

산세라인 자동화를 위한 농도 측정 시스템 개발

Development of a Concentration Measurement System for Pickling Line Control

박형국*, 이종현, 노일환
(Hyoung-Kuk Park¹, Jong-Hyun Lee¹, and Il-Hwan Noh¹)
¹System Design Research Group, POSCO

Abstract: This paper proposes the development of a new method for online analysis which measured acid concentration in a pickling line. Pickling is the most important step to remove surface scale layers and is strongly depending on the exactly controlled pickling liquor composition. Today, there is no feasible system available for the online control of pickling lines. Within this paper, new methods for online analysis of pickling liquors have been tested and implemented into an overall pickling process control tool. This method measured simultaneously the hydrochloric acid and iron ion concentration in a solution of hydrochloric acid by measuring the ultrasonic speed, the solution temperature, and the electrical conductivity. Experimental results showed excellent precision and the measurement error was ± 2 g / l compared with the neutralization titration measurement.

Keywords: ultrasonic velocity, pickling line, hydrochloric acid, concentration

I. 서론

최근의 자동차 강관으로 고강도강(high strength steel)의 사용이 증가함에 따라 생산량이 급증하고 있다. 고강도강은 산화성 원소인 Al, Si, Mn 등을 다량 포함하고 있으며 표면에는 산화성 스케일(scale)로 구성되어 있다. 자동차 강관용 고강도강은 표면의 스케일을 제거하는 공정을 거치게 되는데 스케일과 강관 사이에 합금 산화물이 다량 포함되어 있어서 제거 시간이 점차 증가하고 있다[2,3].

열연강관의 스케일 제거공정인 산세공정(pickling line)은 염산 용액에 열연강관을 통과시켜 화학반응을 통하여 스케일을 제거 하는 공정이다. 보통 제철소에서는 산세공정과 냉간 압연공정을 연결하여 연속 생산하는 그림 1에서와 같이 산세 냉간 압연공정(pickling and tandem cold rolling mill)이라고 한다. 산세 냉간 압연공정은 연속적으로 열연강관의 스케일을 제거하고 강관의 두께를 제어하게 된다.

산세공정의 산세설비는 4개의 산 탱크(tank)로 구성되어 있으며 각 산 탱크의 길이는 26 m로 총 길이는 104 m이다. 염산용액은 그림 1과 같이 네 번째 산 탱크에 투입되어 캐스케이드(cascade)방식을 통하여 첫 번째 산 탱크를 거쳐 폐산 처리되게 된다.

열연강관의 스케일은 가열로에서 생성되는 1차 스케일인 산화제일철(FeO)과 열연코일이 냉각되면서 생성되는 2차 스케일인 산화제일철(Fe_2O_3), 사삼화삼철(Fe_3O_4)로 구성되어 있으며 그 중 산화제일철이 열연 스케일에 95 %을 차지하고 있다. 열연강관의 스케일중 산화제일철과 염산의 반응은 식

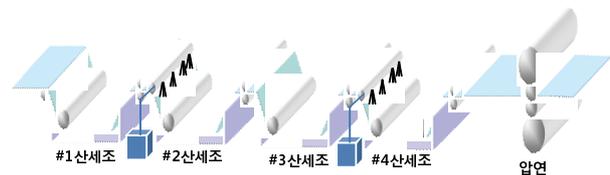
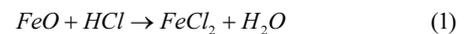


그림 1. 산세 냉간 압연공정.
Fig. 1. Pickling and tandem cold rolling mill process.

1과 같이 표현되며 염산농도의 변화로 열연강관에서 제거된 스케일의 양을 계산 할 수 있다.



산세공정은 열연강관의 폭, 강종, 권취 온도(coiling temperature) 및 산세 속도에 따라 열연강관의 스케일의 제거율이 달라지고 4개의 산 탱크 마다 염산 소모량이 달라지게 된다. 산세조건에 따른 산세품질을 향상시키고 염산 소모량을 알기 위하여 열연강관의 스케일과 반응된 염산 농도를 자동으로 측정하는 기술이 필요하다[1].

