

酸化鐵의 品質 安定化

卞泰鳳 · 韓基玆 · 金亨昔 · 李鶴鳳 · 裴禹炫

浦項産業科學研究院, 資源活用

A Study on the Quality Stabilization of Iron Oxide

Tae-Bong Byeon, Ki-Hyun Han, Hyung-Suek Kim, Hak-Bong Lee, Woo-Hyun Bae

Research Institute of Industrial Science & Technology, Resources Application Team
P.O. Box 135, Pohang, 790-600, Korea

요 약

냉연공장의 산화수 설비로부터 제조되는 소프트 페라이트용 산화철의 품질편차를 감소시키기 위한 연구로서, 품질편차 원인분석, 산화수 조입조건 및 산화철 성분분석, 그리고 산화철의 품질변화를 조사하고 이로부터 도출된 산화철 품질편차 최소화를 위한 적정 조업pattern을 확립하였다. 산화철의 품질편차를 감소시키기 위해서는 산화철의 원료가 되는 폐산의 발생, 즉 산세처리 대상재인 강종의 구분과 발생 폐산의 분리저장 및 분리운전이 필요하였다. 폐산의 분리, 운전조업 및 생성 산화철의 분리, 저장으로 SiO₂ 함량 약 80 ppm, 편차 ±10 ppm 이하의 산화철을 제조할 수 있었다. 추가필터 설치의 운영에 따라 산화철의 품질편차 감소뿐만 아니라 고순도 산화철의 생산도 가능할 것으로 예상되었다.

주제어. 산화철, 산화수설비, 폐산.

ABSTRACT

The main purpose of the present study is to reduce quality variation of iron oxide for soft ferrite produced at hydrochloric acid facility (HAF) in a cold rolled mill factory. We investigated the factor of iron oxide quality variation, the operating condition of hydrochloric acid facility and the iron oxide quality with the production lot. Based on this information, we had developed proper working plan for the diminution of iron oxide quality variation. To reduce iron oxide quality variation, the first priority is to control the pickling steels, which seriously affect iron oxide quality variation, and then to separate generated waste acid. Therefore, it was possible to reduce iron oxide quality variation with the proper operation of various kinds of waste acid tanks. We could produce iron oxide powder below 20 ppm SiO₂ content variation by operation after separation waste acid generated at TCM line.

Key words: Iron oxide, hydrochloric acid facility, waste acid.

1. 서 론

산화철의 기본 원료인 산세폐액에는 철성분 이외에 소량의 비금속 원소들을 비롯하여 SiO₂, Mn, Al, Cr, Ca 등의 금속이온들이 불순물로 함유되어 있으며, 불순물의 함유량은 산세처리 대상재에 따라 다소 차이를 나타내게 된다. 이

러한 불순물 성분들중 특히 페라이트의 전자기적인 특성에 영향을 미치는 불순물 성분은 SiO₂, Al, Ca, Na 등이며, 특히 SiO₂는 연자성 재료용 원료로서 이용하고자 할 때 산화철의 품질을 규정하는 하나의 척도로서 0.01 중량% 미만으로 제한하고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 여러 가지 불순물 성분은 폐액중에 이온상태로 존재하고 있기 때문에 로스팅(roasting) 산화철 분말중에 그대로 유입되어 산화철의 순도를 저하시키는 요인으로 작용하고 있다. 따라서 페라이트 원

* 1998년 7월 13일 접수, 9월 2일 수리

* E-mail. nsthan@rist.re.kr

료용 산화철, 특히 연자성 페라이트용 원료로서 이용하고자 하거나 산화철의 품질 향상을 위해서는 반드시 이러한 불순물 성분들을 폐액상태에서 제거 또는 저감시키는 것이 바람직하다.

현재 POSCO 광양 1냉연 공장에 설치되어 있는 불순물(SiO₂) 제거장치는 폐산을 농축시킨 후 응집제를 첨가하여 여과막을 통과시키는 공정으로 이루어져 있다. 이러한 공정은 일본의 고순도 산화철 maker인 Chemirite사가 채택하고 있는 방법으로서 그효능은 SiO₂ 함량 약 100 ppm이하인 산화철로 제조할 수 있는 설비로 알려져 있으나 여러 가지 조업조건(폐산농도, 농축농도 및 시간), 여과막 청소주기 등에 따라 변화될 수 있다고 한다. 상기에서도 언급한 바와 같이 연자성 재료용 산화철은 불순물의 농도도 중요하지만 생산 Lot별 품질 편차가 없는 균일한 제품을 제조하는 것이 최종 페라이트 제조시 불순물 농도 관리 및 첨가제의 농도를 관리하는 측면에서 매우 중요한 관리인자라는 것이 페라이트 제조업체들의 주장이다.

현재 국내에서 유일하게 연간 약 10,000톤 규모의 연자성 재료용 산화철을 생산하고 있는 POSCO 광양 1냉연 공장의 산화철 품질은 SiO₂ 함유량이 평균 100~150 ppm정도로서, 산화철 품질면으로는 어느 정도 연자성 재료용에 적합한 조성을 나타내고 있으나 Lot별 생산 산화철의 품질에 큰 편차가 발생하는 경우가 있어 페라이트 제조업체들로부터 불만이 제기되곤 하였다.

