(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0122294
(43) 공개일자 2022년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C21B 5/04 (2006.01) *C21B 3/02* (2006.01)
C21B 3/06 (2014.01) *C21B 5/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C21B 5/04 (2013.01)
C21B 3/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0026741
(22) 출원일자 2021년02월26일
심사청구일자 2021년02월26일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이준호
경기도 성남시 분당구 탄천로 95, 419동 1101호(이매동, 아름마을삼호,두산아파트)
박준우
부산광역시 사하구 다대로 473, 107동 506호
서인국
서울특별시 강북구 솔샘로 159, 104동 1104호
(74) 대리인
권성현, 유광철, 백두진, 강일신, 김정연

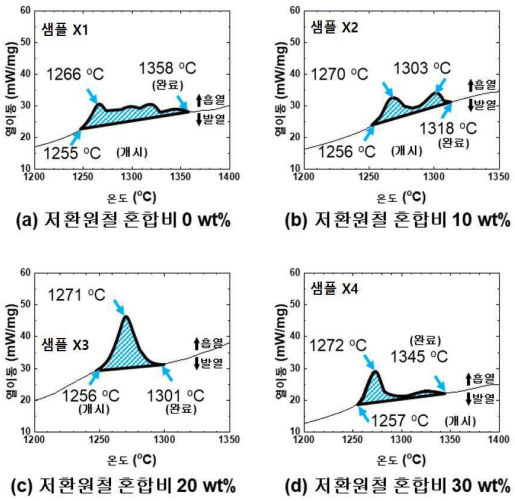
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **저환원철, 소결광 및 코크스 혼합비 조절을 통한 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법 및 그 슬래그 조성물**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따른 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법은 수소기반 환원 제선공정에서 저환원철, 소결광 및 코크스 회분을 포함하는 원료를 기반으로 슬래그 조성물의 조성을 제어하는 슬래그 조성 제어 방법에 있어서, 원료의 성분을 확인하고, 슬래그 조성물의 타겟 조성비를 설정하는 조성비 설정단계; 설정된 타겟 조성비에 맞게 상기 원료에서 저환원철과 소결광을 혼합한 혼합물의 혼합비를 결정하는 혼합비 결정단계; 및 결정된 혼합비를 만족하는 혼합물과 코크스 회분을 수소기반 환원 고로 내로 투입하여 슬래그 조성물을 제조하는 슬래그 제조단계를 포함한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C21B 3/06 (2018.08)
C21B 5/023 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168163
과제번호	20172010106300
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발(에특)(R&D)
연구과제명	고로 기반 CO2 저감형 Hybrid 제철기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)포스코
연구기간	2020.01.01 ~ 2021.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

풍구로 수소 함유 가스를 취입하는 수소기반 환원 제선공정에서 저환원철, 소결광 및 코크스 회분을 포함하는 원료를 기반으로 슬래그 조성물의 조성을 제어하는 슬래그 조성 제어 방법에 있어서,

원료의 성분을 확인하고, 슬래그 조성물의 타겟 조성비를 설정하는 조성비 설정단계;

설정된 타겟 조성비에 맞게 상기 원료에서 저환원철과 소결광을 혼합한 혼합물의 혼합비를 결정하는 혼합비 결정단계; 및

결정된 혼합비를 만족하는 혼합물과 코크스 회분을 수소기반 환원 고로 내로 투입하여 슬래그 조성물을 제조하는 슬래그 제조단계를 포함하는 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 타겟 조성비는,

CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, CaO : 36~40중량%, SiO_2 : 37~46중량%, Al_2O_3 : 16~20중량% 및 MgO : 2~10량%인 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 혼합비는,

저환원철, 소결광의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, 저환원철 : 5~28중량% 및 소결광 : 72~95중량%인 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 슬래그 조성물은,

용융개시 온도가 섭씨 1249도 이상이고, 용융완료 온도가 섭씨 1329도 이하인 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 슬래그 조성물은,

수소기반 환원 제선공정 중 용융온도 구간인 섭씨 1249~1329도의 온도범위 내에서 한번의 흡열반응을 통해 균일하게 용융되는 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법.

청구항 6

수소기반 환원 제선공정에서 저환원철, 소결광 및 코크스 회분을 포함하는 원료를 기반으로 제조되는 슬래그 조성물에 있어서,

CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, CaO : 36~40중량%, SiO_2 : 37~46중량%, Al_2O_3 : 16~20중량% 및 MgO : 2~10중량% 를 포함하는 수소기반 환원 제선공정용 통기성 슬래그 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, CaO : 36~40중량%, SiO_2 : 41~46중량%, Al_2O_3 : 16~20중량% 및 MgO : 2~10중량%를 포함하는 수소기반 환원 제선공정용 통기성 슬래그 조성물.

청구항 8

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 수소기반 환원 제선공정에서 용융개시 온도가 섭씨 1249도 이상이고, 용융완료 온도가 섭씨 1329도 이하인 수소기반 환원 제선공정용 통기성 슬래그 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

시차주사열량 분석기에 의해 측정된 시차주사열량 분석 데이터에서, 용융온도 구간인 섭씨 1249~1329도의 온도 범위 내에서 단일 피크를 가지는 수소기반 환원 제선공정용 통기성 슬래그 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 저환원철, 소결광 및 코크스 혼합비 조절을 통한 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법 및 그 슬래그 조성물에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 과학기술정보통신부의 에너지수요관리핵심기술개발(에특)(R&D)(과제고유번호: 1415168163, 세부과제번호: 20172010106300, 연구과제명: 고로 기반 CO2 저감형 Hybrid 제철기술 개발, 주관기관: (주)포스코, 연구기간: 2020.01.01 ~ 2021.03.31)의 일환으로 수행한 연구로부터 도출된 것이다.

배 경 기 술

[0003] 일반적인 제선공정의 가장 상용화된 공정인 고로공정을 이용한 고로조업에서, 철은 소결과 중의 산화철을 코크스, 성형탄 또는 천연가스 등으로 환원하여 제조되며, 코크스를 주요 환원재로 사용하여 용융 선철로 제조될 수 있다.

[0004] 일반적으로 소결광의 경우 T.Fe가 50-61 중량%, SiO_2가 3-7 중량%, Al_2O_3 1-3 중량% 그리고 MgO가 1-2 중량% 범위로 존재하며, 소결광 제조에 사용되는 철광석들과 석회석 등 부원료의 성분, 입도 등을 고려하여 소결광의 조성이 결정된다. 고로 내부는 높이에 따라 장입된 소결광과 코크스의 분포가 다르고 이에 따라 온도와 가스조성이 달라 주요 반응대가 구분된다.

