

대기오염방지

<KEITI 중국사무소 차목승 연구원>

□ 철강 산업 소결 연기 탈질처리 기술소개(초저배출표준 제한치 포함)

▶ 개요

중국은 세계 최대의 철강 생산국이며, 2018년 조강(crude steel, 粗钢)* 생산량은 9.28억 톤으로 전 세계의 51.3%를 차지하고 있다. 또한 동년 철강 산업에서 배출되는 오염물질인 입자상물질·이산화황(SO₂)·질소산화물(NO_x)의 배출량은 273만 톤, 105만 톤, 163만 톤이며, 이는 중국에서 배출되는 오염물질 중 전체의 19%, 6%, 9%로 현재 중국 대기오염물질의 주요 배출원이다. 현재 철강 산업에서 배출되는 오염물질의 초저배출 제한치는 다음과 같다.

* 조강(crude steel, 粗钢) : 가공되기 전의 철강 원자재이다.(네이버 지식백과, 2020.5.18.검색)

<중국 철강 산업 초저배출 제한치>

구분	생산시설	산소함량(%)	오염물질(mg/m ³)		
			입자상물질	이산화황	질소산화물
소결* (펠레타이징)**	소결기 헤드, 펠레타이징 고로***	16	10	35	50
	체인식 회전 가마, 벨트식 펠레타이징 배소기****	18	10	35	50
	소결기 말단, 기타생산설비	-	10	-	-
코크스	코크스로 연기굴뚝	8	10	30	150
	석탄 공급, 코크스 압출기	-	10	-	-
	건식 코크스 소화설비	-	10	50	-
제철	열풍로	-	10	50	200
	고온 가마 제철 작업장, 용광로 광석조	-	10	-	-
제강	씻물 전처리(2차 연기), 전기로, 석회가마, 백운석 가마	-	10	-	-
압연	열처리로	8	10	50	200
자가발전	가스보일러	3	5	35	50
	석탄보일러	6	10	35	50
	증기터빈 발전세트	15	5	35	50
	연료유 보일러	3	10	35	50

<자료 출처 : 중국 생태환경부, 2019>

* 소결(sintering, 烧结) : 분말체를 적당한 형상으로 가압 성형한 것을 가열하면 서로 단단히 밀착하여 고결하는 현상을 뜻한다.(네이버 지식백과, 2020.5.18. 검색)

** 펠레타이징(pelletizing, 球团) : 철의 빈광이나 분광을 가루로 하여 결합제로 굳혀 작은 공 모양으로 만드는 처리법이다.(네이버 국어사전, 2020.5.18.검색)

*** 고로(shaft furnace, 竖炉) : 제조용 용광로를 일반적으로 고로라 한다.(네이버 지식백과, 2020.5.18.검색)

**** 배스(roasting, 焙烧) : 광석을 쉽게 환원처리하기 위해 금속을 가열하는 일을 뜻한다.(네이버 지식백과, 2020.5.18.검색)

소결은 철강 생산과정에서 중요한 부분으로 철광가루(iron ore powder, 铁矿粉), 무연탄(anthracite, 无烟煤)*, 석회(lime, 石灰)를 일정한 배합으로 혼합하는 것이다. 소결을 거쳐 만들어진 소결광은 충분한 강도와 알갱이가 있어 제철의 재료로 쓰일 수 있다.

* 무연탄(anthracite, 无烟煤) : 탄화가 잘 되어 연기를 내지 않고 연소하는 석탄이다. *(네이버 지식백과, 2020.5.18.검색)*

일반적으로 소결에 사용되는 철광석에는 화합물과 산소산염(Oxy acid salt, 含氧酸盐)*으로 존재하는 황(S)과 질산(N)이 포함되어 있다. 소결과정에서 단질(Elementary Substance, 单质)** 또는 화합물 형태로 존재하는 황과 질산은 산화반응으로 기체형태로 배출된다. 이에 따라 소결 연기에 이산화황(SO2)과 질소산화물(NOx) 등과 같은 유해물질이 대량으로 포함되어 있어 대기오염을 유발한다.

