

마이크로버블을 이용한 냉연 산화수설비공정 발생 염화수소 가스 처리

정용준[†] · 정재억 · 김예진

부산가톨릭대학교 환경공학과

Treatment of Hydrochloric acid from Regeneration and Scrubber system of Cold Rolling Mill Plant with Micro-bubble

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

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea

(Received: 19 January 2015, Revised: 02 April 2015, Accepted: 02 April 2015)

요약

제강산업의 냉연 산화수 설비공정을 검토하였고, 공정에서 발생하는 염화수소 가스를 처리하기 위하여 마이크로버블이 발생하는 DIWS 시스템을 운전하였다. 염화수소 가스의 대기배출허용기준을 만족하기 위해서는 추가공정의 도입이 필요한 것으로 나타났다. DIWS 장치로 유입되는 평균 염화수소 가스의 농도는 22.3 ppm, 배출가스의 농도는 0.59 ppm으로 평균 제거율은 97.3%였다. TMS 장치에 의한 10시간 5분 간격 측정에서도 평균 0.69 ppm으로 안정적이었으며, 수동으로 측정하여 TMS 장치의 신뢰도를 검증하였다.

핵심용어 : 염화수소, 마이크로버블, DIWS 시스템, 냉연, 산화수

Abstract

This work has performed to examine the operation status of regeneration and scrubber system of cold rolling mill plant and established the DIWS(Dip Injection Wet Scrubber) system for the removal of hydrochloric acid with micro bubble. When the initial 22.3 ppm of HCl gas was injected into the system, the average exhaust HCl gas was 0.59 ppm with the removal efficiency of 97.3%. Hydrochloric acid was effectively removed by DIWS system. In the long term monitoring for 10 hours by 5 minutes through TMS(Tele Monitoring System), the average exhaust HCl gas was stably kept 0.69 ppm, which was also verified by manual measurement.

Key words : Acid regeneration, Colding rolling mill, DIWS, HCl, Micro bubble

1. 서 론

급속한 공업화로 인한 철강재 수요가 증가함에 따라 제철 산업에서는 다양한 공정을 이용하여 고강도, 고가공성 및 고기능성의 철강재를 생산하고 있다. 특히 자동차산업의 증가에 따라 자동차 생산에 널리 사용되고 있는 강판의 고강도강은 Al, Si, Mn 등을 다량 함유하고 있어, 표면에는 산화성 스케일로 구성되어 있으므로, 표면의 스케일을 제거하는 공정으로 화학약품의 반응을 통한 스케일 제거공정으로 산세 공정(Pickling line)을 도입하고 있다(Park 등, 2013).

산세공정의 개발 초기에 산 세액으로 염산 혹은 황산 용액을 사용함에 따라 폐산회수 처리시설 등 부대시설의 관리 및 설비투자에 고비용이 소요되었고, 환경친화적 제철소

건설에도 위배되는 공정으로 인식되었다(Choi and Jeon, 1999).

탄소강의 산세척에는 산 회수기술과 내산성 장비 및 시설 개발로 인해 현재 염산이 선호되고 있다. 염산을 사용한 탄소강 산 세척은 야금 공정에서 대부분을 차지하고, 산 회수 공정은 산 세척 공정의 경제성을 증가시킴에 따라 산 세척 기술과 산 재생은 상호 불가분의 관계에 있다. 염산은 산 세척 기술의 완벽한 재생이 가능함에 따라 염산을 모두 회수할 수 있고, 녹아있는 철은 산화 철의 형태로 추출하여 다른 용도로 사용할 수 있다(Choi, 2010).

산화수 설비는 산세공정에서 발생한 폐산을 이용하여 산화철과 고온가스(H₂O, HCl 등)로 열분해시킨 후, 흡수탑을 이용하여 고온가스 상태의 HCl을 18wt%로 회수하여 산처리 공정으로 재공급하고, 산화철은 원료로 재이용하며, 미제거된 HCl gas는 세정수와 중화제에 의해 제거하여 대기중으로 배출하는 설비다(Yeo, 2008). 산세 처리중 발생하는 염산가스를 세정수에 용해되도록 액상의 염산으로 환

[†] To whom correspondence should be addressed.
Yong-Jun Jung, Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea
E-mail: yjjung@cup.ac.kr

