

스테인레스 혼산 산세 공정에서 NO_x 생성 특성과 과산화수소 첨가에 따른 영향

윤재용·이재의·이수진·이영환*·허진·박성국**·전희동**

아주대학교 환경공학과

*아주대학교 공업화학과

**산업과학기술연구소 수질환경연구팀

The Characteristics of NO_x Formation in Stainless Mixed Acid Pickling Process and The Effect of Hydrogen Peroxide Addition on NO_x Formation

Jeyong Yoon · Jaeeui Yie* · Sujin Lee · Younghwan Lee* · Jin Huh

Sungkook Park** · Heedong Chun**

Dept. of Environmental Eng., Ajou University, Suwon, Korea.

*Dept. of Applied Chemistry, Ajou University, Suwon, Korea.

**Water Protection Team, Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang, Korea.

요약

철산과 불산의 혼산용액을 사용하는 스테인레스 산세 공정에서 많은 NO_x가 발생하고 이로 인한 주위 환경의 피해가 우려되어 왔다. 본 연구는 이미 생성된 NO_x를 제거하는 기존의 환경공학 연구와 달리, 청정기술 개발의 일환으로 기존 산세 공정을 일부 변경하여 NO_x 생성을 저감하기 위한 연구이다. 연구 내용은 크게 둘로 나누어지는데, 첫째로 산세 공정의 다양한 공정 변수가 NO_x 생성에 어떻게 영향을 주는가를 파악하였고 둘째로 NO_x 생성 억제제인 과산화수소가 NO_x 발생량에 미치는 영향을 조사하였다. 중요 결과로는 산세 공정에서 NO_x 생성에 영향을 미치는 주요 산세공정 변수는 불산 농도, 반응 온도이며 NO_x 발생의 원인 물질인 질산 농도의 영향은 불산 농도에 비하여 크지 않다. 합성 혼산의 경우 산세를 하지 않는 동안에도 NO_x를 발생시키나 그 양은 무시할 정도이다. 그러나, 산세 현장의 산세 용액은 산세를 하지 않는 상태에서도 NO_x 발생은 크다. 산세 공정에서 과산화수소 첨가에 따른 NO_x 생성의 저감은 매우 효과적이어서 과산화수소의 농도가 스테인레스 시편 면적에 대하여 9.51×10^{-2} mole/m² 이상일 때 NO_x 발생이 약 80%까지 저감이 되었다. 이러한 결과는 실공정으로 운영되는 스웨덴 AVESTA 산세공정에서 비슷한 정도의 NO_x 생성 저감률을 가져오기 위한 단위산세면적당 과산화수소 주입량의 1/6 정도이다. 실험실에서 행해진 과산화수소 주입에 따른 NO_x 생성저감 결과를 이용하여 단위 산세면적에 대한 경제적인 과산화수소 주입량을 나타내는 영역을 설정하였다.

ABSTRACT : NO_x is mainly emitted from mixed acid pickling process in the stainless industry and its impact to the environment has been worried over. This study which may be considered as one of the development of clean technologies, differing from the traditional end pipe technology is about how to reduce NO_x emission through the modification of corresponding process.

This study consists of two parts. First, the influence of various reaction parameters in a acid pickling process on NO_x emission was investigated. Second, the influence of hydrogen peroxide on NO_x formation, which is known as inhibitor of NO_x emission, was investigated. Major findings in this study are as follows. The important reaction parameters which have a great influence on NO_x emission are the reaction temperature and the concentration of fluoric acid.

The concentration of nitric acid, some of which results in NO_x compound is not as important as the concentration of fluoric acid. Synthetic mixed acid of nitric acid and fluoric acid itself in absent of pickling plate contributed the NO_x emission, however, its impact was negligible in terms of quantity. The addition of hydrogen peroxide to the acid pickling process significantly contributed to the reduction of NO_x emission and successfully achieved 80% reduction of NO_x emission at the condition of 9.51×10^{-2} mole hydrogen peroxide/m² pickling area. This result was compared to literature value from Avesta steel process, indicating a sixth of hydrogen peroxide addition of Avesta's in achieving a same amount of NO_x reduction. The region of the economic hydrogen peroxide addition per unit area of plate to be pickled from the result of this study was established.

1. 서론

스테인레스 산세 공정에서 많은 NO_x가 발생하고 이로 인한 주위 환경의 피해가 우려되어 왔다 [1].

산세 공정에서 발생하는 NO_x의 농도를 줄이려는 노력은 크게 두가지 방향에서 이루어져 왔는데, 첫째로 전통적인 환경공학적인 방법으로 공정 중에서 이미 발생된 NO_x를 환기관을 통하여 모아 처리하는 습식 가스 흡수기술을 이용한다 [2]. 둘째는 공정을 일부 또는 전부를 변화시킴으로써 NO_x의 생성이 전혀 일어나지 않도록 하거나 또는 NO_x 생성량을 줄여 NO_x 제거 후 처리공정의 부담을 덜어주는 방식이 있다 [3,4]. NO_x 생성을 저감하기 위한 공정의 변경은 기존 생산품의 질이나 생산 효율에 부정적인 영향을 미치지 말아야 하는데, 본 연구팀에서 행한 연구 결과에 의하면 산세 공정 중에 NO_x 생성 억제제인 과산화수소의 첨가가 스테인레스 철판의 탈스케일에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보고되었다 [5].

본 연구는 기존의 산세 공정을 일부 변경하여 NO_x 생성을 저감하기 위한 연구의 일환으로 수행되었다. 연구 내용은 둘로 나눌 수 있는데, 첫째로 산세 공정의 다양한 공정 변수가 어떻게 NO_x 생성에 미치는가를 파악하였다. 둘째로 NO_x 생성 억제제인 과산화수소가 NO_x 발생량에 어떻게 영향을 미치는지를 조사하였다.

스테인레스강의 산세 공정은 금속표면에서 스케일을 제거할 뿐만 아니라 금속의 표면특성을 향상시키

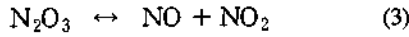
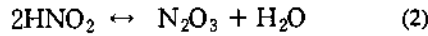
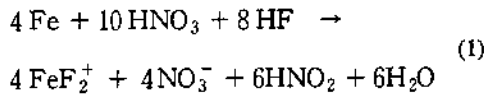
기 위하여 반드시 필요하다 [6]. 일반적으로 사용하는 산세 방식은 전해 산세와 전기 분해없이 질산과 불산을 사용하는 혼산 무전해 방식이 있다. 질산은 산화성 산이고 스테인레스강의 부동태화를 촉진하는 성질을 가지고 있다. 불산은 독성 및 침식성이 강하여 스케일을 제거한다. 질산과 불산의 혼산 산세 공정은 질산과 불산이 금속 표면에 미치는 복합적인 특성으로 짧은 시간에 스테인레스강에 우수한 표면 특성을 갖추게 하며 공식(Pitting)의 위험도 적기 때문에 강종의 구애됨이 없이 가장 널리 사용하고 있다.

그러나 질산과 불산의 혼산 산세의 경우 공정의 부산물로서 NO_x 가스가 발생하게 되는데 방출된 NO_x 가스는 대기 중의 중요한 오염 물질이 되며, 호흡기 질환 유발 및 산성비의 원인이 되어 앞으로 규제가 더욱 강화될 전망이다.

스테인레스 산세 공정에서 발생하는 NO_x 가스를 과산화수소와 같은 첨가제를 사용하여 제어, 저감하는 기초 연구가 일찍이 수행되었고, 청정 기술의 일환으로 주목받아 1983년 스웨덴의 Karlsson 등 [3]에 의해 연구되어 스웨덴 및 프랑스의 몇몇 제철공장에서 실용화 되었다.

