

침액식 세정설비의 마이크로버블을 이용한 철강산업 공정의 산세조 발생 염화수소 제거

김예진 · 정재익 · 정용준[†]

부산가톨릭대학교 환경공학과

Hydrochloric Acid Gas Removal from Iron and Steel Industry Using Micro-bubbles of a Dip Injection Wet Scrubber System

Ye-Jin Kim · Jae-Ouk Jung · Yong-Jun Jung[†]

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan

(Received: 8 December 2014, Revised: 11 December 2014, Accepted: 16 February 2015)

요약

대기오염물질인 염화수소의 배출 규제가 2ppm으로 강화됨에 따라 기존의 제철공장 습식세정 장치에 DIWS 시스템이 도입되었다. 침액식 스크리버 시스템으로 제철공정에서 발생하는 염화수소를 처리하기 위한 파일럿 연구를 수행하였다. DIWS 시스템의 운전에 따른 응축수 pH는 연돌에서 6.0으로 증가하였다. 산세 Fume 정제설비의 평균 유입 염화수소는 13.3ppm, 평균 배출가스는 0.43ppm, 평균 제거율은 96.9%로 나타났다. TMS 장치로 장기간 측정한 데이터를 비교하였을 때 DIWS 장치는 안정적인 제거율을 나타냈지만, TMS의 type별 데이터 불균일 현상이 관찰되었다.

핵심어 : 염화수소, 제철공장, 침액식 스크리버 시스템, 파일럿, TMS

Abstract

DIWS system was introduced to treat HCl gas from the scrubber of iron and steel industry according as the regulation of air quality is expected to be changed to 2ppm. pH of condensed water at stack was increased to 6.0. While 13.3ppm of inflow HCl was introduced to DIWS system, the average exhaust gas was 0.43ppm with 96.9% of removal efficiency. Compared with HCl data of TMS, the stable removal efficiency was shown in DIWS system, but the phenomenon of data hunting was also observed with different types of TMS apparatus.

Key words : DIWS, HCl, Pilot plant, Iron & Steel industry, TMS

1. 서론

제철산업의 다양한 공정들 가운데 탄소강 표면에 형성된 산화철층을 제거하기 위해 산을 이용한 세척 공정이 있다(Kladnig, 2008). 산세척 공정 개발 초기에는 황산을 많이 이용하였으나, 산화금속 용해성이 염산에 비해 낮고, 산세척 시간이 길며, 스케일 층의 제거 초기에 기계적 변형을 발생시켰다. 하지만 과도한 산세척과 수소 약화 현상의 발생 가능성을 최소화하고, 낮은 온도에서도 산세척공정을 수행할 수 있으며, 산세척 폐수의 재생이 가능한 염산으로 대체되어 약 90% 이상이 염산 산세법을 채택하고 있다(Yu et al., 1998).

산세척 공정 중 발생하는 산세 폐액은 주성분이 염화제일철용액으로 소규모 공정에서는 중화 처리하여 슬러지화하

거나 외부에 폐수 처리 시 위탁처리하고 있다(Sohn et al., 1996). 하지만 대규모 공장에서는 발생된 폐산이 경제성뿐 아니라 환경오염 문제를 유발시킴에 따라 산 원액과 금속 산화물을 추출 및 회수하기 위한 산 회수 공정을 동시에 설치하고 있다.

산세처리 중 발생하는 염화수소를 세정처리하기 전에 가능한 한 최대한 액체 상태의 염산으로 환원시킬 경우 세정수에 용해되어 폐수처리 되는 염산의 양과 대기 중으로 배출되는 염산의 농도가 감소할 것으로 기대할 수 있다.

공장, 자동차 또는 가정에서 석탄이나 석유 등의 화석연료의 연소에 의해 대기 중으로 배출된 아황산가스 및 질소산화물 등은 대기 중의 물질과 화학반응에 의해 황산, 질산, 염산 등의 강산으로 변하여 산성비를 유발할 수 있다(Zhang et al., 2012).

염화수소(HCl, Hydrochloric acid)는 대기 중에 존재하는 물질 중 대기오염의 원인으로 인정된 가스·입자상물질로서 대기환경보전법(MOE, 2014)에서 염화수소의 배출허용

[†] To whom correspondence should be addressed.
Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan
E-mail: yjjung@cup.ac.kr

기준은 5ppm에서 2ppm으로 규제가 강화되었다.

