

## 응집침전에 의한 제철공장 냉각수질향상

조관형<sup>†</sup> · 우달식\* · 황병기\*\* · 이선주\*\*\* · 박덕원\*\*\*\*

청운대학교 건설토목환경공학과, \*한국계면공학연구소, \*\*상명대학교 건설시스템공학과,  
\*\*\*한국수자원공사, \*\*\*\*한국세라믹기술원

(2009. 9. 4. 접수/2009. 9. 24. 수정/2009. 10. 20. 채택)

## Improvement of Cooling Water Quality by Coagulation and Sedimentation in Steel Mill

Kwan-Hyung Jo<sup>†</sup> · Dal-Sik Woo\* · Byung-Gi Hwang\*\* · Seon-Ju Lee\*\*\* · Duck-Weon Park\*\*\*\*

Department of Civil & Environmental Engineering, Chungwoon University, Chungnam, Korea

\*Korea Interfacial Science and Engineering Institute, Seoul, Korea

\*\*Department of Civil Engineering, Sangmyung University, Chungnam, Korea

\*\*\*Korea Water Resource Corporation, Daejeon, Korea

\*\*\*\*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul, Korea

(Received September 4, 2009/Revised September 24, 2009/Accepted October 20, 2009)

### ABSTRACT

This study was initiated to improve the cooling water quality by chemical coagulation and sedimentation in steel mills. Due to the inefficient flocculation in the settling tanks of blast furnace cooling water systems, the solid particles in the cooling water overflow accumulate and clog the cooling system. To protect the cooling water system from such fouling, proper flocculants must be continuously used. Laboratory tests were performed for the indirect cooling water system of a plate mill. The batch test in the gas scrubbing cooling water system of a blast furnace showed that the proposed coagulant was more effective for the improvement of coagulation and sedimentation than the existing one. During the tests, cationic flocculants were more effective than use of only an anionic flocculant. The suggested combination of anionic and cationic flocculants can probably improve the turbidity removal efficiency of the cooling water. Proper control of the overflow rate by the designed residence time would help turbidity removal efficiency in the settling tank. In addition, the settling can be enhanced by adopting rapid and slow mixing alternatively. Scale problems in blast furnace cooling water system were reduced to some extent by efficient settling.

**Keywords:** cooling water, coagulation, sedimentation, blast furnace, steel work

### I. 서 론

산업설비에 있어서 냉각수는 중요한 에너지원이다. 전체 공업용수 사용량의 60% 이상을 차지하는 냉각수는 그만큼 환경에 미치는 영향도 크다. 철강산업 등에서 대량으로 사용되는 냉각수는 생산과정 특성상 여러가지 오염물질에 의해 오염될 수 있으므로 이제는 산업설비 뿐만 아니라 인간에게 또다른 장애요인으로 작용하고 있다.<sup>1)</sup>

제철공정에서 사용되는 물은 크게 3가지로 구분될 수 있는데, 설비의 보호와 성형을 위한 간접냉각수, 제품생산을 위한 직접냉각수, 그리고 가스세정수 및 슬래그 냉각수로 분류된다. 철강제조공정은 매우 고온의 조건에서 이루어지기 때문에 대부분의 사용수는 냉각수이다.<sup>2,3)</sup>

냉각수의 재활용은 순환수의 염농도가 증가하므로 부식, 스케일 및 슬라임 등의 문제를 발생시키기 때문에 시스템을 원활하게 운영하기 어렵다. 결과적으로 각 시스템에서 요구하는 조건에 맞게 수질을 조절하고 문제점을 감소시키기 위해 부식방지제, 스케일 방지제, 슬라임 조절제 및 응집제 등의 약품을 주입하게 된다. 각 공정에서 사용되는 주입수와 약품을 살펴보면, 원료물질은 원광(ore)이나 석탄 등이 바람에 의해 날아가는 것을 방

