

마이크로버블 장치를 이용한 철강산업의 산회수설비 발생 염화수소 가스 처리

정재억* · 이광헌** · 정용준****

*(주)한국이엔지

**광운대학교 환경공학과

***부산가톨릭대학교 소방방재학과

Treatment of Hydrochloric Acid Gas from the Acid Regeneration System of Iron and Steel Industry with Micro-bubble System

Jae-Ouk Jung* · Kwang-Heon Lee** · Yong-Jun Jung****

**Hankook eng.,*

***Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University*

****Department of Fire&Disaster Prevention, Catholic University of Pusan*

(Received : 13 August 2023, Revised : 16 October 2023, Accepted : 16 October 2023)

요약

철강산업의 산 회수설비에서 발생하는 염화수소 가스를 처리하기 위하여 마이크로버블을 발생할 수 있는 습식스크러빙 장치(DIWS)가 도입되었다. 산 회수 설비에서 발생하는 염소가스는 수소 gas와 결합하여 염화수소 가스의 농도를 50% 정도 증가시켰다. DIWS장치에 염소 제거를 위한 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 투입한 이후의 유입수 염화수소 가스 농도는 13.1~13.4 ppm, 유출수는 1.5~1.7 ppm이었고, 제거율은 87.5~88.8%로 안정되게 유지하였다. DIWS는 대기배출기준을 안정적으로 만족함에 따라 현장 적용에 적용할 수 있는 공정으로 판단된다.

핵심용어 : 마이크로버블, 철강산업, 산회수설비, 염화수소, 티오황산나트륨

Abstract

DIWS system was employed to treat hydrochloric acid gas from cold rolling mill process of iron and steel industry. Chlorine gas generated from the acid regeneration system was combined with hydrogen gas and hydrogen chloride gas was increased to 50%. After the injection of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ to remove chlorine gas, the removal of hydrogen chloride was stably kept 87.5~88.8%, where the inflow was 13.1~13.4ppm and the outflow was 1.5~1.7ppm. DIWS system can be recommended for the real iron and steel plant because it was stably maintained not only the air emission standards but also the reduction of chemical usage.

Key words : Microbubble, Iron&Steel Industry, Acid regeneration system, HCl, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

*To whom correspondence should be addressed.

Department of Fire and Disaster Prevention, Catholic University of Pusan
E-mail: yjjung@cup.ac.kr

• Jae-Ouk Jung Hankook eng., / Chief Executive Officer (kimjungp@naver.com)
• Kwang-Heon Lee Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University / Senior Managing Director (lkheon@naver.com)
• Yong-Jun Jung Department of Fire and Disaster Prevention, Catholic University of Pusan / Professor (yjjung@cup.ac.kr)

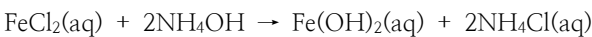
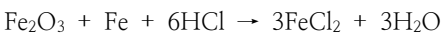
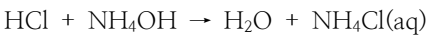
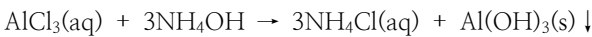
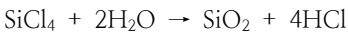
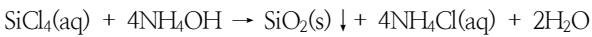
1. 서 론

DIWS(Dip Injection Wet Scrubber)는 수중에서 미세 기포를 생성시키도록 고안된 침액식 세정 장치로 불순물과의 반응을 통해 정화된 공기가 배출되는 원리를 이용하여 제지공정 소성로의 배기오염물질 처리(Jung and Jung¹, 2021)와 폐수처리장의 바이오가스(Jung and Jung², 2021)에 활용되고 있다.

