

염산-불산-과산화수소 혼합용액에 의한 스테인레스강의 산세 특성

전희동[†], 최상교

(재)포항산업과학연구원 환경연구실, 경북 포항시 남구 효자동 산 32

(접수일자 : 2005. 1. 17 / 채택일자 : 2005. 2. 15)

Acid Pickling Characteristics of Stainless Steel by the Mixed Solution of Hydrochloric acid, Hydrofluoric acid and Hydrogen Peroxide

Heedong Chun[†], Sangkyo Choi

Environmental Research Lab, Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang, Korea

요 약

스테인레스강의 산세공정에서 사용하는 질산으로 인한 환경문제를 해결하기 위하여 질산을 포함하지 않는 새로운 산세용액을 개발하고자 하였다. 산세용액의 반복 사용 시의 산세성능과 모재의 침식 정도를 기준으로 연구한 결과, 염산 1%, 불산 및 과산화수소 각 2%의 조성을 갖는 용액이 기존의 질산-불산 용액과 유사한 수준의 우수한 산세특성을 나타내었다. 또한 산세능을 유지하기 위해서는 염산 대비 과산화수소의 비율을 0.5 이상 유지해야 하는 것으로 나타났다.

주제어 : 스테인레스강, 산세용액, 혼산, 불산, 질산, 과산화수소, 질소산화물

Nitric acid free pickling solution was applied to solve the severe environmental problems attributed to nitric acid during pickling process of stainless steel product. In points of pickling capability and erosion of stainless steel base metal, a solution contains 1% of hydrochloric acid and 2% of hydrofluoric acid and hydrogen peroxide was revealed as the best alternative to conventional mixed acid of nitric acid and hydrofluoric acid. To keep the pickling capability, it was necessary to maintain the concentration ratio of hydrogen peroxide to hydrochloric acid above 0.5.

Key Words : stainless steel, pickling solution, mixed acid, hydrofluoric acid, nitric acid, hydrogen peroxide, nitrogen oxide

1. 서 론

스테인레스강을 생산하는 공정에는 열처리 과정에서 표면에 생성되는 금속산화물 스케일 (철, 니켈 및 크롬 산화물)을 제거하는 산세공정 (Acid pickling process)이 있다. 염산이나 황산으로 표면의 산화철 스케일을 제거하는 일반 탄소강과는 달리 스테인레스강의 표면에 생성되는 금속산화물 스케일은 결합력이 매우 강하므로 강력한 산화력을 가지는 질산 및 불산의 혼산을 사용하여 제거한다.[1] 그런데, 이러한 산세공정에서 질산을 사용함으로써 인하여 대기오염물질로는 고농도의 NOx 가스가 발생하며 수질오염물질로는 NOx 처리 폐액과 폐질산이 다량 발생하게 된다. 이러한 오염물질들은 질산을 사용하는 기존의 산세공정에서는 피할 수 없어 스테인레스강 제조과정의 가장 심각한 환경문제로 인식되고 있다. 일부 대기업에서는 비록 사후처리 방법인 하나 습식 스크러버나 선택적촉매환원법 등을 이용한 NOx 방지설비, 총질소 제거를 위한 생물학적 탈질설비를 가동하기도 하나 대부분의 중소기업에서는 처리 현황이 매우 취약하다. 따라서 이와 같이 질산을 사용함으로써 발생하는 NOx 및 폐질산 처리 문제를 근본적으로 해결하기 위해서는 산세 용액으로서 질산을 원천적으로 사용하지 않는 기술을 개발하는 것이 필요하다.

이태리, 일본 등 일부 선진국에서는 이와 같은 환경문제를 해결하기 위하여 1980년대 중반부터 질산을 사용하지 않는 새로운 산세용액의 개발을 서둘러 현재 유럽 및 일본을 중심으로 일부 실용화되어 사용 중에 있다.[2,3,4,5,6] 국내의 경우, 일부 대기업에서는 사후처리 방식의 기술을 새로이 도입하고 있으나 시설비와 운전비 등으로 인하여 중소기업에서는 특별한 시설투자를 계획하지 못하고 있어 향후에는 대부분 외국의 무질산 산세용액을 수입하여 기존의 산세공정을 전환하는 방식을 택할 가능성이 크다고 볼 수 있다.