<sup>†</sup>Corresponding author: Department of Civil and Environmental Engineering, Chungwoon University  
Tel: 82-19-428-3287, Fax: 82-41-630-3287  
E-mail : jokwan@chungwoon.ac.kr

지하기 위해 살수(watering)와 약품이 필요하며, 원료물질 보관소의 폐수처리를 위해 응집제가 사용된다.<sup>4,5)</sup>

냉각수 처리를 위해 사용되는 응집제로 인해 냉각시스템에 침전물이 쌓이면 열전달 효율과 운반용량을 감소시키고 부식을 촉진하여 공정설비에 손상을 입히게 된다. 침전물은 종류와 생성 기작에 따라 얇고 단단한 부착성 막으로부터 두껍고 무른 덩어리에 이르기까지 다양하다. 침전물의 형성은 물과 금속표면온도, 유속, 체류시간, 시스템의 재질형태 등에 따라 영향을 받는데, 금속의 표면 온도가 높고 유속이 느린 조건에서 운전되는 냉각수 공정 설비에서 가장 심각하게 나타난다.<sup>6,7)</sup>

침전이나 킬레이트 작용을 하는데 필요한 응집제는 화학양론적인 농도보다 훨씬 낮게 주입하면 침전을 억제하거나 침전속도를 늦추거나 방해할 수 있는데, 이러한 침전 저해제를 최소농도 저해제(threshold inhibitor)라 한다. 냉각시스템에서의 체류시간과 과포화 정도에 따라 다르지만 최종적으로 안정한 결정이 형성된 후 계속된 성장은 저해제의 흡착에 의해 방해를 받는다. 또한 흡착된 저해제는 정전기적인 전하에 의해 입자들을 분산시켜 강하게 엉기는 덩어리의 발생을 방지하기도 한다.<sup>8,9)</sup>

따라서 본 연구에서는 제철공장의 고로공정 냉각 집진수에서 사용되고 있는 분산제의 주입 효과, 응집제 최적 주입량, 고분자 응집제의 유무와 교반속도에 따른 응집효율을 분석하고 다양한 응집조건에 대한 실험을 통해 효율적인 응집침전에 의한 수질향상 방안을 제시함으로써 냉각시스템 설비의 침전물에 의한 장애를 개선하기 위한 방안을 제시하고자 하였다.

## II. 연구방법

### 1. 실험장치

본 연구에 사용된 시료는 제철공장 고로공정 냉각 집진수를 채수하여 실험하였으며, 고로공정 침전지의 응

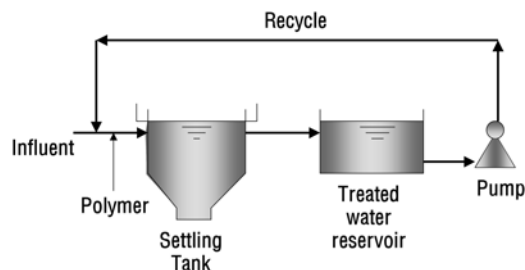


Fig. 1. Process of coagulation and sedimentation in blast furnace cooling water system.

집 실험에서는 침전지에 유입되기 전의 냉각 집진수를 시료로 채수하였다. Fig. 1은 고로공정에서 발생하는 냉각집진수를 화학응집침전에 의해 부유물질을 제거하는 공정이며, 본 공정에 유입되는 유입수의 응집침전 성능을 평가하기 위해 Jar tester로 실험을 수행하였다. 본 실험에 사용된 Jar tester는 교반강도를 증진시키기 위하여 너비 2 cm, 길이 6 cm의 스테인리스 임펠러를 사용하였다.

