

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0119868
(43) 공개일자 2022년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C21B 7/24 (2006.01) C21B 13/00 (2006.01)

C21B 5/00 (2006.01) C21B 5/06 (2014.01)

(52) CPC특허분류

C21B 7/24 (2013.01)

C21B 13/0013 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0023250

(22) 출원일자 2021년02월22일

심사청구일자 2021년02월22일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

민동준

서울특별시 강남구 학동로 432, 101동 1404호 (삼성동, 삼성동롯데아파트)

라기호

경기도 고양시 일산동구 노루목로 99, 502동 505호 (장항동, 호수마을5단지아파트)

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

전체 청구항 수 : 총 12 항

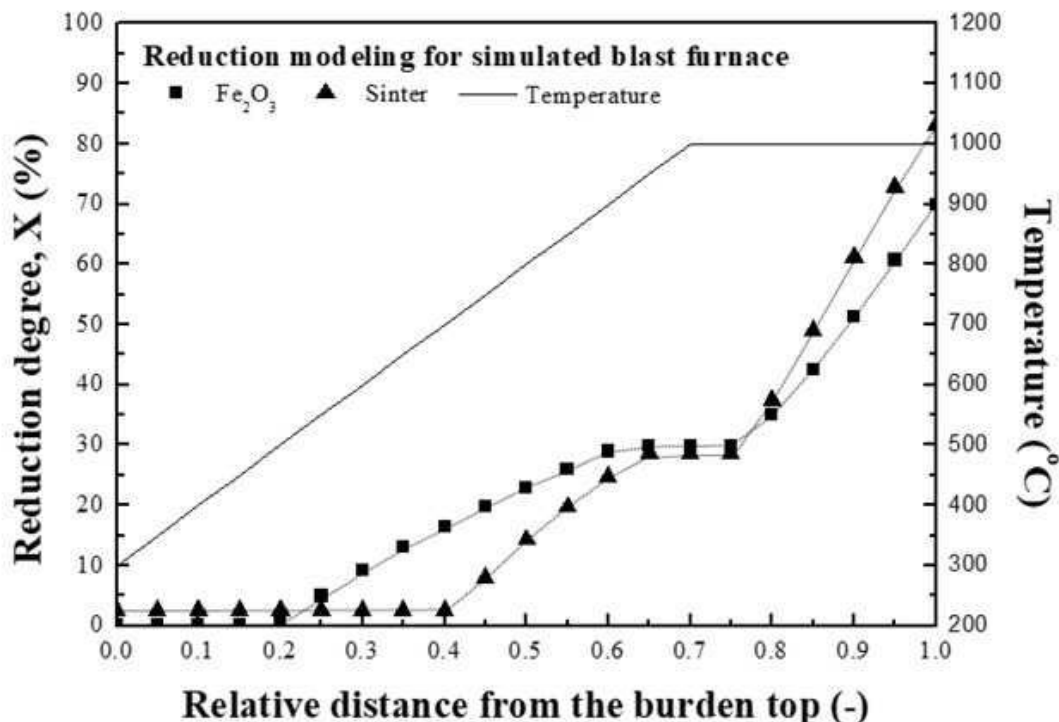
(54) 발명의 명칭 로 내 위치별 환원율의 추정 방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 제선용 로의 위치에 따른 온도 및 가스 분압 조건을 구하는 단계; (b) 상기 온도 및 가스 분압 조건에서의 환원율을 구하는 단계; (c) 상기 환원율에 기초하여 반응 속도론적 정보를 도출하는 단계; (d) 상기 반응 속도론적 정보와 상기 온도 사이의 상관 관계 및 상기 반응 속도론적 정보와 상기 가스 분압 조건 사이의 상

(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



관 관계를 회귀 직선식으로 나타내는 단계; (e) 조업 조건을 변화시킨 후, 제선용 로의 위치에 따른 제2의 온도 및 제2의 가스 분압 조건을 구하는 단계; 및 (f) 상기 제2 온도 및 제2의 가스 분압 조건에 따른 환원율을, 상기 (d) 단계에서 도출한 회귀 직선식으로부터 역산하는 단계를 포함하는, 조업 조건의 변화에 따른 로 위치별 환원율을 추정하는 방법이 제공된다. 본 발명을 통해 코크스 이외의 다른 환원제 사용에 의한 조업 조건 변화에 따른 장입 원료의 로, 구체적으로는 피상대에서의 위치별 환원율 변화를 정량화하기 위한 표준 조건을 설정할 수 있다. 더 나아가 저탄소 제선 기술 개발을 위한 수소 활용에 따른 주요 환원 반응대에서의 반응 조건, 반응 기구 등에 대한 정량적 해석을 위한 표준 지표로 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C21B 5/006 (2013.01)

C21B 5/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168163
과제번호	20172010106300
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	고로 기반 CO2 저감형 Hybrid 제철기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)포스코
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 제선용 로의 위치에 따른 온도 및 가스 분압 조건을 구하는 단계;
- (b) 상기 온도 및 가스 분압 조건에서의 환원율을 구하는 단계;
- (c) 상기 환원율에 기초하여 반응 속도론적 정보를 도출하는 단계;
- (d) 상기 반응 속도론적 정보와 상기 온도 사이의 상관 관계 및 상기 반응 속도론적 정보와 상기 가스 분압 조건 사이의 상관 관계를 회귀 직선식으로 나타내는 단계;
- (e) 조업 조건을 변화시킨 후, 제선용 로의 위치에 따른 제2의 온도 및 제2의 가스 분압 조건을 구하는 단계; 및
- (f) 상기 제2 온도 및 제2의 가스 분압 조건에 따른 환원율을, 상기 (d) 단계에서 도출한 회귀 직선식으로부터 역산하는 단계를 포함하고,