[0005] 고로 하부의 연화 융착대는 장입물과 상승가스의 열유량 등에 의한 조업조건에 따라 그 형태와 온도구간이 달라지며 보편적으로 섭씨 1250 ~ 1450도의 온도구간을 갖는다. 연화 융착대에서는 환원가스에 의한 소결광의 간접

환원과 함께 고체 탄소에 의한 직접환원이 동시에 진행되고 환원철과 슬래그는 반용융 상태로 존재하며 코크스가 이들 사이에 층상을 이룬다. 환원철은 탄소와 반응하여 침탄 용융되고 소결광 중의 맥석 성분이나 석회석, 규사 등의 부원료와 반응하여 형성된 슬래그는 코크스 중의 회분(ash)과 반응 및 용융되어 철과 분리되어 흘러내리기 시작한다. 이와 같이 액상의 금속철과 슬래그가 용융되어 코크스 층을 통하여 흘러내리는 고로 내부의 반응대를 적하대라고 하며 이는 이 부분보다 바로 윗부분에 있는 연화 융착대와 이어진다.

[0006] 반면, 수소기반 환원 제선공정의 경우, 상기 일반적인 고로공정과 달리 수소가스를 첨가하여 사용하기 때문에 환원속도가 빨라 철 산화물의 환원이 조기 종료되고, 이에 따라 고로 하부의 주요 반응대인 연화 융착대 및 적하대에서의 반응이 일반의 고로공정과는 달라진다. 즉, 수소기반 환원 제선공정의 경우에는 소결광 등에 함유된 철 산화물의 환원이 흡열 반응이기 때문에 로내 온도가 저하되어 용융 슬래그 형성이 지연되고 침탄 반응 속도가 저감하여 연화 융착대와 적하대 위치가 더 아래로 낮아질 것으로 예상되기 때문에 수소환원 조업시에는 고로 슬래그의 용융온도를 낮추는 것이 바람직하다. 또한, 조기환원으로 환원철의 용융온도가 높아지고 낮아진 하부 반응대에 의해 풍구 위에서 흘러내리는 용선에 의한 풍구 파손의 위험까지 발생할 수 있다.

[0007] 더하여, 연화 융착대와 적하대에서 용선과 액상 슬래그가 코크스층 사이를 용이하게 잘 빠져나가야 조업 효율이 증대되는데 이는 액상철과 슬래그의 초기 형성 온도 및 형성 온도 구간에 의해 영향을 받는다. 한편, 발생된 슬래그양에 비해 코크스 층에 잔류하는 슬래그의 양을 계산하여 해당 조업조건에서 액상 슬래그가 얼마나 쉽게 빠져나가는지 평가할 수 있으며 코크스 층에 슬래그가 잔류하게 되는 현상을 슬래그 홀드업이라 한다. 이러한 슬래그 홀드업은 고로의 출선량과 통기성에 영향을 미치는 중요한 인자이다.

[0008] 슬래그는 제선공정에서 필연적으로 발생하는 생성물이다. 슬래그는 제선과정에서 소결광이나 코크스 맥석과 부원료로부터 필연적으로 발생하며 이러한 슬래그의 용융온도는 조성에 따라 크게 변화하게 된다. 일반적으로 슬래그 용융온도가 높아지면 슬래그 홀드업에 의해 통기성이 저하되고 조업의 효율이 낮아지게 된다. 또한, 슬래그 용융은 환원된 철의 침탄반응에 있어서도 주요 인자로서 작용한다. 따라서 고로 하부에서 슬래그를 원활히 용융 적하시키기 위해 슬래그의 용융 온도를 제어하는 것이 중요하다.

[0009] 슬래그는 보통 SiO_2와 CaO, Al_2O_3, MgO 및 FeO 등을 포함하는데 CaO-SiO_2-Al_2O_3가 기본 성분계를 이루며 MgO 성분은 제선 슬래그 중에 1~10% 정도로 슬래그의 유동성과 S의 제거 효율 향상을 위하여 소결광이나 사문암의 형태로 고로에 첨가된다. 소결광 중의 MgO 함량이 높아지면 연화 온도는 상승하고 적하 온도는 큰 변화가 없다. 따라서 소결광에 있어서 1~2% 정도의 MgO 첨가는 고로 하부의 통기성에 악영향을 미치는 연화 융착대의 폭을 감소시켜 주어 고로 통기성을 개선하는 역할을 한다.

[0010] 종래 기술에서는 고로 내에서 소결광의 연화 융착과 용융 적하성을 개선하기 위하여 통상적으로는 일정 범위내에서 소결광의 MgO 성분을 상승시키고 최종적인 슬래그의 조성이 저융점 조성을 갖도록 일정한 조성의 부원료, 소결광, 코크스 등의 사용비를 조절하여 왔다. 그러나, MgO 함량이 다소 높아져도 소결광의 연화 용융 완료 및 적하 온도 폭이 작아 큰 효과를 기대하긴 어려웠다.

[0011] 또한, 고로 슬래그 중 FeO는 주로 슬래그 성분 중의 SiO_2 성분과 반응하여 용융온도를 낮춰주는 효과가 있으나 수소환원 고로 공정의 경우 수소가스에 의한 높은 환원율로 인해 FeO가 전부 Fe로 환원되어 슬래그 중에 포함되지 않아 슬래그 용융온도가 높아지는 특징이 있다.

[0012] 따라서, 종래의 고로와는 다른 수소기반 환원 제선공정에 최적화된 최종 슬래그 조성이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 실시예들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 장입된 원료의 혼합비 조절을 통해 수소기반 환원 제선공정에 최적화된 조성을 가지도록 슬래그 조성물의 조성을 제어하여 슬래그의 용융온도를 제어함으로써 제선공정의 통기성을 확보하고 조업 효율을 향상시킬 수 있는 저환원철, 소결광 및 코크스 혼합비 조절을 통한 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법 및 그 슬래그 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법은 풍구로 수소 함유 가스를 취입하는 수소기반 환원 제선공정에서 저환원철, 소결광 및 코크스 회분을 포함하는 원료를 기반으로 슬래그 조성물

의 조성을 제어하는 슬래그 조성 제어 방법에 있어서, 원료의 성분을 확인하고, 슬래그 조성물의 타겟 조성비를 설정하는 조성비 설정단계; 설정된 타겟 조성비에 맞게 상기 원료에서 저환원철과 소결광을 혼합한 혼합물의 혼합비를 결정하는 혼합비 결정단계; 및 결정된 혼합비를 만족하는 혼합물과 코크스 회분을 수소기반 환원 고로 내로 투입하여 슬래그 조성물을 제조하는 슬래그 제조단계를 포함한다.