광양 1냉연에서는 상기에서 언급한 품질편차 발생 문제를 해결하기 위하여 '94년 중순경 폐산 저장탱크 2기(폐산 저장탱크 1기: 230 m³, 재생산 탱크 1기: 100 m³)와 SiO₂ 제거 필터설비 1set를 경상투자 실시한 바 있었다. 경상투자 실시에 의해 설치된 폐산 저장탱크는 산화철의 기본 원료인 폐산의 조성을 균일하게 유지할 수 있게 해주므로서 생산 Lot별 품질편차 감소에 큰 효과가 있을 것으로 기대되며, SiO₂ 제거 필터설비의 추가설치는 더욱 효과적인 불순물 농도 관리를 가능하게 해주므로서 산화철의 품질 향상을 유도할 수 있을 것으로 예상되고 있다.

본 연구에서는 산화철의 품질편차 감소를 위해 경상투자 설비의 효과를 최적화하기 위한 방안으로서, 먼저 불순물 혼입경로 및 편차 원인을 분석하고 산화수 설비 및 산화수 조업조건을 조사, 분석하여 기초자료로 확보한 후, 경상투자 설비(폐산 저장탱크 및 필터설비) 설치에 따른 산화철의 품질변화 추이를 분석하므로써 품질 편차 감소를 위한 조업pattern을 정립하여 경상투자 설비의 적정 운영방법을 제시하므로써 soft ferrite용 산화철의 품질 안정화 방안을 확립하고자 하였다.

2. 국내 산화철 제조사 현황

현재 국내에서 생산되는 페라이트용 산화철은 거의 대부분 철강공정의 냉연 제품 제조시 발생하는 산세 폐액으로

Table 1. Domestic iron oxide maker and status of production

	POSCO	동부제강	연합철강	한보철강('97)
HAF	- Ruthner - Chemirite - Lurgi	- Ruthner - Ferrox(ISSI)	- Ruthner(중지) - Ferrox(ISSI)(가동)	- Ruthner
산세액 처리소재 원료수급 정제설비 연료	염산 다양 자체 SiO ₂ 제거 COG	염산 hot coil(SA1008A) 70% POSCO 의존 무 경유, LNG	염산 hot coil(SA1008A) 90% POSCO 의존 무 병커C유, 도시 gas	염산 hot coil(고급강) 자체 Cl제거 ?
산화철	생산량(T/Y)	≒5,000	≒5,000	≒10,000
	수요가	- Soft ferrite 1차가공업체 - Hard ferrite 업체 - 안료업체	- Hard ferrite 업체 - 안료업체	- Hard ferrite 업체 - 안료업체
	용도	- Soft ferrite - Hard ferrite - 안료	- Hard ferrite - 안료	- Hard ferrite - 안료
	수요가 요구사항	- 품질편차 - SiO ₂ , Cl 성분 - 색상	- 색상 - Cl성분	- 색상 - Cl성분

Table 2. HAF and iron oxide production of POSCO

Iron works	Cold rolled mill	HAF	Refining	Production (T/Y)	Application
Pohang	1	Ruthner	Nothing	7,000	Pigment hard ferrite Hard ferrite Sinter
	2	Chemrite	Existence	5,200	
	Electric	Lurgi	Nothing	600	
Kwang yang	1	Chemrite	Existence	10,800	Soft ferrite
	2	Ruthner	Existence	5,400	Hard ferrite
	3	Ruthner	Existence	5,400	Hard ferrite
	3EGL	Ruthner	Nothing	3,000	Hard ferrite
Total				38,000	

부터 염산을 회수, 재생하기 위한 산회수 설비공정으로부터 얻어지고 있다.

국내 철강 제품 제조사중 염산을 재생하기 위한 설비, 즉 산회수 설비를 갖추고 있는 회사는 POSCO, 동부제강, 연합철강등 3사이며 한보철강의 경우도 산회수 설비를 갖추고 있다. 상기 각 회사들이 보유하고 있는 산회수 설비 및 산화철 생산 현황을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알수 있는 바와 같이 동부제강, 연합철강, 한보철강의 산회수 설비에는 SiO₂ 정제설비를 갖추고 있지 않기 때문에 부생되는 산화철의 용도는 hard ferrite용 또는 안료용으로 제한되고 있으며, 산화철내의 불순물 이온성분에 대한 관리는 주로 염소이온 성분내 한정되어 있다. 특히 한보철강의 경우는 부생되는 산화철내의 염소이온 저감을 위한 설비를 갖추고 있다. 한편 POSCO에서 부생되는 산화철은 hard ferrite, soft ferrite, 안료용 등으로 공급되고 있으며 특히 soft ferrite용으로 공급되는 산화철의 경우에는 최종 페라이트 제품의 전자기적인 특성에 중요한 영향을 미치는 불순물 이온성분, 특히 SiO₂ 성분을 저감시키기 위한 별도의 정제설비를 갖추고 있다.

현재 POSCO가 운영하고 있는 각 냉연공장별 산회수 설비 및 산화철 생산량을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타낸 바와 같이 POSCO에서 생산되는 총 산화철 생산량은 연간 약 38,000톤 정도이며, 이중 soft ferrite용으로 공급되는 양은 광양 1냉연공장에서 생산되는 약 10,000톤 정도에 불과한 실정이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불순물 혼입경로 및 편차 원인 분석

산회수 설비에서 생산되는 산화철의 품질에 편차가 발생할 수 있는 요소는 크게 산화철의 주원료인 폐산의 관리와 산회수 설비 관리로 대별할 수 있다.