여기서 로의 위치는 로 또는 로 내의 임의 반응대를 상부에서부터의 거리에 따라 거리별로 나누었을 때 이렇게 나누어진 각 지점 또는 구역을 가리키는 것인,

조업 조건의 변화에 따른 로 위치별 환원율을 추정하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제선용 로는 CO 가스에 의한 간접 환원 단계, 고체 탄소에 의한 직접 환원 단계, 및 용융 단계로 구성되어 있는 로인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 제선용 로의 위치는 고로 피상대의 위치인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서의 온도는 600 내지 1,200℃의 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서의 가스 분압 조건은 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 및 수소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 가스에 대한 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 조업 조건의 변화는 환원제, 장입 원료, 및 가스 조성으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 변경된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 장입 원료는 철광석, 펠렛, 괴광, 소결광, 및 부분환원철로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계는 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- (b-1) 상기 (a) 단계에서 구한 위치에 따른 온도 및 가스 분압 조건 하에 열 중량 분석기에서 장입 원료를 환원시키는 단계; 및

(b-2) 상기 (b-1) 단계의 환원 동안, 시간에 따른 중량 변화를 측정하고 상기 측정된 값에 기초하여 시간에 따른 환원율을 구하는 단계.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 반응 속도론적 정보는 반응 율속 단계에 따른 반응 속도 상수인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 (f) 단계는 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

(f-1) 상기 (d) 단계에서 도출한 회귀 직선식으로부터 역산하여, 상기 제2 온도 또는 제2 가스 분압 조건으로부터 제2 반응 속도론적 정보를 구하는 단계, 및

(f-2) 상기 (c) 단계에서 반응 속도론적 정보를 구하는 과정을 역산하여 상기 제2 반응 속도론적 정보로부터 환원율을 구하는 단계.

청구항 11

조업 조건 변화에 따른 로 위치별 온도 및 제1항에 기재된 방법으로 추정된 조업 조건 변화에 따른 로 위치별 환원율을 사용하는 것을 특징으로 하는, 조업 조건 변화에 따른 열 보존대에서의 환원율을 추정하는 방법.

청구항 12

조업 조건 변화에 따른 로 위치별 온도 및 제1항에 기재된 방법으로 추정된 조업 조건 변화에 따른 로 위치별 환원율을 사용하는 것을 특징으로 하는, 조업 조건 변화에 따른 용착대 도달시 환원율을 추정하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 로 내의 위치별 환원율을 추정하는 방법, 구체적으로 조업 조건의 변화에 따른 제선용 로 내에서의 위치별 환원율을 추정하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제선 공정은 통상적으로 용선이라고 불리는 쇳물을 생산하는 기초 공정이다. 구체적으로, 제선 공정은 원료인 철광석과 연료인 코크스를 고로에 반복 장입하면서 하부에서는 풍구를 통해 열풍을 불어넣어 연료를 태우고, 그와 같이 연료가 타면서 나오는 열과 일산화탄소로 철광석을 환원 및 용융하여 용선을 생산하는 공정이다.

[0003] 이와 같이 코크스 및 일산화탄소를 이용하는 방법에서는 산화철(Fe_2O_3)에서 산소를 분리시키는 환원 과정 동안 이산화탄소(CO_2)가 발생하게 된다. CO_2 는 온실 가스의 주요 원인이 되므로, 기후 위기로 인한 CO_2 의 배출 규제 이슈로 인해 코크스 중심의 조업이 아니라 코크스 이외의 다른 환원제를 사용하는 저탄소 제선 기술 개발 개념이 제시되고 있다. 또한, 이러한 기술로서 수소를 환원제로 사용하는 수소환원 제철법이 개발되고 있다.

[0004] 환원제 변경과 같은 조업 조건의 변화는 제선 반응용 로(furnace)의 변화나 가스 분압 조건과 같은 반응 조건의 변화를 수반할 수 있고, 이러한 변화는 로 내의 환원율, 나아가 원료의 소모도 등에도 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 저탄소 제선 기술의 성공적 개발과 실현을 위해서는, 제선 공정에서 환원제와 같은 조업 조건의 변화에 따른 환원율, 연료비와 같은 효과를 정량적으로 산출하고 평가해줘야 할 필요가 있다. 그러나, 현재는 이러한 평가를 위한 정량적 지표가 없고, 이에, 최소한 주요 환원 반응대에서의 반응 조건이나 반응 기구의 변화에 대한 정량적 해석의 표준이 요구되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Y. Ujisawa et al., Subjects for achievement of blast furnace operation with low

reducing agent rate, ISIJ international, 2005, 45(10), 도면 1.

(비특허문헌 0002) J. Szekely et al., Gas-solid reactions, Elsevier, 2012.

(비특허문헌 0003) H. Mizoguchi et al., Influence of mixing coal composite iron ore hot briquettes on blast furnace simulated reaction behavior in a packed mixed bed, ISIJ international, 2011, 51(8), 도면 2

