

## 대기오염방지

<KEITI 중국사무소 차목승 연구원>

### 소결 연기 종합처리를 위한 활성탄 응용기술 소개

#### ▶ 개요

중국은 세계 최대 철강 생산국이다. 하지만 공업이 발전하면서 심각한 환경오염도 유발하고 있다. 철강 산업에서 배출되는 연기에 포함되어 있는 오염물질인 입자상물질, 이산화황(SO<sub>2</sub>), 질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 중국 전체 대기오염물질에서 각각 14.7%, 11.4%, 4.2%를 차지하고 있다. 특히, 소결은 철강제조의 중요한 과정 중 하나로 소결 과정에서 배출되는 입자상물질, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>은 철강 산업 전체에서 배출되는 오염물질의 각각 약 15~20%, 40~60%, 50~55%를 차지한다. 따라서 소결 과정에서 발생하는 연기의 오염물질 처리가 중요하다.

2018년 발표된 <철강 산업 초저배출 개조 업무방안(钢铁企业超低排放改造工作方案)>에 따르면, 오염물질 초저배출 농도는 각각 입자상물질 10mg/m<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> 35mg/m<sup>3</sup>, NO<sub>x</sub> 50mg/m<sup>3</sup> 미만으로 명시되어 있다.

<표1. 중국 철강 산업 중 소결 과정의 초저배출 제한치>

구분	생산시설	산소함량(%)	오염물질(mg/m <sup>3</sup> )		
			입자상물질	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
소결1) (펠레타이징)2)	소결기 헤드, 펠레타이징 고로3)	16	10	35	50
	체인식 회전 가마, 벨트식 펠레타이징 배소기4)	18	10	35	50
	소결기 말단, 기타생산설비	-	10	-	-

<자료 출처 : 중국 생태환경부, 2019>

또한 <중화인민공화국 대기오염방지법(中华人民共和国大气污染防治法)> 제43조에 따르면, 철강 기업 등 생산과정에서 배출하는 입자상물질, 황화물, 질소산화물은 반드시 청정생산 공정 또는 탈황·탈질·집진장치를 설치하거나 기술개조를 통해 대기오염물질의 배출통제와 관련한 조치를 취하도록 명시되어 있다. 이에 따라, 소결 연기의 종합처리는 철강 산업의 발전과 생존을 위한 필수적인 상황이다.

철강 산업에서 소결 연기 종합처리를 위한 대표적인 기술은 SCR법, 산화법, 활성탄법 등이 있다. 이 가운데 탈황 연기를 처리하는 방법은 활성탄법이 가장 좋다는 여러 연구 결과도 많이 있다. 따라서 본 기술동향은 활성탄을 이용하여 소결 연기를 처리하기 위한 활성탄법 공정과정, 흡착원리, 특징 등을 분석하였다. 그 결과 현재, 일반 활성탄법과 개량 활성탄법의 문제점이 분명하게 존재하며, 소결 과정에서 발생하는 탈황·탈질 연기 처리 기술에 적용하기 위해서는 설비의 처리효율, 운영원가, 2차 오염 유발 등의 검토가 추가적으로 필요하다.

1) 소결(sintering, 烧结) : 분말체를 적당한 형상으로 가압 성형한 것을 가열하면 서로 단단히 밀착하여 고결하는 현상을 뜻한다.(네이버 지식백과, 2020.7.3.발췌)  
 2) 펠레타이징(pelletizing, 球团) : 철의 빈광이나 분광을 가루로 하여 결합제로 굳혀 작은 공 모양으로 만드는 처리법이다.(네이버 국어사전, 2020.7.3.발췌)  
 3) 고로(shaft furnace, 竖炉) : 제조용 용광로를 일반적으로 고로라 한다.(네이버 지식백과, 2020.7.3.발췌)  
 4) 배소(roasting, 焙烧) : 광석을 쉽게 환원처리하기 위해 금속을 가열하는 일을 뜻한다.(네이버 지식백과, 2020.7.3.발췌)

▶ 활성탄의 흡착원리

활성탄은 비교적 큰 비표면적(specific surface area, 比表面积)<sup>5)</sup>과 공극 구조(pore structure, 孔结构)<sup>6)</sup>를 가지고 있으며, 그 표면의 풍부한 작용기(function group 官能团)<sup>7)</sup>로 인해 흡착제이면서, 촉매제로 사용할 수 있다. 여러 연구 결과에 따르면, 온도가 20~100°C조건에서 SO<sub>2</sub>는 활성탄에 의해 표면에 흡착되는데 이는 물리적 흡착으로 진행된다.