먼저 폐산 관리측면에서 산세 과정시 불순물이 혼입되어

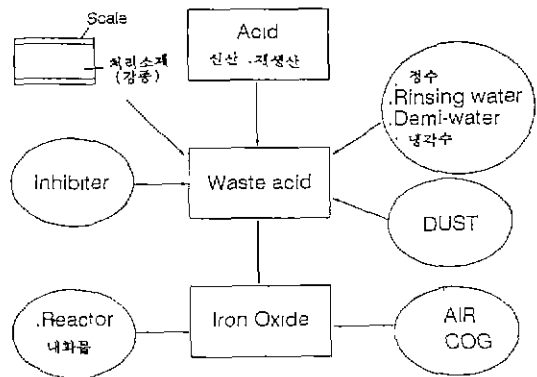


Fig. 1. Various paths of inflowing impurity in waste acid and iron oxide.

생성 산화철의 품질편차를 유발할 수 있는 요소들은 산세 처리 대상재의 종류, 산세기 사용하는 신산 또는 재생산내의 불순물 유무, 신산을 사용할 때 농도 조절을 위해 사용하는 demi-water 또는 rinsing-water내의 불순물 유무, 산세 과정시 과산세 방지용으로 투입하는 inhibitor내의 불순물 유무등으로 분류할 수 있다. 또한 산회수 설비 관리측면에서는 이러한 폐산으로부터 산화철 제조시 혼입될 가능성이 있는 반응로 내부의 내화물, 캐스터블 내화물, 연료로 사용하는 COG(Coke Oven Gas) 등으로 요약할 수 있다. 상기에서 언급한 여러 가지 품질편차를 유발할 가능성이 있는 요소들을 Fig. 1에 나타내었다.

현재, 광양 1냉연 산회수 설비에서 산화철의 주원료로 사용하고 있는 폐산발생시, 즉 열연판의 산세기 사용하고 있는 신산과 재생산내에 존재하는 불순물의 함유량과 편차를 조사하여 Table 3에 나타내었다. 또한 신산의 농도 조절을 위해 사용하고 있는 demi-water 나 rinsing -water 그리고 정수와 냉각수 등에 함유되어 있는 성분들을 분석하여 Table 4에 나타내었으며, 강판 산세기 과산세 방지용으로 투입하는 pickling inhibitor내의 불순물을 분석하여 Table 5에 나타내었다. 또한 POL(Pickling and Oiling Line)과 TCM(Tan-

Table 3. Chemical composition of fresh acid and regenerated acid (unit : ppm)

Composition		T.Fe	Mn	Ca	Na	Al	Si
Fresh acid	A	0.70	0.058	885	5.56	5.89	4.20
	B	0.60	0.045	900	5.42	5.28	5.40
	C	0.59	0.042	1020	5.62	5.97	5.70
	D	0.55	0.050	950	5.30	5.80	5.20
Regenerated acid	A	407.5	0.98	954	5.88	5.54	4.72
	B	408	0.96	967	5.32	5.70	4.20
	C	409.3	0.97	943	5.60	5.30	4.50
	D	409.5	0.97	1040	4.38	8.40	4.91

Table 4. Chemical composition of various water (unit : ppm)

Composition		T.Fe	Mn	Ca	Na	Al	Si
Demiwater	A	0.091	Tr.	1.95	1.55	0.17	3.96
	B	0.092	Tr.	1.28	1.66	0.18	3.90
	C	0.093	Tr.	5.32	1.67	0.21	4.12
	D	0.093	Tr.	4.30	1.53	0.22	3.80
Stagnant water	A	0.21	Tr.	4.45	6.89	0.28	5.45
	B	0.22	Tr.	4.40	6.23	0.29	5.43
	C	0.12	Tr.	8.70	6.50	0.31	5.55
	D	0.11	Tr.	8.61	6.23	0.33	5.60
Rinsing water	A	247	0.76	6.48	3.01	1.40	3.31
	B	245	0.72	1.30	2.14	1.20	3.54
	C	245	0.73	6.53	3.01	1.42	3.11
	D	252	0.76	1.48	2.90	1.36	3.11
Cooling water	A	0.25	Tr.	6.54	19.06	0.45	7.87
	B	0.27	Tr.	6.23	19.20	0.45	7.24
	C	0.29	Tr.	6.11	19.40	0.45	7.30
	D	0.27	Tr.	6.62	18.60	0.45	7.93

dem Cold Mill) line 에서 형성된 산화 스케일을 분석한 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 3에서 분석된 바와 같이 신산과 재생산의 경우, Ca성분을 제외한 나머지 성분들은 4회에 걸친 분석결과 함유량이 거의 일정하여 편차가 수 ppm 이하의 범위에서 발생한다는 것을 알 수 있다. 그러나 Ca성분의 경우에는 분석 시료간 편차가 적게는 약 50 ppm, 크게는 80 ppm정도의 편차를 나타내는 것으로 보아 신산과 재생산의 원료로부터 Ca성분의 편차가 유입될 가능성이 있음을 알 수 있다. 또한 Table 4에 분석된 여러 가지 물의 경우에도 신산과 재생산의 경우와 같이 Ca 성분을 제외한 나머지 성분들은 함유량이 거의 일정하여 편차가 적음에 반해 Ca성분의 경우에는 약간의 편차가 발생함을 알 수 있으나 크지 않기 때문에 물로부터 유입될 가능성은 희박하리라고 판단된다. Table 5에 나타난 과산화 방지용의 inhibitor의 경우에는 모든 성분들의 함량이 분석시료간에 일정한 것으로 나타난 바 inhibitor 사용으로부터의 불순물 성