### 2. 실험방법

본 연구에서의 응집침전실험은 음이온 고분자응집제(폴머)와 양이온 고분자응집제를 비교하였으며, 고분자응집제와 분산제의 효과를 살펴보고자 현장에서 사용하는 분산제 C와 본 연구를 위해 제안한 분산제 A-1 각각 15 mg/l에 고분자응집제 1 mg/l를 주입하였다. 상기 고분자응집제 농도는 0~20 mg/l로 주입시킨 후 탁도 및 부유성 고형물<sup>12)</sup>의 변화를 조사한 결과 고분자응집제의 최적주입농도 범위는 1 mg/l인 것으로 나타났다. 또한 음이온 고분자응집제와 양이온 고분자응집제 중 응집효과가 좋은 고분자응집제를 사용하여 단계적으로 20 mg/l까지 순차적으로 주입하여 급속교반(180 RPM) 1분, 완속교반(50 RPM) 20분, 침전 30분 후 상등액을 채수 후 분석하여 최적 주입량을 결정하였다. 급속교반 속도는 150~250 RPM으로 변화시킨 후 수질을 조사한 결과 180 RPM에서 응집효과가 가장 좋은 것으로 나타났다. 또한 고분자응집제의 주입 유무와 교반 속도에 따른 응집교반효율을 분석하기 위해 아래와 같은 3가지 조건으로 실험하여 시간별로 시료를 채수하여 탁도와 부유성 고형물을 분석<sup>12)</sup>하였다.

- 
- 조건 1 폴리머 미주입시 급속교반 (180 RPM-1 min) 후 침전(완속교반 생략) [Rapid Mixing (R-M)].
- 조건 2 폴리머 1 ppm 주입시 급속교반 (180 RPM-1 min) 후 침전(완속교반 생략) [Rapid Mixing (R-M) + Sedimentation (Sedi)].
- 조건 3 폴리머 1 ppm 주입시 급속교반 (180 RPM-1 min), 완속교반 (50 RPM) 후 침전 [Rapid Mixing (R-M) + Slow Mixing (S·W)].
- 

## III. 결과 및 고찰

### 1. 냉각수의 수질특성

본 연구에서 선정한 대상시료는 고로공정의 냉각 집진수이며, 그 수질 특성은 Table 1과 같다. pH는 8.4로 약알칼리성을 보였으며, 알칼리도와 Ca 경도는 고로에서 각각 3,400, 128 mg/l의 값을 보였는데, 특히

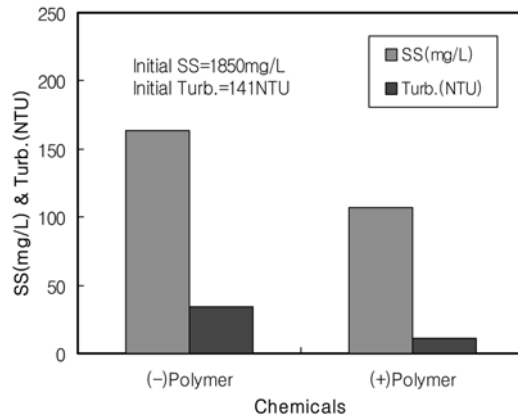
**Table 1.** Characteristics of cooling water used in blast furnace process

Experimental Items	Concentration
pH	8.4
Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	17,000
Alkalinity ( $\text{mg}/\text{l}$ as $\text{CaCO}_3$ )	3,400
Ca hardness ( $\text{mg}/\text{l}$ as $\text{CaCO}_3$ )	130
$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg}/\text{l}$ )	2,300