현재까지 개발된 대기오염물질을 제거하기 위한 후처리 시설로는 여과집진장치, 반건식세정집진장치, 전기집진장치 및 습식세정탑 등이 있는데, 특히 세정법은 장치가 비교적 간단하여 설치비가 저렴하고, 경제적으로 대기오염물질을 제거할 수 있으며, 가스의 냉각 및 집진 효과 등 많은 장점을 가지고 있다(Lee, 2009)

본 연구에서는 송풍기를 이용하여 유해가스를 집진기 하부의 물속으로 강제유도 시킨 뒤, 수중에서 생성되는 마이크로 버블(Micro-bubble) 공기로 가스상 입자를 처리할 수 있는 침액식 스크러버(DIWS, Dip Injection Wet Scrubber) 시스템을 개발하여 철강 공정에서 발생하는 염화수소를 처리하기 위한 파일럿 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 장치

본 연구에서는 제철공장에 설치되어 있는 기존의 충전탑 세정 장치에서 미처리 상태로 배출되는 배기가스를 대상으로 점차 강화되는 배출 규제에 대응하기 위해 Fig. 1에 표시한 바와 같이 DIWS 장치를 추가로 설치하여 염화수소 가스의 제거 성능을 평가하였다. 추가로 도입된 세정 장치는 수중에서 생성되는 마이크로 버블이 염화수소 가스와 접촉되도록 하여 포집시키는 원리를 이용하고 있다.

미세하게 분사된 염화수소와 장치 내에서 발생된 마이크로 버블은 빠른 속도로 접촉하여 포집된 후, 청정공기는 상부로 배출되어 포집되고, 미세 입자는 반응조 하부에 자연 침강하여 슬러지 배출 장치를 통해 외부로 분리된다.

DIWS 장치는 기존의 습식세정법보다 기-액접촉 효율이 훨씬 높아서 악취 제거 및 집진 효율이 높고, 가동율도 일정한 장점이 있다. 또한 기존의 충전식 습식세정 장치에서 사용되는 장치폴링 및 샤워 노즐 등이 불필요함에 따라 초기 투자비용과 운전비용이 적게 들고, 전처리 장치를 내장시킬 수 있는 소형화 구조로서 설치 면적을 최소화할 수 있는 장점까지 있다(Jung et.al, 2011).

Table 1. Influent HCl concentration for DIWS system

Process	HCl(ppm)		
	Min.	Max.	Average
Scrubber	8.7	19.7	13.3

Table 2. Flow, temperature and exhaust flow

	Flow(m/s)	Temp.(°C)	Exhaust flow(Sm ³ /h)
Scrubber	7.0~11.7	53~56	6,371~16,332

2.2 실험 재료

본 연구는 Fig. 1에 나타낸 장치를 이용하여 제철산업의 냉연 산세 Fume 정제 설비에서 배출되는 염화수소 가스의 제거 효율을 평가하는 것이다. Table 1에 파일럿 장치 운전 기간 중에 공정별로 유출되어 DIWS 반응조로 유입되는 염화수소 가스의 농도를 정리하였다.

또한, Table 2에 산세 Fume 정제 설비의 Stack 직경이 0.8m일 때 공정별 유속, 온도 및 배기 유량을 정리하였다. 설계 처리 유량은 6.7 m³/hr, 중화제인 가성소다는 5.3 kg/hr로 주입되었다.

DIWS 장치를 통과한 배출가스는 비분산 적외선 분석법(NDIR, Non Disperse Infra Red) 또는 푸리에 변환 적외선 분석법(FTIR, Fourier Transform Infra Red) type의 연돌 자동측정기(TMS, Tele-Monitoring System)를 통하여 실시간으로 염화수소 가스 농도를 측정하게 된다. 또한 동일한 시간대에서 수동측정을 실시하여 TMS type별 데이터의 정확성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산세조 공정 특성

세정탑은 흡수탑에서 흡수되지 못한 염산 증기 잔류물의 재활용 또는 완전한 제거를 위해 운영되는데, 근본 원리는 흡수탑과 유사하다.

