

철강산업발생 폐산세액 재활용을 위한 불순물 제거 연구

손진군 · 변태봉 · 이재영 · 김대영

산업과학기술연구소 자원활용연구팀

Removal of Impurities from Waste Pickling Acid in Ironmaking Industry

Jin Gun Sohn, Tae Bong Byeon, Jae Young Lee and Dae Young Kim

Resource Utilization Research Team, Research Institute of
Industrial Science & Technology P.O.Box 135, Pohang, Korea 790-600

요 약

철강산세작업중 발생하는 폐산세액의 재활용중 산화철이 부산물로 생산되고 있다. 이 산화철은 안료 및 웨라이트원료로 사용되고 있다. 웨라이트원료로 사용되는 산화철은 불순물을 엄격히 제한하고 있다. 본연구에서는 산화철의 주요 불순물인 실리카 및 기타성분을 제거하기 위하여 폐산세액에서 여과법, 흡착매체법, Fe leaching, 중화법등 여러가지 제거방법으로 불순물제거 실험을하여, 각방법의 효과를 고찰하였다.

ABSTRACT

The regeneration of waste pickling acid from ironmaking industry produces iron oxides as by products which are used for pigments and raw material of ferrite. The impurities level of iron oxides for ferrite are strictly regulated. Filtration, adsorption media technique, Fe leaching and neutralization were tried in order to remove silica impurities in the waste pickling acid solution.

1. 서 론

철강산업에서 작업중 발생하는 철판표면의 산화철층을 제거하기 위하여 주로 염산, 황산용액을 사용하여 산세척을 한다. 과거에는 산세액으로 황산용액을 사용하였으나, 공해문제와 염산용액이 황산용액에 비하여 산화철층 제거속도와 산세후 철표면의 특성이 우수하여 대량 및 고속산세에서 유리한 점이 확인된후 대부분의 철강공장에서는 염산용액 산세공정을 채택하고 있다.¹⁾ 산세작업중 발생하는 산세폐액은 주성분이 염화제일철용액으로 소규모 공장에서는 중화처리 하여 슬러지화 하거나 외부에 폐수처리시 무기용 집제인 염화제이철의 원료로 위탁처리 한다. 반면 대규모 공장에서는 산회수설비를 이용하여 산세폐액을 분해하여 회수산과 산화철로 재활용하고 있다.²⁾ 95년도에 국내에서

산회수설비를 이용하여 생산한 산화철은 42,000톤에 이르고 있다. 이방법으로 생산된 산화철은 주로 안료, 웨라이트 원료 등의 용도로 사용되고 있다. 안료용 산화철의 경우 화학성분 보다는 입도크기, 분포 등이 색상에 미치는 영향이 크므로 물리적 특성을 중요시 하고 있다. 반면 웨라이트 원료로 사용되는 산화철의 경우는 물리적 특성뿐만 아니라 화학성분도 매우 중요시 하고 있다. 화학성분중 실리카 성분은 연자성 웨라이트의 투자율 특성에 미치는 영향이 크므로 함량을 등급별로 엄격히 제한하고 있다.³⁾ 또한 전자공업의 발전에 따라 웨라이트부품의 고성능화가 요구되면서 더욱 더 산화철의 고순도화가 요구되고 있는 실정으로 산화철의 고순도화를 위하여 불순물 제거에 대한 검토가 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 철강산업에서 산세작업중 발생하는 염산계 산세폐액의 고부가가치 재활용을 목적으로 산

Table 1. The chemical components of waste pickling acid from iron works.

(unit : ppm)

Fe ⁺² (M)	Fe ⁺³ (M)	Mn	Al	Ca	Na	Mg	Cr	Si	HCl
157.99	7.56	370	44.5	41.0	2.9	11.6	29.0	29.8	6.0

(M)=g/l, (%)=wt%

세폐액중 주요 불순물인 실리카 성분과 기타 화학성분의 제거에 대하여 검토 코저한다.

2. 실험방법

2.1 원료

원료는 국내 A사의 전기강판 공장에서 산세작업중 발생하는 산세폐액을 사용하였다. 산세폐액의 화학성분은 Table 1과 같다.

2.2 불순물 정제실험

산세폐액중 불순물 정제를 위하여 여과법, 흡착매체법, Fe leaching법, 중화법으로 각기 실험을 하여 각 방법의 특징을 분석하였다.