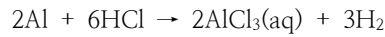
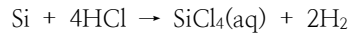
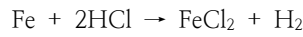
산 회수 설비는 염화수소의 용해도를 활용하여 냉연강판 산세설비에서 발생된 염산폐액을 로내 분위기 온도 650°C정도에서 Roasting하여 염화철을 산화철로 변화시켜 회수하고 이때 발생된 염화수소 가스는 염산수용액을 분사하여 고농도 염산액상으로 회수하여 재사용한다.

염산을 사용하여 강판 표면의 오염물질을 제거하는 냉연 산세공정에서 폐산을 회수한 뒤 재생하여 공정에 다시 공급하는 설비는 SRP(Silica Removal Plant)와 ARP(Acid Regeneration Plant)로 구성되는데, 제거되지 못한 염화수소 가스는 처리하여 대기 중으로 배출한다(Yeo, 2008).

주로 폐산을 정제하는 SRP설비는 폐산 속에 함유된 실리카 및 알루미늄을 제거하기 위하여 암모니아수를 첨가하여 24시간 정도 정제한 다음 Roasting하여 반응시키며 관련 반응식은 다음과 같다.



산화철과 재생 염산을 생산하는 ARP설비는 냉연철판으로 아연도금 강판을 만들기 위한 산세 과정에 필요한 설비로, 산세공정에서 발생하는 염산농도 3.0~3.5%정도의 폐산을 그대로 Roasting해서 분류하여 재사용하는 방식이며 관련 반응식은 다음과 같다.



철강산업에서는 철판 표면의 산화철층을 제거하기 위해 산세척을 사용하고 있는데, 소규모 공장에서는 중화처리 하여 슬러지화 하거나 외부에 위탁 처리하는 반면, 대규모 공장에서는 산 회수 설비를 이용하여 산세폐액을 분해하여 산회수와 산화철을 재활용하고 있다(Sohn et al., 1996).

폐산을 처리할 때는 염화수소 대기배출기준 3 ppm을 만족시키나 정제 산을 처리할 경우는 공정 마지막 배출 stack에 설치되어 있는 TMS에서 HCl 대기배출기준을 상회하는 문제가 자주 발생한다. 이에 따라 본 연구에서는 산 회수 설비에서 발생되는 염화수소 가스의 대기배출기준 초과 원인을 분석하고, 대처 방안을 제시하기 위하여 실증플랜트로 도입한 DIWS장치의 처리 성능을 평가한 후 산업 현장으로의 적용 가능성을 검토하였다.

2. 연구방법

2.1 연구 시설

본 연구는 대기배출기준을 만족시키기 위하여 철강산업의 냉연공정에서 발생하는 염화수소 가스를 처리하도록 설치한 DIWS장치의 성능을 평가하였다.