그러나 외국의 무질산 산세 용액의 조성은 질산 대신 과산화수소수를 사용하는 정도만 알려져 있을 뿐 여러 가지 첨가제의 종류나 그 성분에 있어서는 철저히 비밀에 부쳐지고 있다. 따라서 우리나라 고유

의 독자적인 새로운 무질산 산세용액을 개발하지 않고서는 전체적인 산세공정의 기술의존과 그로 인한 관련 산업의 국제 경쟁력 약화가 불가피한 실정이다. 일반적으로 외국의 무질산 산세용액은 기존의 질산 및 불산을 사용하는 산세용액에 비하여 약품비용이 약 1.5배 정도 소요되는 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 산세용액을 수입하거나 기술료를 지불하거나 하는 방식으로 국내 스테인레스 업체가 모두 전환하게 된다면 그 비용은 더욱 늘어날 것이다. 또한 기존의 NOx 방지설비 및 향후 질소처리 설비 투자비 및 운영비를 모두 합치면 스테인레스 업체에만 국내 약 1,000억원 이상의 환경비용이 부담될 것으로 예상할 수 있어 환경비용을 줄이면서 수입대체효과도 늘일 수 있는 새로운 국산 무질산 산세기술을 개발하는 것이 매우 중요하다.

이에 본 연구에서는 우리나라 고유의 무질산 산세용액을 개발하기 위하여 우선 염산과 불산 및 과산화수소를 혼합한 산세용액의 산세 효율 및 산세 특성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 스테인레스강 시편 및 시약

본 연구에 사용된 시편은 주로 스테인레스 304 강종의 선재로서 D금속공업에서 전처리로 shot blast 처리한 시편을 제공받아 사용하였으며 지름이 5.5 mm이고 길이는 필요에 따라 5~20 cm 정도로 절단하여 사용하였다.

산세에 이용된 산으로는 질산 (농도 61 %, Junsei Chemical, Japan), 과산화수소 (농도 35 %, 한솔케미언스, 한국), 염산 (농도 31 %, Junsei Chemical, Japan)를 구입하여 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

2.2 용액 분석

산세용액의 분석은 전산도 (total acidity) 및 유리산도 (free acidity)를 분석하였으며, 산세용액 일정량에 브롬페놀블루 (free acidity 적정용 지시약) 및 페놀프탈레인 (total acidity 용)을 소량 투입하고

0.1N NaOH 용액으로 적정하여 다음 식에 의하여 그 값을 결정하였다.

$$NV = N'V'$$

N:= 0.1 (0.1N NaOH)

V: NaOH 적정량 (mL)

N': 산세용액의 Acidity (N)

V': 용액 분석에 사용된 산세용액 양 (mL)

따라서 최종 산도는

$$\begin{aligned} \text{Acidity (g/L)} &= N' \times \text{각 산의 분자량} \\ &= NV/V' \times \text{각 산의 분자량} \end{aligned}$$

으로 계산될 수 있다.

2.3 회분식 산세실험

회분식 산세실험은 다음의 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 장치를 이용하였는데, 시편을 산세용액 40 mL ~ 500 mL에 침적한 후 교반기의 회전수를 조절하면서 산세실험을 수행하였다. 용액의 온도는 항온조를 이용하여 산 용액이 간접적으로 일정한 온도가 유지 되도록 중탕하였다.



Fig. 1. Photographs of the laboratory pickling test equipment.

3. 결과 및 고찰

3.1 염산-과산화수소 용액의 모재 침식 특성

산세액의 기본적인 조건은 표면 스케일에 대한 우수한 산세성이라고 볼 수 있으며, 산세성은 산세 전후의 무게감량으로 나타낼 수 있다. 본 연구에서도 산세액이 변할 때마다 시편의 무게감량을 측정하여 산세성과 모재의 침식 정도를 판단하였다. 이 경우 대부분, 기존의 질산-불산 조건에서와 그 결과를 비교하여 상대적으로 평가하였다. 먼저 염산-과산화수소 시스템에서 산세할 경우 산세성과 모재의 침식 여부를 살펴보았는데, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 비교 대상인 질산-불산 용액의 산세조건은 산업체 현장의 조건과 동일한 수준인 질산 (18%) 불산 (4%)의 용액을 사용하였으며[7], 염산과 과산화수소는 각각 2%와 1.5%로 하였고, 온도는 47 °C, 시편은 300 rpm으로 회전하면서 산세하였다. Fig. 2에서 보면, 질산-불산의 경우 완전히 산세된 이후에도 계속하여 무게감량이 나타났다. 이는 질산-불산은 산화