2.2.1 여과법

전기강판 산세폐액 200 ml을 여과지 (Toyo filter paper 5A)를 이용하여 여과 하였으며, 실험방법은 반복하여 산세 폐액을 여과지에 여과시키는 방법으로 실험하였다 각 여과 단계 마다 용액을 채취하여 성분분석 하였다.

2.2.2 흡착매체법

흡착매체인 활성탄(비표면적 1000 m²/g)과 실리카겔(직경 3 mm입자)을 각기 내용적 660 cm³(높이 : 20 cm, 직경 : 6.5 cm)인 충전탑에 충전후 산세폐액 5 l을 정량펌프를 이용하여 유입속도 100 ml/min로 충전탑 상부에 유입시키고 충전 탑 하단부에서 용액을 채취하여 성분분석 하였다.

2.2.3 Fe leaching법

본 실험에서 이용한 Fe leaching 방법은 전기강판 산세폐액 200 ml에 철분말 (Aldrich사, 99.9 + %, -325 mesh)100 g을 투여한 후 pH 측정기와 교반기가 부착된 반응기에서 500 rpm으로 반응 시키면서 철분말을 용해하였다. 철분말 투여후 적정 pH에 도달하면 일정량의 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 24시간 방치하여 슬러지를 숙성시킨후 여과 지에 여과하여 용액의 성분을 분석하였다.

2.2.4 중화법

산세폐액 100 ml을 교반기가 부착된 반응기에 투여한후 500 rpm으로 교반하면서 2몰의 가성소다용액을 정량피펫으로 조금씩 적가하면서 용액의 pH변화를 관찰하였다. 각 pH에서 용액을 채취하고 용액내 슬러지를 여과지에서 여과

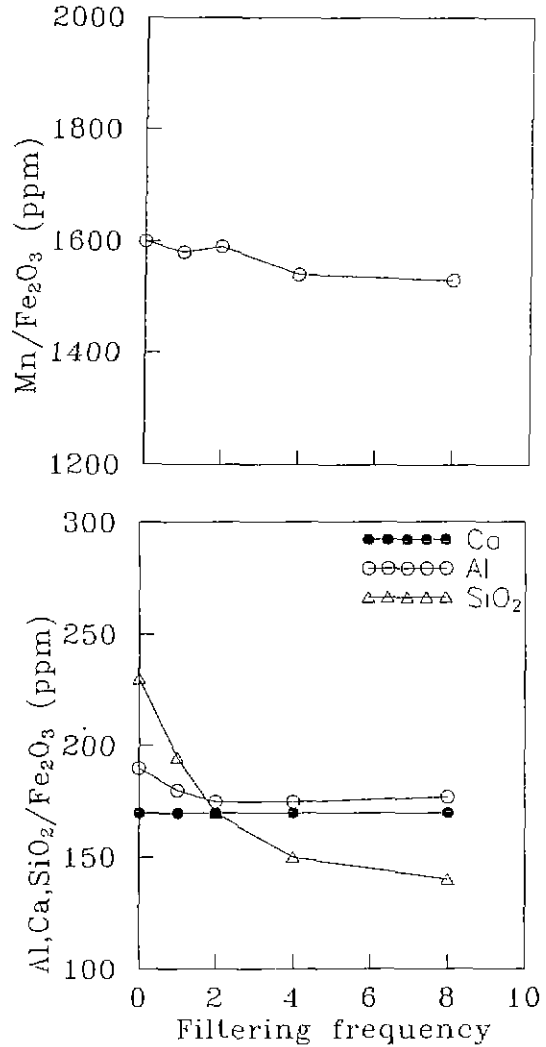


Fig. 1. Concentration of impurities of solution purified by filtration method.

한후 용액의 성분분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 여과법

Table 2. The chemical components of purified waste pickling acid by adsorption media method. (unit : g/l)

Components		T.Fe	Ca	Al	Mn	Si
waste acid		100	24.8×10^{-3}	26.9×10^{-3}	245×10^{-3}	17.4×10^{-3}
Adsorbent	A.C	100	76.7×10^{-3}	54×10^{-3}	241×10^{-3}	7.7×10^{-3}
	S.G	100	25.5×10^{-3}	24.9×10^{-3}	239×10^{-3}	7.3×10^{-3}

*A.C : Activated carbon, 1000 m²/g
S.G : Silicagel, 3 mm(diameter)