* 산소산염(oxy acid salt, 含氧酸盐) : 산소가 들어있는 산이 산소산이며, 알칼리와 반응하여 나오는 소금이 산소산염이다. 화학반응식은 $Na_2O + Co_2 = Na_2Co_3$ 이다. *(바이두백과, 2020.5.19.검색)*

** 단질(elementary substance, 单质) : 같은 원소로 이루어진 청정물이다. *(바이두백과, 2020.5.19.검색)*

또한 소결 연기에는 철강 산업에서 오염물질 배출총량의 50% 이상을 차지하는 질소산화물이 대량으로 포함되어 있어 소결에 대한 탈질 처리가 중요하다. 소결 연기의 특징은 다음과 같다.

<소결 연기의 특징>

연기특징	세부내용
많은 연기량	소결 연기의 질소산화물 농도가 낮고 파동범위가 넓음
많은 습도량	함수량 약 10%이며 산소함량 15~18%를 유지함
낮은 온도	소결 연기의 온도는 120~180°C이며, 파동범위가 넓음
복잡한 성분	불화수소(HF), 염화수소(HCL), 중금속 등 성분이 다양함
높은 황함량	황함유량은 평균적으로 약 1,200~5,000mg/m³임

<자료 출처 : 북극성대기망(北极星大气网), 2020>

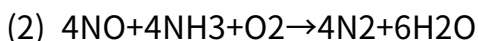
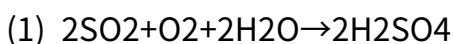
따라서 소결에서 배출되는 질소산화물 제거를 위해 흡수법(활성탄 1·2급 탈질흡수기술), 오존산화 탈질기술, SCR 탈질법(재가열, 저온) 각 기술을 소개하고자 한다.

▶ 소결 연기 탈질처리 기술(1) - 흡착법(활성탄 1·2급 탈질흡착기술)

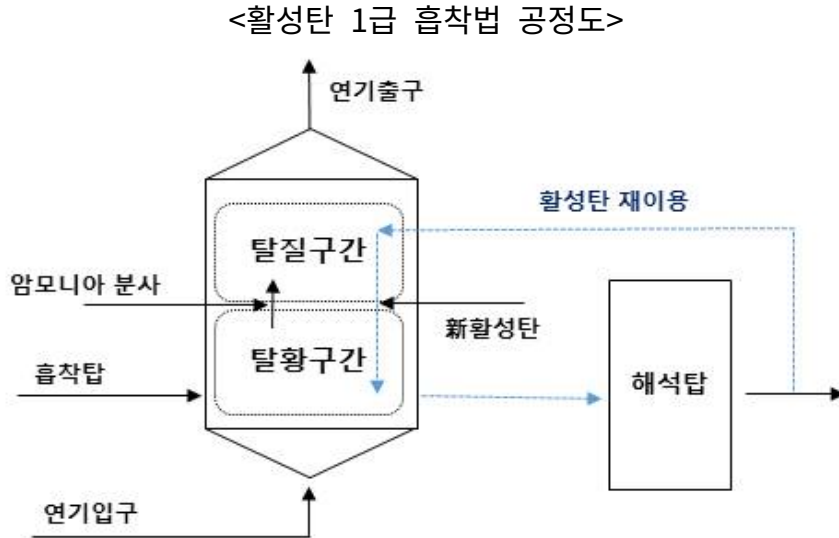
① 활성탄 1급 탈질흡착기술(活性炭一级脱硝吸附技术) : 활성탄은 공구조(pore structure, 孔结构)*, 풍부한 표면 기단(radical group, 基团)**, 큰 표면적, 양호한 부하·환원 성능과 효율적인 탈질 능력을 갖추고 있다. 따라서 운반체가 높게 분산되도록 하는 촉매제나 환원제로 사용한다.

* 공구조(pore structure, 孔结构) : 직간접적으로 측정 가능한 양을 뜻하며, 모형을 간소화한 구조이다. *(바이두 백과, 2020.5.18.검색)*

** 기단(radical group, 基团) : 유기물은 하나의 원자나 원자 덩어리를 잃은 후 남는 부분이다. *(바이두 백과, 2020.5.18.검색)*
또한 독특한 성질로 인해 연기 온도 범위에 포함된 주요 오염물질인 황(s), 수은(Hg) 등을 흡수할 뿐만 아니라 동시에 제거도 가능하며 주요 화학반응식은 다음과 같다.