Table 5. Chemical composition of pickling inhibitor (unit : ppm)

Composition		T.Fe	Mn	Ca	Na	Al	Si
Pickling inhibitor	A	0.60	0.087	21.80	7.33×10^3	Tr.	3.60
	B	0.61	0.088	21.60	7.19×10^3	Tr.	3.66
	C	0.44	0.035	28.61	5.78×10^3	Tr.	4.04
	D	0.43	0.035	28.45	5.93×10^3	Tr.	4.01
	E	0.64	0.085	24.20	7.21×10^3	Tr.	3.55
	F	0.62	0.087	23.11	7.30×10^3	Tr.	3.69
	G	0.47	0.043	29.30	5.90×10^3	Tr.	4.12
	H	0.55	0.045	29.20	5.21×10^3	Tr.	4.05

Table 6. Chemical composition of POL and TCM oxide scale (unit : ppm)

Composition		T.Fe	Mn	Ca	Na	Al	Si
POL	A	42.01	36	3.35	0.28	1.39	48.2
	B	42.05	47	3.23	0.25	1.24	84.0
	C	43.53	85	3.11	0.27	2.39	62.1
	D	40.50	75	4.12	0.32	2.51	46.5
TCM	A	39.14	20	3.50	0.27	1.38	23.1
	B	38.25	33	3.45	0.28	1.37	22.4
	C	39.23	41	3.60	0.24	1.80	19.2
	D	41.15	35	3.65	0.26	1.93	23.7

분편차의 발생은 유입되지 않을 것으로 판단된다. 한편 Table 6에 나타난 POL 및 TCM 산화스케일의 경우, Mn과 Si성분이 다른 성분 대비해 함유량이 많을 뿐만 아니라 분석 시료간에 편차도 크게 나타나고 있다. 특히 POL line에서 생성된 산화스케일의 경우는 TCM line에서 생성된 산화스케일에 비해 Mn과 Si의 함유량이 약 2~4배 정도 많을 뿐만 아니라 분석 시료간의 편차도 크게 나타나고 있다. 이와 같이 POL line에서 생성된 산화 스케일내에 Si함유량이 높고 편차가 큰 것은 각각의 line에서 처리되는 소재를 2개월간 종합 분석한 결과 POL line의 경우는 TCM line에 비해 Si함유량이 많은 강종을 처리하고 있을 뿐만 아니라 처리소재도 다양하여 Si함유량이 편차가 크게 나타난다는 것을 확인할 수 있었다.

산화수 설비 관리측면에서 산화철의 품질편차를 유발할 수 있는 요소들에 대해 분석한 결과 연료로 공급하는 COG나 air 등으로부터 유입될 가능성은 없을 것으로 판단된다. 왜냐하면 실제 공정에서는 air filter와 연료 filter가 설치되어 있기 때문에 air나 COG에 포함되어 있는 dust 등은 filter에서 제거될 뿐만 아니라 만일 filter를 통과하더라도 혼입되는 불순물의 양은 전체 생산되는 산화철의 양에 비해 매우 미약하기 때문에 무시될 수 있을 것으로 판단된다. 또한 배소로 내부의 내화물이나 캐스터블 내화물 등이 carrier 산화철들과의 마찰에 의해 dust로 발생하여 혼입된다고 하더

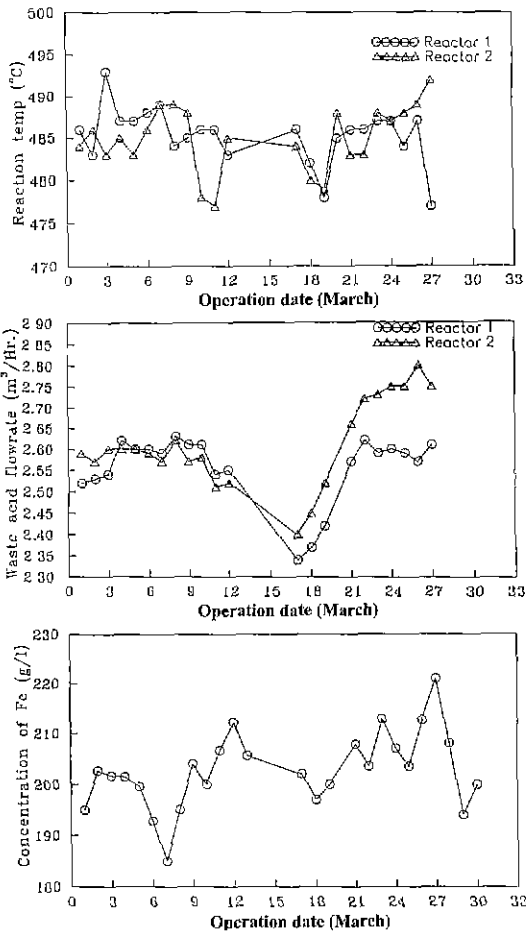


Fig. 2. Variation of operation condition with operation date ('95. 3. before operation stabilization).