여과법에 의한 불순물제거는 주로 용액내의 고상형태로 생성되어 있는 물질을 물리적으로 제거하는 방법으로 용존되어 있는 이온형태의 불순물제거는 어려우나 용액내에 생성되어 있는 고상형태의 입자특성에 따라 용존 이온상의 불순물들이 물리적 및 화학적으로 흡착되기 때문에 여과조작만으로도 일부 용존 이온상의 불순물 제거를 기대할 수 있다 여과지에 의한 여과 횟수에 따라 정제된 용액의 성분분석 결과는 Fig. 1과 같다. 그림에서 용액중 각 성분은 정제용액으로 최종물질인 산화철을 제조했을 경우 해당되는 산화철내의 농도로 산화철 제조시 용액의 주성분인 H₂O, Cl 등은 휘발하여 분리되고 용액중의 화학성분은 그대로 잔류하여 산화철에 포함되므로 치환하여 표시하였다. 여과 횟수의 증가에 따라 Ca, Al, Mn 성분등을 거의 일정한 값을 나타내고 있으나 Si 성분은 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다. Ca, Al, Mn 성분들은 폐산세용액에서 용존 이온형태로 존재하고 있기 때문에 여과에 의한 저감 효과를 기대할 수 없으나 Si 성분은 일부 미세 콜로이드 입자 형태로 생성되어 있는 콜로이드성 입자가 여과 횟수에 따라 점차 제거되어지기 때문에 나타난 결과이다 초기 여과 과정에서 슬러지로 생성되어 있는 대부분의 SiO₂ 성분이 제거 되어지며 그후 일부 미세입자들이 점차적으로 제거되는 경향을 나타내고 있다. 여과 횟수 4회 이상에서는 약간의 저감효과를 나타낼 뿐 여과지에 의한 미세입자의 제거가 거의 완료된 것으로 판단할 수 있다. 여과지에 의해 제거될수 있는 물질이 고상형태의 입자입을 감안할 때 본 실험에서 사용한 폐산세용액중 Si 성분은 약 50% 정도가 실리카 미립자로 생성되어 있으며 나머지 Si 성분은 용존 실리카 이온 형태로 존재하고 있을 것으로 추측해 볼수 있다. 용존 이온 상태의 성분은 여과 조작에 의해서 제거할 수 없으므로 보다 많은 Si 성분을 제거하기 위하여는 용존상의 실리카를 실리카 미세 입자로 변환시킬 수 있는 조작. 예를 들면 기열, 농축과정을 병용하는 것이 바람직하다. 여과법은 현재 철강공장에서 공업적으로 산세폐액중 불순물을 제거하는 방법으로 널리 사용되고 있는데, 여과효율을 높이기 위해 응집제를 첨가하여 실리카 미

립자의 응집을 유도하여 제거 효율을 높이고 있다.

3.2 흡착매체법

활성탄과 실리카겔을 흡착매체로 사용하여 제조한 정제 용액에 대한 성분분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 활성탄을 사용한 경우에는 Ca과 Al성분이 정제하기 전보다 높은 값을 나타내었으며 Mn 성분은 정제전후에 변화없이 일정한 값을 나타내었다. 그러나 Si 성분은 약 56% 정도의 제거 효과를 나타내고 있다. 한편 실리카겔을 흡착매체로 사용한 경우 Ca, Al, Mn 성분은 정제전후에 성분함량에 변화가 없으며 Si 성분은 활성탄을 사용한 경우와 비슷한 제거효과를 나타내었다. 활성탄 사용시 Ca과 Al 성분함량이 증가하는 것은 활성탄 흡착매체로 부터 Ca과 Al 성분이 혼입된 것에 기인하는 것으로 사료된다. 활성탄은 주성분이 탄소이지만 이외에 미량의 원소 즉, 실리카, 알루미늄, 철화합물, 칼슘, 마그네슘등의 원소들이 존재하기 때문이다.

활성탄과 실리카겔은 주로 물리적인 흡착특성을 이용하여 불순물을 제거하기 때문에⁹⁾ 용액내에 존재하는 용존이온형태의 제거에는 효과가 없으나 슬러지 또는 미립자로 생성되어 있는 콜로이드 입자들은 흡착매체에 의한 흡착 및 여과효과에 의해 상당량 제거 되는 것을 알수 있다.

상기 분석 결과와 흡착매체의 특성등을 종합해보면 활성탄과 실리카겔등의 흡착매체에 의한 불순물 제거는 용액내에 미립자로 생성되어 있는 SiO₂ 성분에 대해서는 어느정도 저감효과가 있으나, 흡착매체 성분의 용출에 따른 불순물 성분의 증가방지 및 흡착매체 재활용 방법등이 검토 되어야 한다.