활성탄 흡착법 공정은 아래의 그림에 나타난 바와 같이, 연기는 흡착탑 하단에서 들어오며 상단에서 빠져나간다. 새로운 활성탄이 흡착탑에 들어가 탈황, 탈질처리 한다. 처리 후 활성탄 가루가 해석탑(absorption tower, 解析塔)*에 들어간다. 이때 해석탑을 거쳐 나오는 활성탄이 다시 흡착탑에 유입되어 재이용하면서 탈질처리를 한다.



<자료 출처 : 북극성대기망(北极星大气网) 자료 기반 저자 자체 제작, 2020>

* 해석탑(absorption tower, 解析塔) : 대형침출공장 배기가스 회수시스템 공정 설비 중 하나로, 흡수탑, 부유펌프, 냉각기, 열교환기, 히터 등과 함께 사용된다. 용제 기체 회수 과정에서 우선 흡수탑을 통해 배기가스에서 용제기체를 흡수, 흡착, 유출하는 혼합유가 이 해석탑을 통해 증기 증류방식으로 용제를 분리하여 회수한다.(바이두 백과, 2020.5.19.검색)

활성탄 관련 기술은 중국에서 적용이 광범위하지 않으며 사용에는 다음과 같은 문제가 발생한다. 첫째, 활성탄 기술에 대한 투자·운영원가가 높아 개선이 필요하다. 둘째, 선택적 흡착으로 이산화황에 대한 매우 강력한 흡착 성능으로 인해 탈황처리 효율은 98% 이상이지만, 질소산화물의 처리효율은 일반적으로 60~70%로 비교적 낮아 배출표준을 초과하는 일이 빈번히 발생한다.

- ② 활성탄 2급 탈질흡착기술(活性炭两级脱硝吸附技术) : 활성탄 1급 흡착 성능에 대한 문제 보완을 위해 2급 흡착기술이 제안되었다. 이는 1급 흡착탑을 하나 더 추가한 것으로 1급 흡착탑에서 처리 후 2급 흡착탑으로 다시 진입하여 2차 탈질처리를 진행한다. 이론상으로는 1급 흡착탑을 추가하면 활성탄의 재이용율을 향상할 수 있다.

아래의 표는 바오강 철강(BAO STEEL, 宝钢) 그룹 내 잔장철강(湛江钢铁)과 바오강고분(宝钢股份)에 각각 1급 흡착법과 2급 흡착법 적용 후 처리효과는 다음과 같다.

<1급, 2급 활성탄 흡착법 처리 효과 비교>

종류	잔장철강	바오강고분
적용기술	1급 흡착탑	2급 흡착탑
연기량(Nm ³)	1,800,310	1,976,240
정화 전 질소산화물 평균 배출농도(mg)	315.03	277.5
정화 후 질소산화물 평균 배출농도(mg)	117.24	30.25
질소산화물 평균 처리효율(%)	62.78	89.09

<자료 출처 : 북극성대기망(北极星大气网), 2020>

위의 표에서 알 수 있듯이 1급 흡착탑을 하나 더 추가한 2급 흡착탑의 탈질효율이 89%로 현저하게 높게 나타났으며, 또한 배출농도도 표준배출(50mg) 이하로 부합하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 표준배출에 부합하였지만 설비추가 등의 투자금액, 운영비용이 늘어나는 것이 단점이다.

▶ 소결 연기 탈질처리 기술(2) - 오존산화탈질기술

오존산화탈질기술(臭氧协同氧化脱硝技术) : 오존의 발생기에서 배출되는 오존을 통해 연기 통로 내에서 소결 연기와 충분히 섞이도록 한다. 그다음 대다수의 질소(NO)를 이산화질소(NO₂), 삼산화이질소(dinitrogen trioxide, 三氧化二氮)*, 사산화이질소(dinitrogen tetroxide, 四氧化二氮)* 등 고차원의 질소산화물이 흡수탑 안으로 들어가 알칼리 칼슘 흡수제와 중화반응으로 탈질처리를 한다.