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 일 목적은 조업 조건의 변화에 따른 제선용 로(furnace) 내에서 위치별 환원율을 추정하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 일 목적은 상기 추정된 위치별 환원율을 사용하여, 조업 조건 변화에 따른 열 보존대에서의 환원율을 추정하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또다른 일 목적은 상기 추정된 위치별 환원율을 사용하여, 조업 조건 변화에 따른 장입 원료의 용착대 도달시 환원율을 추정하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 양태에 따르면, (a) 제선용 로의 위치에 따른 온도 및 가스 분압 조건을 구하는 단계; (b) 상기 온도 및 가스 분압 조건에서의 환원율을 구하는 단계; (c) 상기 환원율에 기초하여 반응 속도론적 정보를 도출하는 단계; (d) 상기 반응 속도론적 정보와 상기 온도 사이의 상관 관계 및 상기 반응 속도론적 정보와 상기 가스 분압 조건 사이의 상관 관계를 회귀 직선식으로 나타내는 단계; (e) 조업 조건을 변화시킨 후, 제선용 로의 위치에 따른 제2의 온도 및 제2의 가스 분압 조건을 구하는 단계; 및 (f) 상기 제2 온도 및 제2의 가스 분압 조건에 따른 환원율을, 상기 (d) 단계에서 도출한 회귀 직선식으로부터 역산하는 단계를 포함하고, 여기서 로의 위치는 로 또는 로 내의 임의 반응대를 상부에서부터의 거리에 따라 거리별로 나누었을 때 이렇게 나누어진 각 지점 또는 구역을 가리키는 것인, 조업 조건의 변화에 따른 로 위치별 환원율을 추정하는 방법이 제공된다.
- [0010] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제선용 로는 CO 가스에 의한 간접 환원 단계, 고체 탄소에 의한 직접 환원 단계, 및 용융 단계로 구성되어 있는 로, 예를 들어 고로일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 제선용 로의 위치는 고로 피상대의 위치일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서의 온도는 600 내지 1,200°C의 범위일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서의 가스 분압 조건은 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 및 수소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 가스에 대한 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 조업 조건의 변화는 환원제, 장입 원료, 및 가스 조성으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 변경된 것을 의미할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 장입 원료는 철광석, 펠렛, 괴광, 소결광, 및 부분환원철로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 하기의 단계를 포함할 수 있다: (b-1) 상기 (a) 단계에서 구한 위치에 따른 온도 및 가스 분압 조건 하에 열 중량 분석기에서 장입 원료를 환원시키는 단계; 및 (b-2) 상기 (b-1) 단계의 환원 동안, 시간에 따른 중량 변화를 측정하고 상기 측정된 값에 기초하여 시간에 따른 환원율을 구하는 단계.
- [0017] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b-1) 단계는 열 중량 분석기 내에 장입 원료를 투입하고 기설정된 온도까지 승온시키는 단계 및 상기 기설정된 온도에 도달한 후 기설정된 가스 분압 조건 하에 환원 반응을 실시함으로써 수행될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b-2) 단계는 열 중량 분석기를 사용하여 환원전 시료의 철 중량 및 특정

시간에서 환원 반응으로 제거된 산소의 중량을 측정하고 상기 측정된 값에 기초하여 하기 수학식 1에 의해 환원율을 산출함으로써 수행될 수 있다:

[수학식 1]

$$X_t = 100 * \left[1 - \frac{\left(W_{Fe^{2+}}^I * \frac{16(O)}{55.85(Fe)} + W_{Fe^{3+}}^I * \frac{48(3O)}{111.7(2Fe)} \right) - W_t}{W_{T,Fe}^I * \frac{48(3O)}{111.7(2Fe)}} \right]$$

수학식 1에서, X_t : 특정 시간 t에서의 환원율(%), $W_{T,Fe}^I$: 환원 전 시료의 T. Fe 중량(g), $W_{Fe^{2+}}^I$: 환원 전 시료의 Fe^{2+} 중량(g), $W_{Fe^{3+}}^I$: 환원 전 시료의 Fe^{3+} 중량(g), W_t : 특정 시간 t에서의 환원 반응으로 제거된 산소의 중량(g)을 의미한다.

본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계에서 상기 반응 속도론적 정보는 반응 율속 단계에 따른 반응 속도 상수일 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 반응 율속 단계에 따른 반응 속도 상수는 하기 수학식 2 내지 4에서 선택된 하나 이상의 수학식에 의해 산출하는 것일 수 있다.

[수학식 2]

$$k_D^* t = 1 - 3(1 - X_t)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_t)$$

[수학식 3]

$$k_R^* t = 1 - (1 - X_t)^{\frac{1}{3}}$$

[수학식 4]

$$k_M^* t = 2 - (1 - X_t)^{\frac{1}{3}} - 3(1 - X_t)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_t)$$

수학식 2 내지 4에서, k_D : 확산 반응 율속 조건에서의 반응속도상수 (1/분), k_R : 계면 반응 율속 조건에서의 반응속도상수 (1/분), k_M : 혼합 율속 조건에서의 반응속도상수 (1/분), t : 환원 반응 시간 (분)을 의미한다.

본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (f) 단계는 하기의 단계를 포함할 수 있다: (f-1) 상기 (d) 단계에서 도출한 회귀 직선식으로부터 역산하여, 상기 제2 온도 또는 제2 가스 분압 조건으로부터 제2 반응 속도론적 정보를 구하는 단계 및 (f-2) 상기 (c) 단계에서 반응 속도론적 정보를 구하는 과정을 역산하여 상기 제2 반응 속도론적 정보로부터 환원율을 구하는 단계.

본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 조업 조건 변화에 따른 로 위치별 온도 및 전술한 방법으로 추정된 조업 조건 변화에 따른 로 위치별 환원율을 사용하는 것을 특징으로 하는 조업 조건 변화에 따른 열 보존대에서의 환원율을 추정하는 방법이 제공된다.

본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 조업 조건 변화에 따른 로 위치별 온도 및 전술한 방법으로 추정된 조업 조건 변화에 따른 로 위치별 환원율을 사용하는 것을 특징으로 하는 조업 조건 변화에 따른 용착대 도달시 환원율을 추정하는 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0034] 고로와 같은 제선용 로, 특히 고로의 피상대에서 원료의 환원율이 어느 정도인지에 따라서 코스크와 같은 원료 소모의 정도가 달라질 수 있다. CO₂ 저감을 위해 코스크와 같은 원료를 줄이고 환원제를 수소와 같은 것으로 대체하려는 산업계의 요구가 있다. 이러한 기술 실현을 위해 다양한 공정 조건의 변화는 불가피하다. 본 발명에 따른 조업 조건의 변화에 따른 로 위치별 환원율을 추정하는 방법을 사용하면, 환원제 등과 같은 다양한 공정 조건의 변화가 생겼을 때 그에 따라 변할 수 있는 효과를 정량적으로 산출하기 위한 표준 지표가 제공될 수 있다. 이에, 공정 조건의 변화에 따른 환원율을 정량적으로 평가할 수 있고 이러한 평가를 기술 개발에 반영하여 기술의 실현과 완성에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 조업 조건의 변화에 따른 로 위치별 환원율을 추정하는 방법에서 각 단계를 나타내는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 사용한 열 중량 분석기의 모식도를 나타낸 것이다.