기존의 염산 농도를 측정하는 방법은 염산 용액을 샘플링(sampling) 하여 화학분석실에 의뢰하고 중화 적정법으로 염산 농도를 측정하였다. 그러나 4시간 주기의 샘플링 분석방법은 강종 변화에 따른 염산 투입량을 조절 할 수 없는 단점을 가지고 있다. 또한, 4시간 이전 측정치를 기준으로 작업자가 염산 투입량을 결정하여 다양한 강종에 대응 하기가 어려운 실정이다.

본 연구는 산세공정에서 강종별 염산 소모량을 도출하기 위하여 실시간 농도를 측정 할 수 있는 방법을 제시하고자 한다. 본 연구를 통하여 강종별 염산 소모량을 자동으로 도출하고 염산 투입량을 자동으로 제어하여 산세조업 자동화와 산세품질 향상에 기여하고자 한다[3-7].

* 책임저자(Corresponding Author)
Manuscript received April 12, 2013 / revised August 19, 2013 / accepted September 2, 2013
박형국, 이종현, 노일환: POSCO 시스템설계연구그룹
(phkuk@posco.com/hanahee@posco.com/kclinic@posco.com)
* 상기 논문은 2013 제 28회 ICROS 학술대회에 초안이 발표되었음.

II. 염산농도 측정방법

산세공정에서 염산농도를 자동으로 측정하는 방법은 X-선 감쇠 법[8], 전기 전도도법, 적외선 분광 법[9]등이 있으나 측정되는 염산용액의 오염도, 온도 변동, 유량 변동에 따라 측정 오차가 많이 발생하게 된다. 또한 산세공정은 염산 흡(fume)이 발생하는 공정으로 측정 센서의 부식 및 열화가 발생되어 산세공장에 장시간 적용이 어려운 실정이다.

본 연구에서는 염산 용액의 농도와 철분 이온의 농도를 동시에 측정 하기 위하여 염산 용액의 초음파 속도(ultrasonic speed), 온도, 그리고 전기 전도도(conductivity)을 측정하여 식 (2)의 회귀식을 통하여 염산농도를 측정하게 된다[10,11].

$$C_{HCl} = F(T, V, S) \tag{2}$$

식 (2)에서 T는 염산 용액의 온도, V는 염산 용액 내 초음파 속도, S는 전기 전도도를 나타내며 염산 농도 C_{HCl} 는 세가지의 물리량으로 표현 할 수 있다.

염산 농도 측정용 회귀 함수를 계산하기 위하여 산세공정에서 실질적으로 사용되는 염산용액을 사용하였고 산 순환 장치를 이용하여 염산 용액의 온도와 농도를 변경하면서 실험 하였다.

그림 2는 산 농도에 따른 초음파 속도의 변화를 나타낸 것이다. 산세공정에서 사용하는 염산의 경우는 그림 2와 같이 염산농도 30% 이내에서는 초음파 속도가 염산농도에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 초음파 속도는 용액의 오염도나 온도에 민감하게 변화하기 때문에 온도와 전기 전도도값을 측정하여 보정하게 된다.

그림 3은 염산 용액의 온도를 69 °C로 고정 시키고 염산농도 변화에 따른 초음파 속도와 전기 전도도 값을 나타내고 있다. 측정하는 염산용액의 농도와 온도 영역에 따라 초음파 속도와 전기 전도도 값이 달라지는데 용액온도가 일정한 경우 그림 3에서와 같이 초음파 속도는 1550 ~ 1562 m/s 영역이며 전기 전도도는 900 ~ 1500 mS 정도 내의 염산 용액의 농도를 측정하게 된다.

그림 3과 같이 염산용액의 농도 측정은 전기전도도 측정 값을 기준으로 초음파 속도의 변화에 따라 농도값을 측정하게 된다. 그림 3에서의 염산 용액은 산세공정의 #4 산 탱크의 용액을 사용한 것으로 염산 농도 범위는 170 ~ 240 g/l 내에서 회귀함수를 도출해 내었다. #4 산 탱크는 산세설비의 마

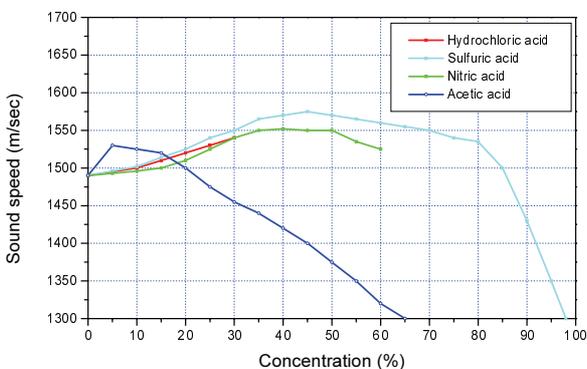


그림 2. 산 농도에 따른 초음파 속도 변화.
Fig. 2. Ultrasonic velocity changes due to acid concentration.