원시킬 경우 폐수처리되는 염산의 양과 대기 배출가스 상태의 염산 농도가 감소할 것으로 기대할 수 있다(Kim 등, 2015). HCl은 수소와 염소로 이루어진 화합물로서 염화수소 기체가 물에 녹아 있는 수용액을 염산이라고 한다. 염화수소는 강한 냄새가 나는 무색의 기체로 -85℃에서 응축되고, -114℃에서 얼며, 물에 잘 녹기 때문에 20℃에서는 같은 부피의 물에 477배나 녹고, 기체상태의 염화수소는 습한 공기 중에서 연기(Kim, 2007)를 내는 성질이 있을 뿐만 아니라, 대기중에 존재할 경우 대기오염의 원인으로 인정되는 가스·입자상 물질로 분류되어 있다(MOE, 2014).

한편, 마이크로-나노버블은 0.1~10 μ m 이하의 초미세기포로 수중에서 발생될 경우 오염 입자에 기포가 부착되어 입자와 기포간의 이온친화력을 강화시켜 두 입자의 충돌 효율을 증대시킬 수 있어 세정, 살균 및 고액분리 등 환경 분야에 광범위하게 이용될 수 있다(Lee, 2009).

이에 따라 본 연구에서는 수중에서 강제 발생시킨 마이크로버블(Micro-bubble) 공기로 가스상 입자를 처리할 수 있는 침액식 스크러버 시스템(DIWS, Dip Injection Wet Scrubber)을 개발하여 철강 공정중의 산화수 설비 공정에서 발생하는 염화수소 가스를 처리하기 위한 실증 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 장치

철강제품은 고로에서 쇳물을 뽑아내고 쇳물을 식혀서 고체화시킨 후 슬래브 단계를 거쳐 열연소재를 만들고 열연을 재가공해 냉연소재를 만드는 쇳물-슬래브-열연-냉연순으로 철강재가 만들어진다. 열연을 매끄럽게 가공한 것이 냉연으로 이는 일반 및 고급 자동차용 강판, 엔진, 각종 가전제품 소재 등으로 활용되고 있다(Nam, 2007).

제철공정에서는 냉연강판을 생산하기 위해서 생산된 철판표면에 내부식성을 향상시키기 위해 크롬을 도금하고 있으며, 도금시 철판표면에 기름 분진 등의 이물질이 존재하면 도금불량이 발생함에 따라 염산을 사용하여 이물질을 제거한 다음 도금을 실시하는 산세 공정(Pickling line)을 통과하게 된다. 산세 공정에서 염화수소 가스가 발생되고, 발생한 염화수소 가스는 충전탑 세정 장치(scrubber)에서 흡수 제거 후 배출하도록 되어 있다.

연구 대상 시설인 제철공장에 설치되어 있는 충전탑 세정 장치(scrubber)를 Fig. 1에 표시하였다. 기존의 장치에서와 나타내는 먼지 입자 제거 원리와 동일하게 본 시설에서도 함진 가스가 샤워 노즐을 통해 분사되면, 장치 폴링에 의해 먼지 입자가 제거된 후, 정화된 공기가 대기중으로 배출되도록 하였다.

본 연구에서는 배기가스를 효율적으로 처리하여 배출 규제에 대응하도록 Fig. 2에 표시한 바와 같이 DIWS 장치를 추가로 설치하였다. DIWS 장치는 수중에서 강제로 공기를 분사하여 생성된 10~100 μ m이하의 마이크로버블 입자가

가스 상태의 염화수소 입자와 충돌하도록 유도하여 포집하는 원리로 정화된 공기는 배출되면서 주변의 순환수를 일정한 방향으로 선회하면서 회전시키도록 구성하였다(Kim 등, 2015).

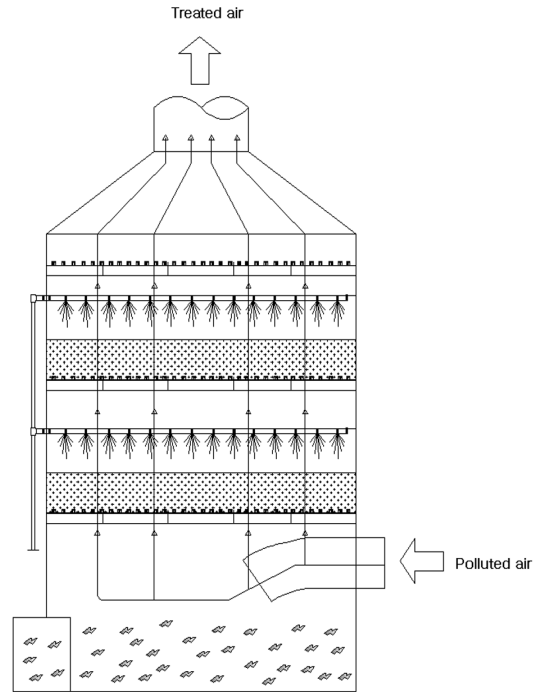


Fig. 1. Schematic diagram of existing scrubber and DIWS system.