스케일과 모재를 지속적으로 침식한다는 것을 의미한다. 산화스케일과 모재의 침식속도는 그림에서 보듯이 상당히 차이가 있다. 따라서 10분 이상 산세를

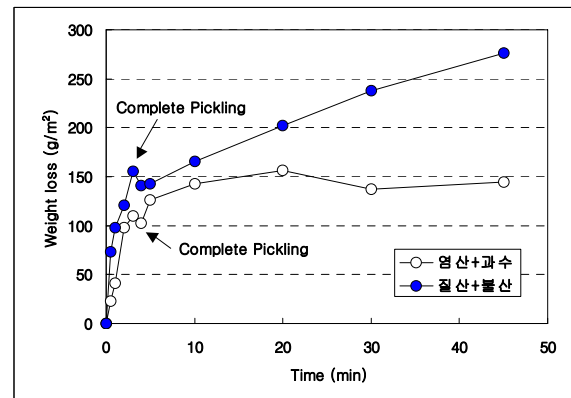


Fig. 2. Excess pickling characteristics of stainless steel by HCl + H₂O₂ solution and HNO₃ + HF mixed acid.

계속하게 되면 모재 침식에 의한 pitting 현상이 두드러질 것이라는 것을 예측할 수 있다.

반면에 염산-과산화수소 시스템에서는 산세 완료 후에는 무게감량이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 이는 염산-과산화수소는 스테인레스 모재인 니켈/크롬층의 산화에는 공격력이 약하다는 것을 잘 나타낸다[8]. 따라서 장시간 산세하여도 모재의 손상이 적어 과산세의 위험이 질산-불산 용액보다 줄어들 것으로 여겨진다.

상기 실험에서 과산화수소는 안정제가 포함되어 있지 않았으므로 급격한 분해가 일어났는데, 이러한 과산화수소의 분해에 의한 산세성능 저하로 무게감량이 적었을 가능성이 있어 다시 새로운 산세액을 이용하여 모재 침식여부를 반복하여 조사하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 새로운 산세액으로 반복 산세하여 과산화수소의 분해에 의한 영향을 배제하여도 무게감량은 더 이상 일어나지 않아 염산-과산화수소 시스템에서는 스테인레스 선재의 모재를 지속적으로 침식시키지는 않는 것으로 확인되었다.

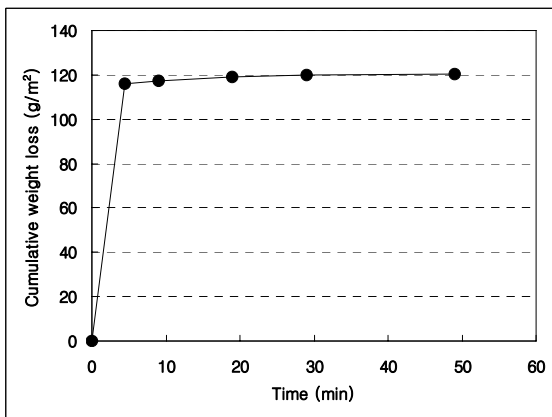


Fig. 3. Weight loss of stainless steel wire by repeated pickling using HCl-H₂O₂ solution. (HCl: 2%, H₂O₂: 1.5%, Temp.: 47 °C, 300 rpm)

3.2 산세성능에 미치는 염산 및 과산화수소 농도의 영향

염산과 과산화수소의 혼합용액이 산세성이 있으며, 모재 침식이 적다는 결과를 얻었으므로 다음으로 염산-과산화수소 시스템에서 염산과 과산화수소의 농

도를 달리 하면서 시편의 산세성을 살펴보았다. Fig 4에는 과산화수소의 농도를 1.5 %로 일정하게 하고 염산농도를 0~10 %까지 변화시켜가면서 약 4분간 충분히 산세하여 각각의 경우에 시편의 무게감량을 측정하여 그 결과를 나타내었다. 예비조사 결과, 시편의 무게 감량이 약 110 g/m²이 되면 산세는 완전하게 이루어진 것이며, 그 이상에서는 과산세, 그 이하에서는 미산세가 일어난 조건이었다. Fig 4에서 보듯이 과산화수소가 일정할 경우 염산의 농도는 2 % 이상 6 % 이하의 어떤 특정 영역에서 산세가 이루어지며 그 농도 이하나 이상에서는 산세가 되지 않음을 알 수 있었다.