* 삼산화이질소(dinitrogen trioxide, 三氧化二氮) : N₂O₃의 화학식으로 일산화질소와 같은 반응성을 가지며 염산, 과염소산과 반응하여 염화니트로실, 과염소산니트로실을 만든다.(네이버 지식백과, 2020.5.18.검색)

** 사산화이질소(dinitrogen tetroxide, 四氧化二氮) : N₂O₄의 화학식을 가진 화합물로 화학 합성에 유용성 반응물이다. 이산화질소를 포함한 화학 평형 혼합물을 형성한다.(네이버 지식백과, 2020.5.18.검색)

오존산화를 이용한 탈황·탈질 처리과정에서 탈질효과는 여러 가지 요인에 영향을 받는다. 예를 들어 오존 및 질소산화물의 분자비(mole ratio, 摩尔比)*, 산화온도, 체류시간 등 모두 직접적으로 영향을 미쳐 이산화질소(N₂), 오산화질소(N₂O₅) 등을 생성한다.

* 분자비(mole ratio, 摩尔比) : 둘 또는 그 이상의 물질이 혼합한 계에 대해 각 성분을 그램몰 단위로 나타낼 때 조성비를 말한다.(네이버 지식백과, 2020.5.18.검색)

반면 질소산화물의 흡수측면에서 보면, 이산화황은 알칼리 용액에 있는 이산화질소의 흡수를 촉진시킨다. 이때 반건조 탈황제에서 물의 함량이 증가하여 질소산화물을 흡수한다.

▶ 소결 연기 탈질처리기술(3) - SCR탈질기술

SCR 탈질기술은 연기 속의 질소산화물을 이질소(N₂)와 물(H₂O)로 바꾸는 과정이며 그 환원제는 보통 암모니아(NH₃)이다. 암모니아는 먼저 연기와 섞인 다음 촉매를 통과한다. 혼합과정에서 일정한 연기온도를 통해 암모니아와 질소가 잘 혼합되도록 해야 한다.

활성화 에너지의 반응을 낮춤으로써, 암모니아는 촉매의 미세구멍으로 확산되어 활성 구역에서 흡착된다. 질소산화물은 흡착된 암모니아와 반응하여 탈질처리하며 그 화학반응식은 다음과 같다.

- (1) $4NO+O_2+4NH_3 \rightarrow 4N_2+6H_2O$
- (2) $NO+NO_2+2NH_3 \rightarrow 2N_2+3H_2O$
- (3) $6NO+4NH_3 \rightarrow 5N_2+6H_2O$

SCR 탈질기술의 핵심은 촉매제이다. 현재 공업용으로 사용되는 촉매 형태는 벌집형(蜂窝式), 평판형(平板式), 파형판식(波纹板式)* 3가지이며, 일정한 온도조건에서 안정적으로 작동해야 한다. 발전소의 일반적인 온도는 300~420°C로 온도가 너무 낮으면, 암모니아와 반응을 하지 않는다. 반대로 온도가 너무 높으면 소결에서 활성이 저하되어 폐기되기 쉽다.

* 파형판식(corrugated sheet, 波纹板式) : 입체감이 있는 물결무늬 모양의 판이다. (네이버 국어사전, 2020.5.19.검색)

따라서 철강 산업에서는 소결 연기온도가 낮아 탈질에 대한 촉매작용이 제한되므로 실제 작업장에는 다음과 같은 2가지를 고려해야 한다. ① 열교환기를 통해 촉매에 필요한 온도로 연기 온도를 높여야 한다. ② 저온 조건에서 적용할 수 있는 신형 촉매제를 개발해야 한다.

① 일반적인 재가열SCR탈질기술(常规再热SCR脱硝技术) : 일반적인 재가열SCR탈질기술은 ▲ ‘집진+탈황+열교환기(GGH*)+중고온SCR탈질법’, ▲ ‘열교환기(GGH)+중고온SCR탈질법+열교환기(GGH)+탈황+집진’과 같이 2가지 공정방법이 있다.

* GGH(Gas Gas Heater, 烟气换热器) : 탈황 후 순수 연기를 가열하여 배연온도를 이슬점(대기의 온도가 낮아져서 수증기가 응결하기 시작할 때의 온도) 이상으로 하고 진입 연기 통로와 굴뚝의 부식을 줄여 오염물의 확산도를 높이는 역할을 한다. 또한 흡수탑으로 들어가 연기 온도를 낮추고 탑 내의 부식을 방지한다. (바이두 백과, 2020.5.19.검색)

첫 번째 공정(‘집진+탈황+열교환기+중고온SCR탈질법’)의 공정도는 아래의 그림과 같다. 소결 연기는 집진처리 후 탈황설비에서 탈황처리 후 배출되는 연기의 온도는 감소하게 된다. 이때 연기는 열교환기의 공기가열기를 통해 온도를 290°C 이상으로 가열하여 마지막으로 탈질설비를 통해 탈질처리 한다.