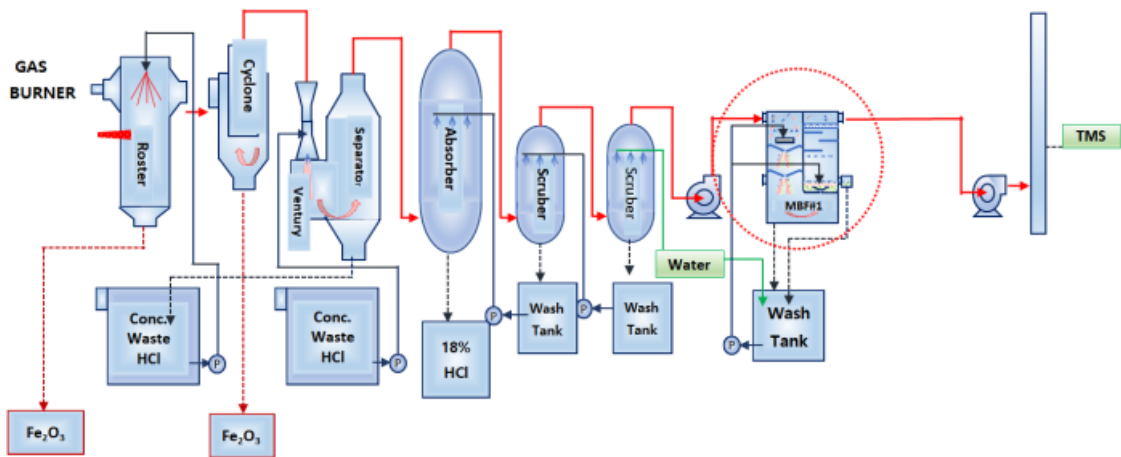


Fig. 1. Schematic diagram of exhaust gas treatment process.

Fig. 1과 같이 Roaster에서는 액체 상태의 폐염산 또는 정제 염산을 고온의 직열풍으로 산화시켜서 염화철을 산화철로 만들고, 염산을 재생하면서 Cyclone, Absorber 및 Scrubber공정을 통과시킨 후 대기배출기준을 만족시키고 있으나, 정제산 처리 과정에서 공정 마지막 배출 stack에 설치되어 있는 TMS에서 염화수소 배출기준을 초과하는 사례가 자주 발생하였다.

폐산 재생과정에서는 ventury에서 약 3%폐산을 활용하여 발생한 염화수소를 농축시켜서 농축된 폐산을 Roasting함으로서 18% 재생 염산을 생산할 수 있다.

정제산 과 폐산의 차이점은 염산수용액과 염화암모늄 및 암모늄염의 존재 여부에 따라 발생하는 가스가 다르다.

정제 산의 경우에는 염산이 존재하지 않는 정제 산을 사용하여 농축해야 하므로 발생한 염화수소의 용해 흡수량이 폐 염산을 사용할 때보다 낮아질 확률이 높아 보인다.

결과적으로 흡수 탑으로 유입되는 염화수소의 농도가 폐산의 경우보다 정제 산이 높다면 일정한 흡수 처리효율을 가지고 있는 흡수 탑과 각각의 후단 설비에서는 처리할 수 있는 농도만을 처리하고 후단으로 월류시키므로 기준 초과 현상이 발생할 수도 있다.

산 회수 설비에서 미처리된 염화수소 가스는 배기능력 350 m³/min(가로: 3,200 mm × 세로: 1,600 mm × 높이: 6,000 mm), 부대시설(송풍기: 75Kw, 순환펌프: 7Kw, 토출압: 1.5Kw)의 성능을 가진 DIWS 장치로 유입되고, 염소 가스의 제어를 위한 약품으로 Na₂S₂O₃를 이용하였다.

2.2 처리 시설

Table 1은 Roaster로 유입되는 폐산과 정제산의 유입량과 유입 조건 및 처리를 위해 투입되는 약품의 종류 및 재생되는 염산의 양을 정리한 것이다.

Table 1. Operating condition for roasting

Acid	pH	Input	NH ₄ OH	Exhaust	HCl production	Regeneration
		m ³ /hr	25% m ³ /day	m ³ /hr	m ³ /hr	HCl conc. wt%
Waste	0~1	7.5	0.7	19,200	8	11.07
Purified	0~1	7.5	29	19,200	7	12.91

정제 산에는 염화암모늄이 존재하고, 폐산에는 존재하지 않거나 미량이 있으므로 Roasting과정에서 로 내 산소분포 분위기에 의해 염소가스 또는 염화수소 가스로 발생할 수 있으므로 가스의 성상이 다르다고 할 수 있다. 염화암모늄이 열 산화되어 발생하는 염소가스가 가스 속에 존재하는 수소 가스와 만나면 염화수소가 형성되며 위치에 따라 처리 시스템의 후단에 수분이 존재하지 않는 조건에서는 합성된 염화수소가 측정될 수 있다.

Fig. 2에 현재 가동 중인 처리 시설의 배기가스 농도 변화를 표시하였다.