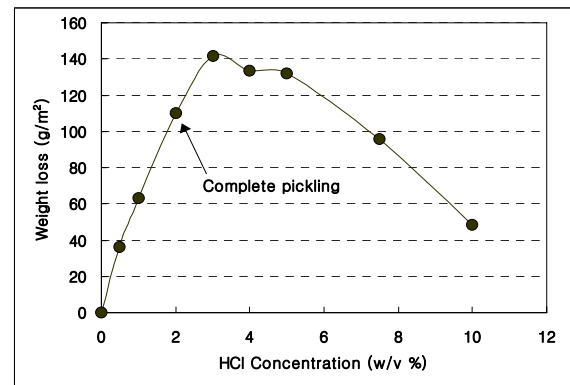


Fig. 4. Effect of HCl concentration on the pickling efficiency. (H₂O₂ : 1.5%, pickling time : 4 min, pickling Temp. : 48 °C)

다음으로는 과산화수소의 농도에 따른 염산-과산화수소 시스템에서의 산세특성을 살펴보았다. 그 결과를 Fig. 5에 나타내었는데, 염산과는 달리 과산화수소의 농도는 일정범위 이상이 되면 산세는 비교적 원활히 일어남을 알 수 있었다. 이는 과산화수소는 산세 시에 보조역할을 하고 부동태 피막형성에만 관여하기 때문인 것으로 판단되었다[9].

3.3 산세성능에 미치는 염산 및 과산화수소 농도 비율의 영향

염산 및 과산화수소의 농도변화에 따른 산세능을 조사한 결과 특히 염산의 경우 특정한 농도영역이 있음을 알게 되었으나 염산과 과산화수소의 역할

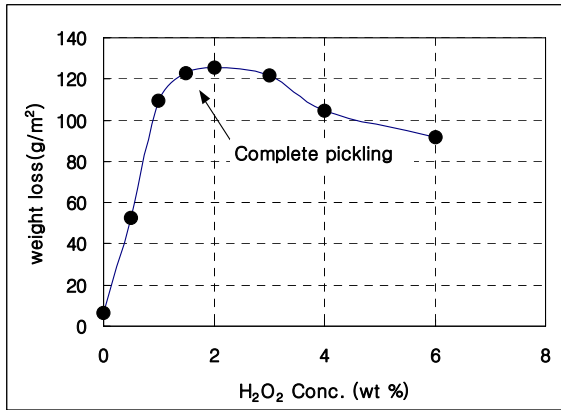


Fig. 5. Effect of the H₂O₂ concentration on the pickling efficiency. (HCl 2 %, pickling time : 4 min, pickling Temp. : 48 °C)

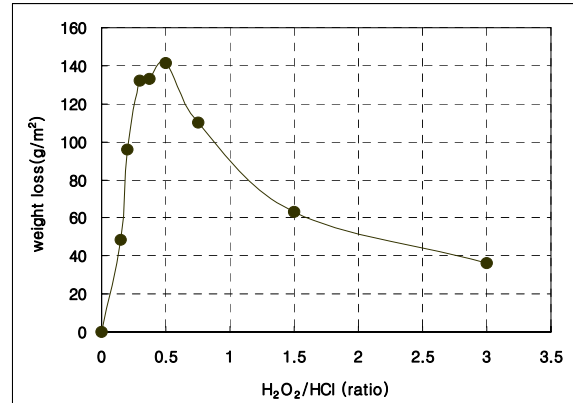


Fig. 6. Effect of the H₂O₂/HCl ratios on the pickling efficiency under constant hydrogen peroxide concentration (1.5 %).