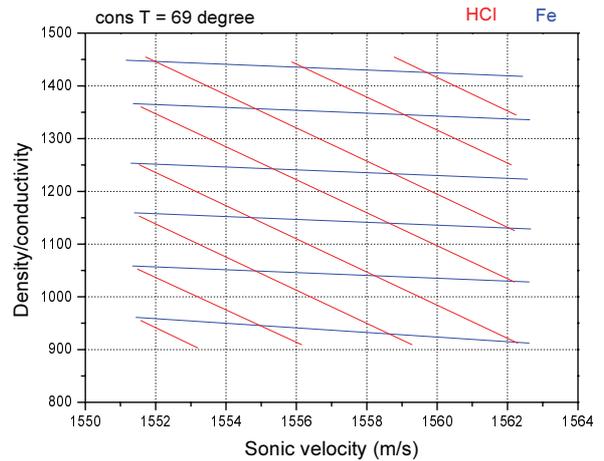


그림 3. 초음파 속도와 전기전도도의 연관 관계.
Fig. 3. Relation between ultrasonic speed and conductivity.

지막에 위치한 산 탱크로 이 탱크에 염산을 투입하여 염산농도를 제어하게 된다.

산세공정의 각 산 탱크마다 염산농도를 관리하는 범위가 다르기 때문에 측정하고자 하는 염산용액의 농도와 온도범위 내에서 염산농도 측정용 회귀함수를 도출하게 된다. 산 순환장치에서 염산 농도의 변경 범위는 170 ~ 240 g/l 이내에 5 g/l 단위로 변경하고, 염산 온도 변경 범위는 60 ~ 90 °C 이내에서 0.5 °C 단위로 변경하면서 2회 반복 실험을 통하여 초음파의 속도와 전기 전도도를 측정하게 된다. 식 (3)은 염산용액의 온도, 전기 전도도, 그리고 초음파 속도를 이용하여 염산의 농도를 환산하는 회귀함수이다. 염산 농도값을 기준으로 회귀 오차를 최소화하는 방법으로 회귀상수를 표 1과 같이 구 할 수 있다.

$$C_{HCl} = a_1 + a_2 \times T + a_3 \times T^2 + a_4 \times T^3 + a_5 \times V + a_6 \times V^2 + a_7 \times V^3 + a_8 \times S + a_9 \times S^2 + a_{10} \times S^3 + a_{11} \times (T \times V) + a_{12} \times (T \times S) + a_{13} \times (S \times V) \tag{3}$$

여기서 C_{HCl} 은 염산용액의 농도, T는 염산용액의 온도, S는 전기 전도도, 그리고 V는 초음파 속도를 나타내며 a는 회귀함수의 일정 상수를 나타내고 있다. 식 (3)에 의한 동일한 방식으로 염산용액의 철분이온의 농도도 측정하게 된다.

표 1. 회귀상수 값.

Table 1. Regression constant.

회귀상수	상수 값
a_1	7.9702765e+003
a_2	-7.2808602e+001
a_3	-7.9130036e-002
a_4	0.0000000e+000
a_5	-4.7305890e+000
a_6	0.0000000e+000
a_7	0.0000000e+000
a_8	2.0413212e+000
a_9	0.0000000e+000
a_{10}	2.0413212e+000
a_{11}	4.9006009e-002
a_{12}	7.1304870e-003
a_{13}	-1.7665033e-003

III. 실험결과

산 순환장치를 통하여 도출해낸 식 (3)의 회귀함수를 이용하여 산세라인에 초음파 속도와 전기 전도도를 측정하여 염산농도 자동측정 기술을 적용하였다. 산세공정에서 사용되는 염산용액은 열연강판의 스케일과 반응하여 다량의 철분이온 및 이물질이 포함되어 있어 염산농도 측정 시 측정 오차를 발생하게 된다. 또한 염산 배관으로 공급되는 용액은 기포가 함유되어 있으며 공급 압력이 일정하지 않아서 초음파 속도 측정값에 변동을 가져오게 된다.

