

알칼리탈지공정 자동화관리에 의한 표면처리용 강판의 탈지능 향상

박노범, 박대수, 박정렬, 유민수*

POSCO 기술연구소 광양압연연구팀, *전남대학교 화학공학과

Improvement of the Degreasing Performance of Surface Treating Steel Sheet by the Automatic Control of Alkaline Degreasing Process

R. B. Park, D. S. Park, J. R. Park, and M. S. Ryu*

Technical Research Laboratories, POSCO, Kwangyang, 544-090 Korea

*Dept. Chemical Eng., Chonnam National Univ., Kwangju, 500-757 Korea

Abstract

Experiments on the automatic control of NaOH concentration and on the spraying condition of NaOH solution in the alkaline degreasing process of a continuous hot-dip galvanizing line have been carried out in order to improve degreasing performance of a galvanizing sheet steel using laboratory degreasing and galvanizing simulators. The concentration of NaOH for the good degreasing has been determined to be 6.0% and more and this concentration has been able to be automatically well controlled within $\pm 0.1\%$ by employing a solution electrical conductivity meter under a flow injection analysis condition rather than by employing a sodium ion selective electrode in the degreasing simulator. Frequent blocking of the spraying nozzles of the solution has been reduced considerably by the set-up and periodical operation of an automatic valve system in the nozzle system. By applying this automatic valve system and by automatic controlling the NaOH concentration and other ordinary variables in the degreasing process, the degreasing performance has been increased from the conventional 76% to the new 85%.

1. 서 론

일반적으로 냉간압연된 강판의 표면에는 압연유, 그리이스, 철분 등의 각종 오염물질이 부착되어 있으며, 이를 제거하여 연속 표면처리용 강판의 청정성을 확보함으로써 도금 및 도장의 밀착성 불량과 각종 표면결함을 방지하기 위하여 연속 탈지처리를 실시한다¹⁾.

탈지용액은 주로 수산화나트륨, 탄산나트륨, 규산나트륨계 및 인산나트륨계 등의 알칼리염을 사용하고 있으며 여기에 계면활성제, 킬레이트제, 유화 및 분산제 등의 첨가제를 소량 첨가하여 탈지효과를 높이기도 한다. 한편 탈지용액의 대부분은 계속적으로 재사용되므로 시간이 경과함에 따라 용액오염 및 슬러지가 증가하여 탈지능이 저하되고 분사노즐의 막힘현상 등이 발생하기도 한다. 탈지공정

의 주요변수로는 알칼리용액의 농도, 액위, 온도 및 유동량 등이 있다. 이 중에서 알칼리용액의 농도는 소재의 탈지성 및 침식문제 등을 고려하여 연속 표면처리성이 우수하도록 적정 범위로 설정하여 관리하는데 용액의 배출, 증발, 묻어나감, 농도변화 및 오염문제로 보충, 교체 등의 빈번한 조정이 필요하다.

최근 인원 합리화 및 작업성 향상을 위한 공정자동화와 탈지성 균일화를 위해 탱크내의 농도, 온도 및 액위를 일정하게 유지하면서 탈지용액의 분사량, 순환량, 배출량, 보충량 등을 최적조건으로 제어할 수 있는 탈지공정 자동화관리 시스템의 채용이 필수적으로 요구되고 있다. 이러한 문제는 측정기구의 정확한 감지값을 사용하여 컴퓨터에 프로그램 되어 있는 제어법칙에 따라서 최종제어요소²⁾인 제어밸브, 변속펌프 및 가열기 등을 작동시킴으로써 주요변수들에 대한 자동제어가 가능하게 된다. 알칼리 탈지공정의 자동제어 대상중 가장 핵심은 용액의 알칼리 농도를 어느 정도 신속하고 정확하게 측정할 수 있는나 이며, 공정자동화의 성패를 좌우하는 요소라고 할 수 있다. 기존의 알칼리 농도측정은 주로 중화법(neutralization method)을 사용하여 측정하고 있으며, 최근에는 온라인 자동적정 시스템을 사용하여 용액의 채취와 농도분석을 자동으로 실시하기도 하지만 분석시간이 약 10분 이상이나 소요되기 때문에 탈지공정의 알칼리농도를 자동제어하기에는 적합하지 못하다. 또한 용액의 이온 전위차나 전도도를 측정하여 농도로 환산하는 방법은 특정 농도변화 범위에서 전위차나 전도도의 변화값이 완만하기 때문에 측정오차를 유발하기도 한다.

