

과산화수소를 이용한 스테인레스강의 청정산세기술

(Clean Technology for Stainless Steel Pickling Process Using Hydrogen Peroxide)

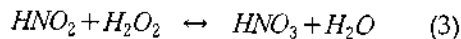
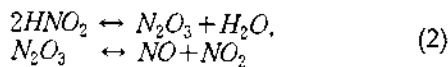
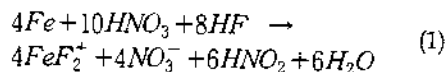
전희동 · 박성국 · 최상교

포항산업과학연구원 수질환경연구팀

1. 서론

스테인레스강의 산세공정에서 일반적으로 사용되는 방식은 질산전해 혹은 질산과 불산의 혼합산을 사용하는 혼산무전해방식이다. 불산은 치환성과 침식성이 강하여 산화피막 용해를 촉진시키지만 소지급속까지 용해하여 스테인레스의 표면품질 및 생산성을 열화시킨다. 반면에 질산은 산화성 산으로 불산에 의한 용해반응을 균일하게 해주고 부동태피막을 형성시켜 내식성을 증대시키는 효과가 강하다. 이러한 특성은 산세효과를 우수하게 하고 단시간에 미려한 표면층을 부여하며 공식의 위험도 적으므로 강종의 구애됨이 없이 가장 널리 사용하고 있다.

그러나 혼산산세과정에서는 다음의 식(1)과 (2)의 반응에 의하여 NOx가 필수적으로 발생하게 되며 국내 P제철소 스테인레스 열연공정의 경우 시간당 약 2000-5000ppm의 농도로 발생하고 있고, 냉연공정에서는 1000-2000ppm정도 발생되고 있다.



이렇게 발생된 NOx는 현재 알칼리용액을 흡수액으로하여 NOx를 질산염으로 액중에 고정시켜 가스중의 NOx농도를 200ppm이하로 저감시켜 배출하고 있다. 그러나 액중의 질산이온은 COD 상승을 유발하고 하천이나 해양으로 배출되면 부영양화의 원인이 되어 적조현상을 초래한다.

본 연구에서는 스테인레스강의 산세과정에서 과산화수소를 적정량 투입함으로써 NOx 발생의 원인

물질인 아질산의 분해반응을 억제하고자 하였으며 (식(3) 참조), 이러한 연구를 통하여 NOx발생을 근원적으로 방지하고 표면처리효과도 우수한 청정산세공정을 개발하는 것을 목적으로 실제 생산라인상에서의 실험을 위주로 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

산세실험은 P제철소 스테인레스 열연 및 냉연공장에서 수행하였으며, 열연공장의 산세공정의 개략도와 실험방법을 그림1에 나타내었다. NOx의 분석은 API M200H NOx Analyzer를 이용하여 분석하였다.

열연공정에서는 혼산을 strip위에 spray하여 산세하는 방식이며, 냉연공정에서는 혼산조에 strip을 침적시키면서 통과시켜 산세를 한다는 것 외에는 열연과 동일한 조건이었다.

과산화수소의 투입은 혼산조에 정량펌프를 통하여 직접 주입하였으며, 냉연의 경우는 혼산조의 용량이 크므로 노즐을 제작하여 strip의 상하부로 분사하면서 투입하였다. 제품의 품질은 시편을 채취하여 백색도, 광택도, 표면조도등을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림2는 스테인레스 열연공장에서 과산화수소를 혼산조에 투입하였을 때, 발생하는 NOx의 경향을 나타내었다. 과산화수소를 투입하지 않았을 경우 NOx의 발생량은 4500ppm 정도였으며, 과산화수소를 4.5 l/min으로 투입하였을 때 약 30분 후에 NOx는 초기의 약 73%가 제거되었으며, 계속하여 유량을 5.5 l/min으로 증가하였을 때는 90%정도의 제거율을 나타내었다. 투입을 중단하였을 때는 다시 NOx의 농도가