[0015] 또한, 상기 타겟 조성비는, CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, CaO : 36~40중량%, SiO_2 : 37~46중량%, Al_2O_3 : 16~20중량% 및 MgO : 2~10중량%일 수 있다.

[0016] 또한, 상기 혼합비는, 저환원철, 소결광의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, 저환원철 : 1~30중량% 및 소결광 : 70~99중량%이다.

[0017] 또한, 상기 슬래그 조성물은, 용융개시 온도가 섭씨 1249도 이상이고, 용융완료 온도가 섭씨 1329도 이하이다.

[0018] 또한, 상기 슬래그 조성물은, 수소기반 환원 제선공정 중 용융온도 구간인 섭씨 1249~1329도의 온도범위 내에서 한번의 흡열반응을 통해 균일하게 용융될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소기반 환원 제선공정용 통기성 슬래그 조성물은 수소기반 환원 제선공정에서 저환원철, 소결광 및 코크스 회분을 포함하는 원료를 기반으로 제조되는 슬래그 조성물에 있어서, CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, CaO : 36~40중량%, SiO_2 : 37~46중량%, Al_2O_3 : 16~20중량% 및 MgO : 2~10중량% 를 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소기반 환원 제선공정용 통기성 슬래그 조성물은 CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, CaO : 36~40중량%, SiO_2 : 41~46중량%, Al_2O_3 : 16~20중량% 및 MgO : 2~10중량%를 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소기반 환원 제선공정용 통기성 슬래그 조성물은 수소기반 환원 제선공정에서 용융개시 온도가 섭씨 1249도 이상이고, 용융완료 온도가 섭씨 1329도 이하일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소기반 환원 제선공정용 통기성 슬래그 조성물은 시차주사열량 분석기에 의해 측정된 시차주사열량 분석 데이터에서, 용융온도 구간인 섭씨 1249~1329도의 온도범위 내에서 단일 피크를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 실시예들에 따른 저환원철, 소결광 및 코크스 혼합비 조절을 통한 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법 및 그 슬래그 조성물은 장입된 원료의 혼합비 조절을 통해 수소기반 환원 제선공정에 최적화된 조성을 가지도록 슬래그 조성물의 조성비를 제어하여 슬래그의 용융온도를 제어함으로써 제선공정의 통기성을 확보하고 조업 효율을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 저환원철, 소결광 및 코크스 혼합비 조절을 통한 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 저환원철 함량에 따라 제조된 슬래그 조성물의 시차주사열량분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에서 저환원철 함량에 따라 제조된 슬래그 조성물의 용융온도 구간을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에서 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성물과 일반적인 고로 제선공정용 슬래그 조성물과의 용융온도 구간을 비교한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에서 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성물과 일반적인 고로 제선공정용 슬래그 조성물과의 용융완료 온도를 비교한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예에서 저환원철 함량에 따라 제조된 슬래그 조성물을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

[0026] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.

[0027] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 저환원철, 소결광 및 코크스 혼합비 조절을 통한 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성 제어 방법은 원료의 성분을 확인하고, 슬래그 조성물의 타겟 조성비를 설정하는 조성비 설정단계(100)를 포함한다.

[0029] 본 발명의 실시예에 따른 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성물은 수소기반 환원 제선공정에서 발생하는 제강 슬래그 또는 최종 슬래그이고, 수소기반 환원 제선공정에 사용되는 원료는 하기의 표 1에서와 같이, 일반적인 고로 제선공정에 사용되는 소결광 및 코크스 회분을 포함하되, 기설정된 조성의 저환원철을 더 포함하는 것이 바람직하다. 이 때, 상기 수소기반 환원 제선공정은 풍구로 수소를 10% 이상 취입하는 수소환원 고로에서 이루어지는 제선공정일 수 있다.

[0030] [표 1]

[0031]

원료 종류별 조성(중량%)					
원료	T.Fe	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO
저환원철 (예비환원율 50%)	75.07	0.03	6.11	3.41	0.09
소결광	58.80	10.00	5.60	1.87	0.48
코크스 회분	0	3.25	63.73	32.01	1.02

[0033] 저환원철은 직접환원철의 일종으로 원료인 미립 형태의 분광을 유동로에서 사전에 원료 내 산화물 형태의 철원을 일정량을 Fe로 환원시켜 압축 성형하여 사용하는 원료로, 이때의 환원된 정도를 백분율로 표기하여 예비환원율로 명시하고 있다. 이러한 예비환원율은 투입되는 환원제의 양을 감소시키기 위한 목적과 CO_2 배출저감의 목적으로 조절되며, 일반적으로 예비환원율이 60% 보다 낮은 직접환원철을 저환원철이라고 부르고 있다. 구체적으로, 직접환원철의 예비환원율이 33% 이하인 저환원철의 경우에는 소결광 중 산화철의 환원이 주로 FeO까지만 이루어지고, 낮은 환원율로 인해 저환원철 첨가에 따른 고로에서의 연료비 저하 효과가 적으며, 직접환원철의 예비환원율이 70% 이상인 경우에는 유동로나 로타리킬른 등을 통한 제조공정 중에 환원된 미분의 철이 응집되는 문제가 발생하기 쉽기 때문에 통상적으로 상기 저환원철은 34 내지 60% 사이의 예비환원율을 가지도록 제조되는 것이 바람직하다.

[0034] 상기 직접환원철은 그 제조방법이 다양하나 일반적으로 미립의 분광을 유동로나 로타리킬른 등의 방법을 이용하여 제조할 수 있으며, 제조방법 및 조건에 따라 다양한 예비 환원율을 가질 수 있다.

[0035] 소결광은 제선공정에서 주요하게 쓰이는 철원이며, 코크스는 제선공정에서 환원된 철원의 침탄을 통해 용융온도를 낮춰주는 역할을 하며 동시에 고로에 열에너지를 제공하는 연료이다.

[0036] 더하여, 저환원철과 소결광의 경우, 철원으로 Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, metal Fe를 포함하나, 산지 및 원료 제작법에 따라 달라지는 특징이 있어 보편적으로 조성표기 시 원료 내 산화물 또는 금속형태로 존재하는 Fe 총량을 합한 T.Fe를 사용한다.