본 연구에서는 알칼리 탈지용액으로 널리 사용하고 있는 가성소오다 용액의 농도별 및 용액분사노즐의 막힘정도별 탈지성 영향을 평가하고 탈지정도별 용융아연도금 밀착성 영향을 관찰하였다. 또한 FIA(Flow Injection Analysis)³⁻⁵⁾ 시스템 상에서 용액 전도도계를 사용하여 연속탈지공정의 가성

소오다 농도를 신속하고 정확하게 자동측정하는 한편 제반 변수들을 자동화관리 함으로써 연속 표면처리용 강판의 탈지능 및 균일성을 향상시키고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 탈지시편

탈지성 평가용 알칼리탈지 실험에 사용한 시편은 냉간압연강판 CQ재(일반 저탄소강) Full Hard급으로서 크기가 $1.0 \times 130 \times 1000$ (mm)인 시편을 사용하였다. 탈지전 시편표면의 유기탄소함량은 270 mg/m^2 이고 통상 용융아연도금용 알칼리탈지 공정을 모사실시하면 유기탄소 함량이 약 65 mg/m^2 정도로 감소하여 탈지율 즉 탈지능이 약 76%를 나타낸다.

2.2 알칼리 탈지실험

본 실험에 사용한 장치는 용액분사 및 brushing 처리방식의 자체제작한 연속 알칼리탈지 모사실험장치로 개략적인 구성은 Fig. 1과 같다. 시편은 탈지부로 인입되어 시편이송률에 의하여 일정속도로 진행하며 수세부를 거쳐 장치 밖으로 나오게 된다. 이때 탈지부와 수세부에서는 각각 5쌍의 용액 분사노즐을 통하여 알칼리용액과 물이 분사되어 시편을 탈지 및 수세하게 되며, 수세부 내에 장착된 brush roll(나일론 재질, $\phi 95$)에 의해서 미탈지유지 및 탈지된 오염물을 시편으로부터 분리 및 제거하는 처리를 병행한다. Brushing은 통상적으로 상하 brush roll의 간격이 -0.1 mm 인 압력과 900 rpm의 회전수 조건으로 실시하였으며, 탈지용액의 가성소오다 농도변화 실험의 경우는 농도영향이 잘 나타날 수 있도록 brush roll의 압력(roll 간격 약 0.1 mm)과 회전수(300 rpm)를 약하게 실시하였다. 용액은 탈지와 수세처리의 조건에 따라 농도, 온도 및 분사량을 변화시킬 수 있으며, 본 실험장치를

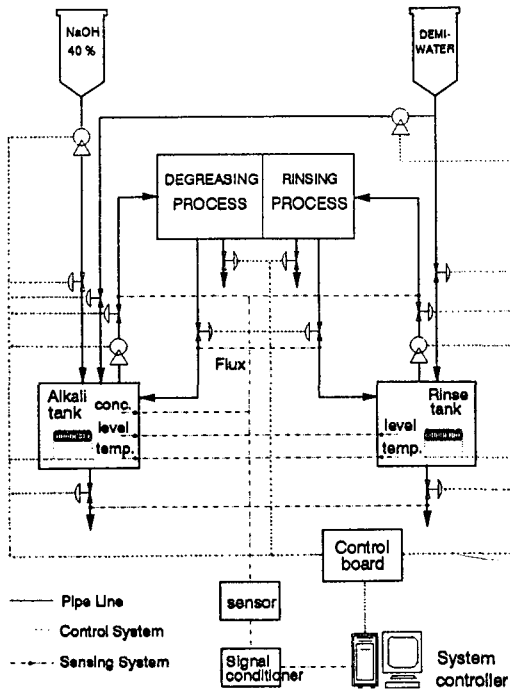


Fig. 1. A schematic diagram of a continuous alkaline degreasing simulator.