하지만 온도가 높아지면서 흡착 과정도 바뀌게 된다. 온도가 100~160°C조건에서 활성탄 표면에 흡착된 SO<sub>2</sub>는 삼산화황(SO<sub>3</sub>)로 추가적으로 촉매화 된다. 이는 화학적 흡착으로 진행된다. 또한 온도가 250°C이상일 때, 완전한 화학적 흡착으로 진행되며, 삼산화황과 물(H<sub>2</sub>O)의 반응으로 생성된 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)이 미세 구멍에 흡착된다. 이때, 화학적 반응식은 다음과 같다.

- (1) (물리적 흡착) SO<sub>2</sub>→SO<sub>2</sub>(흡착)
- (2) (화학적 흡착) SO<sub>2</sub>(흡착)+O<sub>2</sub>+nH<sub>2</sub>O(흡착)→nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(흡착)+(n-1)H<sub>2</sub>O(흡착)

NO<sub>x</sub>의 흡착과정에서 활성탄의 표면이 서로 다른 기단(radical group, 基团)<sup>8)</sup>을 함유하고 있기 때문에 이는 외부에서 유입되는 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 흡착한다. NO<sub>x</sub>가 유입되면 흡착된 암모니아가 환원제인 질소(N<sub>2</sub>) 형태로 남아 있다. 이때, 활성탄은 주로 촉매제 역할을 하며, 그 반응식은 다음과 같다.



▶ 일반 활성탄법의 처리효과

일반적인 공업에서 사용되는 활성탄은 연기 중에 포함되어 있는 오염물질을 제거하며, 단일 활성탄법(单级活性炭法), 2차 활성탄법(两级活性炭法), 역류식 활성탄법(逆流式活性炭法)으로 분류된다.

1) (단일 활성탄법) 흡착시스템(吸附系统), 탈착재생시스템(解吸再生系统), 부산물재이용시스템(副产物回收利用系统) 세 부분으로 구성되어 있으며, 응용범위가 광범위하다. 보강철강(宝钢钢铁)에서 소결기 1대에 단일 활성탄법을 적용한 사례를 통한 처리효과는 다음과 같다.

<표2. 단일 활성탄법 적용 후 처리효과>

오염물질	배출농도(mg/m <sup>3</sup> )		처리효율(%)
	적용 전	적용 후	
입자상물질	38~46	14~16.7	63.7
SO <sub>2</sub>	361~407	15.1~16.9	95.8
NO <sub>x</sub>	270~294	90~110	62.6

<자료 출처 : 북극성대기망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

5) 비표면적(specific surface area, 比表面积) : 입자의 단위 질량당 표면적으로 입자가 작아질수록 커지기 때문에 물질의 흡착 계면 현상을 측정하는 데 이용된다.(네이버 국어사전, 2020.7.3.발췌)  
 6) 공극 구조(pore structure, 孔结构) : 직간접적으로 측정 가능한 양을 뜻하며, 모형을 간소화한 구조이다.(바이두 백과, 2020.7.3.발췌)  
 7) 작용기(function group 官能团) : 공통된 화학적 특성을 지니는 한 무리의 유기화합물에서 그 특성의 원인이 되는 공통된 원자단의 결합 양식이며, 기능원자단·기능기·관능기라고도 한다.(네이버 지식백과, 2020.7.3.발췌)  
 8) 기단(radical group, 基团) : 유기물은 하나의 원자나 원자 덩어리를 잃은 후 남는 부분이다.(바이두 백과, 2020.7.3.발췌)

<표2>에 따르면, 단일 활성탄법의 탈질효율은 62.6%로 높지 않다. 이는 연기 속에 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>가 동시에 존재한다. 하지만 SO<sub>2</sub>농도가 암모니아보다 높을 때, 암모니아는 SO<sub>2</sub>와 반응하여 암모늄염(ammonium salt, 铵盐)<sup>9)</sup>을 생성하면서 소비된다. 따라서 NO<sub>x</sub>의 처리효율을 향상시키기 위해 이를 보완한 2차 활성탄법과 역류식 활성탄법을 활용하여 처리할 수 있다.