[0037] 코크스 회분은 SiO_2, Al_2O_3가 주성분이며, 사용되는 석탄에 따라 그 조성성분이 달라질 수 있으며, 고로 내부에

서 연소가스 및 환원재로서 사용되어 저환원철 또는 소결광과 반응하여 슬래그 조성물을 형성시킬 수 있다.

[0038] S100 단계에서, 슬래그 조성물은 CaO-SiO2-Al_2O_3-MgO계 슬래그로써, 저환원철과 소결광을 혼합한 혼합물의 혼합비를 달리하여 용융개시 온도, 용융완료 온도가 제어될 수 있으며, 다시 말해 용융온도 구간이 제어된다.

[0039] 한편, 상기 슬래그 조성물은 제선공정의 특성상 TiO_2, Na_2O, K_2O, MnO 및 S과 같은 불순물이 유입되는 경우가 있으나, 상기 불순물의 총량이 슬래그 전체 중량 대비 4중량%를 넘지 않아 이들의 영향을 제외한다.

[0040] 구체적으로, 하기 표 2에 정리된 바와 같이, 슬래그 조성물의 주요 성분은 CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO이며, 각각의 구성성분들은 슬래그의 융점 및 점도에 영향을 미칠 수 있다.

[0041] [표 2]

[0042]

슬래그 조성물 구성(중량%)			
CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO
36~40	37~46	16~20	2~10

[0044] 또한, S100 단계에서, 슬래그 조성물 내 조성 중 CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 최적 성분비는 상기 슬래그 조성물이 용융개시 온도가 1249도 이상이고, 용융완료 온도가 섭씨 1329도 이하인 용융온도 구간을 갖도록 하는 성분비일 수 있다.

[0045] 더하여, S100 단계에서, 슬래그 조성물 내 조성 중 CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 최적 성분비는 상기 슬래그 조성물이 수소기반 환원 제선공정 중 용융온도 구간인 섭씨 1249~1329도의 온도범위 내에서 한번의 흡열반응을 통해 균일하게 용융되도록 하는 성분비일 수 있다.

[0046] 다시 말해, CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 최적 성분비는 상기한 2가지 조건을 만족하는 슬래그 조성물의 타겟 조성비로 설정될 수 있다.

[0047] 즉, 본 발명의 실시예에서 조성비 설정단계(100)는 원료 내 구성성분들의 성분비를 확인하고, 슬래그 조성물이 섭씨 1249도 이상의 용융개시 온도를 가짐과 동시에 섭씨 1329도 이하의 용융완료 온도를 가지되, 수소기반 환원 제선공정 중 용융온도 구간인 섭씨 1249~1329도의 온도범위 내에서 한번의 흡열반응을 통해 균일하게 용융될 수 있도록 CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 최적 성분비를 타겟 성분비로 설정하는 것이며, 본 발명에서 상기 타겟 성분비는 상기 표 2와 같이, CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, CaO : 36~40중량%, SiO_2 : 37~46중량%, Al_2O_3 : 16~20중량% 및 MgO : 2~10중량%인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 슬래그 조성물의 조성비는 CaO : 36~40중량%, SiO_2 : 41~46중량%, Al_2O_3 : 16~20중량% 및 MgO : 2~10중량%일 수 있다.

[0048] 다음으로, 본 발명의 실시예에 따른 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 환원 방법은 설정된 타겟 조성비에 맞게 상기 원료에서 저환원철과 소결광을 혼합한 혼합물의 혼합비를 결정하는 혼합비 결정단계(S200)를 포함한다.

[0049] [표3]

[0050]

혼합물(중량%)	
저환원철	소결광
1~30	70~99

[0052] S200 단계에서, 원료는 저환원철, 소결광 및 코크스 회분을 포함하되, 상기 원료 내 조성 중 저환원철과 소결광을 혼합한 혼합물의 최적 혼합비는 앞서 설명한 슬래그 조성물의 타겟 조성비를 만족하는 혼합비일 수 있다.

[0053] 구체적으로, 본 발명의 실시예에서 혼합비 결정단계(S200)는 슬래그 조성물의 타겟 조성비가 CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, CaO : 36~40중량%, SiO_2 : 37~46중량%, Al_2O_3 : 16~20중량% 및 MgO : 2~10중량%로 설정되는 경우, 이를 만족할 수 있도록 하는 저환원철과 소결광의 혼합물의 혼합비를 결정하는 것이며, 상기 혼합비는 상기 표 3과 같이, 저환원철, 소결광의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, 저환원철 : 1~30중량% 및 소결광 : 70~99중량%일 수 있다.

[0054] 본 발명에 실시예에서 있어, 상기 혼합비는 저환원철, 소결광의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, 저환원철 : 5~28중량% 및 소결광 : 72~95중량%인 것이 바람직하다.

[0055] 다음으로, 본 발명의 실시예에 따른 결정된 혼합비를 만족하는 혼합물과 코크스 회분을 수소기반 환원 고로 내로 투입하여 슬래그 조성물을 제조하는 슬래그 제조단계(S300)를 포함할 수 있다.

[0056] S300 단계에서는 먼저, 수소기반 환원 고로 내부에 투입되는 저환원철과 소결광의 혼합비에 맞는 슬래그 성분 및 코크스 회분을 준비한다. 이후, 수소기반 환원 고로 상부에 마련된 노정을 통하여, 준비된 원료를 넣는다. 이 때, 상기한 원료는 S200 단계에서 결정된 혼합비로 혼합된 저환원철과 소결광의 혼합물 및 코스크 회분이다.

[0057] 이후, 상기 원료는 고로 내부에 번갈아 쌓여 고로 중간에 부양되고, 연화 융착대와 적하대에서 용선과 슬래그 조성물이 용융되어 코크스층 사이를 빠져나가면서 고로 바닥으로 떨어지게된다.

[0058] 즉, 본 발명의 실시예에서 슬래그 제조단계(S300)는 저환원철과 소결광을 혼합한 혼합물의 혼합비가 저환원철, 소결광의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, 저환원철 : 1~30중량% 및 소결광 : 70~99중량%로 결정되는 경우, 상기 혼합비를 만족하는 혼합물과 코스트 회분을 수소기반 환원 고로 내에 투입하여, CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, CaO : 36~40중량%, SiO_2 : 37~46중량%, Al_2O_3 : 16~20중량% 및 MgO : 2~10중량%를 포함하는 슬래그 조성물로 제조 시킬 수 있다.

[0059] 더하여, 상기 슬래그 조성물은, 전체 슬래그 중량 대비 0.1~1중량%의 FeO를 더 포함할 수 있다.