흡수탑을 통과하여 미량으로 존재하는 염화수소 가스는 세정탑의 하부로 유입되어 상부로 나가고, 중화액은 상부로 유입되어 하부로 배출되는 구조다. 중화액은 가성소다(NaOH)

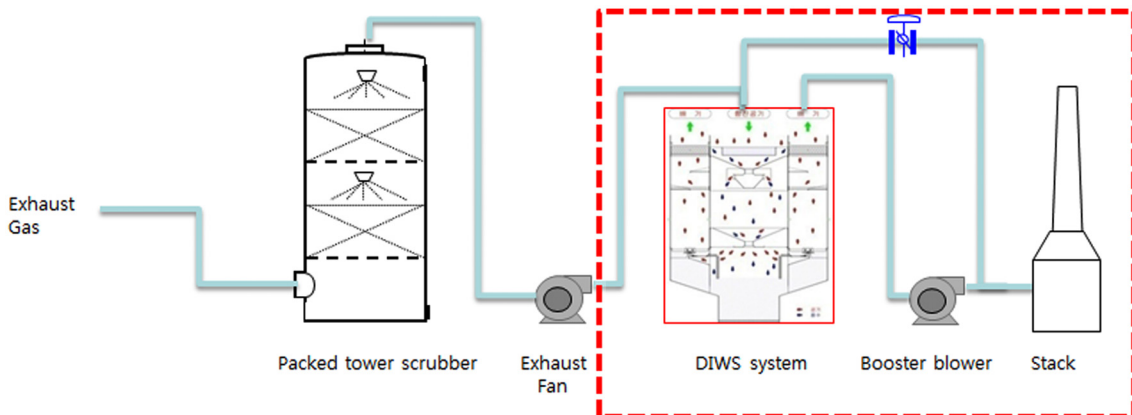
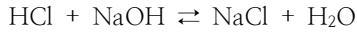


Fig. 1. Schematic diagram of acid scrubber & DIWS treatment system.

와 티오황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)을 사용하지만, 염소를 제거하기 위해서는 주로 가성소다만을 사용하고 있다. 염화수소 gas와 가성소다와의 중화반응은 다음 반응식과 같다.



충진층의 상부에서 저장조의 중화액을 재순환시켜 분무하고, 소모되는 가성소다를 보충하기 위해 일정량의 중화액이 보충된다. 보충된 중화액 양만큼 하부로 배출되어 폐수 처리장으로 보내진다.

세정탑의 주요 원리는 적정량의 액체를 일정하게 공급하는 것과 균일한 분무가 가장 중요하며, 이 외에 중화액 가성소다의 적정투입과 중화액의 전도도 관리가 필요하다. 세정탑 내부의 온도는 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 정도이고, 이 온도에서 염산 용액이 가지는 포화증기압 만큼은 염산가스가 항상 존재하므로, 포화증기압이 낮을수록 염화수소 가스의 제거효율은 높기 때문에 세정탑 내부의 온도를 낮게 유지할수록 배출 가스내의 염산농도는 낮은 농도를 유지할 수 있다.

하지만, 2015년 대기오염물질의 염화수소 배출 규제가 5ppm에서 2ppm으로 강화되면서 염산가스 제거효율의 향상 설비가 필요하게 되었다. 이에 따라 본 연구는 제철공장의 실제 습식 세정 공정중 배출되는 염화수소 가스의 제거효율을 향상시키는 것을 목적으로 DIWS 장치를 추가하여 운전하게 되었다.

3.2 DIWS 장치

DIWS 시스템은 장치내로 유입된 염화수소 가스에 마이크로 버블을 분사시켜 염화수소 gas와 물이 접촉·반응되어 오염물질을 흡수 및 제거한 후 청정공기를 대기 중으로 방출시키는 구조다. 기존의 충전탑 세정장치에서는 인입된 염

산가스에 물을 분사시켜 충전제에서 염화수소 gas와 물이 접촉하여 오염물질을 흡수 및 제거한 뒤 정화된 공기를 대기로 방출시키는 구조로 되어 있었다.

하지만, 본 연구에서는 Fig. 2(Kim et al., 2014)와 같이 수중에서 공기를 특수 설계된 세립분산 장치를 이용하여 고속으로 분사함에 따라 방해판과 강제로 직각 충돌시킬 때 염산가스는 마이크로 버블화 된다. 이때 생성된 마이크로 버블은 수중에서 세립 및 분산되어 시스템 내부를 자유롭게 회전하면서 염화수소 가스가 제거되고, 깨끗한 공기는 배출되는 원리를 이용하였다. 함진가스에 액적을 접촉시켜 연속적으로 난류확산과 분자확산력이 생성되도록 유도하여 입자를 제거하는 습식집진방식의 원리와 유사하다(Choi, 2013).