사용하여 탈지용액의 농도변화 및 분사노즐의 사용수 변화에 따른 탈지성 영향을 실험하였다.

2.3 가성소오다 농도측정 시스템

알칼리 탈지용액의 가성소오다 농도를 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 FIA 시스템을 구성하였다. 본 시스템에서는 flow cell의 전도도 전극에 일정유량(알칼리용액의 80배)의 물을 완충액으로 공급하면서 시료 주입구를 통하여 일정유량의 알칼리 용액을 연속적으로 공급하여 통과시키면서 교류전류의 주파수 1kHz인 전도도 전극(Hanna instruments, HI8033)에서 발생하는 전위를 응답신호로 감지하였다. 이때 알칼리용액의 농도변화에 대한 전위를 관찰하여 검량식을 도출하는 한편 전위의 온도영향을 조사 및 보정하였다.

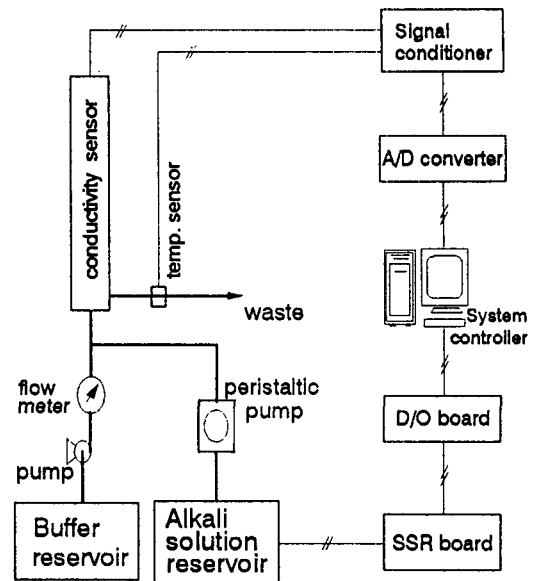


Fig. 2. A schematic diagram for the NaOH concentration measurement in the alkaline degreasing simulator using an electric conductivity sensor.

2.4 평가

2.4.1 탈지성

탈지성은 탄소분석기(Multi Phase Carbon Determinator : RC-412, LECO, USA)로 시편 표면의 탄소함량을 측정하여 평가하였는바, 분석은 산소를 carrier gas로 공급하면서 시편의 분위기 온도를 200℃에서 400℃까지 2℃/sec로 승온한후 400℃에서 300초간 유지하는 조건에서 분석하였다. 이때 시편의 표면탄소 함량이 적을 수록 탈지성은 우수한 것으로 하였는데, 이는 냉간압연시 사용한 압연유가 주로 유기물로 구성되어 있기 때문에 탈지후 잔류하는 오염물이 많으면 상대적으로 유기탄소함량이 많이 검출되기 때문이다.

2.4.2 용융아연도금 밀착성

탈지정도별 시편에 대한 용융아연도금 밀착성을 관찰하기 위하여 기존 일반적인 모사장치⁶⁾와 구조적으로 동일한 자체제작한 용융도금 모사장치를 사용하여 Table 1과 같이 용융아연도금의 일반적인

Table 1. Experimental hot-dip galvanizing conditions using the simulator

Annealing condition			Pot composition	Coating condition	
Temp. (°C)	Time (sec)	H ₂ conc. (%)		Pot temp. (°C)	Dipping time (sec)
760	60	15	Al 0.18%, Pb 0.08%, Zn balance	460	3