도 3a 는 본 발명의 실시예에서 구한, 피상대 상부의 반응속도론적 정보를 나타낸 그래프이며, 도 3b 는 본 발명의 실시예에서 구한, 피상대 하부의 반응속도론적 정보를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에서, 조업 조건이 변화된 후의 제2 온도 및 제2 가스 분압 조건에 기초하여 회귀 직선 식으로부터 역산하여 산출한 위치별 환원율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0037] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.

[0038] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다, "함유"한다, "가지다"라고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0039] 제1, 제2 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 전술한 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0040] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일한 구성 요소는 동일한 부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 도면들에 있어서, 예를 들면, 부재들의 크기와 형상은 설명의 편의와 명확성을 위하여 과장될 수 있으며, 본 발명의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0042] 먼저, 도 1을 참고하여 본 발명에 따른 조업 조건의 변화에 따른 로 내의 위치별 환원율을 추정하는 방법에 대해 더욱 상세히 설명한다.

[0043] 도 1을 참조하면 본 발명에 따른 환원율 추정 방법은 먼저, 제선용 로의 위치에 따른 온도 및 가스 분압 조건을 구하는 단계 (S1)을 포함한다.

[0044] 여기서 상기 제선용 로는 제선 공정에서 사용되는 로, 구체적으로 CO 가스에 의한 간접 환원 단계, 고체 탄소에 의한 직접 환원 단계, 및 용융 단계로 구성되어 있는 로를 통칭하며, 예를 들어, 고로일 수 있다.

[0045] 상기 로의 위치는 로 또는 로 내의 임의 반응대 (예를 들어 피상대)를 상부에서부터의 거리에 따라 거리별로 나누었을 때 이렇게 나누어진 각 지점 또는 구역을 가리킨다.

[0046] 본 발명에서 로 내의 위치에 따른 온도, 가스 분압 조건, 나아가 환원율을 도출하는 것은 장입원료가 로의 상부에서 장입되어 하강하면서 변화하는 환원율을 전체적으로 추정할 수 있으면 전체적인 피상대의 변화가 더 정량적으로 평가될 수 있기 때문이다. 또한, 경로에 따른 환원율을 도출하면 열 보존대의 위치를 파악하고 열 보존대에서의 환원율도 알 수 있다.

[0047] 상기 가스 분압 조건은 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 및 수소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 가스에 대한 것일 수 있다.

[0049] S20 단계는 (b) 상기 온도 및 가스 분압 조건에서의 환원율을 구하는 단계이다.

[0050] 상기 S20 단계는 구체적으로, (b-1) 상기 (a) 단계에서 구한 위치에 따른 온도 및 가스 분압 조건 하에 열 중량 분석기에서 장입 원료를 환원시키는 단계; 및 (b-2) 상기 (b-1) 단계의 환원 동안, 시간에 따른 중량 변화를 측정하고 상기 측정된 값에 기초하여 시간에 따른 환원율을 구하는 단계를 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 열 중량 분석기 내에서 수행될 수 있다. 도 2에 상기 열 중량 분석기(10)의 모식도가 도시되어 있다. 상기 (b) 단계를 더 상세히 설명하면, 바스켓(basket)(111) 내에 장입 원료 (112)를 넣고 이를 밸런스 유닛(balance unit)(140)에 연결하여 열 중량 분석기(10)의 가열 부재(120) 내로 투입한다. 상기 가열 부재(120) 주변으로는 일정한 온도를 유지하고 과열을 방지하기 위한 냉각수(104)가 흐를 수 있다. 상기 가열 부재(120) 내에서 불활성 캐리어 가스(101) 하에서 장입 원료(112)를 기설정된 온도까지 승온시키고, 온도 센서(130)로 측정하여 기설정된 온도에 도달했으면, 기설정된 가스 분압 조건을 만족하도록 하는 조성의 가스를 가스 입구 (102)로부터 주입하여 환원 반응을 진행한다. 상기 환원 반응은 상기 기설정된 온도 및 상기 기설정된 가스 분압 조건 하에서 시간에 따른 무게의 변화가 없을 때까지 진행되며, 반응 완료 후에는 불활성 캐리어 가스(101)를 주입하여 반응기 내의 온도를 상온으로 냉각한다.

[0052] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 상기 반응기 내에서의 환원 반응 동안에 시간에 따른 중량 변화를 측정하고, 상기 중량 변화에 기초하여 시간에 따른 환원율을 산출하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서 상기 환원율의 산출은 열 중량 분석기를 사용하여 환원전 시료의 철 중량 및 특정 시간에서 환원 반응으로 제거된 산소의 중량을 측정하고 상기 측정된 값에 기초하여 하기 수학적 식 1에 의해 환원율을 산출함으로써 수행될 수 있다:

[0053] [수학적 식 1]

$$X_t = 100 * \left[1 - \frac{\left(W_{Fe^{2+}}^I * \frac{16(O)}{55.85(Fe)} + W_{Fe^{3+}}^I * \frac{48(3O)}{111.7(2Fe)} \right) - W_t}{W_{T,Fe}^I * \frac{48(3O)}{111.7(2Fe)}} \right]$$

[0054]

[0055] 수학적 식 1에서, X_t : 특정 시간 t에서의 환원율(%), $W_{T,Fe}^I$: 환원 전 시료의 T. Fe 중량(g), $W_{Fe^{2+}}^I$: 환원 전 시료의 Fe^{2+} 중량(g), $W_{Fe^{3+}}^I$: 환원 전 시료의 Fe^{3+} 중량(g), W_t : 특정 시간 t에서의 환원 반응으로 제거된 산소의 중량(g)을 의미한다.