고로 냉각수는 알칼리도가 현저히 높았다. 고로공정 냉각수의 pH가 약알칼리성을 띠는 것은 중탄산이온 ( $\text{HCO}_3^-$ )을 다량 함유한 냉각수 중 화합하고 있는 이산화탄소가 분리되어 대기 중으로 휘발하고 중탄산이온에서 탄산이온과 수산화이온이 생성되었기 때문인 것으로 판단된다.<sup>10)</sup> 고로공정 집진수의 알칼리도가 높기 때문에 좋은 플록을 얻기 위해서는 응집제 사용량이 다량으로 소요될 것으로 보인다. 전기전도도는 매우 큰 값을 나타내지고 있는데, 냉각수의 부식전지(corrosion cell)에 있어서 전해질로서의 역할을 하는 부식 촉진인자로서 전기전도도가 높은 물에서는 부식이 증가한다.<sup>5)</sup> 이러한 결과를 살펴볼 때 고로공정 집진수에서는 염소이온, 황산이온 등과 같은 부식성 이온들의 증가로 산화피막을 파손시키고 침전물이 하부에 농축된 이온이 국부부식을 유발하며, 금속표면의 각 부분에서 부식반응이 요구되는 전기적인 중화를 빨리 만족시켜 부식을 초래하므로 전기전도도는 관리해야 할 것으로 판단된다. 무기이온 및 중금속 이온이 많을수록 전기전도도는 증가하는 현상을 나타내게 되는데, 특히 무기이온 및 중금속량이 많은 해수인 경우는 53,500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 매우 크며 특히 먹는 샘물의 경우에는 약 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  정도를 나타내는 것을 보면<sup>11)</sup> 고로공정 집진수는 높은 수준에 있는 것을 알 수 있다. 전기전도도는 전기저항이 큰 물의 Cluster를 파괴하여 재배열 될 때 무기이온 및 수소 이온에 의한 수산화이온( $\text{OH}^-$ )의 이동도가 증가되는 것으로 판단된다. 이는 대부분의 (+)이온이 용존된 물에 대하여 반대 방향으로 수산화이온( $\text{OH}^-$ )이 이동하는 속도가 지배적으로 커져서 전기전도도가 증가하는 것으로 생각되며, 특히 고로공정 집진수의 경우는 고농도의 무기이온 분포를 가지므로 해서 pH 8.4 정도에서 약 17,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 전기전도도를 나타낸 것으로 보인다.

**2. 음이온 및 양이온 고분자 응집제의 응집효과**

응집제는 크게 알루미늄계 및 철염계 등의 무기 응집제와 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide)계 등의 고분자 응집제로 분류되는데, 고분자 응집제는 소량으로 응



**Fig. 2.** Variation of SS and turbidity with anionic and cationic flocculants.

집효과가 우수해서 무기응집제의 양을 크게 줄일 수 있고, 슬러지 발생량을 줄여 최근 그 사용이 크게 증가하고 있다. 고분자 응집제는 물에 용해되어 해리된 결합전해기의 이온성에 따라 각각 음이온성, 비이온성, 양이온성의 3종류로 대별된다. 음이온 및 비이온계는 폴리머(polymer)를 수용액 중합으로 얻은 후 건조, 분해하여 분말상 제품이며, 음이온의 경우는 중합 후 가수분해하거나 음이온성 모노머(monomer)를 공중합하여 제조하고, 양이온계는 주로 폴리아크릴아마이드 등이 사용되고 있다.<sup>5)</sup> 본 연구는 고로공정의 집진수를 대상으로 침전지에 유입되기 전 시료를 채수하여 Jar-tester로 응집침전실험을 수행하여 음이온 및 양이온 고분자응집제의 효과를 비교하였으며, 음이온 및 양이온 고분자 응집제를 1 mg/l 주입시킨 후의 탁도 및 부유성 고형물의 변화는 Fig. 2와 같다.

현장약품인 음이온 고분자응집제와 대체약품인 양이온 고분자응집제의 비교실험 결과 현장에서 사용중인 음이온 고분자응집제를 주입 시 부유성 고형물과 탁도는 각각 160 mg/l 및 35 NTU를 나타내었으며, 대체약품인 양이온 고분자응집제를 주입 시 부유성 고형물과 탁도는 각각 100 mg/l 및 11 NTU를 나타내어 대체약품인 양이온 고분자응집제를 사용할 경우 부유성 고형물과 탁도 제거율이 우수하였다. 이는 음이온 고분자응집제의 경우 적용 pH가 산성에서 중성의 범위에서 유효하고, 양이온 고분자 응집제의 경우 산성에서 약알칼리성의 범위에서 유효한데 Table 1에서 보듯이 대상 원수의 pH가 8.4로 약알칼리성이기 때문인 것으로 판단된다.