<자료 출처 : 북극성대기망(北极星大气网) 자료 기반 저자 자체 제작, 2020>

두 번째 공정(‘열교환기+중고온SCR탈질법+열교환기+탈황+집진’)은 첫 번째와 같이 열교환기를 통해 소결기에서 촉매제가 활성화 되는 적정온도로 온도를 높인다. 이는 첫 번째와 다르게 탈질 설비는 가장 앞쪽에 배치되는데 이때 연기에는 각 종 기체의 불순물이 포함되어 있다. 그로 인해 촉매가 활성화하기 어려운 환경으로 촉매로 인한 연기 통로의 막힘 현상 등 문제로 탈질효율이 감소하게 된다. 그러므로 대부분 설계를 할 때, 이산화황과 같은 산성 물질에 대한 탈질 촉매제를 가지고 있어야 하는 등의 문제를 고려해야 한다.

- ② 저온SCR기술 : 저온SCR기술은 일반적인 바나듐·티타늄 계열 SCR탈질 촉매제 사용과 새로운 저온SCR탈질 촉매제 연구개발 이 2가지 관점에서 분석할 수 있다.

일반적인 바나듐·티타늄 계열의 SCR탈질 촉매제가 저온에서 사용하기 힘든 이유는 다음과 같다. 첫째, 온도가 낮아 반응조건에 도달하지 않아 촉매의 효과가 없다. 둘째, 저온의 연기 속에 존재하는 이산화황 등 황화물은 암모니아와 반응하여 황산수소암모늄(ammonium bisulfate, 硫酸氢铵)*을 생성한다. 황산수소암모늄은 높은 점도(viscosity, 黏度)**의 물질로 촉매 내부에 장시간 존재하게 될 경우, 촉매의 미세한 구멍이 막히게 된다. 또한 황산수소암모늄은 분진의 촉매 표면을 단단하게 하여 촉매가 활성화 되는 것을 감소하게 한다. 위의 2가지 측면에서 저온SCR에서 바나듐·티타늄 계열의 탈질 촉매제는 응용이 어렵다.

* 황산수소암모늄(ammonium bisulfate, 硫酸氢铵) : NH_4HSO_4 의 화학식으로, 황산암모늄을 황산 산성 용액에서 결정시키거나 또는 뜨겁고 진한 황산에 녹인 용액을 냉각하면서 결정된다. (네이버 지식백과, 2020.5.20.검색)

** 점도(viscosity, 黏度) : 유체의 흐름에서 어려움의 크기를 나타내는 양. 즉 끈적거림의 정도를 표시하는 것으로서 유체가 유동하고 있을 때, 인접하는 유체층간에 작용하는 단위 넓이당의 전단력(물체 안의 어떤 면에 크기가 같고 방향이 서로 반대가 되도록 면을 따라 평행하게 작용하는 힘)은 그 위치의 속도구배(유체가 흐르는 속도의 위치에 대한 변화율)에 비례하며, 이 비례정수를 점도라고 한다. (네이버 지식백과, 2020.5.20.검색)

따라서 새로운 저온SCR탈질 촉매제 개발이 필요하다. 탈질 촉매제의 최대수명과 최적 운영 조건을 위해서는 일반적으로 탈질을 먼저 처리하고 집진, 탈황처리를 하는 것이 좋다. 또한 귀금속, 금속산화물 등은 저온 조건에서 우수한 탈질 성능을 가지고 있다. 특히 망간(Mn)을 이용한 촉매제가 지속적으로 연구개발 되고 있다. 이는 100°C에서 질소를 완전 산화시켜 탈질처리가 가능하기 때문이다.

여러 연구결과를 종합해보면, 망간을 이용한 촉매제는 80~150°C의 저온에서 촉매 작용이 가장 활발하고 산소함량이 12%일 때, 탈질효율이 96.2%로 가장 높게 나타났다. 하지만 현재 망간을 이용한 촉매제는 여전히 실험단계이므로 많은 제약이 있다. 따라서 망간을 이용한 촉매제가 상용화를 위해서는 아직 시간이 더 필요할 것으로 보인다.