2) (2차 활성탄법) 주로 연기 통로(烟道) 시스템에서 2차 흡착시스템(两级吸附系统), 탈착시스템(解吸系统), 활성탄 적재·운송시스템(活性炭储运系统)으로 구성되어 있다. 이중 2차 흡착시스템은 두 개의 흡착탑이 직렬로 되어 있으며, 각 흡착탑은 4개의 흡착셀로 구성되어 있다. 또한 그 셀은 좌우대칭의 6개의 반응실로 되어 있고, 각각 전실(前室)·중실(中室)·후실(后室)로 구성되어 있으며, 처리효과는 다음과 같다.

<표3. 2차 활성탄법 적용 후 처리효과>

오염물질	배출농도(mg/m <sup>3</sup> )		처리효율(%)
	적용 전	적용 후	
SO <sub>2</sub>	430.5	0.75	99.83
NO <sub>x</sub>	277.5	30.25	89.1

<자료 출처 : 북극성대기망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

<표3>을 통해 2차 활성탄법을 단일 활성탄법과 비교해보면, SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 처리효과가 좋은 것으로 나타났다. 특히, NO<sub>x</sub>의 처리효율이 89.1%로 단일 활성탄법의 처리효율 62.6% 대비 대폭 향상된 것을 확인할 수 있다. 이는 소결 연기가 반응실의 전실(前室)과 중실(中室)을 거쳐 탈황·집진처리한 후, 후실(后室)을 지나가기 때문에 연기 중의 SO<sub>2</sub> 농도가 낮아져 NH<sub>3</sub>가 NO<sub>x</sub>와 직접 반응하여 환원제인 N<sub>2</sub>를 생성하기 때문에 처리효율이 좋다.

3) (역류식 활성탄법) 이 활성탄법의 특징은 탈황과 탈질 기능을 분리하는 것이다. 탈황은 상단부, 탈질은 하단부로 배치하여 활성탄은 위에서 아래로 내려오게 하고, 소결 연기는 아래에서 위로 올려 보낸다. 이때, 활성탄이 연기 속의 오염물질을 충분히 흡착할 수 있도록 하여, 활성탄법의 교차를 통해 오염물질 제거율을 향상시킬 수 있다. 이에 따라, NO<sub>x</sub>가 암모니아 가스에 의해 쉽게 질소로 환원된다. 하강집단(河钢集团)에서 역류식 활성탄법을 적용하였으며, 그 처리효율은 탈황 99.3%, 탈질 91.1%로 나타났다.

<표4. 역류식 활성탄법 적용 후 처리효과>

구분	SO <sub>2</sub>		NO <sub>x</sub>	
	단일 활성탄법	역류식 활성탄법	단일 활성탄법	역류식 활성탄법
처리효율(%)	95.8	99.3	62.6	91.1

<자료 출처 : 북극성대기망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

이를 종합하면, 2차·역류식 활성탄법은 ‘先탈황, 後탈질’ 처리원리에 따라 연기속의 오염물질을 제거하며, 특히 단일 활성탄법 대비 탈질의 처리효과가 분명하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 하지만 대량의 흡착제나 촉매제가 필요하며, 이는 운영비 상승으로 이어진다. 또한 대량의 흡착제와 촉매제로 인해 고체폐기물이 발생하기 쉬워 2차 오염을 유발할 수 있다.

9) 암모늄염(ammonium salt, 铵盐) : 암모니아와 산이 화합하여 생기는 염이다.(네이버 지식백과, 2020.7.6.발췌)

▶ 개량 활성탄법

개량 활성탄법은 활성탄에 있는 작용기(官能团, p2. 각주 7 참고), 비표면적 등을 화학적으로 변형 시킴으로써 다양한 오염물질 또는 특정 오염물질에 대한 맞춤형으로 처리효율을 높일 수 있다. 현재, 개량 방법은 산알칼리법(酸碱法), 금속산화물 부하법(金属氧化物负载法) 등이 있다. 일반적인 공업에서 사용되는 활성탄은 지름이 9mm의 원기둥형(圆柱形) 활성탄이 사용되지만, 개량 활성탄은 아직 연구 단계 수준으로 종류는 다음과 같다.