조건으로 소둔-환원하여 용융아연도금을 실시하였다. 도금밀착성은 KS D0254에 의거 180° 굽힘 시험(0-t bending) 후 굽힘부 외측면(시험편 나비의 양끝에서 각각 7mm 이상 안쪽 부분)을 육안으로 관찰하여 도금층이 박리되거나 부풀음이 발생하지 않은 경우를 우수한 것으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 가성소오다 농도의 탈지성 영향

탈지용액의 농도변화에 따른 탈지성 영향을 평가하기 위하여 탈지와 수세용액의 온도 75°C, 노즐 분사압 1kg/cm², 탈지시간 5초의 조건 및 탈지용액의 농도변화 영향이 잘 나타날 수 있도록 brush roll의 압력(roll 간격 약 0.1mm)과 회전수(300 rpm)를 약하게 한 일정조건에서 탈지용액의 가성소오다 농도를 2-17% 범위로 변화시켜 탈지실험을 행하였다.

Fig. 3은 상기 탈지조건으로 실험한 시편의 표면탄소 함량을 평가한 결과로서, 탈지용액의 농도가 증가함에 따라 표면탄소 함량이 감소하여 탈지성이 향상되는 경향을 나타내고 있다. 탈지성은 가성소오다 6%까지는 계속 증가하다가 6% 이상의 농도에서는 완만하게 증가함으로써 경제성을 고려할 때 6%가 탈지성 임계농도라고 할 수 있다. 가성소오다 6% 경우에도 상기의 brushing 조건에서는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 표면탄소 함량이 73mg/m²으로 탈지전 270mg/m² 대비 73%의 탈지율 즉 탈지능을 나타내지만, 통상적인 실험조건(상하 brush roll의 간격 -0.1mm, 회전수 900 rpm)으로

증가시키면 표면탄소 함량이 41mg/m²으로 탈지율 85%를 나타내었다.

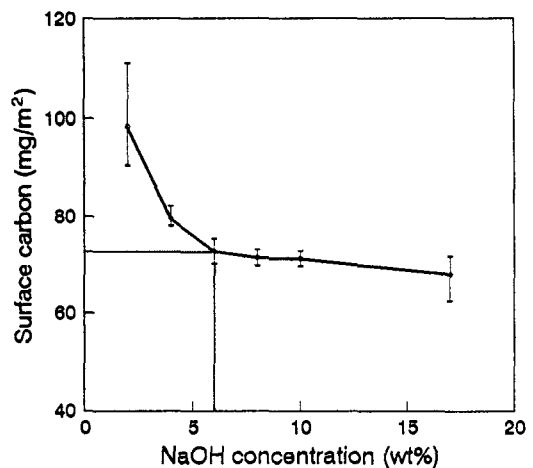


Fig. 3. Effect of NaOH concentration on the surface carbon amount in the alkaline degreasing of steel strip.

3.2 분사노즐의 막힘방지

탈지용액은 경제성을 고려하여 대부분 순환시켜 재사용하며, 이 경우 용액오염 및 슬러지가 증가하게 되므로 용액분사용 노즐의 막힘현상이 자주 발생하게 된다. 노즐막힘은 용액의 분사력에 의한 물리적 탈지 및 반응에 의한 화학적 탈지를 모두 배제시킴으로써 탈지성 저하의 중요한 요인이 되고 있다. 노즐막힘에 의한 탈지성 영향을 예측하기 위하여 탈지용액의 농도 6%-가성소오다, 탈지와 수세용액의 온도 75°C, 노즐분사압 1kg/cm², 탈지시간 5초, brush roll 900 rpm의 조건으로 실험장