**3. 분산제 주입에 따른 응집효과**

본 연구는 음이온 고분자 응집제에 부가하여 사용되

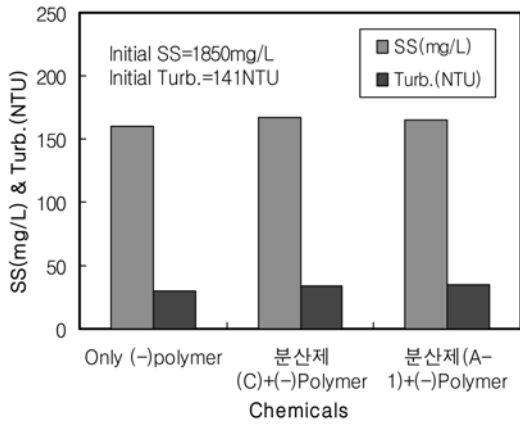


Fig. 3. Variation of SS and turbidity with anionic flocculants and dispersants.

고 있는 분산제의 효과를 분석하기 위해 현재 사용 중인 분산제 C와 본 연구에서 제안한 분산제 A-1 15 mg/l와, 음이온 고분자응집제 1 mg/l를 주입한 후의 탁도 및 부유성 고형물의 변화는 Fig. 3과 같다.

음이온 고분자응집제 단독 주입시보다 분산제를 혼합하여 주입할 경우에 부유성 고형물과 탁도가 약간 증가하였다. A-1 분산제와 C 분산제의 비교 시 고로공정 집진수의 부유성 고형물은 각각 164 mg/l, 167 mg/l을 나타내었으며, 잔류 탁도는 35.5 NTU, 34.5 NTU를 나타내었다. 음이온 고분자응집제 단독 주입 시 부유성 고형물 160 mg/l, 탁도 30.5 NTU와 비교할 때 분산제 주입으로 인해 오히려 부유성 고형물 및 탁도가 증가함으로써 응집효과에는 부정적인 영향을 미쳤다. 따라서 분산제주입에 따른 응집의 영향은 거의 없으며, 오히려 분산제를 제외하는 것이 바람직하다고 사료된다.

4. 고분자 응집제의 최적 주입량 결정

본 연구에서의 응집제 비교실험 결과 음이온 고분자 응집제에 비해 훨씬 좋은 효과를 나타낸 양이온 고분

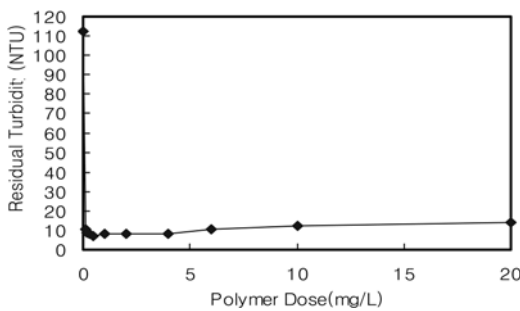


Fig. 4. Variation of turbidity with cationic flocculants.

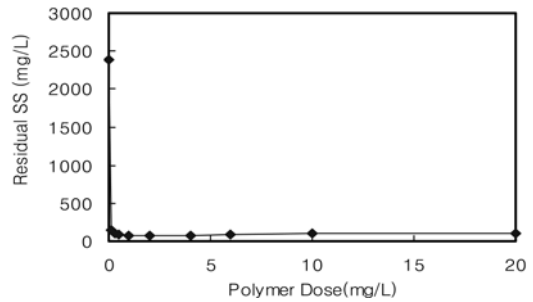


Fig. 5. Variation of suspended solids with cationic flocculants.