[0057] S30 단계는 상기 S20 단계에서 산출한 환원율에 기초하여 반응 속도론적 정보를 도출하는 단계 (c)이다.

[0058] 여기서 반응 속도론적 정보는 반응 율속 단계에 따른 반응 속도 상수이고, 여기서 상기 반응 율속 단계는 가스 확산 율속, 계면 반응 율속, 또는 혼합 율속일 수 있다. 더 구체적으로는 반응 율속 단계에 따른 반응 속도 상수는 반응 율속 단계를 산출하고 그에 따라 하기 수학적 식 2 내지 4 에서 선택된 수학적 식에 의해 구하는 것일 수 있다:

[0059] [수학적 식 2]

$$k_D * t = 1 - 3(1 - X_t)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_t)$$

[0060]

[0061] [수학식 3]

$$[0062] \quad k_R^* t = 1 - (1 - X_t)^{\frac{1}{3}}$$

[0063] [수학식 4]

$$[0064] \quad k_M^* t = 2 - (1 - X_t)^{\frac{1}{3}} - 3(1 - X_t)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_t)$$

[0065] 수학식 2 내지 4에서, k_D : 확산 반응 율속 조건에서의 반응속도상수 (1/분), k_R : 계면 반응 율속 조건에서의 반응속도상수 (1/분), k_M : 혼합 율속 조건에서의 반응속도상수 (1/분), t : 환원 반응 시간 (분)을 의미한다.

[0066] 상기 수학식 2 내지 4는 비특허문헌 2로부터 유도한 수학식들이다.

[0068] S40 단계는 상기 반응 속도론적 정보와 상기 온도 사이의 상관 관계 및 상기 반응 속도론적 정보와 상기 가스 분압 조건 사이의 상관 관계를 회귀 직선식으로 나타내는 단계 (d)이다.

[0069] 구체적으로 상기 회귀 직선식은 비특허문헌 2에 근거하여 최소 자승법에 기초하여 얻을 수 있으며, 데이터가 보유된 영역 외의 데이터가 보유되지 않은 영역의 반응속도론적 정보는, 확인점 구간의 반응속도론적 정보를 이용하여 추정할 수 있다.

[0071] S50 단계는 조업 조건을 변화시킨 후, 제선용 로의 위치에 따른 제2의 온도 및 제2의 가스 분압 조건을 구하는 단계 (e)이다.

[0072] 여기서 로의 위치는 앞서 S10 단계에서 정의한 바와 같다. 환원제와 같은 조업 조건의 변화에 따라 각 위치별 온도 및 가스 분압 조건은 달라질 수 있다.

[0074] S60 단계는 상기 제2 온도 및 제2의 가스 분압 조건에 따른 환원율을, 상기 S40 단계에서 도출한 회귀 직선식으로부터 역산하는 단계 (f)이다.

[0075] 본 단계는 조업 조건의 변화후 기설정된 각 위치별 온도 또는 가스 분압 조건 각각에 대해 개별적으로 실시되고, 이에 따라 각 위치별 환원율을 구할 수 있다. S60 단계는 구체적으로는, 회귀 직선식으로부터 역산하여 제2 반응 속도론적 정보를 구하는 단계, 더 구체적으로는 S40 단계에서 도출한 회귀 직선식으로부터 역산하여, S50 단계에서 구한 제2 온도 또는 제2 가스 분압 조건으로부터 제2 반응 속도론적 정보를 구하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, S60 단계는 상기 구해진 제2 반응 속도론적 정보에 기초하여, S30 단계에서 반응 속도론적 정보를 구하는 과정을 역산함으로써 환원율을 구하는 단계를 포함할 수 있다.

[0077] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 조업 조건 변화에 따른 로 위치별 온도 및 전술한 방법으로 추정된 조업 조건 변화에 따른 로 위치별 환원율을 사용하는 것을 특징으로 하는 조업 조건 변화에 따른 열 보존대에서의 환원율을 추정하는 방법이 제공된다.

[0078] 노의 상부와 노의 하부에서는 높이에 따른 온도 변화가 크고 가스와 장입물의 온도차도 크나, 중앙부의 100℃ 부근에서 온도 변화가 거의 없고 가스와 장입물 간의 온도차도 매우 적은 부분이 나타나는데 이를 열 보존대라고 한다. 열 보존대의 환원율로부터 이론적 환원제비를 계산 및 평가할 수 있으므로, 열 보존대의 환원율을 아는 것은 조업 조건의 변화에 따른 영향을 평가하는데 중요하다. 조업 조건의 변화에 따라 어떠한 임의 위치에서 예상치 못한 변화들이 생길 수 있고 이에 의해 열 보존대의 위치가 상하로 움직일 수 있다. 따라서 로의 일부 위치가 아니라 최소한 피상대에서의 각 위치별 환원율을 다 아는 것이 필요할 수 있다. 이러한 열 보존대의 움직임은 조업 효율성에 연관이 있는 지표가 될 수 있다.

[0080] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 조업 조건 변화에 따른 로 위치별 온도 및 전술한 방법으로 추정된 조업 조건 변화에 따른 로 위치별 환원율을 사용하는 것을 특징으로 하는 조업 조건 변화에 따른 용착대 도달시 환원율을 추정하는 방법이 제공된다. 상기 용착대는 침탄에 의한 금속철의 용융 및 저융점 슬래그 형성에 따른 용융이 일어나는 부분이다. 용착대의 도달시 철광석의 환원율에 따라 슬래그 용점이 크게 변하고 이를 통해 슬래그 형성 가능성을 평가할 수 있으므로, 용착대 도달시의 환원율은 조업 조건의 변화에 따른 효과를 평가하기 위한 중요한 지표가 될 수 있다.