을 고려하면 상대적인 농도의 비율이 더욱 중요할 것으로 판단된다. 따라서 본 실험에서는 염산 농도 대비 과산화수소의 농도를 0.1 ~ 3.0 까지 변화시키면서 산세특성을 조사하였다. 이 때 비율 조절방법으로는 과산화수소의 농도를 일정하게 하고 염산의 농도를 변화시키는 방법과 그 반대의 방법을 사용하여 어느 방법이 더 실용적인지를 판단하고자 하였다. Fig. 6은 Fig. 4의 결과를 과산화수소/염산의 비율로 다시 나타낸 것이다. 즉 과산화수소의 농도를 일정하게 유지하고 염산의 농도를 조절한 것으로 그 비율이 0.3 ~ 1.0 정도의 범위에서만 산세가 잘 이루어짐을 알 수 있다. 또한 이러한 영역 밖에서는 염산 농도의 변화에 따라 산세 성능이 급격히 변함을 알 수 있다. 이는 과산화수소/염산의 비율 조절 시 염산 농도로 조절하는 것은 실제 생산현장에 적용 시 산세 품질관리에 불리함을 나타낸다. Fig. 7에는 과산화수소의 농도를 변화시키면서 과산화수소/염산의 비율을 조절하여 산세한 결과를 나타내었다. 앞에서와 마찬가지로 이 경우에도 역시 일정 비율 이상의 값이 필요함을 알 수 있었다. 그러나 이 경우 앞의 Fig. 6과는 달리 일정 비율 (0.5) 이상에서는 과산화수소의 농도변화가 산세 특성에 별다른 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 즉 실제 생산현장에서 사용하기에는 염산 보다 과산화수소의 농도를 조절하여 산세 공정을 관리하는 것이 보다 용이함을 나타낸다.

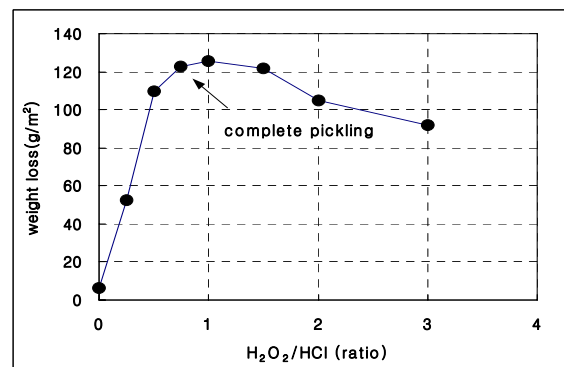


Fig. 7. Effect of the H₂O₂/HCl ratios on the pickling efficiency under constant hydrochloric acid concentration (2.0 %).

3.4 과산화수소/염산의 최적 비율 하에서 염산 농도의 영향

과산화수소/염산의 비율은 일정하지만, 농도가 낮을 때와 높을 때 어떤 차이가 있는지를 알아보기 위하여 염산 2 %와 염산 4 %의 조건에서 과산화수소의 농도를 변화시켜 가면서 산세실험을 수행하여 보았다. 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 염산의 농도에 상관없이 비율이 1.0 근처에서 산세가 원활하게 이루어짐을 알 수 있었다. 따라서 염산의 절대 농도에 상관없이 완전 산세에 과산화수소/염산의 적정비율이 존재함을 재차 확인시켜 주었

으며, 염산 농도가 높아지면 무게감량도 증가하여 과 산세되므로 안정된 품질을 얻기 위한 염산 농도를 가능한 한 낮게 유지할 필요가 있다.

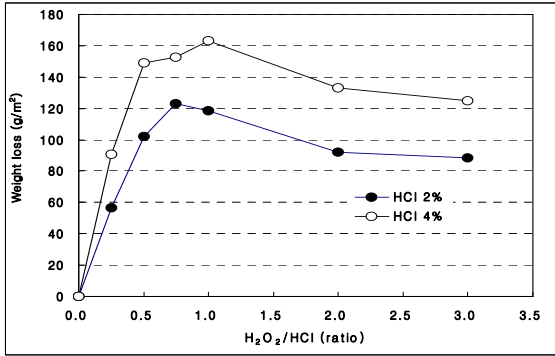


Fig. 8. Effect of HCl concentrations on the pickling efficiency under the same H₂O₂/HCl ratio

있어서는 염산-과산화수소만으로 구성된 용액의 경우 상당히 문제를 내포하고 있음을 알 수 있다.