Fig. 3은 산세 공정별 pH 변화를 나타낸 것이다. 전단의 세정탑 응축수 pH는 약 2.0으로 다른 제철 공정의 경우와 유사한 것으로 나타났으나, DIWS가 설치된 이후로 순환수의 pH는 4.5로 증가한 후, 연돌에서는 응축수 pH가 6.0으로 크게 향상되는 것으로 나타났다.

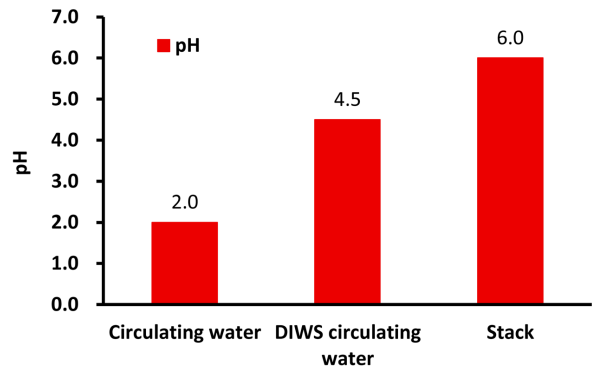


Fig. 3. Monitoring of pH with scrubber process.

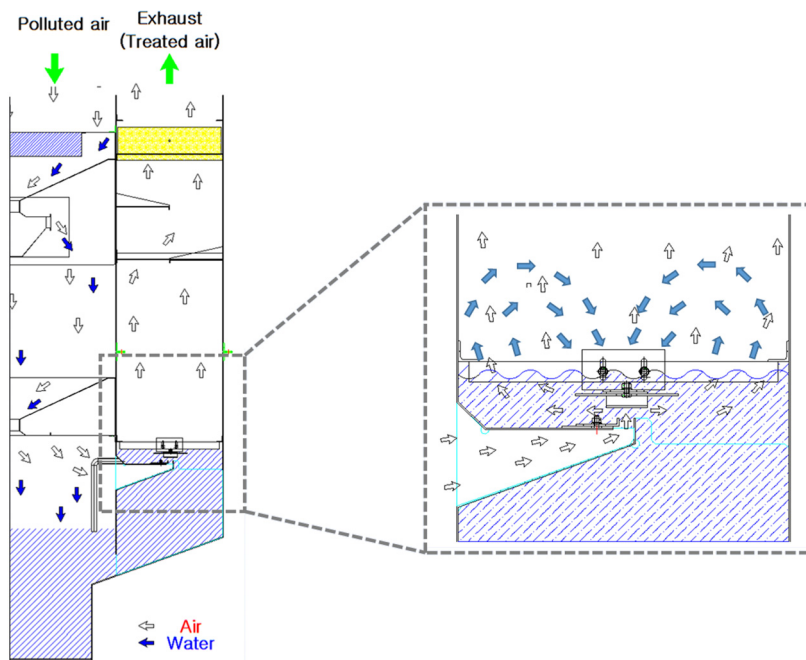


Fig. 2. Schematic diagram of HCl treatment with DIWS system.

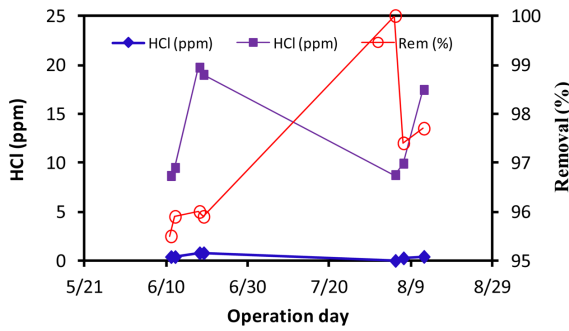


Fig. 4. Inflow and exhaust HCl gas variation with operation day.

3.3 염화수소 가스 처리효율

Fig. 4에 산세 Fume 정제설비로 유입되는 염화수소 가스의 농도와 배출되는 배출농도 및 제거율을 표시하였다.

산세 Fume 정제설비의 평균 유입 염산가스는 13.3ppm, 평균 배출가스는 0.43ppm, 평균 제거율은 96.9%로 나타났다.