그림 4는 산세라인에 적용된 염산농도 자동 측정 센서를 나타낸 것이다. 초음파 센서는 발진 주파수는 2MHz 이며 발진자와 검출자사이의 초음파의 왕복 시간을 측정하여 초음파의 속도를 측정하게 된다. 전기 전도도 센서는 측정 영역이 0 ~ 2000 mS 이며, 염산 용액의 오염도를 고려하여 비접촉 센서(inductive conductivity)를 사용하였다.

그림 4와 같이 수직으로 형성된 염산 배관에 염산용액은 위에서 아래로 흐르게 된다. 염산 배관 사이에 샘플링 챔버를 설치하여 전기 전도도 센서와 초음파 센서를 설치하고 염산 용액이 일정한 유량을 유지하게 하였다. 샘플링 챔버에서 초음파 속도, 온도, 전기 전도도 값을 측정하고 실험실에서 획득된 회귀함수를 이용하여 실시간 염산 농도를 측정하였다. 산세공정에서 사용되는 염산용액의 농도는 180 ~ 220 g/l 내로 관리하고 있으며, 염산 온도는 85±5 °C 로 제어하고 있다.



그림 4. 산세라인의 적용된 염산농도 자동 측정 센서.
Fig. 4. Installed picture of online sensor.

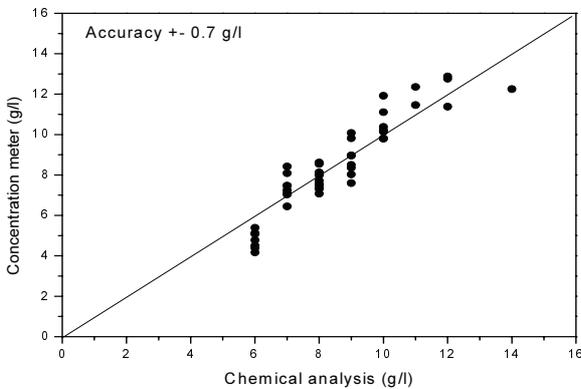


그림 5. 염산농도 측정치.
Fig. 5. Measurement of HCl concentration by using ultrasonic method.

그림 5는 초음파 방법으로 측정된 염산농도를 나타낸 데이터이다. 실시간 염산농도 측정결과는 중화적정법 대비하여 0.86의 상관계수(correlation coefficient)를 얻을 수 있었으며 농도 측정 오차의 평균치가 ± 2 g/l 인 우수한 측정 정밀도를 확보하였다. 우수한 측정 정밀도를 가진 초음파 방법을 기반으로 산세조건에 따른 각 산 탱크의 염산 소비량 변화를 분석할 수 있으며 염산 투입량을 이용하여 산 탱크의 염산농도를 피드백(feedback) 제어가 가능하게 되었다.

그림 6은 산세공정의 #4 산 탱크의 철분이온 농도를 측정 한 데이터이다. 산세공정에서 철분이온 농도변화는 #1 산 탱크를 기준으로 점차 줄어들게 되며 #4 산 탱크의 철분이온 농도는 0 ~ 15 g/l 이내를 가지게 된다. #4 산 탱크의 철분이온 측정치는 그림 6과 같이 ± 0.7 g/l 이내의 측정오차의 평균치를 가지게 된다.

그림 7은 산세조건에 따른 염산투입량 변화를 나타낸 것이다. 염산 투입량은 강종, 산세속도, 강폭, 강판의 두께 등의 강종조건과 산농도, 온도, 산세속도 등의 산세조건에 따라 작업자의 판단에 의해 결정된다. 산세공정에 투입되는 강종조건인 열연강판의 폭은 1000 ~ 1200 mm 이내이며 열연강판의

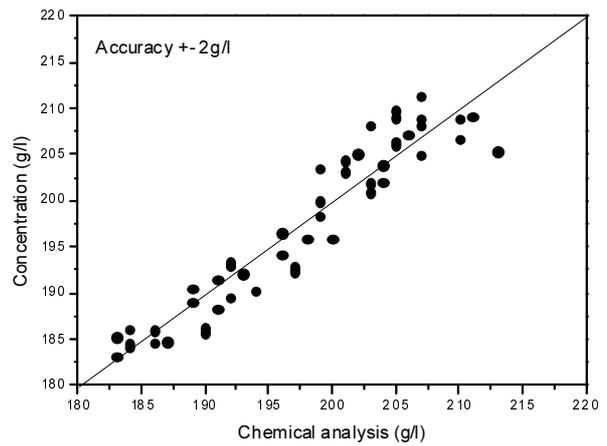


그림 6. 철분이온 농도 측정치.
Fig. 6. Measurement of Fe ion concentration by using ultrasonic method.