3.3 Fe leaching법

전기강판공장 산세폐액 중에는 산세공정중 반응성을 고려하여 산세작업후에도 미반응산 (free HCl)이 6 wt% 함유되어 있다. 이 미반응산을 이용하기 위하여 산세폐액에 철분을 투여하면 철농도가 증가하여 최종적으로 배출 산화철의 양을 증가시킬 수 있으며 동시에 용액의 염기도 조절을 통하여 불순물을 제거할 수 있다. 산세폐액에 철분을 투여

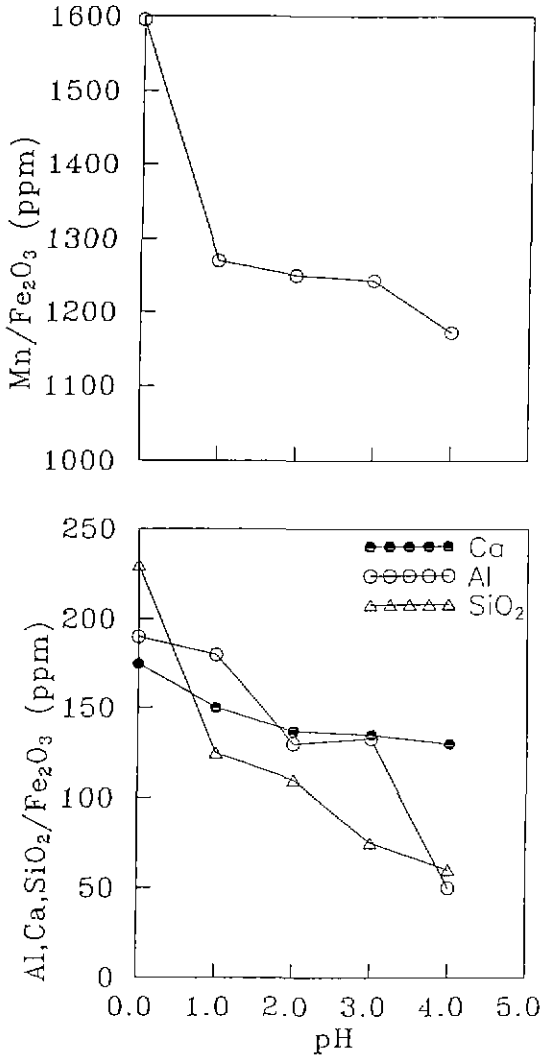


Fig. 2. Concentration of impurities of solution purified by Fe leaching method.

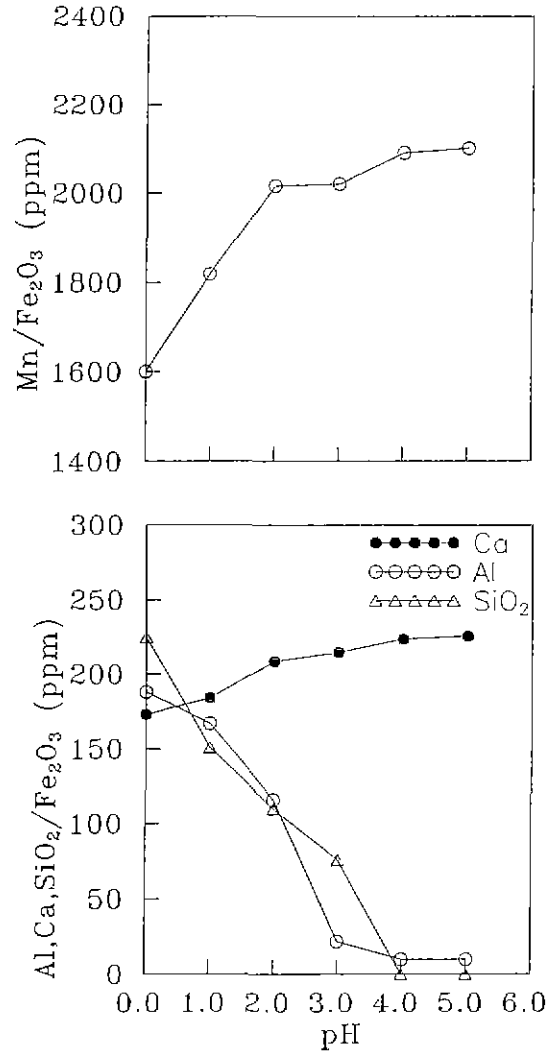
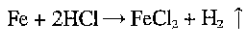


Fig. 3. Concentration of impurities of solution purified by neutralization method.