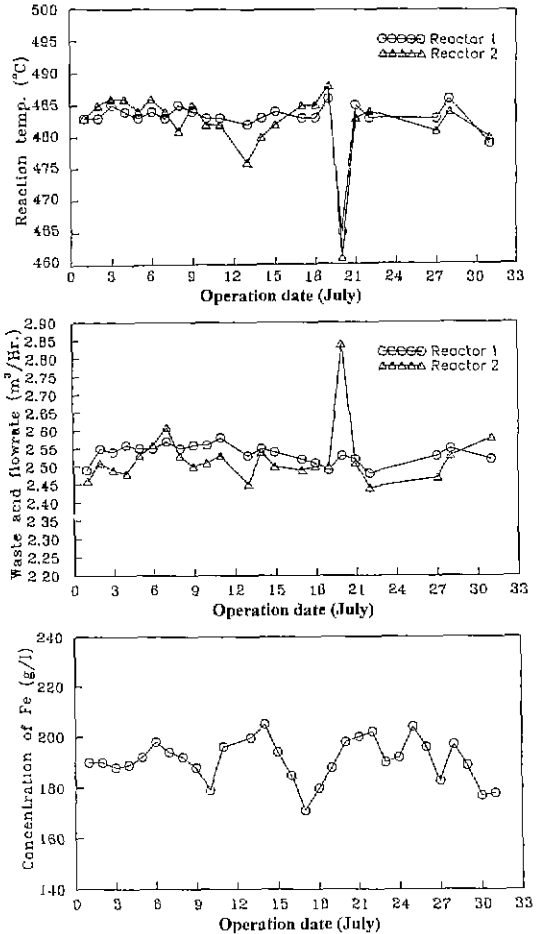


Fig. 3. Variation of operation condition with operation date ('95. 7. after operation stabilization).

라도 생산 산화철의 양에 대비해 극히 적을 것이므로 무시할 수 있을 것으로 판단된다.

이상의 여러가지 품질편차 원인을 유발할 수 있는 요소들에 대해 종합 분석하면 Ca성분의 편차는 신산과 제생산으로부터 유입될수 있으며, Mn과 Si성분의 편차는 산세처리 대상재인 강종의 변화가 주된 불순물 혼입경로이며 산화철 품질 편차의 원인이 된다는 것을 알 수 있다

3.2. 산화수 조업조건 분석

본 절에서는 산화수 조업조건과 그에 따라 생성되는 산화철의 품질을 조사하여 산화수 조업조건의 안정화를 유도 하므로써 산화철의 품질을 향상시키고자 하였다.

Fig. 2는 조업 안정화가 이루어지기 전인 '95년 3월달의 조업일자에 따른 중요 조업조건인 폐산농도, 폐산 분사량,

베소온도 등의 운영상태를 나타낸 것이다 조업일자에 따라 각 조건들이 일정한 상태를 유지하지 못한채 운영되고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3에 나타낸 조업안정화가 이루어진 후인 '95년 7월 경우의 조업상태는 중요한 조업조건들이 안정화 되어 있음을 알 수 있다.

Table 7은 조업 안정화 전과 후의 중요한 조업조건 상태를 비교한 것이다 조업 안정화전에는 여러 가지 문제점들이 지적되었으나 조업 안정화 후에는 중요한 조업조건들이 안정화 되어 있을 뿐만 아니라 산화철 내의 SiO₂함량과 편차에 밀접한 관계를 가지고 있는 filter의 교체 주기도 준수되고 있다는 사실을 알 수 있다.

3.3. 폐산의 분리 운전에 따른 품질 변화

본 절에서는 산화철의 품질 안정화를 위해 투자된 설비

Table 7. Comparison of operation condition before and after operation stablization

(a) Before operation stablization

조업조건	현황 및 문제점	산화철 품질특성과의 관계	개선점
1. Roaster temp (485°C)	±10°C 범위 이내로 control되나, 폐산부족 등에 의한 물운전시 급격한 온도저하(20~30°C 이상) 발생	High: P.S ↑, Cl ↓	-
2. Waste acid flowrate (2.64 m ³ /H)	Shut down 후 재 조업시 control 불안정	High: P.S ↑	조업안정
3. Fe conc. (Fe: 293.5 g/l)	농축이 완전하게 되지 않은 상태로 유입, control 이 rough 함. min.185~max. 220 g/l	High: P.S ↑, 농축정도 ↑: Si ↓	조업안정
4. Waste acid sp. gr. (1.4~1.45)	CRT에서 control하는 비중값이 분석실 측정값과 현저한 차이를 나타냄	-	설비보수 및 개량
5. Filter (#1filter: 1회/10 day)	#1 filter 청소주기 경과후 청소(15일)	Si 함량과 가장 밀접한 인자	청소주기 수칙요망

(b) After operation stablization

조업조건	현황 및 문제점	산화철 품질특성과의 관계	개선점
1. Roaster temp (485°C)	안정적 조업	High: P.S. ↑, Cl ↓	-
2. Waste acid flowrate (2.64 m ³ /H)	안정적 조업	High: P.S ↑	-
3. Fe con. (Fe: 293.5 g/l)	안정적인 폐산 농도 유지	High: P.S. ↑, 농축정도 ↑: Si ↓	-
4. Waste acid sp. gr. (1.4~1.45)	CRT 측정값이 분석값 보다 약 0.1 정도 상회	-	정밀보정 필요
5. Filter (#1filter: 1회/10 day)	일정교체 주기 준수	Si 함량과 직접관련	-

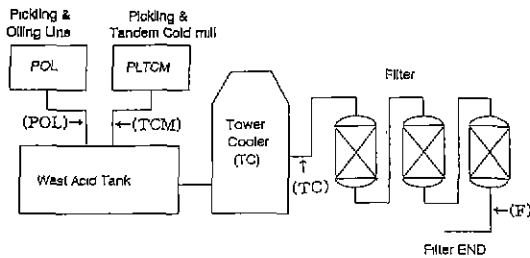


Fig. 4. Sampling position in hydrochloric acid facility (HAF).