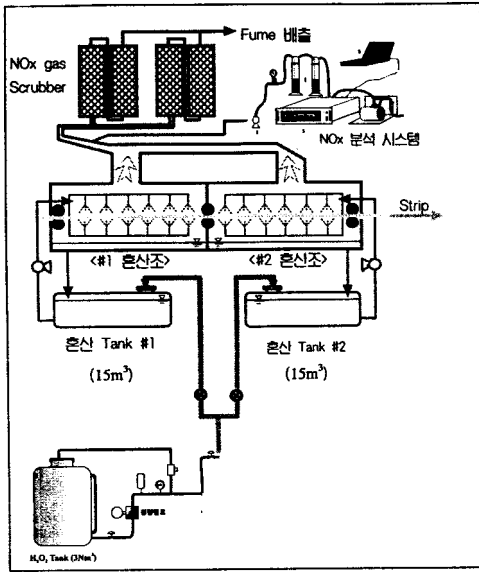


그림 1. 스테인레스 열연공정과 과산화수소 투입 실험 장치 개략도.

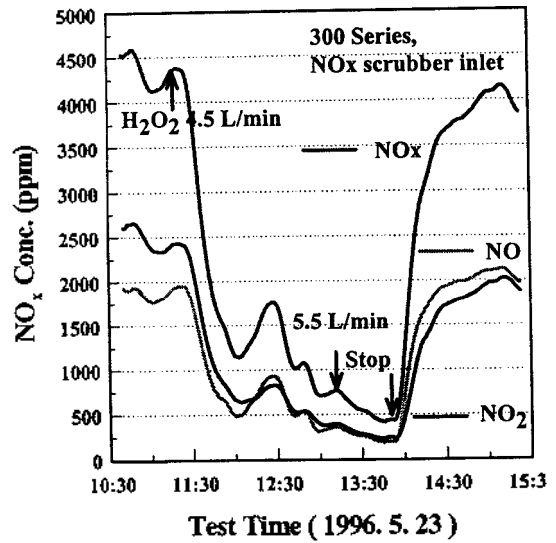


그림 2. 스테인레스 열연공정에서의 과산화수소 투입에 따른 NOx의 저감효과.

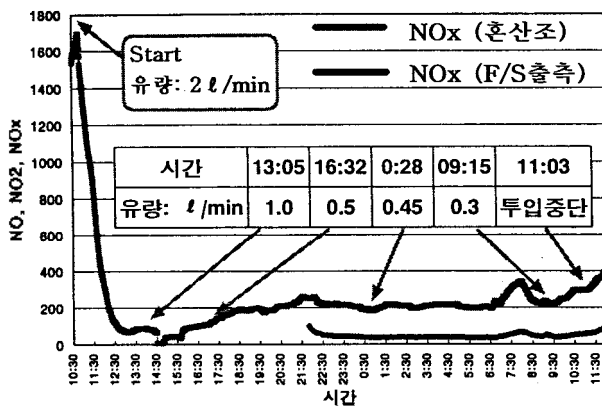


그림 3. 스테인레스 냉연에서의 과산화수소 투입에 따른 혼산조 출구와 NOx 흡수탑 출구에서의 NOx의 농도 변화.

처음상태로 급격히 증가함을 알 수 있었다. 이때의 제품의 품질은 백색도와 광택도 모두 과산화수소 투입전보다 향상되었으며, 생산설비상의 문제점도 발견되지 않았다.

다음으로 스테인레스 냉연공정에서의 실험결과를 그림 3에 나타내었다. 스테인레스 냉연에서는 침적식으로 산세가 이루어지므로 과산화수소의 자기분

해가 적게 일어나며, 그로 인해서 저감속도와 투입중단시 NOx의 재상승 속도가 상당히 둔감하게 나타나고 있으며, 전체적인 효율은 열연에서보다 우수한 것으로 나타났다. 최대 NOx의 제거율은 95% 이상이었으며, 경제성 확보를 위해 과산화수소의 사용량을 최저 0.3 l/min의 유량으로 투입하여도 최종 출구에서는 NOx의 규제농도인 200ppm의 약 1/4정도인 50ppm 이하로 방출되었다. 한편, 이때의 제품의 백색도를 다음의 그림 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 과산화수소 투입후가 대체적으로 제품의 백색도가 증가하는 것으로 나타났다.