치(Fig. 1)의 탈지용액 분사노즐을 상하부 5쌍 및 3쌍 사용하였을 경우의 탈지성을 각각 비교하였다. 그 결과 표면탄소 함량이 분사노즐 수 5쌍을 사용한 경우 $41\text{mg}/\text{m}^2$, 3쌍을 사용한 경우 $67\text{mg}/\text{m}^2$ 을 보여 탈지전 표면탄소함량 $270\text{mg}/\text{m}^2$ 기준으로 탈지율이 85%와 75%를 나타내었다. 따라서 분사노즐의 막힘현상에 의한 탈지성 저하를 방지하기 위해서 보편적인 알칼리탈지용 분사설비를 제작하여 분사노즐이 위치한 배관 끝에 Fig. 4와 같이 슬레노이드 밸브(4)를 장착하였으며, 알칼리용액을 계속적으로 분사함과 동시에 밸브(4)를 10초 동안 10분 주기로 열어주면서 노즐막힘 현상을 관찰하였다. 노즐을 통하여 분사되는 용액이 슬러지 오염물 약 $6\text{g}/\text{L}$ 로 비교적 오염도가 심하고 총 15개의 분사노즐(Everloy Shoji, 1/4 AS01580)을 통하여 약 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 분사될 때 밸브(4)를 작동하지 않은 통상적인 경우는 1시간 동안 총 15개의 노즐중 2개 정도의 노즐이 막힌 반면 밸브(4)를 주기적으로 작동한 경우는 1/2개 정도의 분사노즐이 막힘으로서, 작동 유무별 시간당 노즐막힘율은 약 13%에서 3%로 감소하였다.

연속공정에서는 소재강판 용접시 탈지부의 강판이 정지하므로 상기한 방법을 적용하여 분사노즐의

막힘을 감소할 수 있으나, 근본적으로 적절한 여과 장치 등을 설치하여 용액자체의 오염도를 낮게 관리할 필요가 있다.

3.3 도금밀착성 영향

알칼리탈지 정도별 도금밀착성 영향을 평가하기 위하여 아세톤을 사용한 용제탈지, 모사실험장치(Fig. 1)를 사용한 알칼리탈지(6% 가성소오다, 75°C) 및 동일 알칼리용액 조건의 정지욕 침적탈지(5분)의 방법으로 탈지처리하여 표면유기탄소 함량이 각각 1, 40, $110\text{mg}/\text{m}^2$ 인 시편을 용융도금 모사장치에서 Table 1과 같은 조건으로 아연도금하였다. 각 도금시편을 180° 굽힘시험 후 굽힘부의 외측면을 육안으로 관찰하여 용융아연도금 밀착성을 평가한 결과 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 과 $40\text{mg}/\text{m}^2$ 인 경우는 박리현상을 보이지 않은 반면 $110\text{mg}/\text{m}^2$ 의 경우는 도금층 박리가 일부 발생하였다. 따라서 미탈지된 유지성 오염물은 비록 차공정인 소둔에서 산화 및 열분해 되어 감소한다 할지라도 일반적인 경우 충분치 못하여 도금밀착성을 열화시킨다. 그러나 소둔시 유지성 오염물을 저감시키는 정도는 실제 공정의 소둔능력 및 작업조건에 따라 차이가 있으므로 용융도금밀착성에 대한 표면탄소함량의 일반적인 한계치를 제시하기는 어렵다.

3.4 탈지공정의 자동 농도측정

탈지공정의 농도제어를 위해 전도도계와 Na 이온용 ISE(Ion Selective Electrode)⁷⁾ 센서를 사용하여 자동 농도측정의 가능성을 고찰하였다. ISE는 농도변화에 대한 응답전위 곡선이 Nernst 식에 의하여 log적인 선형성을 보임으로써 전위변화가 완만하고 밀집되어 있으며 전도도계에 비하여 응답시간이 늦고 전극오염시 수명이 짧아 탈지공정의 농도제어용으로는 적합하지 못하였다. 한편 전도도계는 상기한 문제점에 있어서 비교적 ISE보다 우수한 편이나, 본 연구의 관심인 농도변화에 대한