자응집제를 0~20 mg/l로 주입시킨 후 탁도 및 부유성 고형물의 변화는 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다. Fig. 4와 Fig. 5에서 보듯이 응집제의 최적주입량 결정 결과 고분자응집제의 최적주입농도 범위는 1 mg/l인 것으로 나타났다. 고분자응집제 주입 전 집진수의 탁도와 부유성 고형물은 각각 112 NTU 및 2,390 mg/l를 나타내었으나, 고분자응집제 주입 후 최적주입농도 범위에서 8 NTU 및 70 mg/l이하로 감소하였다.

5. 고분자 응집제 주입 유무 및 교반 속도에 의한 응집 효과

고분자응집제의 주입 유무와 교반속도에 의한 응집효

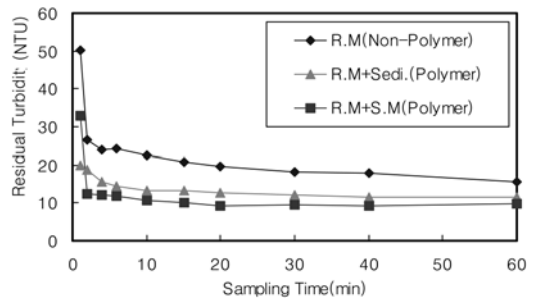


Fig. 6. Variation of turbidity with/without cationic flocculants and mixing velocity.

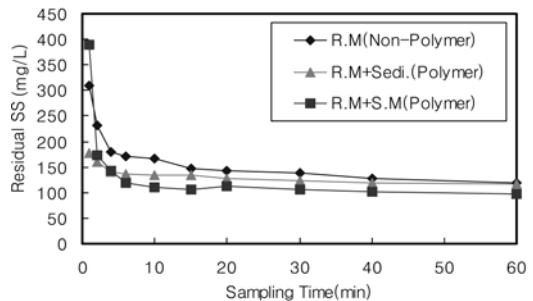


Fig. 7. Variation of residual suspended solids with/without cationic flocculants and mixing velocity.

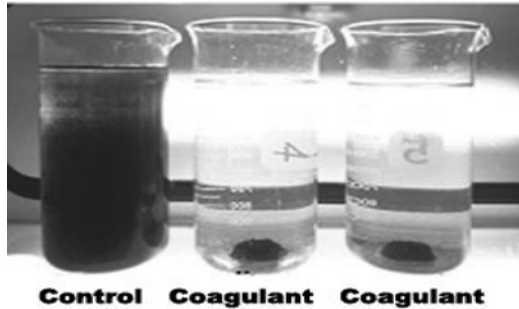


Fig. 8. Result of coagulation and mixing with jar tester.

을 평가하기 위해 시간에 따른 탁도 및 부유성 고형물의 변화는 Fig. 6 및 Fig. 7과 같다. 고분자응집제를 주입하지 않은 경우 잔류 탁도와 부유성 고형물은 완만하게 감소하는 경향이 보였으나, 고분자응집제를 주입 시에는 급격히 감소하였다. 급속교반 시 고분자응집제 주입과 동시에 플록이 형성되었으며, 완속교반 시 플록의 상당량이 침전되었다. 급속교반 후 침전 시 (R.M+Sedi.)와 급속교반 후 완속교반 시 (R.M+S.M)의 잔류 탁도와 부유성 고형물을 비교해 볼 때, 급속교반 후 완속교반 (R.M+S.M)을 수행한 경우에 10 NTU 및 100 mg/l 내외로 나타나 급속교반 후 침전 시 (R.M+Sedi.) 보다 더 우수한 것을 알 수 있었다. 따라서 침전지의 전처리로 급속교반조 및 완속교반조를 설치하면 탁도와 부유성 고형물을 더 효과적으로 제어할 수 있을 것으로 판단된다.