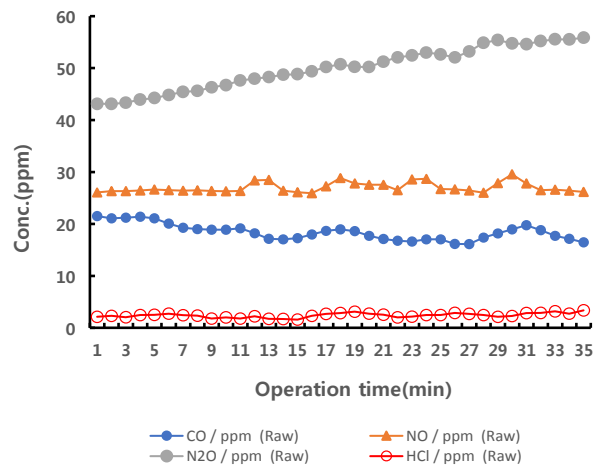


Fig. 2. Concentration profiles of purified acid.

CO, HCl, N₂O 및 NO의 발생 농도는 서로의 변동추이가 유사한 것으로 분석되었다. CO의 농도가 높다는 것은 공급된 연료가 불완전 연소하고 있는 것과 같고, 이는 여분의 LNG 또는 변성가스 물질이 TMS측으로 배출된다고 판단된다. 염화수소 가스의 경우 1.61~3.36 ppm, 평균 2.41ppm으로 관리되고 있으나, 대기배출기준인 3.0ppm을 초과하는 경우가 빈번하다.

3. 연구결과

3.1 DIWS 처리 시스템 적용

DIWS 장치내로 유입된 용액은 Fig. 3에 표시한 바와 같이 강제로 공기를 분사하여 생성되는 미세 기포 입자와 충돌하도록 유도하여 포집하도록 구성하였다. DIWS 장치내에서 정화된 공기는 외부로 배출되고, 발생한 미세 기포 입자는 장치내 주변의 순환수를 일정한 방향으로 선회하도록 회전시키는 구조로 되어 있다(Jung et al., 2015, Jung and Jung¹, 2020).

염화수소는 암모니아수에 의해 AlCl₃가 침전되면서 염화암모늄이 생성되기 때문에 정제산이 폐산보다 많이 생성될 수 있다.

발생한 수소 가스와 염소가스가 만나면 염화수소 가스가 발생하므로 이때 발생한 염소가스를 제어하기 위한 약품 도입 때문에 염화수소 합성량을 제어할 필요성을 파악할 수 있었다.

3.2 염소가스 제거 약품 투입 전 염화수소 가스 처리

Roasting 과정에서 발생한 수소 가스와 염소가스가 만나면 염화수소 가스가 발생함에 따라 DIWS 장치로 유입되기 전과 유출된 이후의 염화수소 가스 농도를 분석하였다.

3회에 걸쳐 각각 3차례 분석한 결과 유입수의 염화수소 가스 농도는 12.5~13.1ppm, 유출수는 18.0~18.9ppm으로 나타나 약 50% 전후의 증가율을 나타냈다.