2. 이론적 고찰

스테인레스 산세에서 혼산을 사용했을 경우 NO_x 발생 반응은 다음과 같다 [4].



반응식 (1)에서 이론적으로 질산은 스테인레스 표면의 철과 반응하여 아질산으로 환원된다. 아질산(HNO₂)은 비교적 용해도가 큰 물질로서 산세 공정의 정상 상태에서 생성되는 HNO₂는 0.028M에 달한다.

있다고 1983년 스웨덴의 Karlsson [7]은 보고하였다. 과산화수소에 의한 NO_x의 저감 메카니즘은 HNO₂를 HNO₃로 산화시키는 반응이 주단계로 고려되고 있지만, 산세액 중에서 과산화수소의 불안정에 의한 분해 반응이 적정량의 과산화수소를 결정하는 데 어려움이 있다고 보고되고 있다.

3. 재료 및 실험방법

본 연구는 P 제철 공장의 산세 공정을 대상으로 하였다. Fig. 1은 P 제철 공장의 산세 공정을 나타낸 것이다.

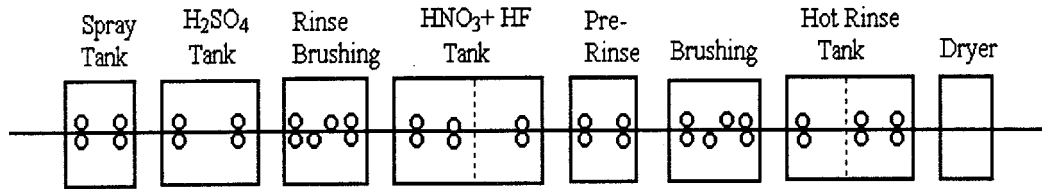
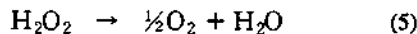
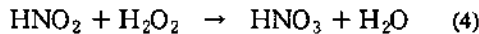


Fig. 1. The schematic diagram of mixed acid washing process in P steel.

식 (2)와 (3)에서 HNO₂는 중간물질인 N₂O₃를 거쳐 NO 혹은 NO₂ 상태로 대기로 방출된다. 따라서 산세 공정에서 일어나는 화학반응 메카니즘에서 HNO₂의 생성은 크게 두가지 중요성을 갖는다. 첫째로 대기에 방출되는 질소산화물의 전구체로서의 역할과 둘째로 질산의 소모를 증가시켜 산세용액의 수명을 단축시키고 폐산처리비용을 증가시킨다.

식 (1)부터 (3)까지 산세 공정에서 NO_x를 생성하는 반응메카니즘하에서 아질산을 함유하는 산세액에 과산화수소를 첨가할 경우 다음과 같은 두가지 반응을 생각할 수 있다 [7].



식 (4)는 주입한 과산화수소가 산세용액의 아질산과 반응하여 아질산이 질산으로 산화하는 반응이고 식 (5)는 과산화수소가 산세용액하에서 자기분해하는 반응인데, 식 (4)와 같이 과산화수소와 질산을 병행하여 사용할 경우 NO_x의 발생을 크게 저감시킬 수

있을 것으로 예상된다. 열연 공정과 소둔 공정을 거친 스테인레스판은 황산조에서 전처리 과정을 거치고 표면에 묻은 황산과 탈스케일된 불순물을 제거하는 Rinse, Brush공정을 거친 후, 불산과 질산의 혼산조를 지나 표면에 묻은 혼산과 탈스케일된 불순물을 제거하는 Pre-rinse와 Brush공정을 거쳐 건조 공정을 끝으로 산세 공정이 마무리되게 된다. 이와 같은 현장의 산세 공정을 참고로 하여 실험실에서 산세반응을 수행하였다.

황산 전처리 과정에서 97% 황산(Osaka 松野園製藥所, Japan)을 사용하였고, 혼산산세 처리 과정에서 61% 질산(Osaka 松野園製藥所, Japan)과 50% 불산(J.T.Baker, U.S.A.)을 사용하였다. 또한 NO_x 발생 억제제인 과산화수소는 35% 용액(Junsei chemical, Japan)을 사용하였다.

실험실에서 사용한 산세 반응기는 Fig. 2와 같이 Polyethylene재질로 된 회분식 원통형 반응기를 사용하였다. 반응 용기의 부피는 3.3ℓ이며 반응기 부피의 80%를 산세액으로 채웠다. 시편의 산세시간을 조절하기 위하여 Fig. 2의 a와 같이 시편 담금장치를 사용하였고 산세 반응 중에 발생한 NO_x를 NO_x 검출기까지 원활하게 이동시키기 위해서 고순도 질소를 운반 가스로 사용하였다. 산세액의 교반을 위하여 반

용기 중앙에 교반기를 설치 하였으며, 반응 온도 조절을 위해서 항온조를 사용하였다.

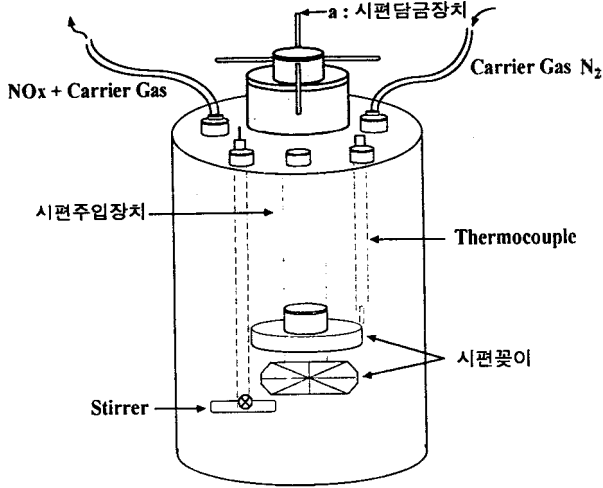


Fig. 2. Acid washing reactor.

본 실험에 사용된 스테인레스 시편은 P 제철에서 공급받았다. 시편은 열연 공정을 거친 Austenite계 STS 304 black coil로, 대표적인 화학 성분은 철, 크롬 및 니켈이다. 시편의 크기는 60(L)×60(W)×3(T) mm이다. 본 실험에 사용된 기본 산세 조건은 Table 1 과 같고 특별한 언급이 없는 한 산세액은 새로 제조하여 사용하였다.

Table 1. The typical condition of mixed acid in acid pickling process

산 세 액	농 도 % (M)	처리온도(℃)	
황 산	12.3 % (2.30 M)	90 ℃	
혼 산	질 산	16.4 % (3.60 M)	55 ℃
	불 산	3.0 % (1.70 M)	55 ℃

본 실험에 사용된 기본 산세 반응 실험은, black coil인 시편을 전기로에서 1100℃, 1분간 열 처리한 후 상온에서 식힌 후에 시편을 12.3%의 황산조에서 90℃에서 1분간 전처리를 한다. 여기에서 황산 전처리하는 시편의 스케일층을 빠른 속도로 침식시켜 혼산

처리 공정을 매우 용이하게 한다. 1분간 황산 처리를 한 뒤에는 가볍게 흐르는 물로 3번씩 Rinsing과 Brushing작업을 한 후 시편을 16.4%인 질산과 3%인 불산으로 이루어진 55℃의 혼산 용액에 산세 처리 과정을 1분간 거치는데, 여기에서 발생하는 NO_x가스는 화학 발광법(Chemiluminescence)을 이용한 NO_x 분석장치(API MODEL 200A Chemiluminescent NO/NO₂/NO_x Analyzer)에 의해 분석하였다. 과산화수소 첨가에 의한 NO_x 생성특성 실험에서는 과산화수소를 산세 반응조에 직접 주입하였으며, 35% 원액을 그대로 넣거나 희석하여서 사용하였다.