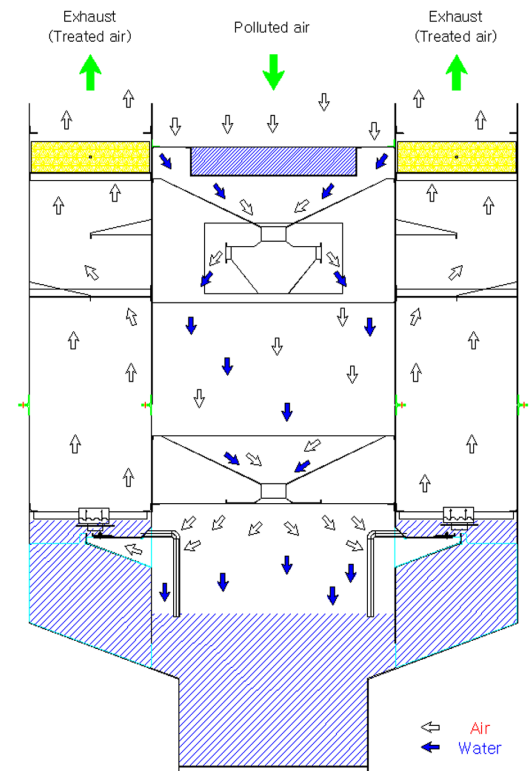


Fig. 2. Additional HCl treatment system equipped with enhanced micro-bubble generation mechanism.

2.2 실험 재료

본 연구는 Fig. 2에 나타난 장치를 이용하여 냉연 산화수 설비에서 배출되는 염화수소 가스의 제거 효율을 평가하는 것이다. Table 1은 DIWS 파일럿 장치 운전 기간중에 산화수 설비 공정별로 유출되어 DIWS 처리 시설로 유입되는 염화수소 가스의 농도를 정리한 것이다.

Table 1. Influent HCl concentration

Process	HCl (ppm)		
	Min.	Max.	Average
Acid regeneration plant	9.6	45.1	22.3

제철소 냉연 도금공정은 열연 공정에서 생산되는 열연코일을 소재로 하여 산세, 냉간압연, 전기정정, 소둔 및 도금을 하여 표면이 미려한 냉연도금 제품을 생산하는 공정으로, 이 가운데 오일함유폐수, 알칼리폐수 및 산폐수 등이 다양하게 발생되고 있는 실정이다(Kim and Kim, 2009).

또한, 냉연 산화수 설비의 Stack 직경이 0.85m일 때, Table 2에 공정별 유속, 온도 및 배기 유량을 정리하였다.

Table 2. Flow, temperature and exhaust flow

	Flow (m/s)	Temp. (°C)	Exhaust flow (Sm ³ /h)
Acid regeneration plant	7.63~8.66	54~71	11,835~13,366

산화수 설비에서 배출된 염화수소 가스는 DIWS 장치에서 처리되어 연돌을 통하여 대기로 배출되도록 한 후 분석하였으며, 수동 측정 분석 결과를 연돌자동측정기(TMS: Tele Monitoring System)와 비교하였다.

DIWS 장치는 배기능력 350 m³/min(가로: 3,200mm × 세로: 1,600mm × 높이: 6,000mm)로 제작하였고, 이 장치를

운전하기 위한 송풍기는 75Kw, 순환펌프 7Kw 및 토출압력은 1.5Kw로 운전하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화수 공정 특성

Fig. 3은 제철 산업의 산화수 설비 계통도를 표시하였는데, 크게 반응공정, 농축공정, 흡수공정 및 세정공정으로 구분할 수 있다.