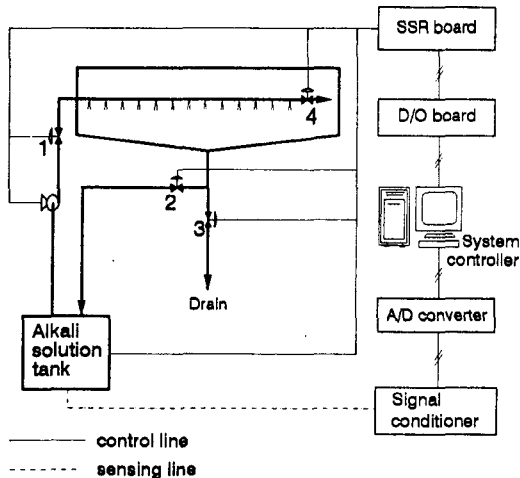


Fig. 4. A schematic diagram of the prevention system against the spray nozzle blocking.

전도도 응답전위의 변화가 저농도(≪1%)의 직선 관계로부터 완만해짐으로서 ISE 경우와 유사하게 측정오차를 유발할 수 있는 소지를 보였다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 2와 같은 FIA형 농도측정 시스템을 구성하여 탈지용액을 저농도(≪1%)의 직선관계 조건까지 물에 희석하여 측정하는 방법으로 공정의 농도관리범위(가성소오다 1%~10%)에서 전도도계의 응답전위 변화가 선형성을 보이도록 하였다. 이때 가성소오다 용액의 희석정도는 약 80배 이상에서 선형성이 우수하였으며, 희석비가 커지면 농도차에 대한 응답전위차가 감소하는 문제와 폐수량이 증가하는 문제가 있으므로 본 실험에서는 희석비를 80배로 하였다.

Fig. 5는 시료(희석비 80배)의 온도를 20℃로 고정시킨 채 농도를 0%부터 10%까지 1%씩 증가하면서 전도도계의 응답신호를 관찰한 결과로서, 농도가 단계적으로 증가함에 따라 전위도 단계적으로 증가하며 각 농도차에 대한 응답전위차가 약 23mV씩 발생하였다. 또한 Fig. 5에서는 신호의 안정성과 균일성을 관찰하기 위하여 각 농도에 대해서 매 5초 간격으로 약 500초 동안 연속적으로 응답전위를 측정하였는데, 각 농도에 대한 전위값이 거의 일정하여 신호의 안정성이 우수하였다.

Fig. 6은 Fig. 5의 단계적 응답전위를 가성소오

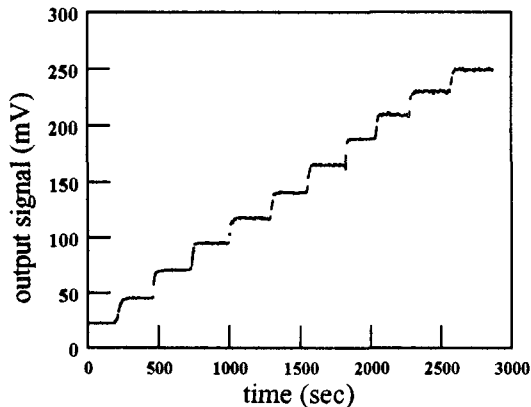


Fig. 5. Dynamic response of conductivity sensor used by FIA system

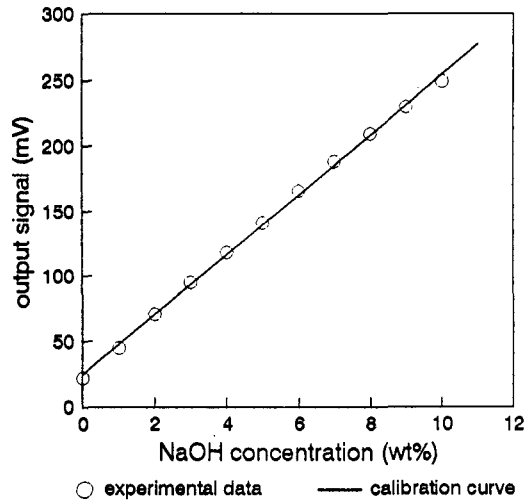


Fig. 6. Calibration curve of conductivity sensor as a function of NaOH concentration in the FIA system.