정제 산을 Roasting하는 경우에는 암모니아수 투입에 따

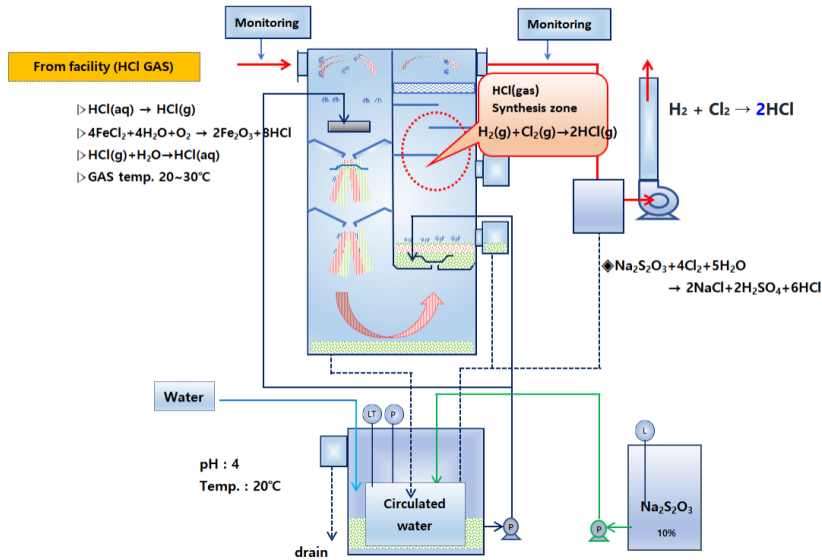


Fig. 3. HCl treatment process of DIWS system with Na₂S₂O₃

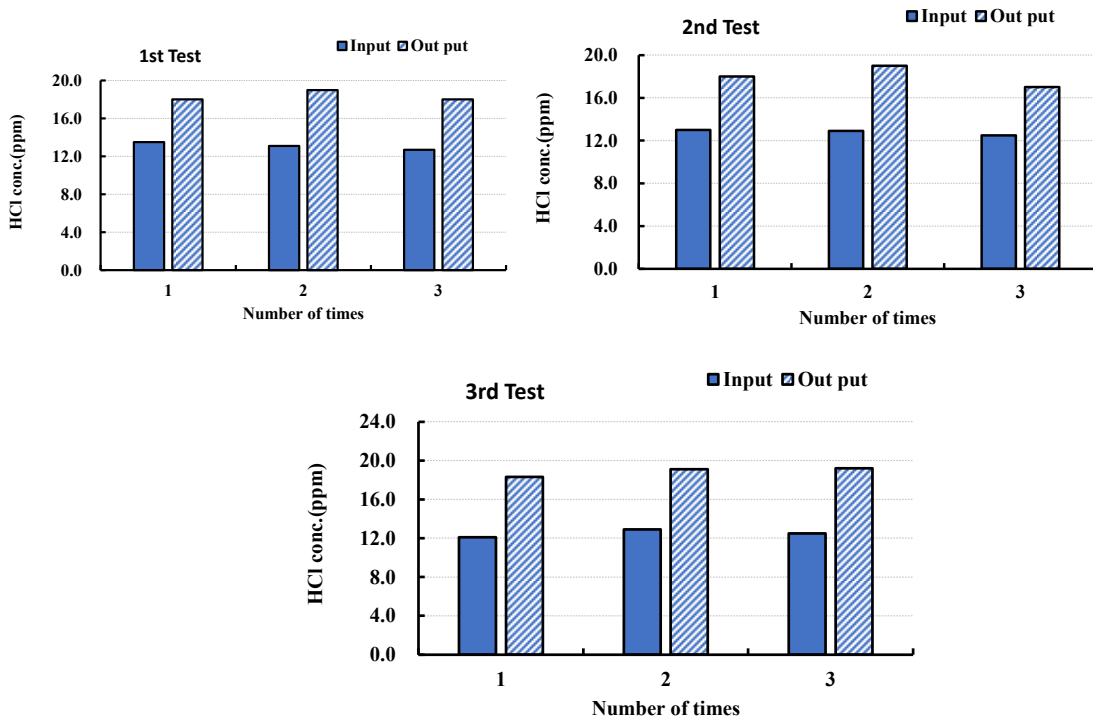


Fig. 4. Treatment results without the removal of Cl₂ gas.

른 염화암모늄의 증가와 Roasting 로 내의 산소분포도 관리가 어려워 염화암모늄 산화할 때 염화수소보다는 염소가스로 변환되며 발생한 염소가스는 가스의 특성상 물에는 잘 용해되지 않으므로 후단으로 배출됨에 따라 공정에서 발생한 수소가 만나면 염화수소로 합성된 것으로 판단된다.