[0061] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0063] **<실시예 1> 수소기반 환원 고로 슬래그 조성물의 제조 1**

[0064] S100단계: 저환원철, 소결광 및 코크스 회분을 포함하는 원료를 준비하되, 상기 저환원철은 전체 저환원철 중량 대비 75.07중량%의 T.Fe, 0.03중량%의 CaO, 6.11중량%의 SiO_2, 3.41중량%의 Al_2O_3 및 0.09중량%의 MgO을 포함하되, CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO로 구성되는 슬래그 성분 분율을 전체 저환원철 중량 대비 9.64중량%로 하며, 상기 소결광은 전체 소결광 중량 대비 58.80중량%의 T.Fe, 10.00중량%의 CaO, 5.60중량%의 SiO_2, 1.87중량%의 Al_2O_3 및 0.48중량%의 MgO을 포함하되, CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO로 구성되는 슬래그 성분 분율을 전체 소결광 중량 대비 17.95중량%로 하며, 상기 코크스는 회분은 전체 코크스 회분 중량 대비 3.25중량%의 CaO, 63.73중량%의 SiO_2, 32.01중량%의 Al_2O_3 및 1.02중량%의 MgO을 포함하는 것을 확인한다.

[0065] 이후, 슬래그 조성물이 용융개시 온도가 섭씨 1249도 이상이고, 용융완료 온도가 섭씨 1329도 이하이면서, 수소기반 환원 제선공정 중 용융온도 구간인 섭씨 1249~1329도의 온도범위 내에서 한번의 흡열반응을 통해 균일하게 용융될 수 있도록, 상기 슬래그 조성물의 타겟 조성비를 CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, CaO : 36~40중량%, SiO_2 : 37~46중량%, Al_2O_3 : 16~20중량% 및 MgO : 2~10중량%로 설정한다.

[0066] S200단계: S100 단계에서 설정된 타겟 조성비에 맞게 저환원철과 소결광을 혼합한 혼합물의 혼합비를 저환원철, 소결광의 성분 합을 100중량%로 하였을 때, 저환원철 : 1~30중량% 및 소결광 : 70~99중량%로 결정한다.

[0067] S300단계: S200 단계에서 결정된 혼합비를 만족하는 혼합물과 코크스 회분을 수소기반 환원 고로 내로 투입하여 최종적인 슬래그 조성물을 제조하였다.

[0068] 더하여, 저환원철 함량에 따른 슬래그 조성물의 특성을 확인하기 위해, 저환원철과 소결광의 혼합비를 변화시켜 샘플 X1 내지 X4를 준비하였다.

[0069] 구체적으로, 샘플 X1은 저환원철과 소결광의 혼합물에서 저환원철의 함량이 0중량%인 슬래그 조성물이고, 샘플 X2는 저환원철과 소결광의 혼합물에서 저환원철의 함량이 10중량%인 슬래그 조성물이고, 샘플 X3은 저환원철과 소결광의 혼합물에서 저환원철의 함량이 20중량%인 슬래그 조성물이고, 샘플 X4는 저환원철과 소결광의 혼합물에서 저환원철의 함량이 30중량%인 슬래그 조성물이고, 샘플 X1 내지 X4의 구체적인 조성은 아래 표 4에 나타내었다.

[0070] [표4]

[0071]

저환원철 혼합비 $\left(\frac{\text{저환원철}}{\text{저환원철}+\text{소결광}}\times 100\right)$ (wt%)	슬래그 구성 요소(wt%)			최종 슬래그 조성(wt%)			
	저환원철 슬래그	소결광 슬래그	코크스 회분	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO
0	0.00	75.00	25	42.59	39.33	15.82	2.26
10	4.22	70.78	25	40.25	40.69	16.87	2.19
20	8.88	66.12	25	37.68	42.19	18.03	2.11
30	14.03	60.97	25	34.82	43.85	19.32	2.02

[0073] 상기 표 4를 참조하면, 앞서 설명한 바와 같이 저환원철은 CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO로 구성되는 저환원철 슬래그를 포함하고, 소결광은 CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 MgO로 구성되는 소결광 슬래그를 포함하며, 상기 저환원철 슬래그는 저환원철 전체 질량 대비 9.64%이고, 상기 소결광 슬래그는 소결광 전체 질량 대비 17.95%일 수 있다.

[0074] 더하여, 저환원철과 소결광을 혼합한 혼합물에서 상기 저환원철의 함량에 따른 원료 내 저환원철 슬래그, 소결광 슬래그 및 코스크 회분의 조성비는 표 4와 같으며, 예를 들어, 저환원철 혼합비가 10 중량%인 경우, 상기 저환원철 슬래그의 중량%는 하기 수학식 1을 통해 4.22 중량%로 계산될 수 있다.

[0075] [수학식 1]

[0076] y(저환원철 슬래그 중량%)=(저환원철비*저환원철 슬래그 성분 분율)/((저환원철비* 저환원철 슬래그 성분 분율)+((100-저환원철비)* 소결광 슬래그 성분 분율))*(코크스 회분을 제외한 비율)*저환원철비

[0077] 이하, 본 발명의 실시예 1의 샘플들로부터, 슬래그의 융점이 슬래그 조성에 따라 변화하는 것을 이용하여 저환원철과 소결광의 혼합비에 따른 슬래그 용융온도 제어를 통해 수소기반 환원 고로에 적합한 최종 슬래그 조성을 실험적으로 확인하였다.

[0079] **<비교예 1> 일반적인 고로 슬래그 조성물의 제조 1**

[0080] 일반적인 고로 제선공정을 통해 전체 슬래그 중량 대비 0.1~1중량%의 FeO를 포함하는 슬래그 조성물을 제조하였다.

[0082] **<비교예 2> 일반적인 고로 슬래그 조성물의 제조 2**

[0083] 일반적인 고로 제선공정을 통해 전체 슬래그 중량 대비 20중량%의 FeO를 포함하는 슬래그 조성물을 제조하였다.

[0085] 도 2는 본 발명의 실시예에서 저환원철 함량에 따라 제조된 슬래그 조성물의 시차주사열량분석 결과를 나타낸 그래프이고, 도 3은 본 발명의 실시예에서 저환원철 함량에 따라 제조된 슬래그 조성물의 용융온도 구간을 나타낸 그래프이고, 도 4는 본 발명의 실시예에서 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성물과 일반적인 고로 제선공정용 슬래그 조성물과의 용융온도 구간을 비교한 그래프이고, 도 5는 본 발명의 실시예에서 수소기반 환원 제선공정용 슬래그 조성물과 일반적인 고로 제선공정용 슬래그 조성물과의 용융완료 온도를 비교한 그래프이고, 도 6은 본 발명의 실시예에서 저환원철 함량에 따라 제조된 슬래그 조성물을 나타낸 사진이다.