<표4. 서로 다른 오염물질의 개량 활성탄 적용 후 처리효율>

구분	오염물질 처리대상	조건		처리효율(%)
		온도(°C)	지속시간(분)	
일반 활성탄법	SO2	30	19	80 이상
니켈 활성탄법	SO2	60	147	80 이상
니켈 활성탄법(질산 이용)	SO2	60	132	80 이상
금속산화물 부하법	NOx	80~180	-	55~90

<자료 출처 : 북극성대기망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

1) (질산·니켈 침지법(dipping method, 浸渍法)<sup>10</sup>)을 적용한 방식) 니켈 활성탄을 이용하여 소결 연기에서 탈황처리를 실험하였고 탈황효율이 80%이상이 될 때를 최소기준으로 하였다. 우선 일반 활성탄법은 온도 30°C, 지속시간 19분, 활성탄의 황 흡수량 4.22mg/g이다. 하지만 개량 활성탄의 경우, 온도 60°C, 지속시간 147분, 활성탄의 황 흡수량 52.18mg/g이다. 특히, 질산(HNO3)을 이용한 니켈 활성탄법의 경우, 온도 60°C, 132분간 탈황효율 80% 이상을 유지하였고, 활성탄 황 흡수량은 62.21mg/g으로 나타났다.

다른 방법은 질소의 혼합 활성탄을 통해 저온 SCR 촉매제를 제조하였다. 이 촉매제는 암모니아 가스의 하소(calcination, 灼烧)<sup>11</sup>)법을 통해 제조된 질소가 혼합된 활성탄을 이용하여 망간(Mn), 볼트(V), 철(Fe), 일산화탄소(Co), 구리(Cu) 등 금속산화물(金属氧化物)과 결합하였다. 암모니아 가스의 하소법을 이용해 제조된 개량 활성탄 표면에 알칼리성으로 바뀌는 성질의 수를 증가시켜 일산화질소(NO)와 산소(O2)의 흡착량이 증가하게 된다. 따라서 더 많은 NO가 산화되어 이산화질소(NO2)가 된다.

2) (금속산화물 부하법) 금속산화물을 사용한 촉매제는 그 표면에 산성으로 바뀌는 성질이 대량으로 분포되어 있기 때문에 암모니아에 대한 흡착 성능을 향상시켜 NO에 대한 흡착을 높인다. 이때, 온도 80~180°C의 범위에서 질소산화물 제거율은 55~90%로 나타난다.

3) (벌집 모양의 활성탄) 이는 비표면적(比表面积, p2. 각주5 참고)이 크고, 기계적 강도(magnetic stress, 机械强度)<sup>12</sup>)가 높은 장점이 있다. 또한 벌집 모양의 활성탄의 탈질효율은 80% 이상으로 나타났다. 다음 표는 서로 다른 개량 활성탄의 처리효율이다.

10) 침지법(dipping method, 浸渍法) : 종자나 묘를 소정 농도의 약액에 일정 시간 담귀 종자나 묘의 외부에 붙은 병균을 죽이는 방법이다. (네이버 지식백과, 2020.7.6.발췌)  
 11) 하소(calcination, 灼烧) : 어떤 물질을 가열하여 그 휘발성분의 일부 또는 전부를 제거하는 방법이다. (네이버 지식백과, 2020.7.6.발췌)  
 12) 기계적 강도(magnetic stress, 机械强度) : 전기회로 단락 사고시 발생하는 흡인 및 반발 등의 전자력에 의해 전기기기는 기계적인 손상을 받는데 이때, 전기 기기가 기계력을 얼마나 견딜 수 있는 강도를 나타내는 것이다. 통상적으로는 전류의 크기로 나타낸다. (네이버 지식백과, 2020.7.6.발췌)