3.3 염소가스 제거 Na₂S₂O₃ 투입 후 염화수소 가스 처리

발생한 수소 가스와 염소가스가 만나면 염화수소 가스가 발생함에 따라 염소가스를 제어할 필요가 있다. 환경에서

염소가스를 제거하기 위하여 Na₂S₂O₃를 많이 이용(Lee et al., 2001; Noh et al., 2016)함에 따라, 본 연구에서도 DIWS 장치로 Na₂S₂O₃를 투입한 이후의 유입과 유출 염화수소 가스의 농도 및 제거율을 검토하였다. 염소가스 제거를 위한 Na₂S₂O₃는 300 kg/hr로 투입하였다.

3회에 걸쳐 각각 3차례 처리한 결과 유입수의 HCl(g) 농도는 13.1~13.4ppm, 유출수는 1.5~1.7ppm으로 나타나 제거율은 87.5~88.8%로 안정되게 유지하였다.

Roaster에서는 액체 상태의 폐염산 또는 정제 염산을 산

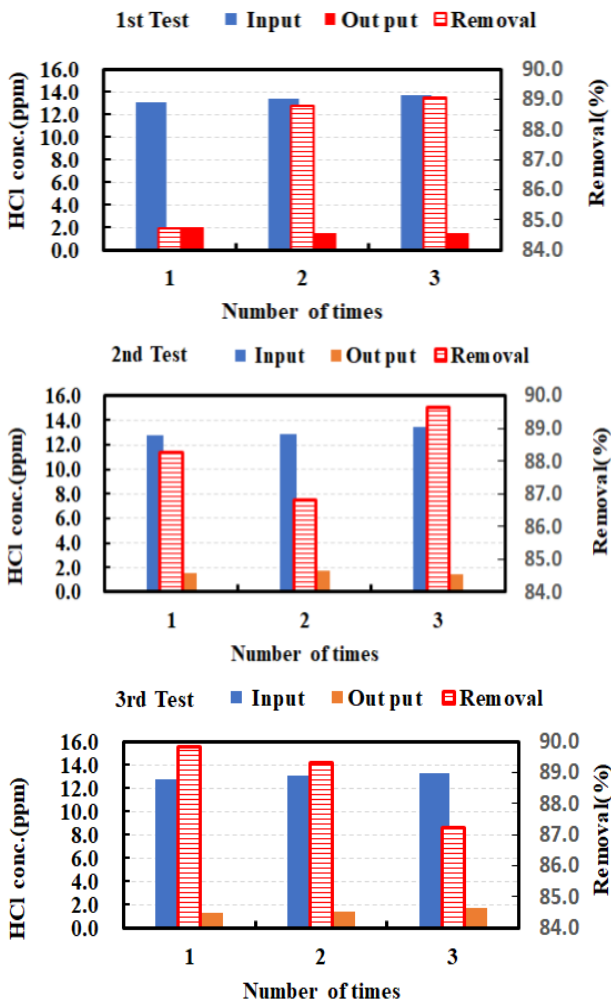


Fig. 5. Treatment results with the removal of Cl₂ gas by Na₂S₂O₃.

화시켜서 염화철을 산화철로 만들고 염산을 재생하면서 대기배출기준을 충족하기 위하여 Cyclone, Absorber 및 Scrubber 공정이 필요하였다. 정제산 처리 과정의 후반부에 설치된 TMS에서 염화수소 배출기준을 초과하는 사례가 자주 발생하였으나(Jung et al., 2015), DIWS 공정의 도입으로 가스상 염화수소를 물에 미세기포로 용해시켜 염화수소의 제거효율이 기존 기술과 비교하여 20% 이상 향상될 뿐만 아니라 약품사용량도 15% 이내로 절감할 수 있는 안정적인 운전이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

염화수소 재생과정에서 발생하는 염화수소 가스를 재회수율을 향상시키고 대기환경배출기준을 만족하기 위해서 가스상 염화수소를 물에 용해시키기 위한 방안으로 DIWS 장치를 이용하여 철강산업 중의 산 회수 설비에서 발생한 염화수소 가스의 처리 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1) 산 회수 설비에서 발생한 염소가스는 수소 가스와 결합하여 후속 공정에 영향을 미치는 염화수소 가스의 농도

를 증가시켰다.