[0087] **<실험예 1> 슬래그 조성물의 열역학적 특성 평가**

[0088] 본 실험에서는 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2를 통해 제조된 슬래그 조성물을 이용하여 시차주사열량 분석을 실시하였으며, 이를 도 2 내지 6에 나타내었다.

[0089] 실험에 앞서, 시료는 50 mg의 파우더 형태(< 53 ㎛ 입도)로 준비하여 Pt 도가니에 담아 장비에 장입하였다. 목표온도는 섭씨 1600도로 설정하여 +5 oC/min의 승온 속도로 아르곤 가스 분위기 하에 분석을 진행하였다. 이때, 상기 시료는 실시예 1의 샘플 X1 내지 X4이다.

[0090] 도 2a)는 샘플 X1, 도 2b)는 샘플 X2, 도 2c)는 샘플 X3, 도 2d)는 샘플 X4의 시차주사열량 분석 결과를 나타낸다.

[0091] 도 2를 참조하면, 샘플 X1 내지 샘플 X4는 섭씨 1250도 이후부터 용융이 시작되어 섭씨 1400도 이전에 용융이 종료되었으며, 수소기반 환원 고로에 가장 적합한 슬래그 조성물은 샘플 X3로 확인되었다.

[0092] 샘플 X1, 샘플 X2 및 샘플 X4의 경우, 쌍봉형태의 흡열피크 또는 다수 개의 흡열피크를 나타내므로, 이를 통해 슬래그가 여러 번에 걸쳐 용융되는 것으로 판단된다.

[0093] 그러나, 샘플 X3의 경우, 섭씨 1249도 내지 1329도 온도 구간 내에서 단 하나의 흡열피크가 관찰되어 슬래그가 섭씨 1271도 부근에서 일시적으로 균일하게 용융되는 것을 확인하였으며, 섭씨 1301도에서 용융이 완료되는 것을 확인하였다.

[0094] 도 3을 참조하면, 저환원철의 함량이 증가함에 따라 슬래그 조성물의 용융온도 구간이 감소는 추세를 보였고, 샘플 X3의 용융완료 온도가 섭씨 1300.8도로 가장 낮았으며, 동시에 가장 좁은 용융온도 구간을 보이는 것을 확인하였다.

[0095] 한편, 일반적인 고로의 슬래그 조성물은 고로 하부에서 환원 정도에 따라 0.1~20중량%의 FeO를 함유할 수 있으며, 환원이 완전히 완료되면 0.1~1중량%의 FeO를 함유할 수 있다. 이에, 도 4는 수소기반 환원 제선공정용인 실시예 1의 샘플 X3와 일반적인 제선공정용인 비교예 1 및 비교예 2의 용융온도 구간을 비교하여 나타내었다.

[0096] 비교예 1의 경우 섭씨 1371 내지 1397도 범위의 높은 용융온도 구간을 보이며, 비교예 2의 경우 섭씨 1249 ~ 1329도 범위로 비교예 1 보다 낮은 용융온도 구간을 가지는 것을 확인하였다.

[0097] 반면, 실시예 1의 샘플 X3는 섭씨 1256 ~ 1301도 범위의 용융온도 구간을 가지는데, 이는 비교예 2의 용융온도 구간 내에 포함되는 온도범위에 포함되는 것이며, 구체적으로 비교예 2의 용융온도 구간보다 더 좁으면서 낮은 용융완료 온도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0098] 도 5에 도시된 바와 같이, 샘플 X1 내지 샘플 X4의 용융완료 온도를 이용하여 산출된 추세선과 상기 비교예 2의 용융완료 온도를 비교하면, 상기 추세선으로부터 섭씨 1329도 이하에서 용융이 완료되는 저환원철과 소결광을 혼합한 혼합물의 혼합비를 산출하였다. 이에 따라, 상기 혼합비는 5~28중량% 사이의 범위로 조절이 가능한 것으로 판단된다.

[0099] 도 6를 참조하면, 샘플 X1 내지 샘플 X4의 시차주사열량분석 평가 이후 상태를 보여준다. 슬래그는 모두 투명한 상태로 융융이 완료되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0101] **<실험예 2> 수소기반 환원 고로 슬래그 조성물의 제조 2**

[0102] CaO를 36 ~ 42 중량%까지, SiO_2를 35.8 ~ 45.8 중량 %까지, Al_2O_3를 16 ~ 20 중량 %까지 그리고 MgO를 2 ~ 8 중량 %까지 조절하면서 다양한 원료 배합의 경우에 대해 수소 환원 고로 공정에 적합도를 평가하였다. 적합성의 기준은 수소환원용 저환원철 혼합비 20 중량% 슬래그의 용융온도 구간을 기준으로 1256℃ ~ 1301 ℃ 근처에 용융온도 구간이 존재하는지, 용융온도 구간이 100 ℃ 이내인지, 그리고 용융온도 구간이 50 ℃ 이내인지를 평가 기준으로 선정하였다. 열역학 계산상에서 용융온도 구간 50 ℃는 용융온도 구간 100 ℃에 비해 용융 슬래그 생성 속도가 빨라 슬래그가 단번에 용융되는 특징이 있어 로내 통기성 확보에 더 유리하다. 이러한 기준으로부터 세 가지 지표(◎: 매우 적합, ○: 보통, X: 부적합)로 나누어 각 원료 배합의 경우에 대한 적합성을 분류하여 표 5에 정리하였다.

[0103] [표 5]

슬래그 조성에 따른 용융 개시/완료 온도 및 적합성 비교 (◎: 매우 적합, ○: 보통, X: 부적합)							
번호	슬래그 조성(wt%)				용융개시 (℃)	용융완료 (℃)	적합성
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO			
1	36	46	16	2	1238	1269	◎
2	38	44	16	2	1252	1264	◎
3	40	42	16	2	1254	1296	◎
4	42	40	16	2	1255	1342	○
5	36	44	18	2	1251	1293	◎
6	38	42	18	2	1254	1296	◎
7	40	40	18	2	1255	1345	○
8	42	38	18	2	1255	1396	X
9	36	42	20	2	1254	1304	◎
10	38	40	20	2	1255	1343	○
11	40	38	20	2	1256	1396	X
12	42	36	20	2	1256	1446	X
13	38	42	18	2	1255	1288	◎
14	38	42	16	4	1253	1322	○
15	38	40	16	6	1252	1350	○
16	38	38	16	8	1251	1374	X

[0104]

[0105] 슬래그에서 CaO, Al_2O_3, MgO 분율 증가 시 용융 완료 온도를 높여 용융 온도구간이 증가하고, SiO_2 분율 증가는 용융완료 온도를 감소시켜 용융 온도 구간이 감소하는 것으로 나타났다. 특히 1, 2, 3, 5, 6, 9, 13번 슬래그 조성의 경우, 적합도가 매우 높은 것으로 나타났다.