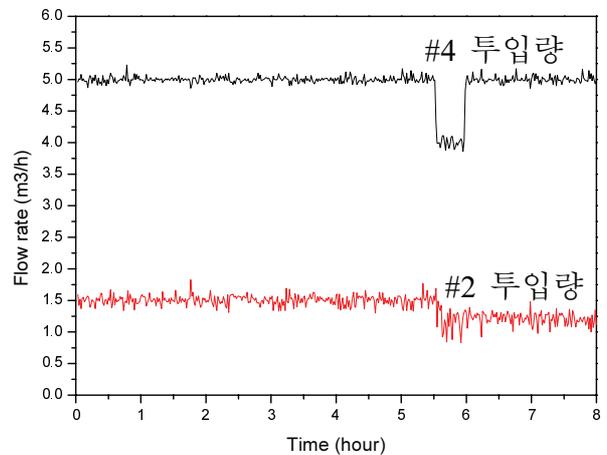


그림 7. 산세공정의 염산 투입량.
Fig. 7. Input flow rate of HCl acid.

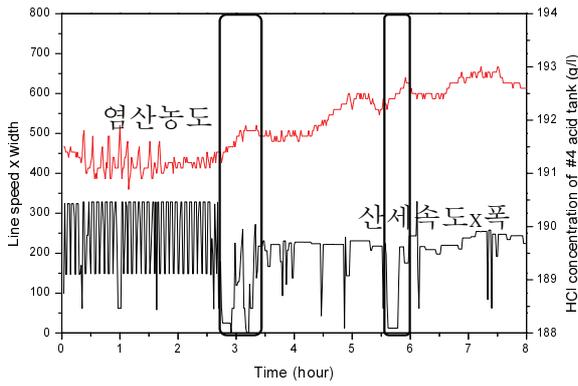


그림 8. 산세속도에 따른 #4 산 탱크의 염산농도 변화.
 Fig. 8. Relation between line speed and HCl concentration of #4 acid tank.

두께는 2~2.5 mm 정도이다. 4개의 산 탱크로 구성된 산세 설비에서 #4 산 탱크의 염산 투입량을 주로 조절하며 #2 산 탱크의 염산 투입량은 돌발상황으로 농도가 급격히 변화 할 경우 투입량을 조절하게 된다. 그림 7에서 #2 산 탱크의 염산 투입량은 1.5 m³/h 이며, #4 산 탱크 염산 투입량은 5 m³/h 이다.

그림 7에서 #2, #4 산 탱크의 염산 투입량이 갑자기 떨어지는 경향은 그림 8에서와 같이 열연강판의 산세속도가 50 mpm 이하로 떨어지면서 산소모량이 낮아져 염산 투입량도 떨어뜨리게 된다.

그림 8은 산세속도에 따른 #4 산 탱크의 염산농도 변화를 나타내고 있다. 산 탱크의 염산농도는 염산 소모량과 염산 투입량에 따라 변화되며 염산 소모량은 염산에 반응하는 시간과 열연강판의 강폭에 비례하게 된다. 산 탱크의 염산은 열연강판에서 제거되는 스케일의 양만큼 염산이 소모 되고 염산 소모량만큼 염산을 투입하여 농도를 조절하고 있다. 그림 8과 같이 두 개의 블록은 산세속도가 50 mpm 이하로 떨어지는 구간은 염산 소모량이 낮아지는 구간으로 염산 투입량이 일정하게 공급될 경우 #4 산 탱크의 염산농도는 증가하게 된다.

그림 8과 같이 염산 투입량이 일정한 경우 #4 산 탱크의 염산농도가 일정하게 유지되는 조건에서 최적의 산세속도를 도출 할 수 있다. 또한 산세속도가 변경될 경우 #4 산 탱크의 염산농도를 일정하게 유지하기 위해 염산투입량을 자동으로 제어가 가능하게 된다. 그림 8과 같이 강종조건과 산세 조건에 따른 염산 소모량을 분석하여 최적의 산세조건을 도출하고 염산 투입량을 자동으로 제어 할 예정이다.