하면 반응식은 아래와 같다.



철분을 산세폐액에 투여후 철분이 용해됨에 따라 용액의 염기도 변화가 나타난다. 철분 투여 즉시 미반응산과 철분이 반응을 하여 수소가스를 발생하였으며 반응시간 60분 경과시 부터는 용액의 염기도가 상승하기 시작하여 빠른 속도로 증가하였으며, 반응시간 100분 정도가 되면 수소가스 발생이 거의 없어지고 용액의 염기도 변화도 정체상태로 반응이 완료 되었음을 알 수 있었다. 상기 반응에 의한

반응속도는 투여하는 철분의 특성, 즉 입자크기에 크게 의존할 뿐만 아니라 반응온도, 교반속도등 반응조건에 따라 크게 좌우된다. 반응속도를 상승시키기 위해서는 투여하는 철분말의 비표면적을 가능한 크게하고 반응온도도 상승시켜야 할 뿐 아니라 교반속도등도 빠르게 진행시키는 것이 바람직 하리라 판단된다. 철분투여에 따라 각 염기도로 조절된 용액에 대한 성분분석 결과는 Fig. 2과 같다. 용액의 염기도 상승에 따라 Mn성분의 경우 pH1 도달까지 급격히 함유량이 감소하나 pH1 이상에서는 평형에 달해 함유량 감소가 별로 없다. SiO₂ 성분의 경우는 용액의 염기도 증가에

따라 계속적으로 감소하여 pH3 이상에서는 SiO₂가 80 PPM 이하로 되었다 Al성분의 경우도 전반적인 용액의 염기도가 증가함에 따라 SiO₂와 같은 경향으로 감소하였으나 Ca성분의 경우 용액의 염기도 증가에 따라 약간의 감소만이 있었다. 염기도 상승에 따라 Mn, Al, Si 성분들의 함유량이 점차 감소하게 되는 주된 이유는 철분 투입에 의한 Fe 농도의 상대적인 상승작용의 결과이며 부수적인 효과로서 염기도의 상승작용에 따른 제이철이온의 침전작용에 따라 불순물 성분 이온들의 흡착효과도 고려해볼 수 있다. 즉, pH 3에서 4로 조절된 용액을 정치하던 용액 하부에 노란색에 가까운 침전물들이 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 노란색 침전물은 폐산내에 공존하고 있던 제이철 이온들이 염기도 상승에 따라 제이철 침전물을 생성한 후 제이철 수산화물 형태(β -FeOOH)⁶⁾로 가수분해 됨으로써 나타나는 결과로 사료된다.

3.4 중화법

중화제로 2몰의 가성소다 용액을 산세폐액에 적하하면서 첨가량에 따른 염기도 변화를 관찰한 결과는 Fig. 3과 같다. 용액의 염기도는 알카리 용액의 첨가에 따라 초기에는 용액 내 미반응산을 중화 시키는데 중화제가 사용되어 변화가 없었다. 계속적으로 중화제를 적가함에 따라 용액의 염기도는 pH1.5까지 서서히 증가하다가 그후는 급격하게 용액의 염기도가 pH 5 까지 증가하였다. pH1.5까지 서서히 증가한 이유는 용액중 철성분과 가성소다 용액이 반응하여 Fe(OH)₃를 형성하기 때문이다.⁶⁾

용액의 염기도 증가에 따라 용액중 Al, SiO₂ 성분은 점차 감소하는 반면 Ca와 Mn 성분은 증가하며 특히 Na 성분은 급격히 증가하였다. 일반적으로 금속이온은 수용액내에서 일정한 용해도를 가지며, 그 용해도는 용액의 수소이온 농도, 즉 염기도에 따라 다르게 나타난다. 염기도를 증가시키면 먼저 Co 금속이온이 코발트 수산화물로 침전하게 되고 다음 Ti⁴⁺, Fe³⁺, Al³⁺등의 순서로 수산화물 형태로 침전되게 되는 것이다. 이와같이 상이한 용해도를 가진 금속이온을 적정의 염기도로 조절하게 되면 특정 금속이온을 제거할 수 있게 된다. 그러나 산세폐액중에 존재하는 Mn 과 Ca 성분은 용액의 염기도가 9이상이 되어야만 수산화물 형태로 침전되기 때문에 중화법에 의해서는 제거효과를 기대할 수 없는 성분이다.