[0106] SiO_2는 40 중량% 보다 작은 경우 슬래그 용융 구간이 부적합한 것으로 나타났으며, SiO_2가 41 ~ 46 중량% 범주로 제한될 때 적정 용융 온도 구간이 형성되었다. 한편, MgO는 슬래그 중에 2 중량% 이상, 8 중량% 미만에서 용융 온도 구간이 적합한 것으로 판단된다. 이에 따라, 상기 슬래그는 표 5와 같은 조성 범위의 조건일때, 용융온도 및 용융온도 구간이 고로 하부 용선과 액상 슬래그의 용융성과 통기성을 확보하고 조업 효율을 증대시키는데 유효한 것으로 나타났다.

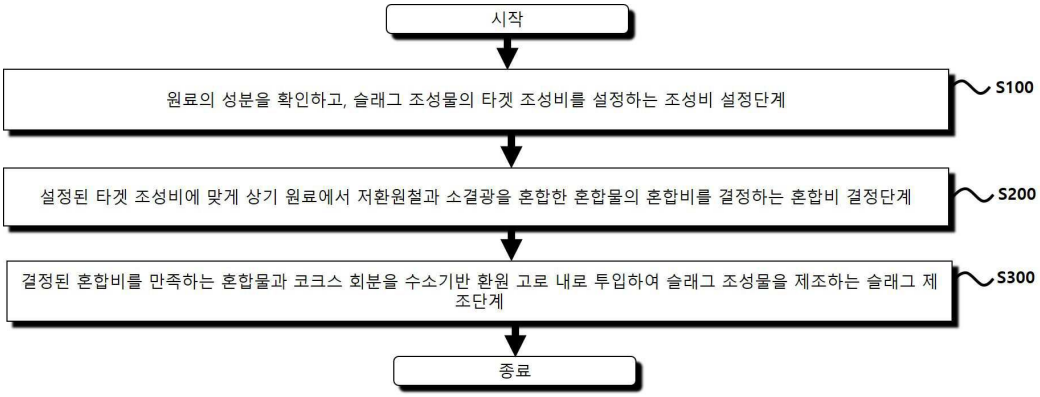
[0107] 이로써, 본 발명은 장입된 원료의 혼합비 조절을 통해 수소기반 환원 제선공정에 최적화된 조성을 가지는 슬래그 조성물을 제조하여 슬래그의 용융온도를 제어함으로써 제선공정의 통기성을 확보하고 조업 효율을 향상시킬 수 있다.

[0108] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다.

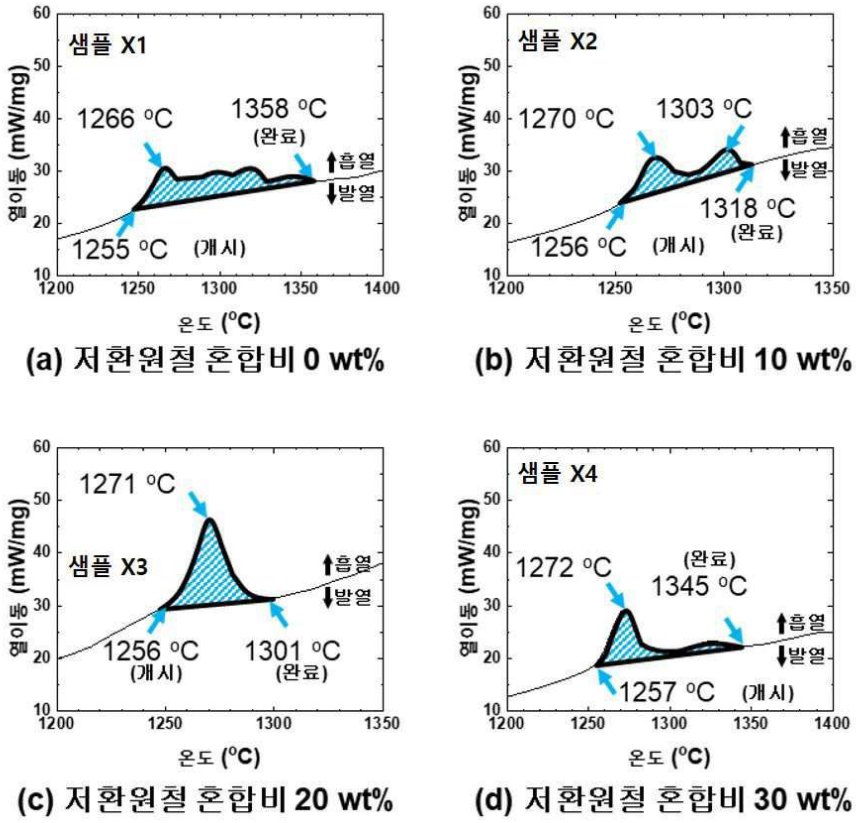
[0109] 또한, 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당 업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

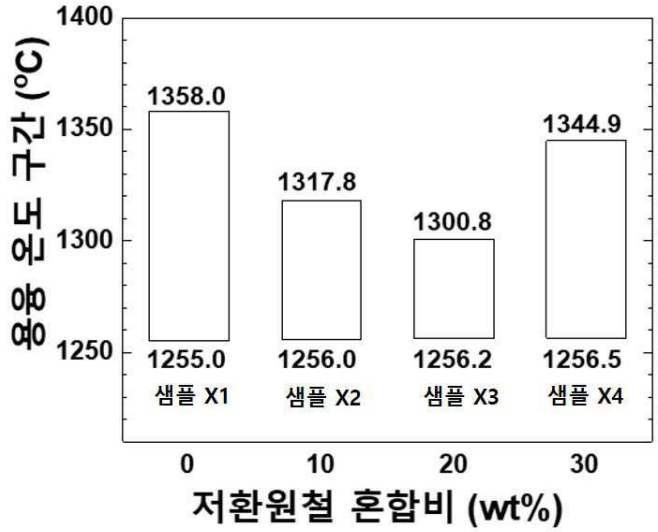
도면1


시작
원료의 성분을 확인하고, 슬래그 조성물의 타겟 조성비를 설정하는 조성비 설정단계
S100
설정된 타겟 조성비에 맞게 상기 원료에서 저환원철과 소결광을 혼합한 혼합물의 혼합비를 결정하는 혼합비 결정단계
S200
결정된 혼합비를 만족하는 혼합물과 코크스 회분을 수소기반 환원 고로 내로 투입하여 슬래그 조성물을 제조하는 슬래그 제조단계
S300
종료