[0082] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0084] **[실시예] 산화 철(III, Fe₂O₃) 및 소결광(sinter)의 고로 피상대 위치 별 환원율 추정**

[0085] 장입 원료로는 산화 철(III, Fe₂O₃) 및 소결광(sinter) 분말을 사용하였으며 그 조성은 하기의 표 1과 같다.

[0086] [표 1]

구분	화학 조성(wt%)						초기 환원율 (%)
	T. Fe	Fe ²⁺	M. Fe	CaO/MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
산화철 (III, Fe ₂ O ₃)	69.94	-	0.14	-	-	-	0.20
소결광 (sinter)	58.01	3.91	0.24	10.26	5.47	1.99	2.66

[0087] 본 실시예에서는 장입 원료 분말을 펠렛 형태로 피상화하여 사용하였으나, 상기 장입 원료는 괴광, 소결광과 같은 괴성광 등을 사용하여도 무방하다.

[0089] 로의 위치별 온도 및 가스 분압 조건은 하기 표 2와 같다. 표 2에서 구분 1, 2, 3 등은 로의 위치를 숫자로 표시한 것이다. 가스는 질소(N₂), 일산화탄소(CO), 및 이산화탄소(CO₂)를 사용하였다. 본 실시예에서 온도, 질소(N₂), 일산화탄소(CO), 및 이산화탄소(CO₂) 가스 분압은 비특허문헌 1의 도면 1에 근거하여 도출하였으나, 이 외에도 고로 피상대 반응 모사 조건을 사용하여도 무방하다.

[0090] [표 2]

상대적 위치	구분	온도(°C)	가스 조성(%)			
			N ₂	CO	CO ₂	CO/(CO+CO ₂)
괴상대 상부	1	700	55.00	27.23	17.77	60.50
	2	800	55.00	29.49	15.51	65.54
	3	900	55.00	31.14	13.86	69.21
	4	1,000	55.00	32.38	12.62	71.95
괴상대 하부	5	1,000	55.00	36.00	9.00	80.00
	6	1,000	55.00	40.50	4.50	90.00
	7	1,000	55.00	45.00	0.00	100.00

[0091] 상기 표 2의 온도 및 가스 분압 조건 중 고로 괴상대 상부 반응 단계에서 설정된 온도 및 가스 분압 조건은 산화 철(II, FeO)이 안정한 조건이며, 철 산화물은 하기의 반응식 1, 2에 의해 환원 반응이 진행된다.

[0093] [반응식 1]

- [0094] $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- [0095] [반응식 2]
- [0096] $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- [0097] 도 2에 도시한 바와 같은 열 중량 분석기(10)를 사용하여 600 내지 1,200℃에서 장입 원료를 환원하기 위해 캐리어 가스로서 질소(N_2) 가스 조건에서 기설정된 온도까지 승온하였다. 본 실시예에서는 질소(N_2) 가스를 사용하였으나, 이 외에도 비활성 기체인 아르곤(Ar), 헬륨(He) 등을 사용하여도 무방하다.
- [0098] 기설정된 온도에 도달한 이후, 상기 표 2와 같이 기설정된 산화 철(II, FeO) 안정 조건인 질소(N_2), 일산화탄소(CO), 및 이산화탄소(CO_2) 분압 조건으로 혼합된 가스를 반응기에 주입하였다.
- [0099] 다음으로 기설정된 온도 및 가스 분압 조건에서 시간에 따른 무게 변화가 없을 때까지 반응을 진행시킨 후, 질소(N_2) 가스 분위기에서 상온까지 냉각하였다. 본 실시예에서는 질소(N_2) 가스를 사용하였으나, 이 외에도 비활성 기체인 아르곤(Ar), 헬륨(He) 등을 사용하여도 무방하다.
- [0100] 상기 표 2의 기설정된 온도 및 가스 분압 조건 중 고로 피상대 하부 반응 단계에서는 상기 반응식 1과 반응식 2에 의해 생성된 산화 철(II, FeO)이 하기 반응식 3과 같이 반응을 하여 금속 철(Fe)이 생성된다.
- [0101] [반응식 3]
- [0102] $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO} = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- [0103] 열 중량 분석기를 사용하여 고로 피상대 하부 반응 단계에서의 장입 원료의 반응속도론적 정보를 도출하기 위해 본 실험에서는 1,000℃ 조건에서 상기 표 2와 같이 기설정된 산화 철(II, FeO) 안정 조건인 질소(N_2), 일산화탄소(CO), 및 이산화탄소(CO_2) 분압 조건으로 혼합된 가스를 반응기에 주입한 후 시간에 따른 무게 변화가 없을 때까지 반응을 진행시켰다. 본 실시예에서는 1,000℃ 조건에서의 산화 철(II, FeO) 안정 조건인 질소(N_2), 일산화탄소(CO), 및 이산화탄소(CO_2) 가스 분압 조건을 사용하였으나, 이 외에도 고로 내 열 보존대에 해당하는 온도인 800 내지 1,100℃ 온도 조건에서의 산화 철(II, FeO) 안정 조건인 질소(N_2), 일산화탄소(CO), 및 이산화탄소(CO_2) 가스 분압 조건을 사용하여도 무방하다.
- [0104] 다음으로 고로 피상대 하부 반응 단계의 기설정된 질소(N_2), 일산화탄소(CO), 및 이산화탄소(CO_2) 분압 조건으로 혼합된 가스를 반응기에 주입하여 시간에 따른 무게 변화가 없을 때까지 반응을 진행시킨 후, 질소(N_2) 가스 분위기에서 상온까지 냉각하였다. 본 실시예에서는 질소(N_2) 가스를 사용하였으나, 이 외에도 비활성 기체인 아르곤(Ar), 헬륨(He) 등을 사용하여도 무방하다.
- [0105] 열 중량 분석기에서 도출된 결과값을 토대로 수학적 식 1에 따라 계산하여 장입 원료의 환원율을 산출하였다.
- [0106] 반응속도론적 정보로서 가스 확산, 계면 반응, 혼합 율속에 의한 반응속도상수는 비특허문헌 2로부터 유도한, 전술한 수학적 식 2 내지 4를 이용하여 산출하였다.
- [0107] 상기 도출된 반응속도론적 정보는 하기 표 3과 같다. 본 실험예에서의 반응속도론적 정보는 비특허문헌 2에 근거하여 최소자승법에 의해 가장 높은 정합도를 나타내는 율속 단계를 기준으로 산출되었으나, 이 외에도 다른 반응속도론적 모델에 근거하여 산출되어도 무방하다.