반응공정은 반응로 및 사이클론으로 구성되어 있다. 반응로는 하단에 버너가 부착되어 있고, 이곳을 통해 공급된 연료와 공기가 버너 연소기에서 어느 정도 연소되고 반응로에 유입되어 미연분이 완전 연소되는 구조로 되어 있으며, 배소가스는 사이클론과 같은 집진장치에서 산화철 입자와 가스로 일차 분리되도록 하였다(Cho, 2011).

산세조에서 발생한 폐산이 저장 탱크에 임시 저장되었다가 처음으로 산 회수 설비에 유입되는 곳이 농축공정이다. 농축공정으로 유입된 폐산은 반응공정에서 유입된 배소가스와 직접적인 열 접촉으로 인하여 열 교환이 발생됨에 따라 약 400~450°C의 배소가스는 약 100°C이하로 냉각되고 배소가스에 포함된 미세한 산화철 입자는 기체와 산성 성분의 액체 접촉으로 제거된다.

흡수공정은 염산증기를 다량으로 함유한 농축공정의 배출가스가 유입되고 이를 흡수하기 위한 흡수용 물이 상부에서 공급되며 흡수된 염산은 흡수탑 하부에서 배출되어 탱크에 저장되는 구조로 되어 있다.

세정공정은 세정 흡수탑에서 흡수되지 않은 염화수소 증기 잔류물의 재활용 또는 완전 제거를 위해 가동되며 운전 원리는 흡수탑과 유사하다.

일반적인 산세 공정은 산액을 유동시키지 않고, 정지상태에서 강판을 통과시키면서 산세하는 방식인 deep type으로 진행하고 있지만(Yeo 등, 1999), 제철처럼 생산량이 많은

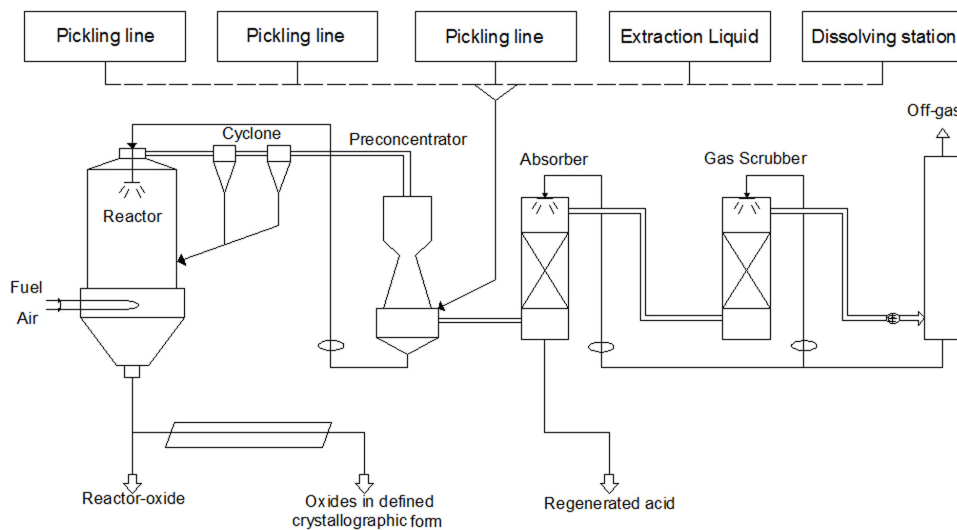


Fig. 3. Lay out of acid regeneration treatment flow.

경우에는 샤워식으로 진행하고 있다. 샤워식은 감겨진 물을 풀면서 빠른 시간내에 처리해야 하므로 산처리 공정을 단단으로 구성하여 습식 스크라버로 흡수하여 제거한 후 배출하도록 하였다.

산세 처리조에서 발생하는 염화수소 가스를 세정처리하기 전에 다량의 액상 염산으로 환원시켜 회수함으로써 소량의 염화수소 가스만 세정처리 되도록 하기 때문에 세정수에 용해되어 폐수처리되는 염산의 양과 굴뚝을 통해 대기 중으로 배출되는 염화수소의 농도를 감소시켜 대기환경 오염을 방지시키려는 연구도 진행되고 있다(Song and Song, 2014).