4. 결과 및 해석

4.1. 합성산세액을 사용한 NO_x의 생성특성

(1) 무산세시 혼산세용액에서 NO_x 생성 특성

산세 공정이 진행되지 않는 상황에서 얼마만큼의 NO_x가 생성되는지를 파악하기 위하여 무산세시 혼산 용액에서 NO_x 생성실험을 수행하였다. 여기에서 무산세라 함은 스테인레스 시편을 혼산 용액에 주입하지 않는 것을 의미한다. 혼산 용액은 고농도 질산을 포함하고 있고 질산을 혼화하는 과정에서 일부 질산이 휘발하면서 NO_x 생성을 예견할 수 있다.

120분 동안 발생하는 NO_x량을 세차레 측정하였다. 여기에서 측정시간 120분은 여러 실험을 수행해야 하는 현실적인 측면이 고려되었다. 혼산 용액의 조성은 질산 16.4%, 불산 3%이고 산세 용액의 온도는 55℃이다.

Fig. 3은 산세를 행하지 않는 조건에서 시간에 따른 NO_x 발생을 측정한 결과 중의 하나이다. Fig. 3에서 Y축은 mL/m³(ppm)으로, Carrier Gas의 단위 부피당 NO_x, NO, NO₂의 부피로 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 스테인레스 시편을 혼산세

액에 주입하지 않은 상태에서 NO_x 발생을 관찰할 수 있었고, 2시간 동안 발생한 NO_x 의 양은 혼산 산세 용액을 기준으로 $1.45 \times 10^{-5} \text{M} \sim 4.23 \times 10^{-5} \text{M}$ ($2.91 \times 10^{-5} \text{M} \pm 1.40 \times 10^{-5} \text{M}$)이었다. 이러한 정도의 NO_x 생성량은 동일 시간 동안 시편 1개의 NO_x 생성량(4.1의 (2)참조)의 2%미만으로 무산세시 발생하는 NO_x 발생은 무시할 정도라고 하겠다. 시간에 따른 NO 와 NO_2 의 합인 NO_x 의 농도가 대체로 50mL/m^3 이하를 유지하였다.

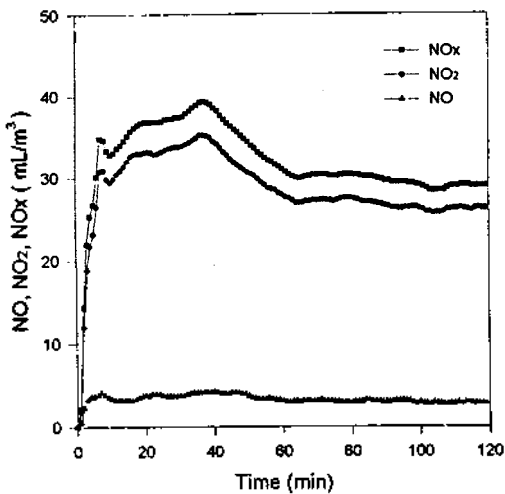


Fig. 3. The Characteristics of NO_x formation from acid pickling solution in absence of acid pickling.

(2) 스테인레스 시편 산세량에 따른 NO_x 생성

본 실험에서는 스테인레스 산세량에 따른 NO_x 생성량을 조사하였다. 산세량에 대한 조절은 혼산 용액에 주입하는 스테인레스 시편 갯수로 하였으며, 시편 수를 1개에서 4개까지 변화시켰다. 혼산 용액의 조성은 Table 1과 같다. 산세 시간은 1분이고 1분 산세 후에 시편에서 더 이상의 산세 반응이 일어나지 않도록 한 상태에서 120분 동안 NO_x 의 발생을 측정하였다 (Fig. 4). NO_x 생성량은 산세반응기에서 발생한 NO_x 총량을 시편 단위면적에 대한 NO_x 생성량 (Fig. 4의 왼쪽 Y축)으로 나타내었고 오른쪽 Y에 참고로 혼산 단위용액부피에 대한 NO_x 생성량으로 표현하였다.

Fig. 4에서 재현성을 보기 위하여 1개의 산세 시편

을 주입하였을 경우에 대해 두차례 실험을 수행하였는데, NO_x 생성량이 각각 0.64mole/m^2 ($1.90 \times 10^{-3} \text{M}$)와 0.59mole/m^2 ($1.76 \times 10^{-3} \text{M}$)로 재현성에 있어 비교적 좋은 결과를 얻었다.

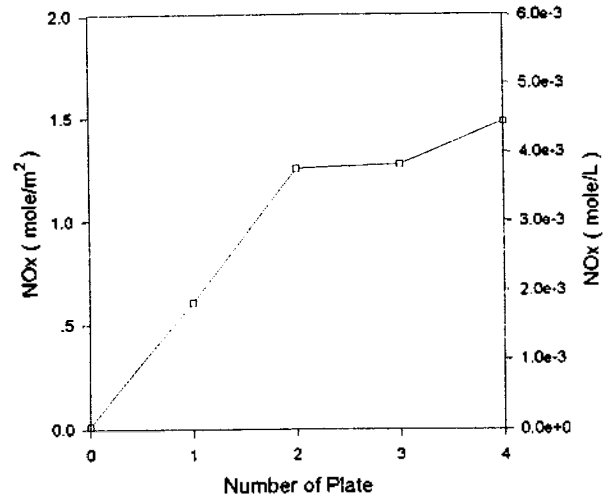


Fig. 4. NO_x formation as a function of the number of plate.

Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 산세 시편을 증가시키기에 따라 NO_x 발생량은 증가하고 있다. 2개의 산세 시편을 산세할 경우, 1개의 산세 시편을 산세할 경우에 비교하여 산세 시편의 면적에 따라 발생량이 비례하고 있으나, 시편 3개와 4개를 산세할 때에는 2개의 시편을 산세할 경우와 별다른 차이를 보이고 있지 않다.

산세 면적 증가에 따른 NO_x 생성 증가가 줄어드는 것은 여러 가지 요인들이 있을 수 있으나 우선적으로 반응기 내의 혼화 정도가 산세 시편이 크게 증가함에 따라 감소하여 산세 정도에 영향을 미치는 것이라 생각된다. 그러나 혼화 정도가 산세에 미치는 영향을 파악하지는 않았다.

(3) 불산농도 변화에 따른 NO_x 생성특성

불산은 혼산 산세 용액에서 농도가 높을 경우 산세 속도를 증가시키는 한편 너무 높을 경우 파잉산세가 일어나 스테인레스 표면 품질을 악화시킨다 [6]. 본 실험에서 혼산 용액에서 불산 용액 농도 변

화에 따른 NO_x 생성 특성을 조사하였다. 질산 용액은 16.4%로 일정하게 유지하였고, 불산 용액의 농도는 0%에서 7%까지 변화를 주었고 시편수는 1개를 사용하였다.