3.4 TMS 측정 결과 비교

DIWS 장치에 의한 염화수소의 제거 성능 평가는 현장에 설치된 TMS 장치의 데이터로 평가됨에 따라 TMS 장치에 의한 10시간 동안 5분 간격으로 측정된 결과를 Fig. 5에 표시하였다. 산세 Fume 설비에서 배출된 배기가스를 DIWS 장치

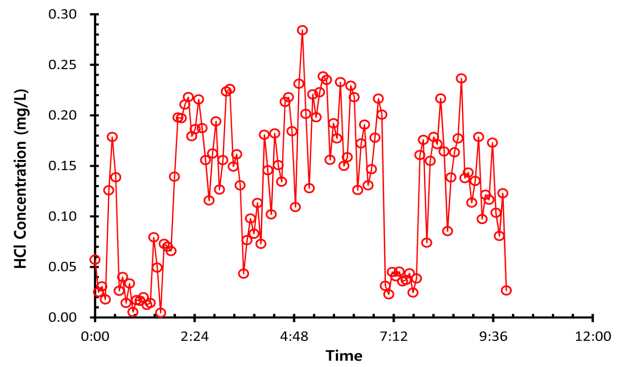


Fig. 5. Long term monitoring of HCl concentration.

로 처리하여 배출한 장기간에 의한 측정 데이터도 최소 0.005 ppm, 최대 0.284ppm, 평균 0.130ppm으로 안정적이었다.

배기가스의 CO₂, H₂O 및 탄화수소의 측정 결과를 Fig. 6에 표시하였다. CO₂는 0.020~0.077ppm, H₂O는 10.7~18.5ppm에서 각각 평균 0.032ppm와 13.7ppm으로 나타났다. 또한 CH₄, C₂H₆, C₃H₈은 각각 평균 1.1ppm, 1.2ppm 및 1.6ppm으로 나타났지만, C₆H₁₄은 거의 검출되지 않았다.

DIWS 장치에 의한 염화수소의 처리 성능 평가는 현장에 설치된 TMS 장치의 데이터로 평가됨에 따라 TMS 장치 type에 따른 데이터의 차이와 수동 측정에 의한 정합성 평가도 필요하게 되었다.

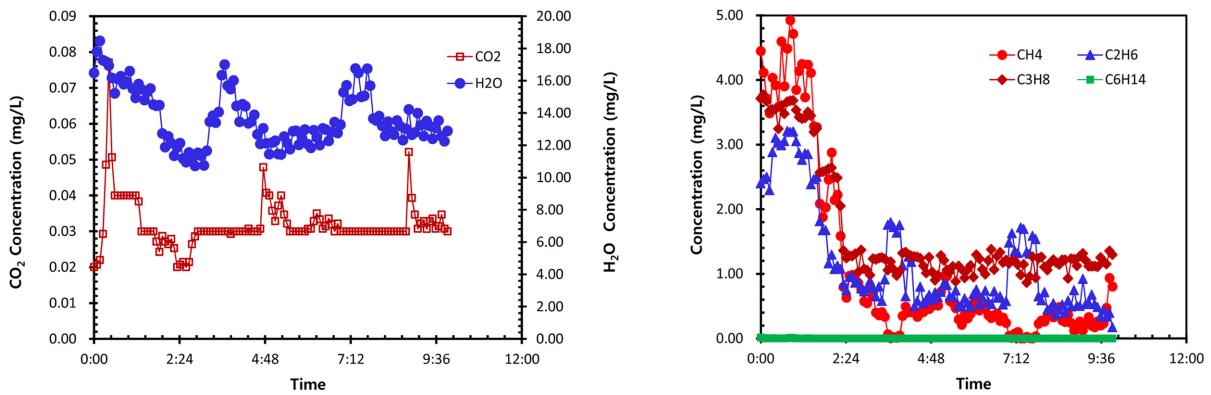


Fig. 6. Long term monitoring of CO₂ and hydrocarbon compounds.