IV. 결론

본 연구에서는 산세공정에서 강종별 염산 소모량을 도출할 수 있는 염산 농도 측정 기술을 개발하였다. 염산 배관 내 흐르는 염산용액에 초음파 속도, 전기전도도, 온도를 측정하고 회귀함수를 적용하여 염산용액의 농도 및 철분이온 농도를 동시에 측정하는 방법을 개발하였다.

실시간 염산농도 측정 결과는 중화적정법 기준으로 우수한 측정 정밀도를 얻을 수 있었다. 본 연구를 바탕으로 강종별 염산 소모량을 도출하여 염산 투입량을 자동으로 제어할 수 있는 기반이 되었다.

REFERENCES

- [1] H. K. Park, J. H. Lee, and I. H. Noh, "Automatic measurement of acid concentration in pickling line," *Automatica (in Korean)*, vol. 42, no. 5, pp. 328-329, 2013.
- [2] A. Chattopadhyay and T. Chanda, "Role of silicon on oxide morphology and pickling behavior of automotive steels," *Scripta Materialia*, vol. 58, pp. 882-885, 2008.
- [3] B. J. Goode, R. D. Jones, and J. N. H. Howells, "Kinetics of pickling of low carbon steel," *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 23, no. 2, pp. 164-170, 1996.
- [4] W. Daosud, P. Thitayasook, A. A. Wichanop, P. Kittisupakorn, and M. A. Hussain, "Neural network inverse model-based controller for the control of a steel pickling process," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 29, no. 15, pp. 2110-2119, 2005.
- [5] P. Kittisupakorn, P. Thitayasook, M. A. Hussain, and W. Daosud, "Neural network based model predictive control for a steel pickling process," *Journal of Process Control*, vol. 19, pp. 579-590, 2009.
- [6] Z. He, Fei "Acid concentration prediction model of steel pickling process based on orthogonal signal correction and robust regression" *Journal of University of Science and Technology Beijing*, vol. 35, no. 2, pp. 242-248, Feb. 2013.
- [7] B. Sohlberg, "Hybrid grey box modeling of a pickling process," *Control Engineering Practice*, vol. 13, pp. 1093-1102, 2005.
- [8] S.-M. Jung, Y.-M. Cho, H.-G. Na, and D.-J. Min, "Quantitative chemical analysis of pickling solutions by X-ray fluorescence spectrometry," *X-ray Spectrometry*, vol. 38, no. 3, pp. 185-190, 2007.
- [9] G. M. Kang, K. Lee, H. Park, J. Lee, Y. Jung, K. S. Kim, B. H. Son, and H. K. Park, "Quantitative analysis of mixed hydrofluoric and nitric acids using Raman spectroscopy with partial least squares regression," *Talanta*, vol. 81, no. 15, pp. 1414-1417, 2010.
- [10] D. D. Weerstra, "On-line rolling oil and pickling acid concentration measurement using ultrasonic," *Iron and Steel Engineer*, vol. 75, no. 12, pp. 35-37, Dec. 1998.
- [11] N. Toshihiko, "Continuous acid control system for steel strip pickling lines," *SEAIISI Quarterly*, vol. 31, no. 4, pp. 10, Dec. 2002.

박형국



1993년 인하대학교 물리학과(이학사). 1995년 포항공과대학교 물리학과(이학석사). 2008년 포항공과대학교 신소재공학과(공학박사). 1994년~현재 POSCO 시스템설계연구그룹 전문연구원. 관심분야는 철강계측, 수식모델.

이종현



1999년 포항공과대학교 전자전기공학과(공학사). 2007년 포항공과대학교 전자 및 컴퓨터 공학부(공학석박사 통합과정). 2007년~현재 POSCO 책임연구원. 관심분야는 열연 시퀀스제어, 소재 직진압연제어, PLC 및 IT시스템 개발.

**노 일 환**

2006년 포항공과대학교 전자전기공학과 (공학사). 2008년 포항공과대학교 철강대학원(공학석사). 2012년 포항공과대학교 철강대학원(공학박사). 2012년~현재 POSCO 시스템설계연구그룹 선임연구원. 관심분야는 철강제어, 제어이론.