Fig. 5는 불산농도 변화가 NO_x 발생량에 어떠한 영향을 미치는 지를 보여주고 있는데, 불산 농도가 증가하면 생성되는 NO_x 생성량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 1% 불산 농도에서 NO_x 생성량은 0.142 mole/m² (4.22×10^{-4} M)이고, 7% 불산농도에서의 생성량은 1.26 mole/m² (3.73×10^{-3} M)으로 약 9배의 증가가 보여진다. 이는 불산 농도가 증가할수록 스테인레스 강 표면이 더 많이 침식되어 결과적으로 더 많은 NO_x 생성을 유발하는 것으로 추정된다.

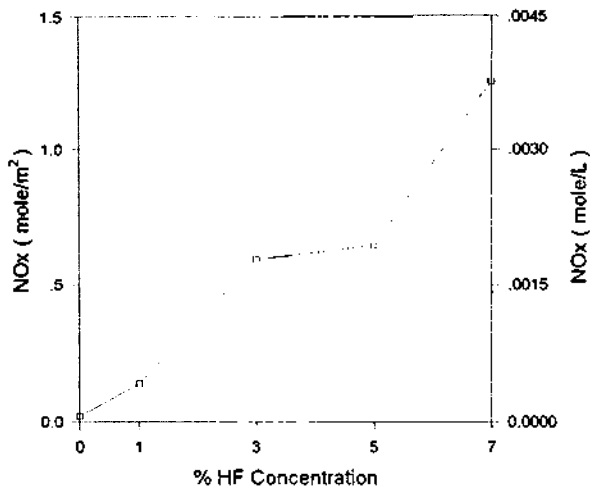


Fig. 5. NO_x formation as a function of the % concentration of hydrofluoric acid.

불산 농도 증가에 따른 NO_x 생성증가를 보다 정량적으로 파악하기 위하여 단위% 불산 농도에 따른 NO_x 발생량을 Fig. 5의 결과를 이용하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 ---는 4가지 서로 다른 불산 농도 실험조건에서 단위 % 불산 농도에 따른 NO_x 발생량의 평균값을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 혼산 용액에서 NO_x의 발생량은 단위 % 불산 농도에 따라 $0.162 \text{ mole/m}^2 \pm 0.032$ 만큼씩 NO_x 생성이 증가함을 알 수 있다.

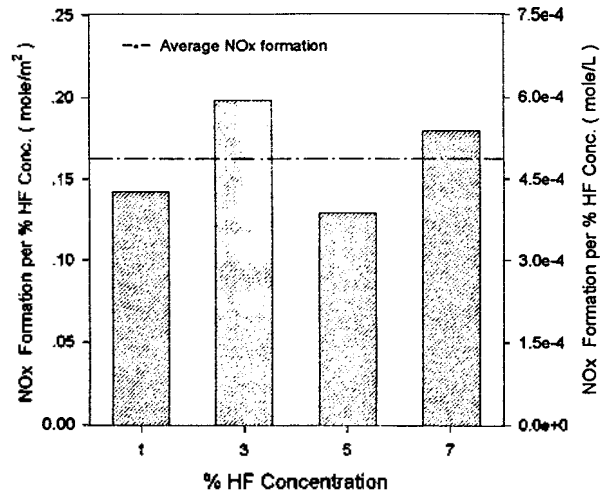


Fig. 6. NO_x formation per %HF concentration as a function of % hydrofluoric acid concentration.

(4) 질산농도변화에 따른 NO_x 생성특성

산세 공정에서 질산은 NO_x 생성의 원인 물질이다. 본 실험은 혼산용액에서 질산 농도를 변화시킬 경우 NO_x 생성 특성을 조사하였다. 혼산용액의 불산농도는 3%로 일정하게 유지하였고, 질산농도는 0%에서 30%까지 변화를 시켜 NO_x 생성을 측정하였다. 산세 시편 수는 1개로 하였다.

Fig. 7은 질산농도를 변화시킬 경우에 질산과 불산의 혼산용액하에서 NO_x 생성 특성을 나타낸 결과이다. Fig. 7에서 보면 질산 농도가 증가하면 그에 따라 NO_x 생성량이 증가됨을 볼 수 있는데, Fig. 5의 불산 농도 증가에 따른 NO_x 생성의 증가보다는 크게 둔감하다. 이는 질산이 NO_x 생성의 필수조건으로 충분조건은 아니며 다른 산세 반응조건이 NO_x 생성에 유리하게 되지 않는 한 NO_x 생성에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Fig. 7로부터 질산농도 증가에 따른 NO_x 생성 증가를 단위 % 질산에 따른 NO_x 발생량으로 살펴보면 혼산용액에서 단위 %의 질산농도에 대한 NO_x 생성량이 $2.96 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2 \pm 6.46 \times 10^{-3}$ 이다. 이 정도의 생성량은 불산 농도 1%증가에 따른 NO_x 발생 증가량과 비교할 때 약 19%에 해당한다. 질산은 침식성이 없는 산으로 질산 농도의 증가에 따른 산세반응시

NO_x 생성의 증가가 비교적 완만한 NO_x 생성의 증가를 보인 것은 질산의 농도가 증가함에 따라 혼산용액의 불산이 침식작용을 촉진시켜 NO_x 생성을 증가시키는 것으로 추정할 수 있다.

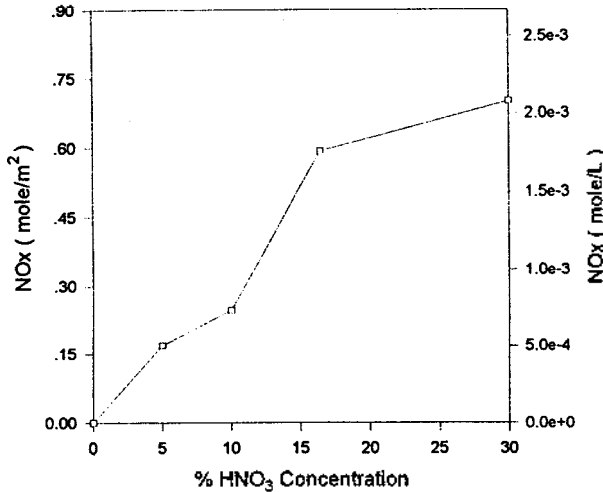


Fig. 7. NO_x formation as a function of % nitric acid concentration.

(5) 산세온도변화에 따른 NO_x 생성 특성

본 실험은 혼산 산세 공정에서 산세 온도 변화가 NO_x 생성 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 혼산 온도는 30℃와 55℃로 하였고, 산세 시편 수는 1개를 사용하였다.

Fig. 8은 산세 온도 변화에 따른 NO_x 생성 특성을 나타낸 결과이다. Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 30℃에서의 NO_x 생성량은 일반적인 현장 산세 온도에서인 55℃에 비하여 약 24%에 불과하였다. NO와 NO₂ 생성비는 30℃에서 1 : 0.8, 55℃에서 1 : 1.4로 산세 온도가 높을수록 NO₂ 생성이 증가한다. 온도가 60℃ 이상은 불산 증발이 심하게 이루어지며, 반응기의 재질인 Polyethylene의 내열성이 불과 70~80℃ 밖에 안되어 60℃이상의 고온에서의 실험은 할 수 없었다.

(6) 장기 산세시 NO_x 생성 특성

현장의 P제철 산세 공정의 산세 시간은 약 1분 정도이다. 본 연구에서 행한 산세실험 대부분의 산세시

간은 현장 산세시간을 고려하여 1분을 선택하였다.