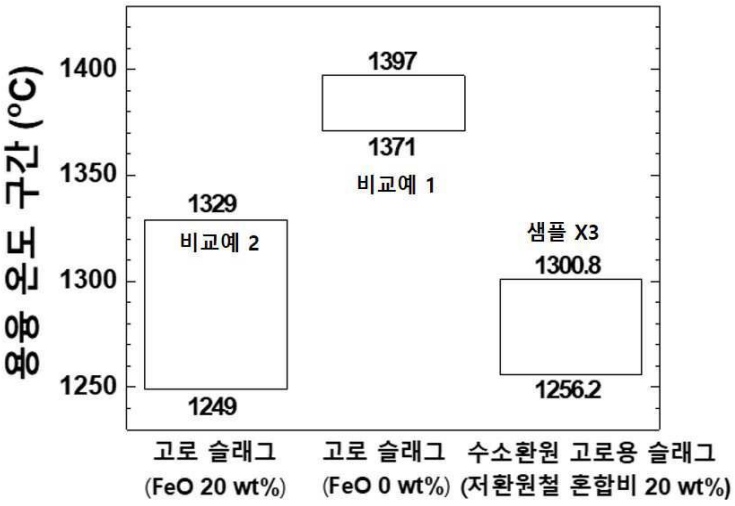
도면2


샘플 X1
1266 °C
1358 °C
(완료)
1255 °C
(개시)
흡열
발열
열이동 (mW/mg)
온도 (°C)
(a) 저환원철 혼합비 0 wt%
샘플 X2
1270 °C
1303 °C
1256 °C
(개시)
1318 °C
(완료)
흡열
발열
열이동 (mW/mg)
온도 (°C)
(b) 저환원철 혼합비 10 wt%
1271 °C
샘플 X3
1256 °C
(개시)
1301 °C
(완료)
흡열
발열
열이동 (mW/mg)
온도 (°C)
(c) 저환원철 혼합비 20 wt%
샘플 X4
1272 °C
(완료)
1345 °C
1257 °C
(개시)
흡열
발열
열이동 (mW/mg)
온도 (°C)
(d) 저환원철 혼합비 30 wt%

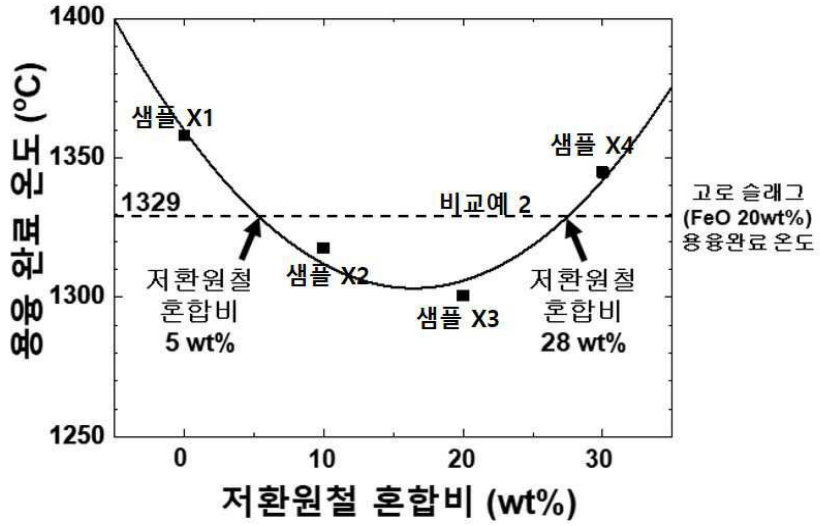
도면3


용융 온도 구간 (°C)
1400
1350
1300
1250
1358.0
1317.8
1300.8
1344.9
1255.0
1256.0
1256.2
1256.5
샘플 X1
샘플 X2
샘플 X3
샘플 X4
0
10
20
30
저환원철 혼합비 (wt%)

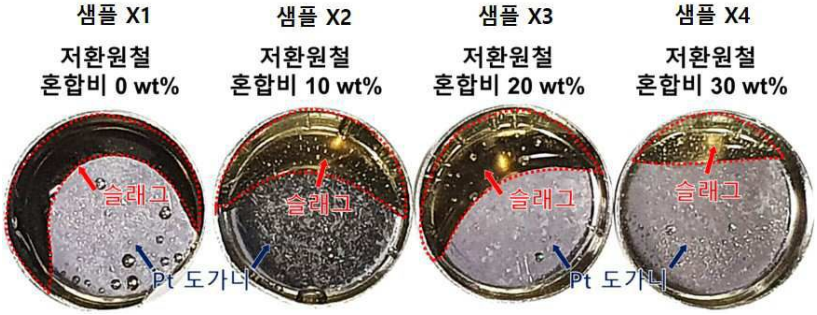
도면4


용융 온도 구간 (°C)
1400
1350
1300
1250
1397
1371
비교예 1
1329
비교예 2
1249
샘플 X3
1300.8
1256.2
고로 슬래그
(FeO 20 wt%)
고로 슬래그
(FeO 0 wt%)
수소환원 고로용 슬래그
(저환원철 혼합비 20 wt%)

도면5


1400
1350
1300
1250
용융완료 온도 (°C)
샘플 X1
샘플 X4
1329
비교예 2
고로 슬래그
(FeO 20wt%)
용융완료 온도
저환원철
혼합비
5 wt%
샘플 X2
샘플 X3
저환원철
혼합비
28 wt%
0
10
20
30
저환원철 혼합비 (wt%)

도면6


샘플 X1
저환원철
혼합비 0 wt%
샘플 X2
저환원철
혼합비 10 wt%
샘플 X3
저환원철
혼합비 20 wt%
샘플 X4
저환원철
혼합비 30 wt%
슬래그
Pt 도가니
슬래그
슬래그
Pt 도가니
슬래그