2) Roasting 과정에서 발생한 수소 가스와 염소가스가 만날 때 생성되는 염화수소 가스 농도는 약 50% 전후의 증가율을 나타냈다.

3) DIWS 장치에 Na₂S₂O₃를 투입한 이후의 유입수 염화수소 가스 농도는 13.1~13.4ppm, 유출수는 1.5~1.7ppm, 제거율은 87.5~88.8%로 안정되게 유지하였다.

4) 기존 공정에서는 염산을 재생하면서 대기배출기준을 만족시키기 위하여 추가시설을 가동하고 정제산 처리 과정에서 염화수소 배출기준을 초과하였으나 DIWS 공정을 도입할 때 배출기준을 만족함에 따라 실제 공정에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

References

Ahn, EY, Lee, JW, Bae, JH, Kim, JM (2020). Analysis of emerging geo-technologies and markets focusing on digital twin and environmental monitoring in response to digital and green new deal, *Econ. Environ. Geol.*, 53(5), 609–617. [DOI <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2020.53.5.609>]

Jung, YJ, Jung JO, Kim, YJ (2015). Treatment of hydrochloric acid from regeneration and scrubber system of cold rolling mill plant with micro-bubble. *J. Wet. Res.*, 17(2), 118–123. [DOI <http://dx.doi.org/10.17663/JWR.2015.17.2.118>]

Jung, JO, Jung, YJ(2020)¹. Treatment of exhaust pollutants from a lime kiln of paper-mill with micro-bubble system. *J. of Env. Sci. Int.*, 29(11), 1025–1032.[DOI <http://doi.org/10.5322/JESI.2020.29.11.1025>]

Jung, JO, Jung, YJ(2021)². Biogas treatment from wastewater treatment plant by micro-bubble generation system with neutralization chemicals. *J. Wet. Res.*, 23(1), 54–59. [DOI <http://doi.org/10.17663/JWR.2021.23.1.54>]

Lee, YJ, Lee, BS, Lee, SJ, Nam, SH (2001). Kinetics and factors affecting disinfection by chlorine in drinking water. *J.Kor.Soc.Env.Eng.*, 23(4), 555–563.

Noh, YR, Kim, SH, Choi, SU, Park, JH (2016). A review study on major factors influencing chlorine disappearances in water storage tanks. *J. Kor.Soc.Dis.Sec.*, 9(2), 63–75. [DOI <https://doi.org/10.21729/ksds.2016.9.2.63>]

Park, KH, Kim, SH, Kim, KT(2021). The analysis of decision-making items for operation management of digital twin simulators for sewage and water treatment facilities. *J.Kor.Soc.Hazard. Mitig.*, 21(6), 403–410. [DOI <https://doi.org/10.9798/KOSHAM.2021.21.6.403>]

- Shim, YR, Lee, NH, Jeong, CH, Heo, SK, Kim, SY, Nam KJ, Yoo, CK (2022). Water digital twin for high-tech electronics industrial wastewater treatment system(I): e-ASM development and digital simulation implementation. *Clean Tech.*, 28(1), 63-78. [DOI <https://doi.10.7464/ksct.2022.28.1.63>]
- Sohn, JG, Byeon, TB, Lee, JY, Kim, DY (1996). Removal of impurities from waste pickling acid in ironmaking industry. *J.Kor.Inst.Res.Rec.*, 5(2), 57-62.
- Yeo, UG (2008). Study on recycles of waste acid, waste solvent in iron and steel industry. Master thesis. Kyungpook National University. [<http://www.riss.kr/link?id=T11499372>]