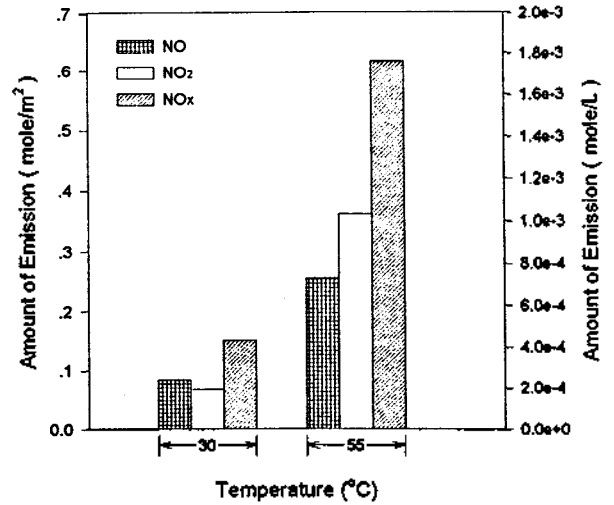


Fig. 8. NO_x formation as a function of temperature.

실험실 Batch 산세반응은 현장에서와 같은 산세 발생 특성, 즉 산세 시간에 따라 비교적 일정한 NO_x 발생시키는 특성을 조사하는데 어려움이 있다. 따라서, 본 실험에서는 1개의 시편을 혼산세 용액 안에다 계속 담가 놓은 채 산세반응을 진행시켜 생성하는 NO_x를 측정하였다(장기 산세). 시편은 열처리와 황산 전처리가 된 것을 1개 사용하였고, 산세 온도는 55℃이다. 장기 산세시 NO_x 생성결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 시편을 장시간(2시간) 산세를 행하면, 처음부터 NO_x량이 크게 증가하여 산세 시간 17분(시편 투입전인 초기 안정화 시간 5분 제외) 만에 NO_x 측정 기기가 검출할 수 있는 최대 농도를 초과하였다. 산세시간을 길게함에 따라 NO_x 검출기의 최대 허용농도이상으로 NO_x의 생성이 꾸준히 증가하는 것은 다음과 같은 의미를 갖는다. 단위산세면적당 NO_x 생성이 일정하다고 가정하고 무산세시 혼산용액에서 NO_x 생성량은 무시할 정도이므로 산세 결과로 변화된 혼산액의 조성변화가 NO_x 생성의 증가에 크게 기여하는 것이 아닌가 추정된다. 산세결과로 시편 표면으로부터 떨어져나온 금속슬러리가 계속해서 산세반응과 같은 NO_x 생성반응에 참가하는 것이 아닌가 생각된다. 물론 이와 같은 추정을 검증하기 위해서는 추가적인 실험이 필요한 것으로 판단된다. Fig.

9에서 기기 안정화 시간 처음 5분을 제외한 산세 시간 17분까지의 NO_x 생성량은 2차례 실험의 평균치로 0.365mol/m²(1.1×10⁻³M)이며, 이는 1분 산세의 경우 동일 시간 동안 NO_x 생성량의 2.3배에 달한다.

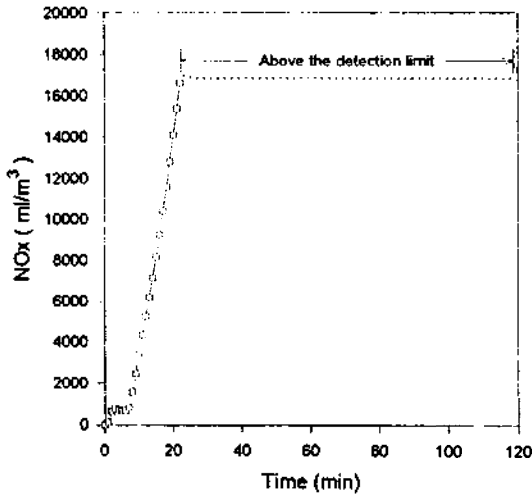


Fig. 9. The characteristics of NO_x formation in the long term acid pickling.

4.2. P 제철 산세액을 사용한 NO_x 생성 특성

합성 산세 용액을 이용한 실험에서 소모중인 산세액과 용해 금속의 영향을 배제하기 위해서 대부분의 경우 새로 산세 용액을 제조하여 사용하였다. 그러나 이런 산세 용액과 실제 현장에서 사용중인 혼산 용액과는 녹아있는 금속농도면에서 큰 차이가 있다. 따라서 본 실험에서는 현 P 제철 열연 산세 공정에서 사용되어지고 있는 산세용액 일부를 취하여 산세를 하는 경우와 산세를 수행하지 않는 경우로 나누어 NO_x 발생 특성을 조사하였다. 산세 시료 용액은 질산 농도 163g/L(11.8%), 불산 농도 30g/L(2.7%), 금속 농도가 32g/L가 함유되어 있다.

Fig. 10에 무산제시 P 제철 혼산 용액과 합성용액에서 나오는 NO_x 발생량을 비교하여 나타내어 보았다. Fig. 10에서 보면 극명하게 P 제철 산세 용액에서 무산제의 경우에도 많은 NO_x를 생성시킬 수 있는 특성이 있음을 알 수 있다. 금속 농도가 다량 녹아있는 현장 산세 용액에서 무산제시 NO_x의 생성량이 실

험실 합성 산세 용액에서의 NO_x 생성량의 70배이상에 달하였다. 이러한 현장 산세 용액은 산세를 중단한 경우에도 NO_x를 발생시킬 수 있는 중간체 물질이 용액 중에 상당히 있어 NO_x 발생량에 영향을 미치는 것으로 추정된다. 이렇게 산세용액이 NO_x 생성에 큰 영향을 미칠 수 있음은 4.1, (6)의 장기산세의 영향에서도 간접적으로 관찰되었다. Fig. 10에서 P' 산세 용액은 P 산세 용액과 같은 용액이나 3개월 정도 실험실에 방치한 후에 NO_x 생성량을 측정한 것인데, NO_x 생성량이 1.48mole/m² (4.39×10⁻³M)에서 0.86mole/m² (2.54×10⁻³M)로 58% 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 현장 산세 용액 안에 일정한 정도의 NO_x를 생성시킬 수 있는 능력(Capacity)이 시간에 따라 감소하고 있음을 뜻한다.

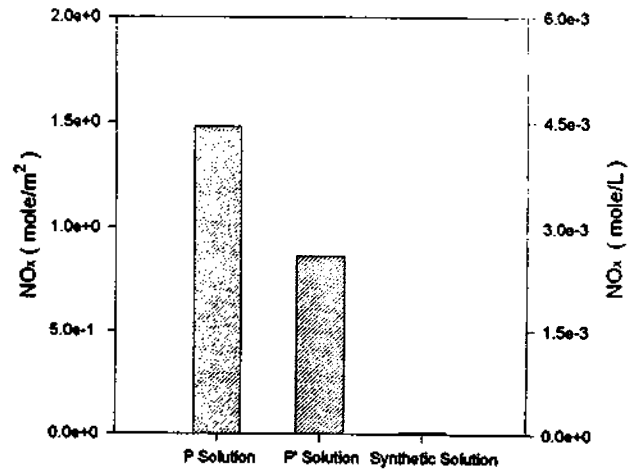


Fig. 10. Comparison of NO_x formation between field mixed acid and synthetic mixed acid in the absence of acid washing.

현장 산세 용액의 NO_x를 발생시킬 수 있는 잠재력은 산세 공정에도 영향을 미쳐 NO_x 발생량 증가에 기여할 것으로 예상된다. 산세용액의 어떠한 측면이 NO_x 생성 잠재력과 관련이 있는지를 파악하면 NO_x 생성을 억제하는 산세관리지침을 마련할 수 있으리라 생각한다.