<표4>를 통해 일반 활성탄과 비교하였을 때, 개량 활성탄의 내열성이 향상된 것을 관찰하였고 아울러 탈황효율이 80% 이상 일정하게 유지하면서 지속시간 또한 증가한 것을 확인하였다. 이는 개량 활성탄을 통해 비표면적과 활성탄 표면의 기단(基團, p2. 각주8 참고) 수량·종류를 변경시켜, 활성탄의 성질이 바뀌면서 연기 중 오염물질에 대한 처리효율을 향상시켰다. 각각의 활성탄법을 비교해보면, 일반 활성탄법과 개량 활성탄법은 작용원리, 공정법 등이 서로 상이하며, 장단점 또한 다르게 나타났다. 따라서 서로 다른 오염물질의 종류와 함량에 따라 맞춤형으로 선택할 필요가 있고, <표5>를 통해 일반 활성탄법과 개량 활성탄법에 대한 장단점을 확인할 수 있다.

<표5. 일반·개량 활성탄법 비교>

구분	일반 활성탄법	개량 활성탄법
작용원리	2차, 역류식 활성탄법을 이용하여 충분한 흡착을 통해 연기 속의 오염물질 제거	화학적 방식을 통해 활성탄의 기단, 비표면적, 공극 구조 등을 제어하여 연기 속 오염물질의 처리효율 향상
작용방법	2차 활성탄법, 역류식 활성탄법	산알칼리법, 금속산화물 부하법
장점	연기의 오염물질이 분명한 처리효과	다양한 오염물질의 처리효율 제고 및 맞춤형으로 오염물질 처리 가능
단점	대량의 고체폐기물이 발생하여, 2차 오염을 유발할 수 있음	개량 활성탄에 대한 원가가 높고, 아직 시범단계임

<자료 출처 : 북극성대기망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

일반 활성탄법 중 2차 활성탄법과 역류식 활성탄법이 오염물질 처리효과에 용이하지만 대량의 활성탄이 사용되는 것이 단점이다. 하지만 개량 활성탄법을 보면, 구체적으로 각 오염물질에 대한 맞춤형으로 설계가 가능하며, 온도의 영향을 받지 않지만 생산원가가 높고 아직 시범 단계이다. 따라서 적절한 방법을 선택하여 연기 속의 오염물질 제거하는 것이 필요하다.

## ▶ 시사점

활성탄 내부는 고도로 발달된 공극 구조와 거대한 비표면적을 가지고 있어 화학적 안정성과 내열성이 좋다. 표면에 산소를 함유하는 작용기가 다양하게 포함되어 있어 흡착력 또한 뛰어나다. 현재, 중국 철산 산업에서 소결 과정에서 발생하는 연기의 오염물질을 제거하기 위한 활성탄법은 단일·2차·역류식 활성탄법을 사용하고 있지만, 단일 활성탄법은 탈질효율이 높지 않아 일반적으로 2차 활성탄법과 역류식 활성탄법을 주로 사용된다. 하지만 상대적으로 활성탄의 사용량이 많아지면서 2차 오염을 유발할 수 있는 단점이 있다.

반면, 개량 활성탄은 여러 오염물을 동시에 처리하거나 특정 오염물에 대한 맞춤형으로 설계가 가능한 장점이 있다. 하지만 기술정도가 아직은 시범단계로 실제 산업에서 적용범위는 크지 않다. 따라서 개량 활성탄법은 철강 산업의 소결 과정에서 발생하는 연기 속의 오염물질인 탈황·탈질 처리를 위한 기술로 사용되고 있다. 이를 보완하기 위해 각 설계 단계에서 탈질효율, 운영비, 2차 오염 발생 유무, 설비의 합리성 등 추가적인 연구가 지속적으로 필요한 상황이다.

북극성대기망, <http://huanbao.bjx.com.cn/news/20200421/1065148.shtml>, 2020.7.7.접속

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



## 중국환경산업 주간기술동향

### 발행

2020년 7월 7일 KEITI 중국사무소

### 기획총괄

▶ 박재현 소장(korea@keiti.re.kr)

### 주저자

▷ 차목승(cms0522@keiti.re.kr)

### 자료제작

▷ 김중균(jaykim@keiti.re.kr)



중국환경산업 주간기술동향은 매주 화요일 발행됩니다.

문의 : +86-10-8591-0997~8