[0108] [표 3]

시료	상대적 위치	구분	율속 단계	반응 속도 상수	R-square
산화철 (III, Fe ₂ O ₃)	괴상대 상부	1	확산	0.000304916	0.8908
		2	확산	0.000467736	0.8658
		3	확산	0.000544859	0.91263
		4	확산	0.00063335	0.94182
	괴상대 하부	5	혼합	0.0038	0.99631
		6	혼합	0.0107	0.9988
		7	혼합	0.02122	0.99882
시료	상대적 위치	구분	율속 단계	반응 속도 상수	R-square
소결광 (sinter)	괴상대 상부	1	확산	0.000188049	0.90766
		2	확산	0.000497405	0.86741
		3	확산	0.000771794	0.87881
		4	확산	0.00111	0.89139
	괴상대 하부	5	혼합	0.00664	0.99659
		6	혼합	0.01984	0.99578
		7	혼합	0.03477	0.99761

[0109]

[0110] 상기 표 3의 결과를 이용하여 고로 괴상대 상부 반응 단계에서 환원 온도별로 반응속도론적 정보를 선형적으로 추정할 수 있다. 다만 데이터가 보유된 영역 외의 환원 온도에 대하여 반응속도론적 정보를 추정하기 위해서는, 최인접 구간의 반응속도론적 정보를 이용하여 추정할 수 있다.

[0111] 또한, 상기 표 3의 결과를 이용하여 고로 괴상대 하부 반응 단계에서 일산화탄소(CO) 분압에 따른 반응속도론적 정보를 선형적으로 추정할 수 있다. 다만 데이터가 보유된 영역 외의 일산화탄소(CO) 분압에 대하여 반응속도론적 정보를 추정하기 위해서는, 최인접 구간의 반응속도론적 정보를 이용하여 추정할 수 있다.

[0112] 상기 도출된 반응속도론적 정보를 이용하여 고로 괴상대 상부 반응 단계, 고로 괴상대 하부 반응 단계에서 반응속도론적 정보의 회귀 직선식을 작성한 결과는 각각 도 3a, 도 3b 와 같다.

[0113] 상기 도출된 회귀 직선식으로부터 환원율을 역산하기 위해 고로 괴상대 위치별 제2 온도 및 제2 가스 분압 조건을 하기 표 4와 같이 정의하였다. 본 실시예의 고로 괴상대 위치별 제2 온도 및 제2 가스 분압 조건은 비특허문헌 1의 도면 1, 비특허문헌 3의 도면 2에 근거하여 정의되었으나, 이 외에도 고로 괴상대 반응 모사 조건을 사용하여도 무방하다.

[0114] [표 4]

상대적 위치	온도(°C)	가스 조성(%)		
		N ₂	CO	CO ₂
0	300	55.00	29.49	15.51
0.1	400	55.00	29.49	15.51
0.2	500	55.00	29.49	15.51
0.3	600	55.00	29.49	15.51
0.4	700	55.00	29.49	15.51
0.5	800	55.00	31.14	13.86
0.6	900	55.00	31.14	13.86
0.7	1,000	55.00	32.38	12.62
0.8	1,000	55.00	38.25	6.75
0.9	1,000	55.00	42.75	2.25
1	1,000	55.00	45.00	0.00

[0115]

[0116] 상기 도출된 회귀 직선식으로부터 상기 표 4의 제2 온도 및 제2 가스 분압 조건으로부터 역산하여 산출된 위치별 환원율을 통하여 장입 원료의 고로 괴상대 위치별 환원율을 추정한 결과는 도 4와 같다.

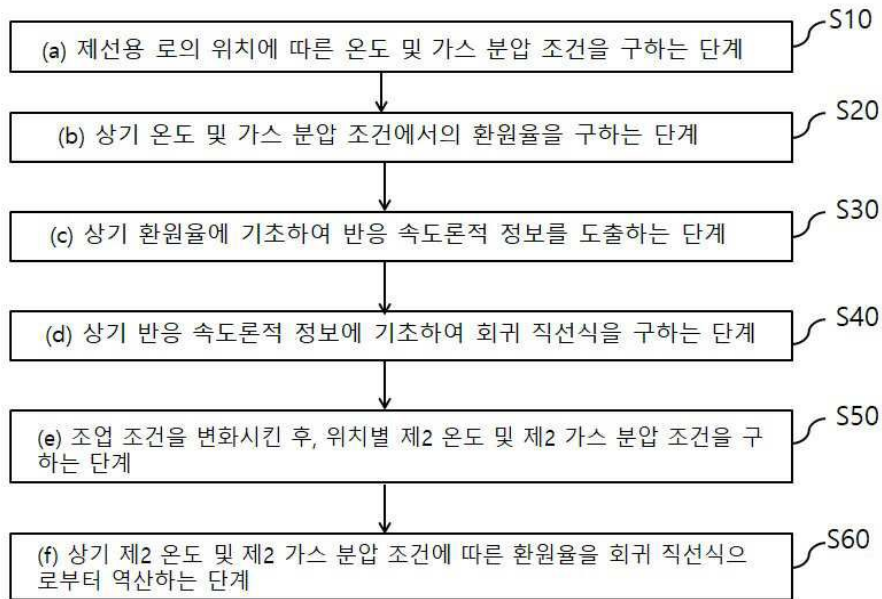
[0117] 상기와 같은 결과를 이용하여 장입 원료의 고로 괴상대 위치별 환원율을 추정하는 방법을 적용 시 코크스 이외의 다른 환원제 사용에 의한 조업 조건 변화에 따른 장입 원료의 고로 괴상대 위치별 환원율 및 그의 변화를 정

량화할 수 있는 표준 조건 설정에 대한 효과를 발휘할 수 있다.