현장 산세 용액을 이용한 산세 실험의 조건은 산세 시편이 1개, 산세 시간은 120분으로 하였으며, 온

도는 55℃로 하였고 현장 산세 용액은 Fig. 10의 P 용액을 다시 사용하였다. Fig. 11은 P 제철 산세 용액과 합성 산세 용액의 NO_x 생성 특성을 비교한 것인데, 합성 용액은 반응 초기 10분 정도에서 최고 농도가 나타난 반면, P 제철 용액은 다른 특성을 보여 주는데 시편이 산세 용액에서 제거되고 상당 시간이 지난 후에도 비교적 높은 NO_x 발생을 유지하고 있다.

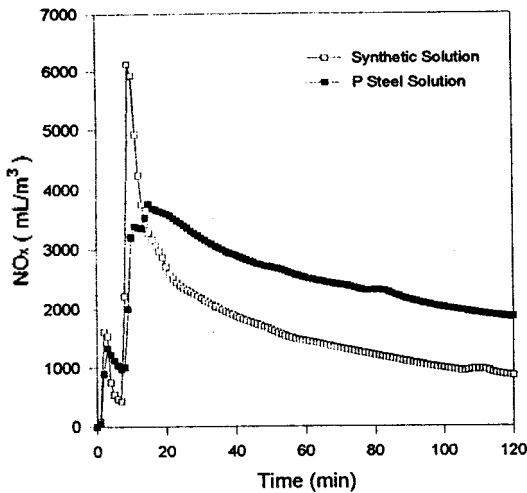


Fig. 11. Comparison of NO_x formation between field mixed acid and synthetic mixed acid.

Fig. 11에서 보면 P 산세 용액에서 NO_x 생성량이 합성 용액을 사용했을 경우보다 크기는 하지만 1.5배 정도로 크게 차이는 나지 않는다. P 제철 용액에서 산세시 NO_x 발생량은 $8.81 \times 10^{-1} \sim 9.18 \times 10^{-1} \text{ mole/m}^2$ ($2.61 \times 10^{-3} \sim 2.71 \times 10^{-3} \text{ M}$)으로 Fig. 10의 초기 P 제철 용액 무산세시 NO_x 생성량인 $4.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ 보다도 작다. 이는 P제철 산세 용액을 계속해서 사용하고 실험실에 방치하는 과정에서 산세 용액 자체의 NO_x 생성에 기여하는 능력이 감소하였기 때문으로 추정된다.

4.3. 과산화수소 주입에 따른 NO_x 생성 특성

NO_x 생성억제제인 과산화수소를 사용하여 스테인레스 산세 공정에서 발생하는 NO_x를 저감하는 특성을 조사하는 것은 본 연구의 중요 관심사이다. 지금까지는 NO_x 생성 억제제를 사용하지 않는 상태에서

다양한 산세 조건의 NO_x 생성 조건을 파악하였다. 본 실험에서는 합성 산세 용액을 이용하여 산세 반응을 할 경우 과산화수소를 사용하여 NO_x 생성 저감 특성을 조사하였다. 과산화수소는 산세 반응을 시작하기 직전에 일시에(bulk addition) 주입하였다.

Fig. 12는 과산화수소 $9.51 \times 10^{-2} \text{ mole/m}^2$ ($2.82 \times 10^{-4} \text{ M}$) 첨가에 따른 NO_x 생성특성과 과산화수소를 첨가하지 않을 경우를 비교한 것이다. Fig. 12에서 보면 과산화수소의 첨가에 따른 NO_x 생성감소가 뚜렷이 나타난다 (점선표시 면적). 최대농도가 6000 ml/m³에서 2000 ml/m³정도로 떨어졌으며 그 이후 2 시간까지의 NO_x 생성도 그 차이가 크게 유지되고 있다.

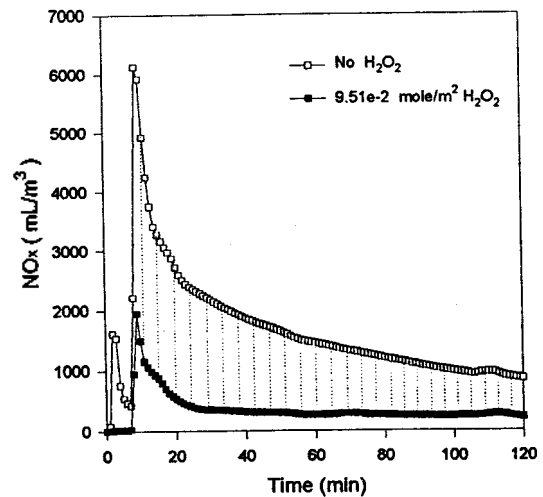


Fig. 12. The effect of hydrogen peroxide addition on NO_x formation.

Fig. 13은 과산화수소첨가량의 변화에 따른 NO_x 생성량의 감소를 나타낸 것인데 주입 농도는 $9.51 \times 10^{-3} \text{ mole/m}^2$ ($2.82 \times 10^{-5} \text{ M}$)에서 $7.05 \times 10^{-1} \text{ mole/m}^2$ ($2.09 \times 10^{-3} \text{ M}$)까지 변화시키면서 NO_x 생성을 조사하였다. Fig. 13에서 보면 과산화수소 주입량을 $9.51 \times 10^{-2} \text{ mole/m}^2$ 까지 증가시킴에 따라 NO_x 생성량이 감소됨을 관찰할 수 있다. 예를 들면 과산화수소의 주입농도가 $9.51 \times 10^{-2} \text{ mole/m}^2$ ($2.82 \times 10^{-4} \text{ M}$)일 때 NO_x 생성 저감은 과산화수소를 전혀 주입하지 않은 경우에 비교하여 약 79%에 달한다(Fig. 12의 결과). 과산화수소를 $9.51 \times 10^{-2} \text{ mole/m}^2$ 이상 주입한 경우는 더 이상

의 NO_x 생성을 감소시키지 못해 이 이상의 과산화수소 주입에서의 NO_x 생성 저감효율이 매우 낮은 것으로 판단된다.

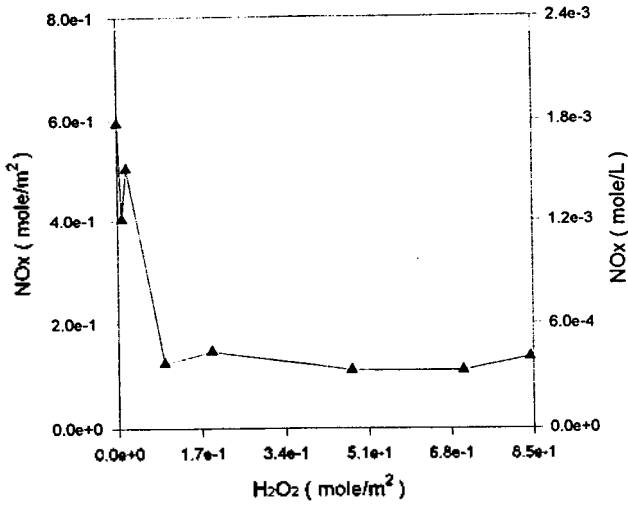


Fig. 13. The effect of hydrogen peroxide addition on NO_x formation.