의 운영 및 그에 따른 산화철의 품질 변화를 조사하여 투자 설비의 효과와 적정 운영방안을 검토하였다.

POSCO 광양 1냉연 공장에서는 산화철의 품질 안정화를 위해 탱크로서 폐산탱크 230 m³ 1기와 재생산 탱크 100 m³ 1기를 95년 7월달에 가동하게 되었으며 filter는 precoater

type filter로서 96년 1월부터 가동하게 되었다. 폐산탱크는 편차 원인분석에서 확인된 바와 같이 Mn과 Si함량이 적을 뿐만 아니라 편차도 적은 TCM line에서 유입되는 폐산을 분리, 저장하는데 적용하였다.

추가설치된 폐산 저장탱크는 폐산의 파잉 공급에 따른 기존의 폐산탱크 용량 부족을 해결하고 폐수처리 pit로 방류함에 따른 환경오염 및 경제적 손실등을 해결하는 역할도 하게 된다.

Fig. 4는 산세라인으로부터 유입되는 폐산의 각 단계별 불순물 함량의 변화를 조사하기 위하여 시료를 채취한 장소를 나타낸 것이다. POL line과 TCM line 후단부, 농축탑 후단부 그리고 3단의 filter를 거친 후단부에서 각각 폐산을 채취하여 분석하였다.

Table 8은 투자설비 운영전, 즉 POL폐산과 TCM폐산을

Table 8. Composition of waste acid and iron oxide quality before operation of investment facility

(a) Waste acid

Step	성분 현황				함량(성분/Fe ₂ O ₃ , ppm)및 편차				비고
	Ca	Al	Mn	Si	Ca	Al	Mn	SiO ₂	
POL	일정	일정	변동	변동	≒40	≒290	2170~2950 (≒2450)	130~235 (≒180)	- Ca, Al, Mn성분은 저장효과 기대할 수 없음. - Si성분은 농축과 filtering에 의한 저장효과 증대.
PL/TCM	"	"	"	"	"	"	960~1400 (≒1040)	54~150 (≒80)	
TC	"	"	"	"	"	"	1103~1811 (≒1530)	58~189 (≒110)	
F	"	"	"	"	"	"	≒1600(±200)	≒100 (±40)	

Table 8. Continued
(b) Iron oxide

		CY	EP	비 고
Physical properties	BET (m ² /g)	4~6	10~13	Roaster의 반응조건, 즉 반응온도, 폐산유량, 폐산 농도 등과 상관관계가 있으나 2기의 roaster 반응 조건이 서로 다르기 때문에 상관관계 파악 불가능
	Density	≒0.6	≒0.3	
	Bulk density	≒1.1	≒0.6	
	Tap density			
Chemical properties	Basicity		3.2~4.5	3.0~4.3
	Component (/Fe ₂ O ₃ , ppm)	Ca	≒37 (±10 ↓)	≒46 (±10)
	Al	≒290 (±20)	≒290 (±10)	
	Mn	≒1300 (±200)	≒1500 (±200)	
	SiO ₂	≒100 (±40)	≒100 (±30)	

Table 9. Composition of waste acid and iron oxide quality after operation of investment facility

조업일시	Waste acid (F)			Iron oxide (EP) (/Fe ₂ O ₃)		비 고
	Fe(g/l)	Mn(/Fe ₂ O ₃)	SiO ₂ (/Fe ₂ O ₃)	SiO ₂	Mn	
9/20, 14:30	250.38(4.48M)	470(0.1314)	14.0(0.0083)	0.0080	0.14	11:30 TCM-POL
17:30	98.44(1.76M)	183(0.1300)	4.80(0.0073)	0.0081	0.14	
20:30	122.32(2.19M)	219(0.1252)	6.00(0.0073)	0.0080	0.14	
23:30	241.08(4.32M)	558(0.1618)	15.4(0.0096)	0.0094	0.16	
9/21, 02:30	246.16(4.41M)	762(0.2166)	19.0(0.0115)	0.0095	0.20	
05:30	231.80(4.15M)	660(0.1993)	18.0(0.0116)	0.0115	0.18	
08:30	148.92(2.66M)	400(0.1883)	11.5(0.0115)	0.0119	0.19	
11:30	191.48(3.42M)	525(0.1917)	13.0(0.0102)	0.0110	0.19	
14:30	240.24(4.30M)	743(0.2165)	17.0(0.0105)	0.0120	0.20	
17:30	241.36(4.32M)	734(0.2131)	15.0(0.0098)	0.0114	0.20	10:30 POL-TCM
20:30	238.28(4.27M)	718(0.2106)	16.0(0.0100)	0.0120	0.20	
23:30	226.28(4.05M)	581(0.1796)	12.0(0.0078)	0.0120	0.18	
9/22, 02:30	214.80(3.84M)	483(0.1573)	12.0(0.0084)	0.0111	0.15	03:00 TCM-POL
05:30	216.82(3.88M)	430(0.1388)	15.4(0.0106)	0.0080	0.14	
09:30	208.26(3.73M)	380(0.1276)	10.0(0.0072)	0.0075	0.13	