응집교반실험 결과는 Fig. 8에 나타난 사진과 같다. 사진에서 알 수 있듯이 고분자응집제를 투입하여 적절하게 급속교반과 완속교반을 수행함으로써 침전효율이 월등히 향상되어 탁도 유발물질과 부유성 고형물질의 농도가 낮아져서 깨끗한 상징수를 얻을 수 있음을 보여주고 있다.

지금까지의 실험 결과를 현장에 적용하여 냉각수 처리가 적절하게 이루어지기 위해서는 냉각수의 pH와 알칼리도가 특정 범위로 조절되어야 한다. 냉각수 처리 후 발생하는 특수물질의 배출은 처리에 어려움을 초래할 수 있는데 이의 적절한 처리구상이 필요하다. 또한 침전지의 전처리 단계로 무거운 플록을 형성할 수 있도록 추가적인 완속교반조가 필요할 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

제철공장 고로 냉각수질을 대상으로 한 다양한 조

건의 응집침전 실험으로부터 도출된 결론을 살펴보면 다음과 같다.

1. 고로 침전지에서 채수한 시료로 응집교반실험을 실시한 결과, 분산제주입에 따른 응집의 영향은 거의 없으며, 오히려 분산제를 제외하는 것이 바람직하며, 음이온 고분자응집제에 양이온 고분자응집제를 첨가하여 사용할 경우에 부유물질과 탁도 제거효율이 우수하였다.

2. 급속교반 후 완속교반을 적용할 경우 급속교반 후 침전보다 탁도 및 부유성 고형물 제어 효과가 더 우수한 것으로 관찰되었으므로, 침전지의 처리효율을 증가시키기 위해서는 급속교반과 완속교반이 동시에 필요한 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

이 연구는 청운대학교 학술연구비 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Grotefend, B. R. : Applying cooling water technology to improve steel mill operations. *Iron and Steel Engineer*, **57**(6), 46-50, 1980.
- Lee, M., Caffery, G., Molloy, N. : Metallurgical performance of the water-cooled lance at the BHP Sydney Steel Mill. A physical modelling study, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, **30**(4), 220-224, 2001.
- Zhao, H. : Application of TRASAR technique in Shanghai Baoshan Steel & Iron Group 1420 Cold Rolling Mill circulating cooling water system. *Industrial Water Treatment*, **20**(3), 39-41, 2000.
- Yang, Z., Dong, X., Cai, Q. : Temperature predicting model and cooling parameter setting model for water floor cooling in steel plate mill. *Iron and Steel*, **31**(9), 34-38. 1996.
- Nemerow, N. L., Dasgupta, A. : Industrial and Hazardous Waste Treatment, Van Nostrand Reinhold, 478-502, 1991.
- Betz Laboratories : Betz Handbook of Industrial Water Conditioning, 9th Ed., 1991.
- Osantowski, R., Hendriks, R. : Treatment of Steel Plant Blast Furnace Effluent Using Physical/Chemical Techniques. *Proceedings of the 35th Purdue Industrial Waste Conference*, 725, 1980.
- U.S. Department of the Interior : Blast Furnaces and Steel Mills, *Industrial Waste Profile*, **III**(1), Washington, D.C., 1967.
- Jo, K. H., Kim, S. I., Woo, D. S. : Effects of pH, Alkalinity, Chloride Ion on the Copper Pipe Corrosion. *Korean Journal of Environmental Health Sci-*

- ences, **33**(1), 43-48, 2007.
10. Herro, H. M., Port, R. D. : The NALCO guide to cooling water systems failure analysis. McGraw-Hill, Inc., 160-210, 1993.
  11. Jo, K. H., Woo, D. S., Hwang, B. G. : Improvement of cooling water quality by corrosion and scale inhibitor. *Korean Journal of the Environmental Science*, **18**(2), 187-195, 2009.
  12. APHA, AWWA and WPCF : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, 1989.