본 연구에서 용액중 Ca와 Mn 성분이 증가 한것은 용액중 철성분이 중화에 의해 침전하여 여과시 제거됨에 따라 용액으로 산화철제조사 산화철량이 감소함에 따라 산화철에 대한 상대적 함량이 증가한 것에 기인한다. Na 성분은

경우는 중화제로 사용한 가성소다가 Na성분으로 이루어졌기 때문에 투입량에 따라 직접적으로 증가한다.

용액의 염기도 상승에 따라 Al과 Si 성분이 감소하는데 그이유는 약 pH2.5 부터 생성되는 것으로 알려진 제이철 수산화물 Fe(OH)₃에 의한 Al과 Si성분의 표면 흡착의 영향과 알카리 첨가에 의한 생성된 금속 수산화물과의 공침현상 때문이다.

폐산세용액의 주성분은 Fe로서 대부분이 Fe¹²형태로 존재하고 일부는 Fe³⁺ 형태로도 존재하고 있다. 따라서 적정의 염기도로 조절하면 Fe³⁺ 성분을 Fe(OH)₃ 수산화물 형태로 침전시킬수 있다. 이러한 과정에서 생성된 Fe(OH)₃ 침전물은 초미립상으로서 직경이 45Å 정도 이기때문에 표면적이 커서 불순물을 강하게 흡착하는 성질과 비정질구조로 인하여 내부에 타 이온을 내포시키는 흡장작용이 강한 성질을 가지고 있다. 또한 Fe(OH)₃ 침전물은 콜로이드 입자로서 수용액내에서 양(+)으로 대전되는 입자이기 때문에 수용액내에서 음(-)으로 대전되는 Si성분, 즉 Si(OH)₄는 정전기적 인력에 의해 Fe(OH)₃ 표면에 흡착됨으로써 제거될 수 있는 것이다. 따라서 염기도 증가에 따른 Al과 Si성분의 저감효과는 Fe(OH)₃ 침전물 생성으로 인한 강한 흡착 작용 및 흡장 작용 그리고 정전기적 인력에 의한 결과가 나타난 것으로 사료된다.⁷⁾

용액중 염기도가 증가 할수록 Al, SiO₂ 등 불순물이 급격히 감소하여 고순도의 산화철을 제조할 수 있는 청정용액을 제조할 수 있으나, 불순물인 Na 성분의 증가와 3가철의 침전물로 제거되는 철성분의 감소를 고려하여야 한다.

4. 결 론

철강산세 작업중 발생하는 폐산세용액으로 부터 고품위 화이트용 산화철을 제조하기 위하여 여러가지 정제방법을 이용하여 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 여과법과 흡착매체법의 경우, 폐산세용액중 슬러지형태로 존재하는 실리카 미립자는 용이하게 제거 가능하나, 용존이온 형태로 존재하는 Ca, Al, Mn, Si 성분은 제거가 어렵다.
2. 알카리를 첨가하여 폐산세용액의 염기도를 조절하는 경우, 염기도 증가에 따라 Al 과 Si 성분은 점차 감소하였으나, Ca, Mn 성분은 산화철에 대한 상대적 함량관계로 증가하는 경향을 나타내었다.
3. 불순물의 혼입문제와 경제적인 면을 고려하면, 철분말을 투입하여 용액의 염기도를 높임으로서 불순물을 공침시켜 제거함과 동시에 철성분의 증가결과에 따라 상대적

불순물량을 낮출수 있는 Fe leaching법이 가장 효율적이다.

참고문헌

- 1 R. M. Hudson : "Pickling of Hot Rolled Strip", J. of Iron and Steel Maker. 18(9), 31-37 (1991).
2. M. J. Ruthner : "Long Term Availability of Spray Roasted Iron Oxides for the Production of Ferrites", Proc. of the 5th Intern. Conf. on Ferrites, 23-34 Bombay, India, 10-13 Jan. (1989).
- 3 T. Obi, T and Ohkubo . "New Processing Method of the Waste Pickling Liquor in Steel Making With Fluidized bed Reactor", J. of Testu & Hagane. Japan, 70(14), 1758-1764 (1984).
4. Korean Industrial Standard. "Ferric Oxide for Ferrite" KS M 1315 (1982).
5. 材田好正 : 高機能性 無機材料の 先端的 技術開發の 現狀と 將來, 日本産業 技術振興協會, 76 (1986).
- 6 T. Misawa ` "Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solution at Room Temperature", Corrosion Science, 14, 131-137 (1974).
- 7 변태봉, 이재영, 김대영, 손진균, 권순주 : "자기기록 매체용 γ -FeOOH제조" 한국 요업학회지, 28(2), 119-129, 1991.