4. 결론

과산화수소를 이용하여 스테인레스 산세공정에서 발생하는 NOx를 근원적으로 억제하는 청정산세기술에 대한 현장적용실험을 실시하여 스프레이식 혼산산세와 침적식 혼산산세 모두에 적용해본 결과, NOx의 저감율은 90% 이상을 유지하였으며, 이때 생산된 제품의 품질면에서도 우수한 결과를 얻었다. 현재 국내 대부분의 스테인레스산세공정은 이러한 침적식 산세가 많으므로 과산화수소 투입에 의한 NOx의 근원적 저감기술은 향후 이 분야에 상당한 파급효과를 얻을 것으로 기대되며, 본 연구를 통하여

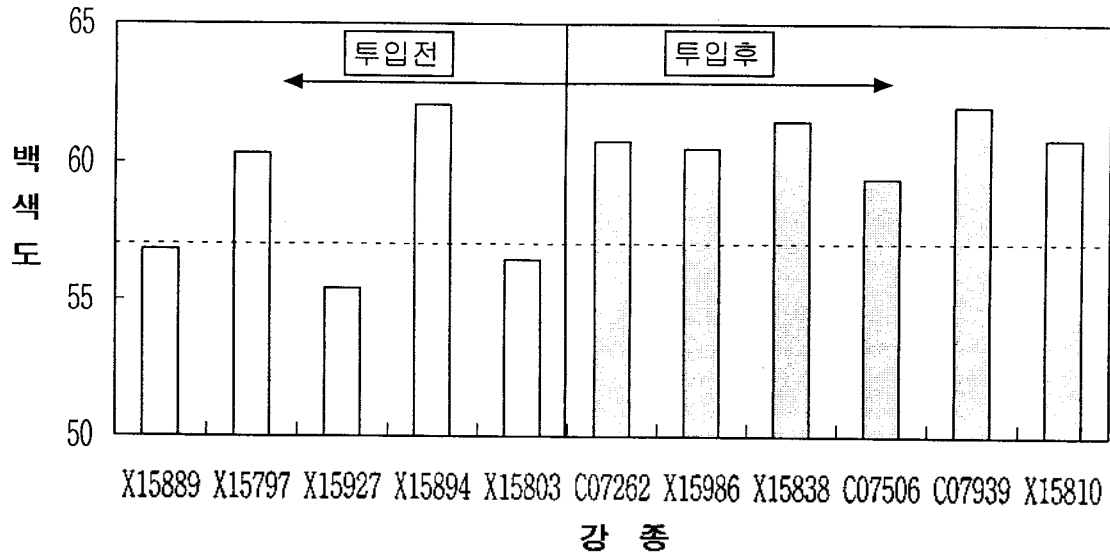


그림 4. 스테인레스 냉연에서의 과산화수소 투입전후의 제품의 백색도 비교.

이 기술의 상업화에 필요한 기초적인 data의 확보와 여러 가지 문제점을 진단할 수 있었다.

References

1. Karlsson, H.T., Environmental Progress Vol. 3, No. 1, 1984, pp. 40-43.
2. Shuisky, G., Andersson, L., Eriksson, I., Karlsson, H., Moberg, A., and Nilsson, L.I., "NOx Emissions in Pickling of Stainless Steel", Jernkontorets Forskning D 367, Jernkontoret, Stockholm 1981.
3. 전희동, 박성국, "스테인레스 혼산공정에서 NOx 생성특성과 과산화수소 첨가에 따른 영향", 한국청정기술학회지, 1996.
4. 이재의, 윤재용, 전희동, 박성국, "스테인레스강 산세공정에서 산세조건변화 및 과산화수소 첨가가 탈스케일성에 미치는 영향", 아주대학교 논문집, 1996.