▶ 철강 산업의 소결 탈질처리를 위한 적용기술 비교

<철강 산업의 소결 탈질처리 적용기술 비교>

기술명	장점	단점
활성탄흡착	<ul style="list-style-type: none"> · 다양한 오염물처리 가능 · 기타 고체폐기물 발생하지 않음 · 완전 건조법 적용, 오염물 자원화 이용가능 	<ul style="list-style-type: none"> · 투자·운영비용 높음 · 배출표준 미(未)부합 · 활성탄의 품질제어 어려움
오존산화	<ul style="list-style-type: none"> · 초기투자·운영원가 절감 · 공정 간단 · 사용부지 적음 	<ul style="list-style-type: none"> · 탈질효율 낮음 · 대량의 폐기물 발생 가능 · 기타오염물질의 처리효과에 대한 실증 필요
SCR	<ul style="list-style-type: none"> · 처리효율 높음 · 기술이 이미 상용화 단계 · 응용범위가 넓음 	<ul style="list-style-type: none"> · 고체폐기물 발생 및 촉매의 회수문제 발생 · 연기온도에 대한 요구사항 높음 · 촉매가 기타오염물질의 처리효과에 대한 실증 필요

<자료 출처 : 북극성대기망(北极星大气网), 2020>

▶ 시사점

본문은 철강 산업의 소결에서 배출되는 질소산화물 처리를 위한 기술을 요약, 분석하였다. 특히 응용범위가 넓고 기술이 이미 상용화 단계인 SCR탈질기술에 대해 중점적으로 설명하였다. 소결 연기(탈질)처리를 위한 각 기술별 장단점을 비교한 결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

첫째, 활성탄흡착기술은 다양한 오염물을 동시에 제거할 수 있고 고체폐기물이 추가적으로 발생하지 않았다. 하지만 1급 흡착법은 탈질효율이 낮고 2급 흡착법의 경우, 원가상승으로 인한 적용하기 쉽지 않은 단점이 있다.

둘째, 오존산화처리기술은 여러 물질을 함께 제거할 수 있고, 간단한 공정과 원가도 낮다. 하지만 탈질효율이 낮아 국가의 초저배출 요구에 부합하지 못하는 경우가 많고 대량의 고체 폐기물을 발생시키는 등 2차 오염을 유발할 수 있는 단점이 있다.

셋째, SCR기술은 탈질효율이 90%이상으로 가장 좋아 초저배출 요구사항을 충분히 충족하고 있다. 또한 기술의 상용화정도와 응용범위가 넓다. 하지만 정기적인 촉매교체로 인한 운영원가 상승과 폐촉매제의 회수가 번거로운 단점이 있다.

이를 종합해보면, 현재 중국의 환경보호 정책에 따라 철강 산업의 질소산화물 배출농도가 초저배출 요구에 대한 관리가 엄격해질 것으로 전망된다. 처리효율, 초저배출표준 부합여부 등 장기적인 관점으로 볼 때, SCR탈질법이 철강 산업에서 탈질처리를 위한 최적의 기술로 보인다.

따라서 국내기업은 중국 철강 산업의 소결 연기처리 프로젝트 참여를 위해 저온SCR탈질법에 대한 기술개발이나 망간을 이용한 촉매제 연구개발을 통해 차별화된 중국시장 진출 전략이 필요할 것으로 사료된다.

북극성대기망(北极星大气网), <http://huanbao.bjx.com.cn/news/20200513/1071831.shtml>, 2020.5.20.접속

※ 기술용어 번역·해석이 일부 상이할 수 있으니 반드시 중문본을 확인하시기 바랍니다.



중국환경산업 주간기술동향

발행

2020년 5월 21일 KEITI 중국사무소

기획총괄

▶ 박재현 소장(korea@keiti.re.kr)

주저자

▷ 차목승(cmsO522@keiti.re.kr)

자료제작

▷ 김종균(jaykim@keiti.re.kr)



중국환경산업 주간기술동향은 매주 목요일 발행됩니다.

문의 : +86-10-8591-0997~8