* TCM-POL 소요시간, TCM: ~12Hr, TCM+POL: 12~15Hr, POL: 15Hr~

* POL-TCM 소요시간, POL: ~13Hr, POL+TCM: 13~19Hr, TCM: 20Hr~

※ TCM 폐산운전시 생성 산화철중의 불순물 함량 및 편차

- SiO₂: ≒80 ppm (±10 ppm ↓), - Mn: ≒1400 ppm (±100 ppm)

× POL 폐산운전시 생성 산화철중의 불순물 함량 및 편차

- SiO₂: ≒120 ppm (±30~40 ppm), - Mn: ≒1800~2000 ppm (±200~300 ppm)

분리하지 않고 운전한 경우의 폐산성분 및 산화철의 품질을 나타낸 것이다. 폐산 성분은 POL line의 경우, SiO₂ 함량이 약 180 ppm 정도, TCM line의 경우는 약 80 ppm 정도를 나타내었으며, 혼합 폐산이 농축탑을 거침으로서 약 110 ppm으로, filter를 거침으로서 약 100 ppm 정도로 감소하였다. 이러한 사실로부터 SiO₂ 성분은 농축과 filtering에 의해 저감효과를 증대시킬 수 있는 성분임을 알 수 있었다. 그러나 Ca, Al, Mn 성분들은 각 단계별에 따라 일정한 값을 나타내고 있으므로 농축과 filtering에 의해 저감효과를 기대할 수 없는 성분이라는 것을 알 수 있다.

산화철 품질중 분체 특성은 반응조건과 상관관계가 있으나 광양 1냉연의 경우에는 2기의 배소로가 반응조건이 서

로 다르게 운전되는 관계로 상관관계를 파악하기는 쉽지 않았다.

산화철내의 SiO₂ 함량은 약 100 ppm 정도였으며, 편차는 ±30~40 ppm 정도를 나타내고 있었다. SiO₂ 함량면으로는 soft ferrite용 산화철로 적합한 수준이나 생산 Lot에 따라 편차가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와같은 문제점을 해결하기 위해 Mn, Si 등의 불순물 함량도 적을 뿐만 아니라 편차도 적은 TCM line에서 유입되는 폐산을 추가 설치한 폐산탱크에 분리, 저장한 후 POL 폐산과 TCM 폐산을 분리운전한 경우의 폐산성분 및 산화철 품질을 Table 9에 나타내었다. TCM 폐산으로부터 POL 폐산으로 전환한 경우, TCM 폐산에 의해 산화철이 제조되는 시간은 약 12시간

정도까지였으며, TCM과 POL의 복합 폐산에 의해 산화철이 제조되는 시간은 12시간에서 15시간 범위, 그리고 순수한 POL 폐산에 의해 산화철이 제조되기 시작하는 시간은 15시간 이후부터였다. 또한 POL 폐산으로부터 TCM폐산으로 전환한 경우, POL폐산에 의해 산화철로 제조되는 시간은 약 13시간정도까지, POL과 TCM 복합 폐산에 의해 산화철로 제조되는 시간은 약 13시간에서 19시간까지였으며, 순수한 TCM 폐산에 의해서 산화철로 제조되는 시간은 약 20시간 이후부터였다. 이러한 소요시간은 폐산의 양에 따라 다르지만 폐산양과 산화철로 제조되는 시간 관계를 확립하여 산화철을 분리, 저장함으로써 품질이 우수한 산화철을 제조할 수 있다. 즉 TCM 폐산에 의해 제조된 산화철중의 SiO₂함량은 약 80 ppm 정도, 편차 ±10 ppm 이하를 나타내는 반면 POL 폐산으로 제조된 산화철의 경우는 SiO₂함량 약 120 ppm 정도, 편차 ±30~40 ppm 정도의 불순물 함량을 나타내었다. 이러한 결과로 부터 불순물 함량과 편차가 적은 TCM 폐산을 분리, 운전 조업함으로써 산화철의 품질을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 산화철의 품질을 안정화시킬 수도 있다는 것을 알 수 있다.

3.4. 품질 안정화 검증

폐산탱크의 적정운영으로 POL line과 TCM line에서 배출되는 폐산을 분리, 저장, 운전함에 따라 생성된 산화철의 품질편차 감소, 즉 품질 안정화 여부를 확인하기 위해 연자성 페라이트 제조업체로서는 생산량면에서 세계 2위자리를 차지하고 있으며, 광양 1병연 산화수 설비에서 생산되는 산

화철을 연자성 페라이트 제조용의 주원료로 사용하고 있는 산화전자에서 분석한 생산Lot별 산화철 성분분석 결과를 Table 10에 나타내었다. Table 10에 나타낸 바와 같이 soft ferrite용 산화철 품질을 평가함에 있어 가장 중요한 성분인 SiO₂ 함량은 생산 Lot에 따라 편차가 약 10 ppm 이하로 거의 일정한 편차를 나타내고 있으며 평균 약 80 ppm 정도의 수준을 나타내고 있다. 또한 soft ferrite용으로서 요구되는 분체특성도 AD 0.65~0.85(g/cm³), 입경 0.80~0.95(μm), Ig, loss 0.25(%), BET 3.0~5.0(m²/g) 등의 특성도 생산Lot에 따라 균일한 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

3.5. 품질편차 감소를 위한 적정 조업 방안

3.5.1. 산세처리 대상재 및 폐산 관리

산화철의 품질편차 감소, 즉 품질 안정화를 위해 최우선적으로 고려되어야할 사항은 산화철의 원료가 되는 폐산의 관리가 매우 중요한 관리항목이 될 것으로 사료된다.