흡수 공정에서의 흡수 효율 저하로 Table 3에 표시한 바와 같이 다량의 염산이 세정 공정으로 유입됨에 따라, 흡수탑의 충전층내 충전물 점검, 액·가스비 확인 및 2단 충전층 분리와 함께 탑내 하단부에 순환 시스템을 도입하여 액·가스비를 증대시켜 염산제거 효율을 증대시켰다. 공정 설계 당시의 열원인 액체천연가스를 기준으로 산정한 결과 요구 열량 대비 최대 6.7 m³/h의 설계 용량이 나타났으나, 본 연구의 대상시설에서는 낮은 용량인 5.2 m³/h와 6.1 m³/h의 두 가지 조건으로 운전하였다.

Table 3. 폐산 처리 유량 변화에 따른 세정 공정에서의 효율 비교

	Flow (5.2 m ³ /h)	Flow (6.1 m ³ /h)
Influent HCl (kg/h)	91.8	110.8
Effluent HCl (kg/h)	87.1	106.0
Removal (%)	5.1	4.3

3.2 DIWS 장치

염산 처리공정은 크게 폐산을 처리 공정에 재활용하지 않고 폐기 또는 중화시키는 비회수 공정, 염산만 회수하고 금속에 결합된 염소는 비회수 공정을 통해 처리하는 처리공정 및 폐산중의 모든 염화물을 재생하여 사용하는 회수공정으로 분류할 수 있다(Cho, 2011).

본 연구의 대상 염화수소 가스는 산 회수공정에서 잔류된 가스를 충전탑 세정장치에서 염산 잔류물을 흡수하여 염산의 농도를 저감시킨 것이다.

하지만, 본 연구 대상 시설은 2015년 1월부터 시행된 대기배출시설 분류 및 배출허용기준을 적용받게 되어 대상 배출시설별 염화수소의 배출허용기준이 2 ppm으로 설정되어 있다. 이에 따라 본 연구에서는 제강산업의 냉연 산화수 공정중 발생하는 염화수소 가스의 제거 효율을 향상시키는 것을 목적으로 기존의 충전탑 세정장치의 후속 장치로 DIWS 장치를 추가 운전하게 되었다.

DIWS 시스템은 Fig. 2에 제시한 바와 같이 염화수소 가스를 장치내로 유입시킨 후, 특수 설계된 세립화 장치로 고속 분사함에 따라 마이크로버블화 되어 염화수소 가스가 제거되면서 깨끗한 공기와 오염된 공기로 구분되어 배출되도록 하였다. 기본적인 처리 메카니즘은 습식집진방식과 유사하지만, 마이크로버블의 발생 원리와 이에 따른 장치내

액체와 가스의 유동 상태는 다르며, 본 DIWS 시스템을 이용한 약취(Kim et al., 2015) 및 염화수소 가스(Jung et al., 2015) 처리 연구 결과도 이미 보고되었다.

3.3 염화수소가스 처리효율

Fig. 4에 산화수 설비로 유입되는 염화수소 가스의 농도와 배출되는 배출농도 및 제거율을 표시하였다.

산화수 설비에서 유출되어 DIWS 장치로 유입되는 평균 염산수소 가스의 농도는 22.3 ppm, 평균 배출 가스 농도는 0.59 ppm 이며, 이때의 평균 제거율은 97.3%로 나타났다.

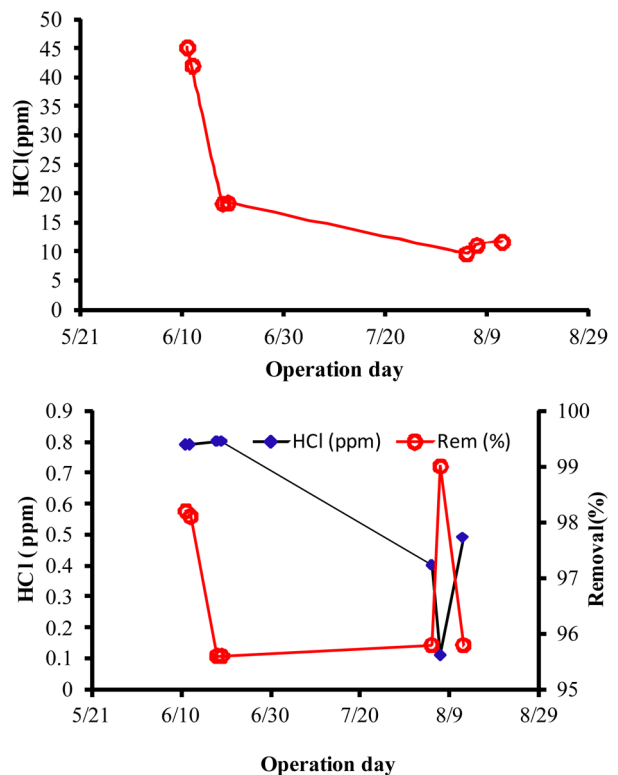


Fig. 4. Influent/exhaust HCl concentration and removal efficiency with DIWS system.

