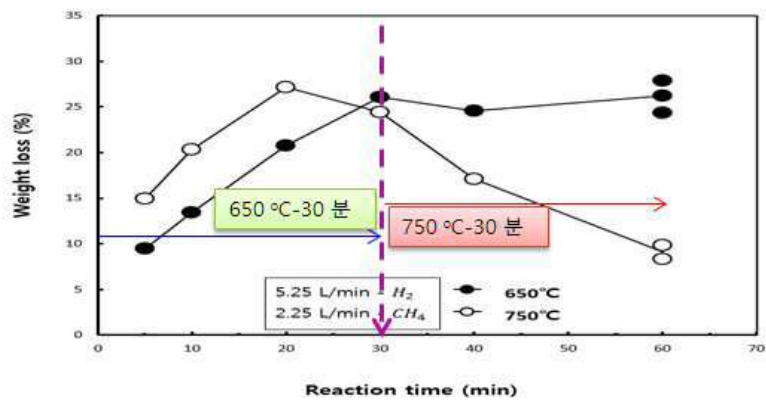
도면3



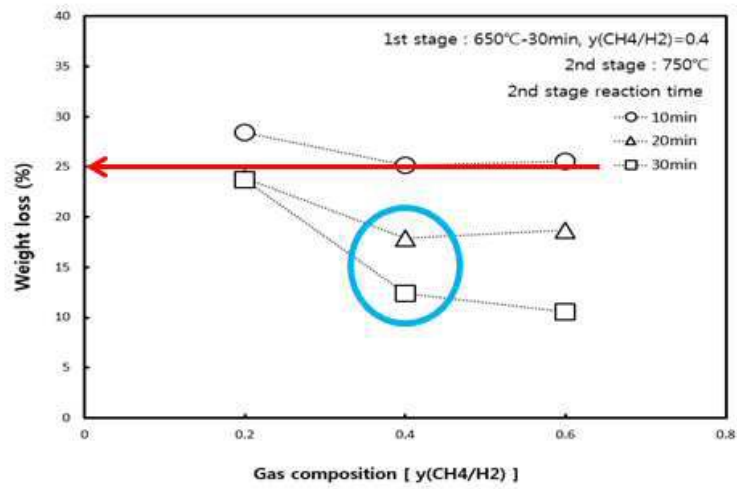
도면4



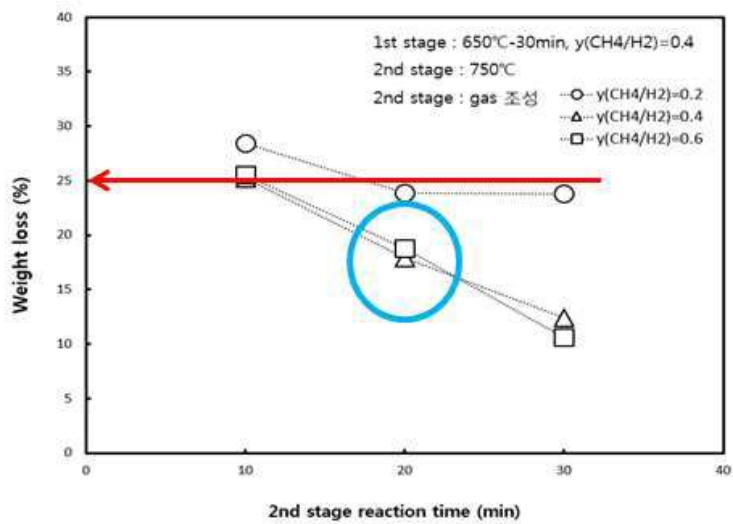
도면5



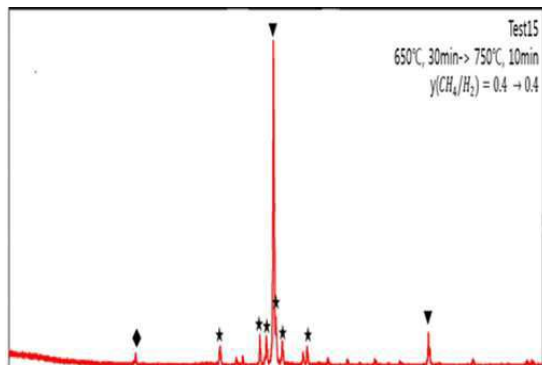
도면6



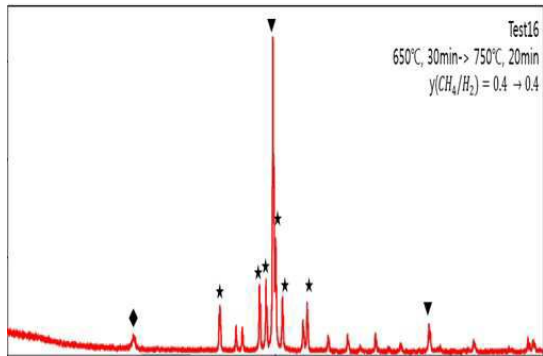
도면7



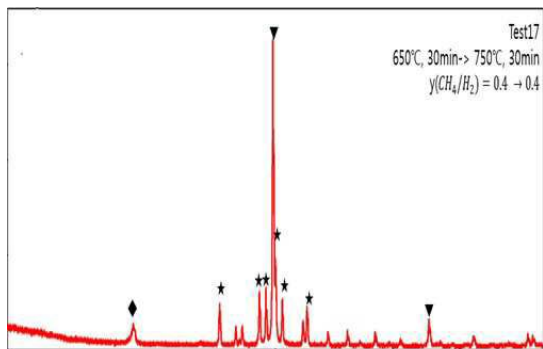