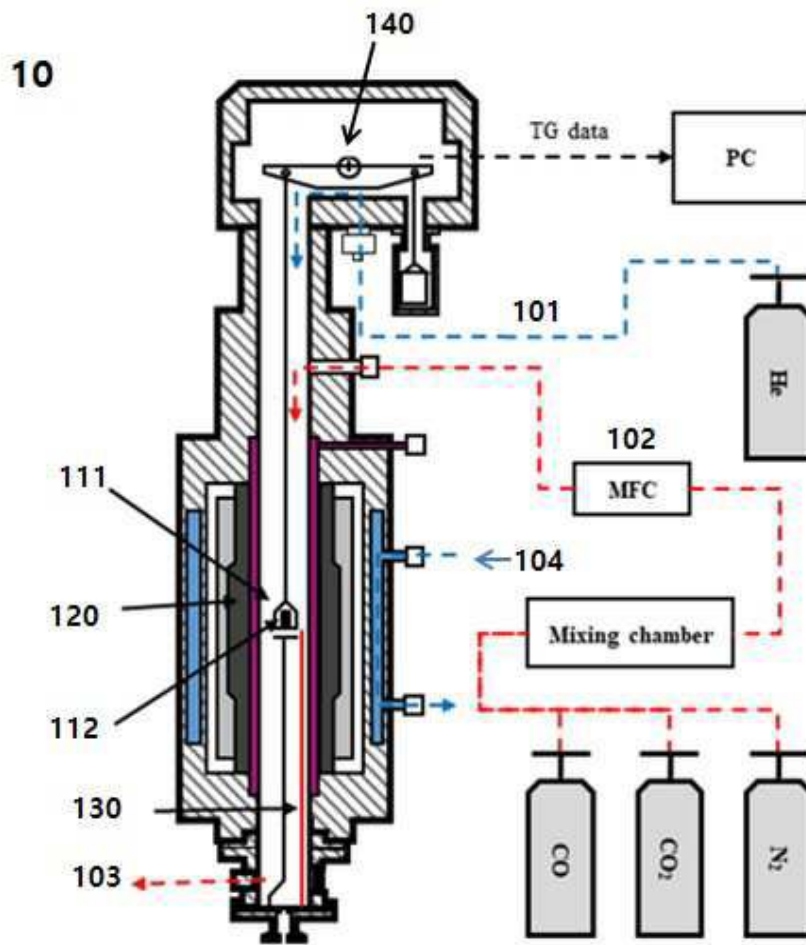
[0119] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

도면

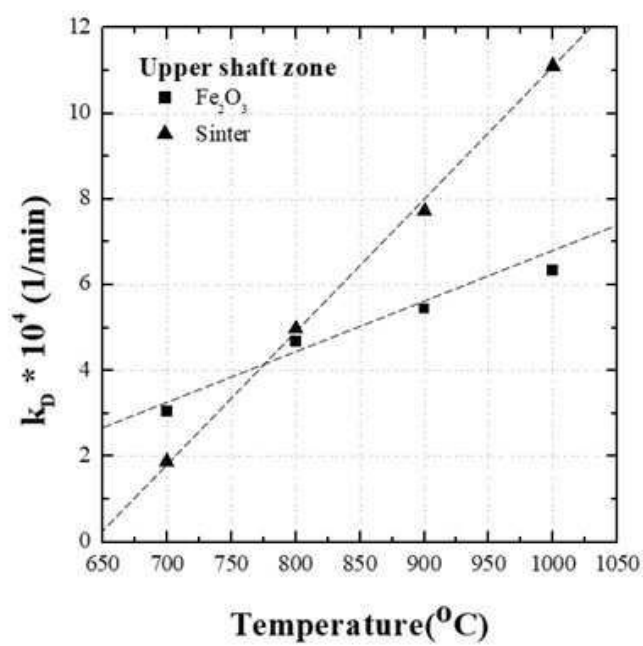
도면1



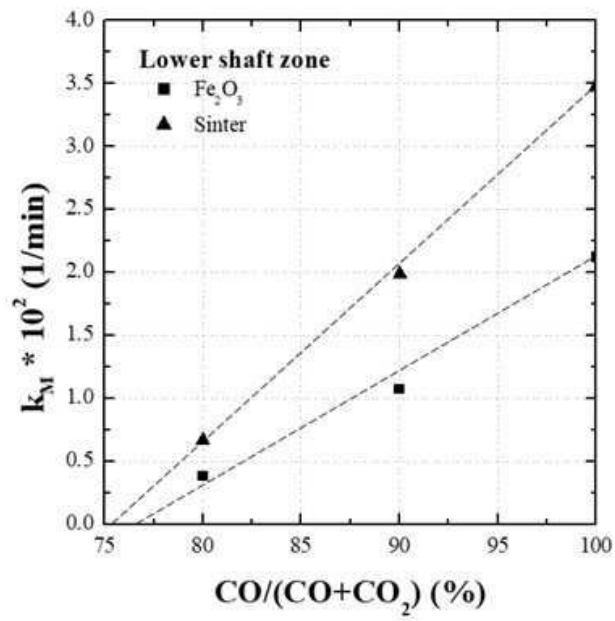
도면2



도면3a



도면3b



도면4