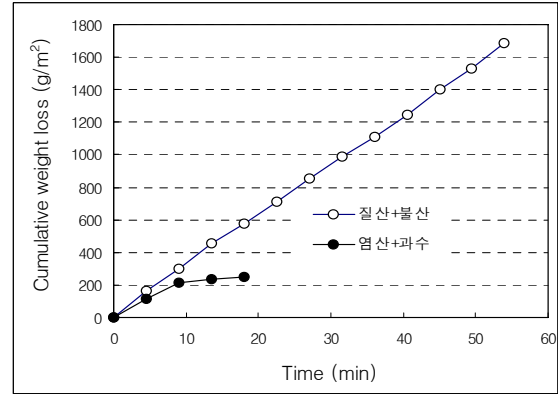


Fig. 9. Cumulative weight loss of stainless wire in the HF/HNO₃ and HCl/H₂O₂ pickling solutions.

3.5 염산-불산-과산화수소 혼합용액의 산세 성능 평가

산세용액의 실용성은 산세성과 제품의 품질만이 아니라 무엇보다도 경제성이라고 볼 수 있다. 따라서 새로운 산세용액의 개발은 반드시 산 용액의 수명을 예측하여 단위 산세면적당 혹은 강종별 무게당의 산 소모율을 알아야 경제성이 판단될 수 있다. 이러한 산 용액의 수명을 관찰하는 방법은 동일한 용액 내에서 여러 번의 산세를 수행하여 총 무게감량의 변화를 살펴보면 예측할 수 있게 된다. 따라서 기존의 질산-불산 시스템과 염산-과수 시스템의 산세 연속성을 살펴보았다. Fig. 9에 그 결과를 나타내었다. 실험 조건은 산세액 40 mL, 온도 50 °C에서 직경 5.5 mm 길이 5 cm의 시편들을 반복하여 산세한 후 그 무게 변화를 합산하였다.

Fig. 9에서 보듯이 질산-불산의 경우 12회 이상 산세를 계속 수행하여도 균일한 무게감량이 나타나서 산세의 연속성이 매우 뛰어나다고 할 수 있지만, 염산-과산화수소 시스템의 경우 2회의 산세 후에는 무게감량이 현저히 감소하여 산세가 더 이상 일어나지 않았다. 사용한 산의 농도가 질-불산의 경우 18 : 4 %, 염산-과수의 경우 2 : 1.5 %로 많이 차이가 나지만, 이러한 농도 차이를 감안하여도 산세 연속성에

본 연구에서는 여러 가지 예비실험을 통해 불산의 역할이 산세 연속성 유지에 필요할 것으로 판단되어 불산-염산-과산화수소 시스템에서의 반복 산세시의 산세특성에 대해 염산의 영향을 살펴보았다. 먼저 염산의 농도에 따른 산세 연속성에 대한 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

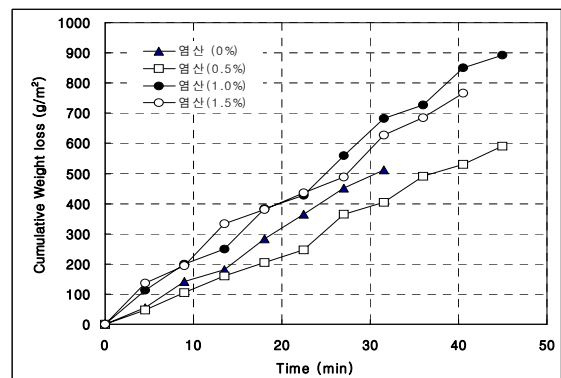


Fig. 10. Effect of HCl concentration on the continuous pickling capacity of the HF-H₂O₂ base pickling solution. (HF 2%, H₂O₂ 2%)

그림에서 보면, 염산 1 %의 조건이 연속성에 있어 가장 적합한 것으로 나타났으며, 기존의 질-불산 혹은 염산-과산화수소의 연속성 실험에서는 볼 수 없

있던 weight loss의 변동 (fluctuation)이 관찰되었다. 이는 불산-과산화수소-염산 시스템의 산세에서 모재가 이들 산으로부터 균일하지 못한 공격을 받고 있음을 암시한다.