다 농도변화에 따라 calibration한 결과로서, 농도 변화에 대한 응답전위의 검량선은 (1)식과 같으며, 응답전위는 가성소오다 농도에 1차적으로 비례하여 선형성을 보이고 있는데, 이는 FIA형 시스템에 의한 본 실험의 80배 희석범위가 적합하였음을 말해주고 있다.

$$\text{Output signal(mV)} = 22.96 \times [\text{NaOH}](\text{w}\%) + 24.42 \quad \dots (1)$$

Fig. 7은 전도도 전극의 온도영향을 보정하기 위하여 가성소오다 6%의 용액을 10℃에서 40℃까지 서서히 가열시키면서 전위변화를 관찰한 결과로서, 응답전위의 온도의존성은 (2)식과 같이 1차적으로 비례하여 선형성을 보이고 있다.

$$\text{Output signal(mV)} = 2.34 \times T(\text{℃}) - 128.48 \quad (10 \leq T \leq 40, \text{℃}) \quad ((2))$$

이는 본 실험 범위내에서 온도가 증가할수록 저농도 용질이온의 평균 운동에너지가 온도에 비례적으로 증가하므로 전해질 전도체의 전도도도 비례하

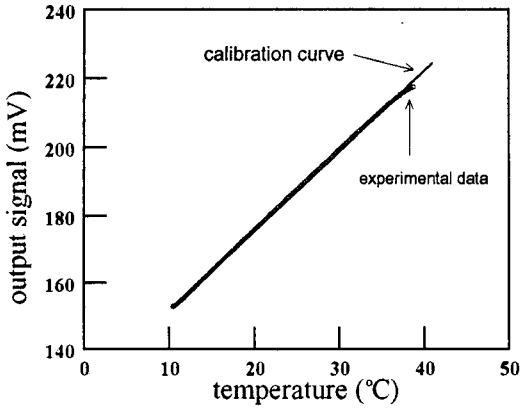


Fig. 7. Calibration curve of conductivity sensor as a function of solution temperature in 6% NaOH solution in the FIA system.

여 증가하기 때문이며⁸⁾ 전도도의 온도선형성을 말해 준다.

따라서 FIA 형 시스템 상에서 전도도계를 사용하여 용액 전도도 측정에서 발생하는 전위값을 연속적으로 감지함으로써 컴퓨터에 프로그램 되어있는 (1)식 및 (2)식과 제어법칙에 의하여 탈지용액의 가성소오다 농도를 측정 및 제어할 수 있다.

3.5 탈지공정 자동화관리

자동화 대상은 농도, 온도, 액위 및 유동량 제어

이며 탱크내의 농도, 온도, 액위를 일정하게 유지하면서 탈지용액의 분사량, 순환량, 배출량 및 보충량을 최적조건으로 제어하는 것이다.

이중에서 가장 핵심은 탈지용액의 가성소오다 농도를 어느 정도 신속하고 정확하게 측정하는가이며, 나머지 변수들은 보편적으로 상용화되어 있는 기술이기 때문에 공정자동화에 크게 문제되지 않고 있다.

따라서 전도도계를 이용한 FIA 형 농도측정 시스템과 각종 센서(온도, 액위, 유량)의 정확한 감지값을 사용하여 컴퓨터에 프로그램 되어 있는 Fig. 8과 같은 간단한 제어법칙에 따라서 최종제어요소인 제어밸브, 변속펌프, 가열기 등을 작동시킴으로써 자동제어가 가능하게 된다.

따라서 최적농도 관리와 분사노즐의 막힘감소 조작 등 탈지공정의 제반 변수들에 대한 조작성을 Fig. 1의 알칼리탈지 실험장치에 적용하여 자동화관리한 결과 성공적으로 제어할 수 있었으며, 특히 탈지용액의 가성소오다 농도는 제어목표 농도로부터 $\pm 0.1(w\%)$ 이내로 관리가 가능하였다. 이러한 개선된 조건에서 통상 용융도금공정에서 탈지중인 용액을 이용하여 탈지 모사실험한 결과 평균탈지능이 약 85%로 나타났다.