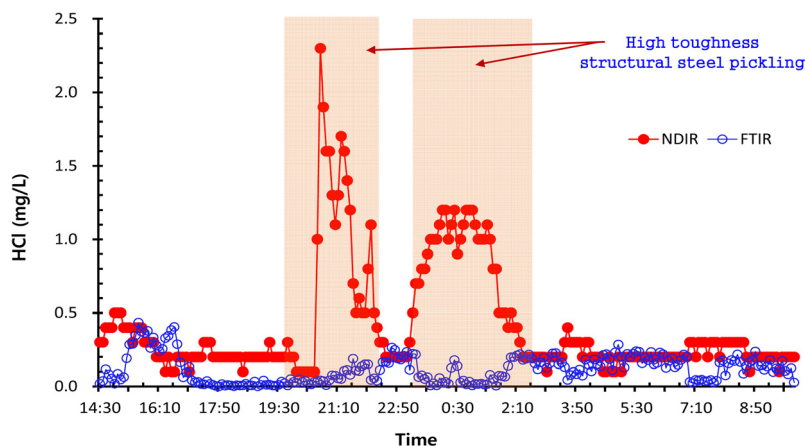


Fig. 7. Data comparison of HCl concentration with different types of TMS systems.

Fig. 7에 표시한 바와 같이 NDIR type의 TMS는 고인성 강재 처리시 Hunting 현상이 나타나는 반면, FTIR type의 TMS는 Hunting 현상이 관찰되지 않았다. 이는 앞선 Fig. 6에도 표시한 바와 같이 탄화수소 계열의 다성분 가스가 지속적으로 배출됨에 따라 NDIR type의 측정 장치에서 간섭 물질로 작용하기 때문에 HCl 측정 데이터가 상승한 것으로 판단할 수 있다. 고탄소강 소재의 경우 다른 강종에 비하여 탄소 함유량이 높기 때문에 염산 산 세척공정에서 철 금속과 반응하여 수소가스가 다량 생성하므로, 고탄소강 처리 시 수소취성(탈탄작용)에 의해 탄화수소 계열의 물질이 발생하여 영향을 끼치는 것으로 추정할 수 있다. 그러나 이에 대한 구체적인 평가는 다양한 소재별 장기간의 데이터를 취합하여 종합적으로 분석할 필요가 있는 것으로 판단된다.

4. 결론

구조 개조된 습식세정 장치로부터 생성되는 마이크로 버블 공기로 제철공장에서 발생하는 염화수소를 처리하기 위한 파일럿 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 대기오염물질의 염화수소 배출 규제가 2ppm으로 강화됨에 따라 기존의 제철공장 습식세정 장치 대신 규제 기준을 충족할 수 있는 새로운 공정 추가를 검토하여 DIWS 시스템이 도입되었다.
- 2) DIWS 시스템의 운전에 따른 응축수 pH가 2.0에서 순환수의 경우 pH 4.5로 증가한 후, 연돌에서의 응축수 pH가 6.0으로 증가하였다.
- 3) 산세 Fume 정제설비의 평균 유입 염화수소는 13.3ppm, 평균 배출가스는 0.43ppm, 평균 제거율은 96.9%로 나타났고, TMS 장치에 의한 장기 측정 데이터 평가에서도 안정적이었다.
- 4) TMS의 type별 데이터의 불균일 현상이 관찰되었다.

References

Choi, BJ (2013). Improvement of food waste recycling process, *Master thesis. Hanyang University.*

Jung, JO, Kim, MS, Jeong, YJ, Jeong, HJ (2011). Atomizing tool and cooling dust removing device using the same which can improve cooling dust removing efficiency by improving filterability of toxic gas, Patent 10-1058257.

Kim, YJ, Jung, JO, Jung, YJ (2014). Complex mal-odor treatment of food waste with micro-bubble generated from enhanced wet scrubber. *J. of Environmental Science International*, 24(1), pp. 73-79.

Kladnig, WF (2008). New development of acid regeneration in steel pickling plants. *J. of Iron & Steel Research*, 15(4), pp. 1-6.

Lee, JH (2009). Removal of hydrogen sulfide and methyl mercaptan using chlorine dioxide, *Master thesis. University of Seoul.*

Ministry of Environment. 2014. Clean Air Conservation Act.

Sohn, JG, Byeon, TB, Lee, JY, Kim, DY (1996). Removal of impurities from waste pickling acid in ironmaking industry, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*. 5(2), pp. 57-62. [Korean literature]

Yu, JK, Kim, JS, Min, BG, Sung, NI (1998). Purification of waste acid and manufacture of complex oxide and Mn-Ferrite powder by co-roasting process, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*. 7(4), pp. 64-75.

Zhang, X, Jiang, H, Jin, J, Xu, X, Zhang Q (2012). Analysis of acid rain patterns in northeastern China using a decision tree method, *Atmospheric Environment*, 46, pp. 590-596.