다음으로 불산 2 %, 과수 2 % 및 상기에서 얻어진 염산 1 % 조건하에서 동일 시편의 연속산세에 의한 모재 침식 여부를 살펴보았다. 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 2와 비교해 볼 때, 염산-과산화수소 시스템에서 보다는 모재의 침식이 다소 있는 것으로 보이나 불산-질산 시스템에 비해서는 모재침식이 거의 없는 것으로 관찰되어 불산-염산-과산화수소 시스템의 산세용액으로서의 가능성을 보여 주었다.

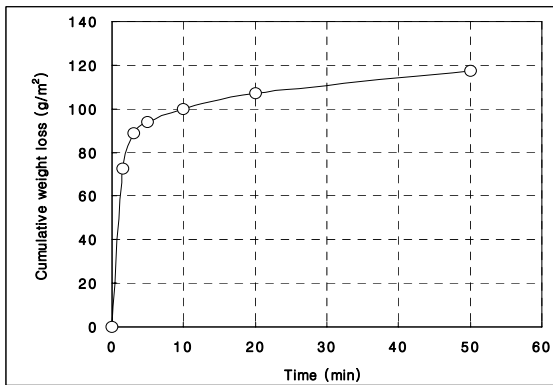


Fig. 11 Behavior of base material dissolution in the HF-HCl-H₂O₂ system.

4. 결 론

스테인레스강 생산 시의 NO_x 및 폐질산으로 인한 환경문제를 근본적으로 해결하기 위한 방법으로 질산을 사용하지 않는 새로운 산세용액을 개발하고자 하였다. 본 연구에서는 염산-불산-과산화수소 혼합용액에 대한 다양한 산세특성을 비교하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 염산-과산화수소 혼합용액을 이용한 산세 시에는 기존의 질산-불산 혼산에 의한 산세에 비해 스테인레스강 모재의 침식이 거의 없었다.
2. 염산 및 과산화수소의 농도에 의한 산세 특성을

분석한 결과, 각 화합물의 개별적인 농도 보다는 이들 간의 비율이 더욱 중요한 인자였으며 과산화수소의 농도를 염산 대비 0.5 이상 유지해야 하는 것으로 나타났다. 한편 용액 관리 측면에서는 염산의 농도를 일정하게 유지하면서 과산화수소의 농도를 관리하는 것이 보다 실용적인 것으로 판단되었다.

3. 산세의 연속성을 조사하기 위해 동일한 용액으로 반복 산세를 하였을 경우, 염산-과산화수소 용액은 연속성이 없는 것으로 나타났으나 적정량의 불산을 첨가할 경우 산세 연속성이 유지되었다.
4. 최종적으로는 염산 1 %, 불산 및 과산화수소 각 2 %의 조성을 가지는 산세용액이 산세의 연속성이나 모재 침식 측면에서 기존의 질산-불산 용액과 경쟁이 될 수 있는 새로운 환경친화적 산세용액이 될 수 있을 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 2001년 환경부의 차세대핵심환경기술 개발사업의 연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Covino, B. S., Jr., J.V. Scalea *et al.*, "Dissolution behavior of 304 stainless steel in HNO₃/HF mixtures", Metallurgical Transaction A, Vol. 17A, pp. 137-148, 1986.
- [2] Henkel, "The Innovation solution CLEANOX 352", Technical report from Henkel Surface Technologies, 2002.
- [3] Sanders, N. J., "Hydrogen peroxide technology for NO_x suppression and nitric acid-free pickling of stainless steel wire and wire products", Wire Industry, October 1997.
- [4] US patent 6068001, "Process for Stainless steel Pickling and Passivation without using Nitric acid", 2000.
- [5] 일본특허공개 제 2001-9477, "과산화수소에 의한

- NO_x가스의 제어방법”, 2001.
- [6] US patent 6250314 B1, "Process of Pickling Stainless steel", 2001.
- [7] 전희동 등, “스테인레스강의 청정산세기술 개발”, 포항산업과학연구원, 선도기술개발사업 (G-7 Project) 3차년도 연차보고서, 1997.
- [8] 전희동, 박성국, 이상길, “스테인레스강의 청정 산세기술 개발”, 포항산업과학연구원, 선도기술개발사업 (G-7 Project) 1차년도 연차보고서, 1995.
- [9] Dillon, C. P., " Cleaning, Pickling, and Passivation of Stainless Steels", pp. 62-64, May 1994.