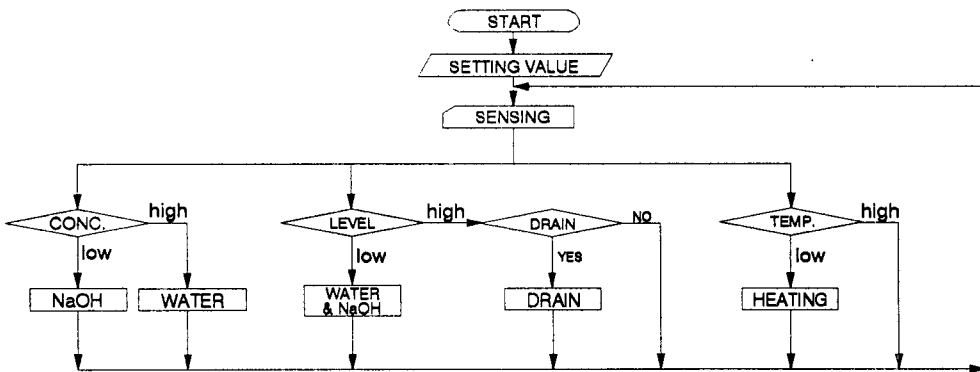


Fig. 8. A flow chart for the automatic control of degreasing process.

4. 결 론

후 기

표면처리용 강관의 알칼리 탈지능 향상을 위한 탈지공정의 가성소오다 농도 최적관리 및 용액 분사설비 등의 제반 자동화관리 실험에서 다음과 같은 결론이 유도되었다.

1) 전도도계를 이용한 FIA형 농도측정 시스템에서 탈지용액의 전도도는 가성소오다 농도에 대하여 직선 비례적인 검량식과 온도보정식을 나타내었으며, 연속적인 자동농도측정과 제어를 수행한 결과 ISE 센서에 비하여 응답시간이 빠르고 재현성이 우수하였으며 제어목표 농도로부터 ± 0.1 (w%) 이내의 오차범위로 관리가 가능하였다.

2) 알칼리탈지 용액의 가성소오다 농도관리는 탈지성, 도금성 및 경제성을 고려할 때 6%가 바람직하다.

3) 분사노즐이 위치한 배관의 끝에 자동밸브를 장착하여 주기적으로 열어주면서 실험한 결과, 본 실험조건에서는 노즐막힘율이 기존방식의 약 13%에서 3%로 감소하였다.

4) 공정의 제반 변수들을 최적조건으로 관리한 결과 냉간압연 강관의 탈지능(기존 76%에서 약 85%로 향상) 및 균일성이 향상되었다.

본 연구논문은 1994년도 포항제철의 정규 연구 과제(94P097)로 수행된 결과 중 일부임을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. 금속표면처리사관, 세화 (1987) 158
2. 유의연, 선우창신, 유민수, 강성주 : 화학공정 제어, 회중당, 서울 (1986) 25, 204
3. J. Ruzicka and E. H. Hansen : Flow injection analysis, 2nd. ed., Wiley (1988) pp. 6-30
4. 박기채 : 기기분석의 원리, 탐구당, 서울 (1994) 792
5. K. K. Stewart, G. R. Beecher, and P. E. Hare : Anal. Biochem., 70 (1976) 167
6. Y. Hirose, H. Togawa, and J. Sumiya : 鐵と鋼, 68 (1982) 658
7. D. Ammann, W. E. Morf, P. Anker, P. C. Meier, E. Pretsch, and W. Simon : Ion-Selective Electrode Rev., 5, Pergamon Press Ltd., Great Britain (1983) pp. 3-92
8. 구원회 : 일반화학, 청문각, 서울 (1983) 294, 311