DIWS 장치를 사용한 염화수소 가스의 제거 성능 평가는 현장에 설치된 TMS 장치의 데이터로 평가됨에 따라 TMS 장치에 의한 10시간 동안 5분 간격으로 측정된 결과를 Fig. 5에 표시하였다. 산화수 설비에서 배출된 배기가스를 DIWS 장치로 처리하여 배출한 장기간에 의한 측정 데이터도 최소 0.20 ppm, 최대 2.50 ppm, 평균 0.69 ppm으로 나타났다.

Fig. 5에 표시한 바와 같이 TMS에 의한 데이터는 일시적으로 최대 2.50 ppm으로 나타났는데, 이는 수소취성(Kim et al., 2013)이 발생하면서 탄화수소 계열의 물질도 발생되어 영향을 끼치기 때문으로 해석할 수 있다(Jung et al., 2015). 고탄소강 소재의 경우 다른 강종에 비하여 탄소 함유량이 높기 때문에 염소 산 세척공정에서 철 금속과 반응하여 수소가스가 다량 생성됨에 따라 고탄소강 처리시 적

은 양의 수소에도 민감하게 반응하여 외부로부터 침입된 수소가 강재 내 공공, 전위 및 상경계 등의 결함 부위 또는 탄화물, 개재물 등에 집적되고, 부가되는 하중에 의해 이들 부위로 응력이 집중되면서 균열의 생성과 성장으로 제품의 성능과 안정에 영향을 미칠 수 있다(Park and Kang).

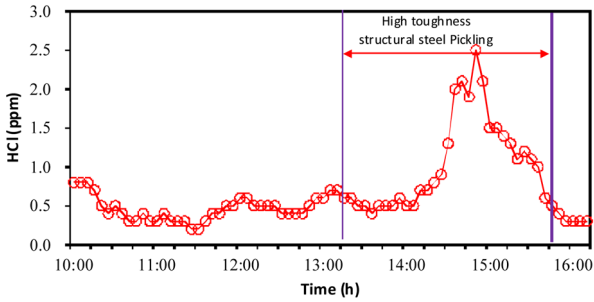


Fig. 5. Long term monitoring of HCl.

DIWS 장치에 의한 염화수소 가스의 처리 성능 평가가 TMS 데이터로 평가됨에 따라 TMS 장치의 데이터와 수동 측정에 의한 데이터 비교 평가도 필요하게 되었다.

Fig. 6은 TMS와 수동 측정에 의한 염화수소 가스의 농도를 동시에 비교한 것이다. TMS에 의한 측정 농도는 0.53~2.15 ppm, 평균 1.20 ppm, 수동 측정에 의한 농도는 0.92~1.10 ppm, 평균 0.98 ppm으로 나타났다. 단시간에 지속적인 데이터 확보가 가능하며 실시간으로 운영되는 TMS 장치에 의한 측정 데이터가 불안정한 경우도 있었지만, 동시에 수동으로 측정한 데이터는 낮은 값으로 안정적인 임에 따라 DIWS 장치에 의한 염화수소 가스의 안정적 제거 성능을 신뢰할 수 있는 것으로 판단하였다.

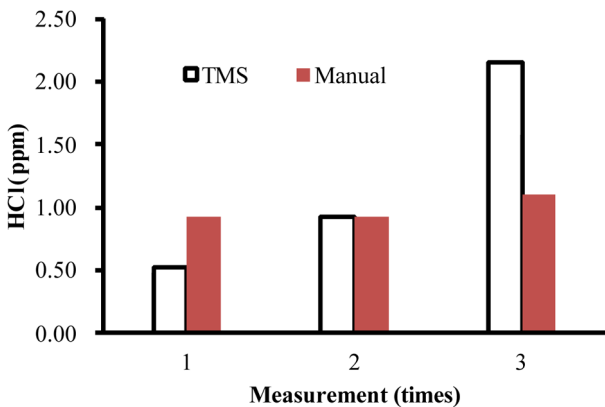


Fig. 6. Data comparison TMS vs. Manual measurement

4. 결 론

제강산업의 냉연 산화수 설비공정을 검토하였고, 처리 공정에서 발생된 염화수소 가스를 마이크로버블이 발생되는 파일럿 장치를 이용하여 처리한 결과는 다음과 같다.