Fig. 14는 P 제철용액과 실험실 합성용액에서 과산화수소를 첨가하였을 경우 NO_x 생성 저감을 비교한 것이다. P 제철용액은 Fig. 10에서 사용한 용액을 사용하였고 과산화수소 농도는 $1.05 \times 10^{-1} \text{mole/m}^2$ 이고 과산화수소 주입은 산세시작 10분동안에 주입하였다. Fig. 14에 합성용액의 경우 P 제철용액에서의 과산화수소 첨가량 $1.05 \times 10^{-1} \text{mole/m}^2$ 과 유사한 $9.51 \times 10^{-2} \text{mole/m}^2$ 의 과산화수소를 첨가한 결과를 포함하였다. Fig. 14에서 보면 P 제철용액과 합성용액의 NO_x 발생량의 차이에도 불구하고 비슷한 정도의 과산화수소를 주입한 경우 NO_x 생성 저감비율이 비슷하게 나타나는데, P 제철용액은 약 75% 줄어드는 반면 합성용액은 80%가 줄어들었다.

다음은 주입하는 과산화수소에 대한 감소하는 NO_x량의 화학량을 조사하였다. 식 (2)와 (3)에서 2M의 아질산은 각각 1M의 NO와 NO₂를 생성한다. 그리고 식 (4)에서 과산화수소 1M은 1M의 아질산을 질산으로 전환시켜 NO_x 생성을 저감한다. 이러한 화학양론적인 반응이 본 연구의 산세반응에서 어떻게 나타나고 있는지 살펴보기 위하여 Fig. 13의 결과를

이용하여 과산화수소 주입량의 변화에 따라 감소한 NO_x 감소량을 계산하여 Fig. 15에 나타내었고, 수평 점선은 주입한 과산화수소에 대한 감소한 NO_x 감소량이 동일한 영역을 표시하였다.

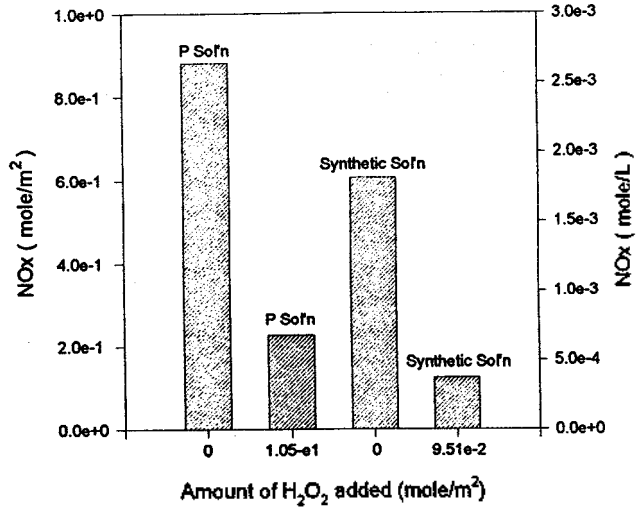


Fig. 14. Comparison of effect of hydrogen peroxide addition on field mixed acid and synthetic mixed acid.

참고로 Fig. 15의 오른쪽 Y축은 NO_x 생성 감소량 (%)을 나타내었다. Fig. 15에서 보면 평행한 점선과 만나는 과산화수소 주입량 $4.75 \times 10^{-1} \text{mole/m}^2$ 을 경계로 왼편은 NO_x 생성량이 주입한 과산화수소보다 더 많이 감소되었다. 즉, NO_x 생성을 억제하는데 과산화수소가 효율적으로 사용된 영역이며 $9.51 \times 10^{-2} \text{mole/m}^2$ 의 경우는 그 비율이 20배에 달하였다.

반면 과산화수소를 $4.75 \times 10^{-1} \text{mole/m}^2$ 이상 주입할 경우는 주입한 과산화수소에 대한 감소한 NO_x 감소량은 크게 떨어져 과산화수소 $7.05 \times 10^{-1} \text{mole/m}^2$ 일 때 비율이 0.7배가 되었다. 이러한 결과는 NO_x 생성 저감곡선과 함께 NO_x 생성을 저감하기 위한 경제적인 과산화수소 주입영역을 설정할 수 있으리라고 판단된다. Fig. 15에 NO_x 생성 저감률이 75% 이상이고 주입한 과산화수소에 대한 NO_x 생성 저감이 1 이상인 영역을 경제적인 NO_x 저감영역으로 설정하여 이에 해당하는 단위산세면적에 대한 과산화수소 주입량을 구간을 표시하였다.

4.4. 외국 산세 공정 자료와의 비교

본 연구의 주요 관심사는 스테인레스 산세 공정에서 발생하는 NO_x 생성에 대하여 과산화수소를 사용하여 제어하기 위한 기초자료를 확보하기 위한 것이다. 스웨덴에 있는 AVESTA 산세 공정은 위의 기술을 공장규모로 적용하는 공정 중에 하나이다. Table 2에는 본 연구에서 얻어진 결과와 AVESTA 산세 공정의 결과를 비교하여 나타내었다.

문헌상의 AVESTA 결과는 단위 산세면적에 대한

NO_x 발생량을 kg/m² 로 보고되었다 [4]. 그러나 NO_x의 구성성분인 NO와 NO₂의 구성비가 보고되어 있지 않아 본문에서 통일적으로 사용하고 있는 단위인 mole/m²로 전환시킬 수 없다. 따라서 본 연구의 mole/m²단위로 나타낸 실험결과를 산세면적에 대한 NO_x 발생 질량(kg/m²)으로 환산하여 결과를 Table 2에 나타내었다. AVESTA 산세 공정(AB)의 산세온도는 Batch식 경우는 40℃이고 그외는 60℃로 본 연구의 산세온도와 유사하다.

Table 2. Comparison of the results of this study with the data from AVESTA process

¹⁾ 75% NO_x Reduction

() : mol/m²

구 분	Type of pickling Process	H ₂ O ₂ 주입량 (mol/m ²)	NO _x Emission (kg/m ²)
AVESTA	AB	Continuous operation without H ₂ O ₂ injection	- 0.022
		Batch operation without H ₂ O ₂ injection	- 0.018
	KBR	-	5.58 × 10 ^{-1 1)}
This study (lab. scale)	Batch operation without H ₂ O ₂ injection	-	0.0186 (0.5939)
		9.51 × 10 ⁻³	0.0153 (0.4026)
	1.91 × 10 ⁻²	0.0191 (0.5018)	
	Batch operation with H ₂ O ₂ injection	9.51 × 10 ⁻²	0.0047 (0.1248)
		1.91 × 10 ⁻¹	0.0056 (0.1471)
		4.75 × 10 ⁻¹	0.0042 (0.1112)
		7.05 × 10 ⁻¹	0.0042 (0.1113)

Table 2에 나타낸 본 연구의 결과는 산세 시편 1 개를 주입한 경우만 포함하였다.

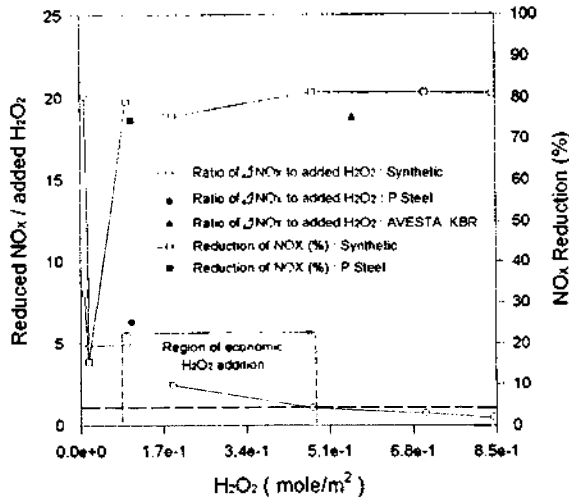


Fig. 15. Stoichiometry of reduced NO_x to added H₂O₂.

Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 과산화수소를 주입하지 않은 경우 본 연구의 NO_x 발생량이 0.0186 kg/m²이고 AVESTA(AB)의 Batch식 산세 공정의 NO_x 생성량이 0.018 kg/m²으로 매우 근접한 결과를 얻었고 AVESTA(AB)의 연속 산세 공정의 0.022kg/m² 보다는 15%정도 적은 수치를 나타내고 있다. Avesta의 KBR공정의 경우 75%의 NO_x 저감을 위한 과산화수소 주입량이 5.58 × 10⁻² mole/m²으로 본 연구의 실험실 산세공정에서 80%의 NO_x 저감을 위한 과산화수소 주입량의 약 6배에 달한다. 이러한 구간을 Fig. 15에 나타낼 수 있는데 경제적인 과산화수소 주입구간의 밖에 위치하고 있음은 흥미롭다. AVESTA의 KBR공정의 경우 기존 과산화수소 주입량이 5.58 × 10⁻¹ mol/m² 보다 적은 양을 주입하여도 NO_x 저감률에 큰 차이를 가져오지 않을 것으로 추정된다. 물론 Fig. 15가 실험실 결과로 구성된 것이기 때문에 과대 해석에 주의를 요한다. AVESTA결과는 공장 규모의 산세공정에 대한 결과이며 본 연구는 실험실에서의 산세공정 결과이므로 현재로서는 공장규모의 확대 시에 나타날 수 있는 영향을 알기 어렵고 산세용액

의 조성이 미치는 영향도 일부 기여하는 것이 아닌가 추정되나 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다. 또한 Fig. 15에 Fig. 14의 P 제철용액에 과산화수소 주입결과를 표시하였다.

Fig. 15에서 보면, 현장 P 제철 산세 용액을 사용한 NO_x 생성 저감을 위한 과산화수소 첨가 효율이 합성 산세용액의 특성으로 부터 크게 벗어나지 않고 있음을 알 수 있다.

5. 요약 및 결론

본 연구는 산세공정에서 발생하는 NO_x 생성을, 산세공정 그자체를 변화시킴으로써 억제하는 연구로 청정기술 연구의 하나이다. 연구내용으로는 스테인레스 산세 공정에서 산세 공정변수가 어떻게 NO_x 생성에 영향을 미치고 NO_x 생성 억제제인 과산화수소에 첨가가 NO_x 생성을 어떻게 저감하는지에 대한 연구이다. 본 연구에서 얻은 중요 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 산세반응이 진행중이지 않는 혼산 용액(단 새로 만든 혼산용액)에서도 NO_x의 발생을 관찰할 수 있었으나 그 양은 산세시 발생하는 NO_x 농도에 비하여 무시할 정도로 미미하였다. 산세 시편을 증가시킴에 따라 NO_x 발생량은 증가하나 NO_x 발생량이 그에 비례하여 증가하지는 않는다. 산세반응기에서 혼화의 불균일성 가능성이 있어 추가적인 검토가 필요하다. NO_x 생성에 영향을 미치는 주요 산세변수로는 불산 농도, 반응온도가 있으며 NO_x 발생의 원인물질인 질산농도의 영향은 불산농도에 비하여 크지 않다. 혼산 용액에서 불산농도가 1%정도 증가할 경우 0.162 mole/m² ± 0.032 정도의 NO_x가 증가한다. 질산농도가 혼산용액에서 1%정도 증가할 경우 2.96 × 10⁻³ mole/m² ± 6.46 × 10⁻³의 NO_x가 증가함을 알 수 있다. 이 정도의 증가량은 불산 농도 1%증가에 따른 NO_x 발생 증가량과 비교할 때 약 19%에 해당한다. NO_x 생성에 대한 산세온도의 영향은 높은 온도에서 증가하는데 30℃에서의 NO_x 생성량은 일반적인 현장 산세온도에 서인 50~55℃에 비하여 약 24%에 불과하였다.

2. 현장 산세용액에서 산세를 하지 않는 경우에도 NO_x 발생은 크다. 이는 현장 산세 용액의 NO_x 생성 잠재력을 뜻하는 것으로 현장 산세 용액중에 NO_x를 생성시킬 수 있는 중간체 물질이 용액 중에 상당히 있어 NO_x 발생량에 영향을 미치는 것으로 추정된다. 이러한 현장 산세용액의 NO_x 잠재력이 시간 경과에

따라 소모되는 것이 확인되었다.

3. 과산화수소 주입에 따른 NO_x 생성량에 미치는 영향은 과산화수소양이 증가할수록 NO_x 생성량이 감소됨을 볼 수 있다. 과산화수소의 주입농도가 $9.51 \times 10^2 \text{ mole/m}^2$ 일때 NO_x 생성 저감은 과산화수소를 전혀 주입하지 않은 경우에 비교하여 약 79%에 달한다. 이러한 결과는 현장산세용액을 이용한 실험에서도 비슷한 결과를 얻었다. 또한 실공정으로 운영되는 스웨덴 Avesta 산세공정에서 비슷한 정도의 NO_x 생성 저감률을 가져오기 위한 단위 산세면적당 과산화수소 주입량의 1/6정도이다. 과산화수소 주입농도가 $9.51 \times 10^2 \text{ mole/m}^2$ 이상 주입한 경우에는 더 이상의 NO_x 생성 저감이 이루어지지 않아 더 이상의 과산화수소의 주입에 따른 NO_x 생성 저감효율이 낮은 것으로 판단된다. 실험실에서 행해진 과산화수소 주입에 따른 NO_x 생성 저감 결과를 이용하여 단위 산세면적에 대한 경제적인 과산화수소를 나타내는 영역을 설정하였다. 그러나 이러한 연구 결과를 현장 규모의 산세공정에 응용하기 위해서는 산세공정규모의 차이에서 오는 요인들을 보다 면밀하게 검토할 필요성이 있다.

감 사

본 연구는 1995년 G-7 저오염/무공해 공정기술개발 관련 연구비 지원에 의해 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다. 그리고 공장 견학과 자료제공 등 많은 도움을 주신 스웨덴 Avesta-Sheffield 제철공장 연구소의 S. Lunner씨에게도 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Shuisky, G., Andersson, L., Eriksson, I., Karlsson, H., Moberg, A. and Nilsson, L. I. : "NO_x Emissions in Pickling of Stainless Steel", Jernkontorets Forskning D 367, Jernkontoret, Stockholm, (1981)
- 2) 함성원, 강동근, 정은주 : "소둔산세 공정의 NO_x 제거설비 평가 및 개선연구", 포항제철 기술연구소, (1995)
- 3) Karlsson, H. T., Nilsson, L. I. O., Shuisky, G. and Bjerle, I. : "Control of NO_x in Steel Pickling", Environmental Progress, 3(1) February(1984)
- 4) Lunner, S. : "Experience from NO_x Gas Removal and Acid Recovery in Stainless Steel Pickling",

ENCO-28 Meeting, Brussels, Apr. (1991)

- 5) 윤제용, 이재의, 이수진, 이영환, 박성국, 전희동 : "산세 공정에서 NO_x 생성 저해기술확립과 산세용액 관리기술에 관한 연구", 산업과학기술연구소 위탁보고서, 아주대, 15-16(1995)
- 6) 포항제철(주) 스테인레스부, "스테인레스 소둔 산세 일반", 88-C-0050, 102(1988)
- 7) Karlsson, H. T.: "Liquid Phase Oxidation of Nitrous Acid by Hydrogen Peroxide", Acta Chemica Scandinavica, A 37, 241-246(1983)