도면8a



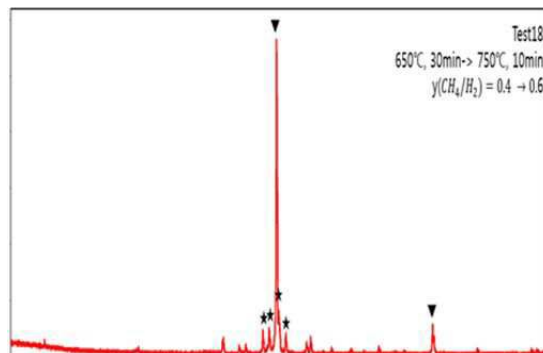
도면8b



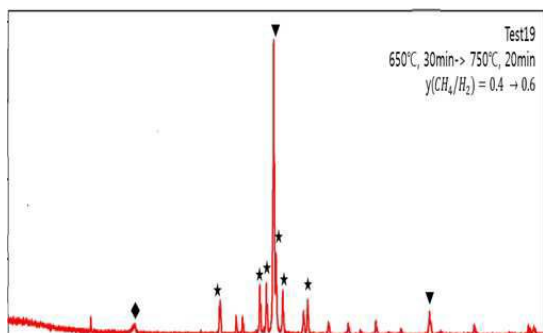
도면8c



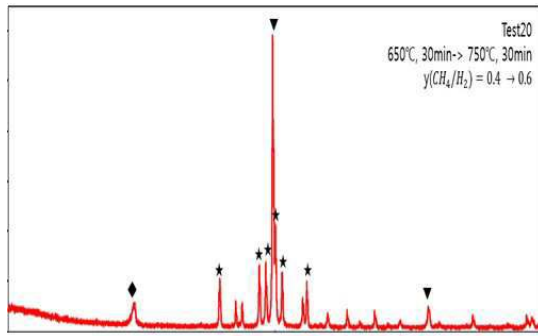
도면8d



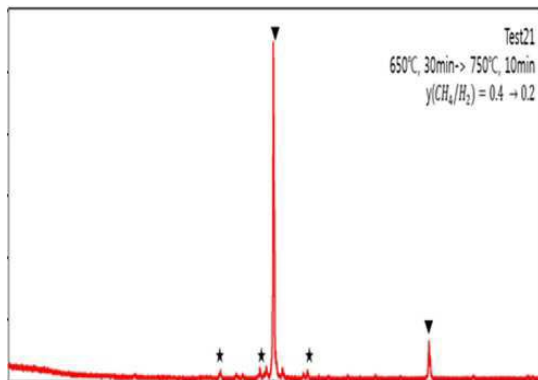
도면8e



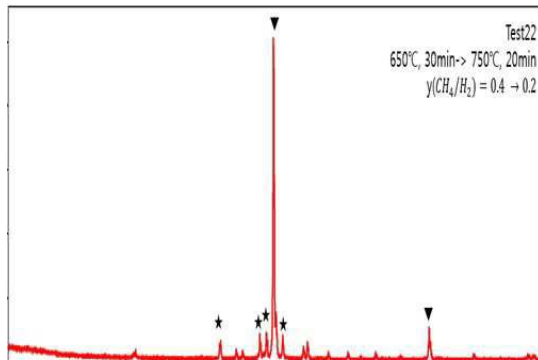
도면8f



도면8g



도면8h



도면8i