1) 산화수 설비공정은 반응, 농축, 흡수 및 세정 공정으로

구성되어 다량의 염화수소 가스가 배출되고 있지만, 기존의 산 회수 공정에서는 2015년부터 강화되는 대기배출시설 분류 및 배출허용기준을 만족시키기 위해 후속 공정의 도입이 필요한 것으로 나타났다.

2) DIWS 장치로 유입되는 평균 염화수소 가스의 농도는 22.3 ppm이고, 처리되어 배출되는 염화수소 가스의 농도는 0.59 ppm으로 평균 제거율은 97.3%로 나타났다.

3) TMS 장치로 10시간 동안 5분 간격으로 측정한 데이터도 최소 0.20 ppm, 최대 2.50 ppm, 평균 0.69 ppm으로 관찰되어 안정적인 제거율을 나타냈다.

4) TMS 측정 데이터를 수동으로 측정한 데이터와 비교한 결과 각각 1.20 ppm과 0.98 ppm으로 거의 유사하게 나타나 TMS 장치에 의한 측정 데이터는 신뢰할 수 있는 것으로 평가되었다.

References

Choi, HC (2010). Synthesis and characterization of zero-valent iron using iron oxide produced from acid regeneration process, *Doctor thesis, Sunchon National University*. [Korean Literature]

Choi, JW, Jeon, SH (1999). A study on coating adhesion of hot rolled galvanized iron manufactured without pickling process, *J. of the Korean Institute of Surface Engineering*, 32(1), pp. 21-30. [Korean Literature]

Kim, YJ, Jung JO, Jung YJ (2015). Hydrochloric acid gas removal from iron and steel industry using micro-bubbles of a dip injection wet scrubber system, *J. Wetlands Research*, 17(1), pp. 75-79. [Korean Literature]

Kim, HH (2007). Using wet scrubbing systems to control emissions of hydrogen chloride from industrial processes, *Master thesis, Chonnam National University*. [Korean Literature]

Kim, KI, Jung, S, Kang, HG, Chang, MH, Yun, SH, Hong, TW (2013). Hydrogen brittleness on welding part SDS bottles, *Trans of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, 24(2), pp. 121-127. [Korean Literature]

Kim, SS, Kim HJ (2009). Effective treatment of wastewater from the electroplating plant of cold-mill by using microorganism, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 20(3), pp. 301-306. [Korean Literature]

Kim, YJ, Jung, JO, Jung, YJ (2015). Complex mal-odor treatment of foodwaste with micro-bubble generated from enhanced wet scrubber, *J. Environmental Science International*, 24(1), pp. 73-79. [Korean Literature]

Lee, KH (2009). A study on the textile wastewater treatment using micro-nano bubbles ozonation system - Focused on biological pretreatment and final effluent reuse-, *Doctor thesis, Dong-A University*. [Korean Literature]

Ministry of Environment. 2014. Clean Air Conservation Act.

- Nam, KH (2007). Paradigm shift in world steel industry & challenges for Korean steel makers, *Master thesis. Yonsei University*. [Korean Literature]
- Park, HK, Lee, JH, Noh, IH (2013). Development of a concentration measurement system for pickling line control, *J. of Institute of Control, Robotics and Systems*, 19(10), pp. 891–895. [Korean Literature]
- Park, JW, Kang, KM (2014). Analysis of correlation between the hydrogen embrittlement and the small punch test for hydrogen-charged dual phase steels. *J. of the Korean Institute of Gas*, 18(1), pp. 61–67. [Korean Literature]
- Song, SH, Song, JH (2014). Hydrochloric acid recovering apparatus in particulate scrubber. Patent. [Korean Literature]
- Yeo, UG (2008). Study on recycles of waste acid, waste solvent in iron and steel industry. *Master thesis. Kyungpook National University*. [Korean Literature]
- Yeo, WK, Lee, DS, Chung, CY, Lee, SW (1999). Applied facilities and technologies of modernization project in no.1 cold rolling mill, *The Korean Society for Technology of Plasticity*, pp. 132–141. [Korean Literature]