품질편차 원인 분석에서 조사, 분석된 바와 같이 산세처리시 산화철의 주성분인 철성분 이외에 불순물 편차를 유발시키는 주된 원인이 산세처리 대상재인 강종의 종류에 따라 불순물 함량이 달라지기 때문에 강종을 구분하여 산세처리 함으로서 조성이 균일한 폐산이 발생할 수 있도록 관리하여야 한다. 또한 강종의 구분 산세처리에 의해 발생되는 조성이 균일한 폐산을 분리, 저장하는 것이 필요하다.

3.5.2. 산화수 설비 운영

산화철의 품질 안정화를 위해 산세처리 대상재의 관리와 폐산분리, 저장후 조성이 균일한 폐산만으로 산화철을 제조하는 폐산의 분리, 운전조업과 이로써 생성되는 산화철의 분리, 저장이 추가 수행되어야 한다. 산화수 설비 운영에 있어서 폐산의 농도를 관리하는 가열, 농축조업 조건의 안정화가 이루어져야 한다. 즉 농축탑은 폐산을 가열, 농축하여 폐산의 농도를 증가시키고 동시에 폐산중의 Si성분의 중합화(polymerization)를 촉진시켜 콜로이드성 SiO₂ 미립자로 석출시키는 역할을 하는 설비이기 때문에 운전조건이 불안정하면 콜로이드성 미립자로 석출되는 SiO₂양의 차이가 발생하므로 후단부에 설치되어 있는 filter에서 제거될 수 있는 SiO₂양에 차이가 발생하기 때문이다. 또한 SiO₂ filter설비의 조업 안정화가 이루어져야 한다. 필터설비의 여과포는 주기적으로 청소를 하고 있으나 조업일자에 따라 여과포의 효율이 다르기 때문에 SiO₂ 성분에 대한 품질편차의 원인이 되게 된다.

3.5.3. 추가필터 설비 운영에 따른 기대효과

'96년 1월부터 가동된 추가필터 설비에 따른 기대효과를 품질편차 감소 뿐만 아니라 품질의 고순도화를 가능하게

Table 10. Iron oxide quality produced with TCM waste acid (analyzed at SAM HWA)

Production lot	SiO ₂ (ppm)	Particle size(μm)	Ignition loss(%)	Apparent density (g/cm ³)	BET (m ² /g)
A	70	0.82	0.208	0.62	3.74
B	70	0.83	0.201	0.61	3.10
C	70	0.82	0.237	0.61	3.46
D	80	0.80	0.233	0.63	3.01
E	80	0.81	0.215	0.61	2.73
F	80	0.80	0.204	0.59	3.06
G	80	0.83	0.232	0.63	2.64
H	80	0.80	0.225	0.60	3.53
I	70	0.87	0.221	0.64	3.54
J	70	0.87	0.213	0.60	3.38
K	70	0.87	0.238	0.63	3.47
L	80	0.90	0.238	0.65	3.38
M	70	0.93	0.211	0.62	3.21
N	70	0.84	0.227	0.64	3.63
Ave.	75(±10)	0.8-0.93	0.25 ↓	0.65	3.30

할 것으로 기대된다. 추가 필터 설비는 cartridge형태이기 때문에 기존의 필터 설비에서 제거되지 못한 미립의 SiO_2 입자들도 제거할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 pre-coating agent의 효율을 조사한 결과 장시간 폐산과의 접촉으로 인해 pre-coating agent로 사용되는 구조토로부터의 Si 용출, 혼입이 우려되기 때문에 세심한 관리가 이루어져야 한다. 추가필터 설비의 SiO_2 여과효율은 약 30%정도로서 현재 기존의 SiO_2 filter설비 운영에 따라 생성되는 산화철중의 SiO_2 함량을 기준으로 고려해 보면 SiO_2 80 ppm 이하의 고순도 산화철의 생산도 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

산화철 품질 편차 감소를 위한 연구로서, 품질편차 원인 분석, 산화수 조업조건 및 산화철 성분분석, 투자설비 운영 및 그에 따른 산화철 품질변화를 조사한 결과 다음과 같은

결론을 얻었다.

1. 산화철의 품질편차를 감소시키기 위해서는, 산화철의 원료인 폐산의 발생, 즉 산세처리 대상체인 강종의 구분과 발생폐산의 분리, 저장, 운전이 요구된다.
2. 폐산의 분리, 운전조업 및 생성 산화철의 분리, 저장으로 SiO_2 함량 약 80 ppm, 편차 ± 10 ppm 이하의 산화철을 제조할 수 있었다.
3. 추가필터 설비의 운영에 따라 산화철의 품질편차 감소 뿐만 아니라 고순도 산화철의 생산도 가능할 것으로 예상된다.

참고문헌

1. Korean Industrial Standard: "Ferric Oxide for Ferrite" KS M 1315 (1982).
2. J.I.S.: "フェライト用 酸化第二鐵" K1462 (1973).