

대기오염방지

□ 연간 105만 톤 규모의 코크스로 연기(탈황·탈질·집진)처리 기술 적용 사례 소개

▶ 개요

본 내용은 코크스로(coke oven, 焦炉)* 연기(탈황·탈질·집진)처리를 위한 기술 적용 사례 소개이다. 탈황·탈질·집진설비 1대씩을 신규 설치하여 코크스로의 연기처리 후 오염물질 배출농도는 <코크스 화학공업 오염물질 배출표준(炼焦化学工业污染物排放标准)>(GB16171-2012**, 이하 ‘배출표준’이라 칭함)의 규정에 따라, 입자상 물질 30mg/m³, 이산화황(SO₂) 50mg/m³, 질소산화물(NO_x) 500mg/m³, 암모니아(NH₃) 8ppm*** 이하로 배출해야 한다.

* 코크스로(coke oven, 焦炉) : 석탄을 넣고 가열하여 코크스를 만드는 가마를 뜻한다.(네이버 국어사전, 2020.5.11.검색)

** GB : 국가표준(国家标准, GuoJia BiaoZhun)의 약자를 뜻한다.(국가표준관리방법, 2020.5.11.검색)

*** ppm(parts per million) : 물질의 농도나 성분비율을 백만분의 1로 나타내는 단위로 1ppm은 0.0001%이다.
(네이버 지식백과, 2020.5.11.검색)

기술 적용대상은 윈난성(云南省)의 한 코크스 관련 기업으로, 총 3대의 코크스로에서 생성된 코크스는 연간 105만 톤 규모이다. 3대의 코크스로는 건설 당시(2003~2005년)에 연기처리 설비를 설치하지 않은 상태였다. 하지만 2016년 11월 이후, 생산 부하율을 높이면서 각 코크스로에서 배출되는 오염물질이 표준을 초과하는 일이 빈번히 발생하였다. 따라서 국가의 코크스 산업 관련 오염물질 배출표준에 부합하기 위해 각 코크스로에 연기처리 설비를 적용하여 오염물질 배출농도에 대한 문제를 해결하였다.

▶ 코크스로 연기 매개변수

<코크스로 연기 매개변수>		<연기처리 설비의 성능보장 요구사항>	
매개변수	지표	매개변수	지표
총연기량(m ³ /h)	180,000	총연기량(m ³ /h)	180,000
연기온도(°C)	220~206	조작유연성*(%)	50~120
입자상물질(mg/m ³)	100 이하	입자상물질(mg/m ³)	30 이하
이산화황(mg/m ³)	400 이하	이산화황(mg/m ³)	50 이하
질소산화물(mg/m ³)	700 이하	질소산화물(mg/m ³)	500 이하
수증기(%)	14	암모니아(ppm)	8 이하
연기 산화(%)	10		-

자료 출처 : 북극성대기망(北极星大气网), 2020

* 조작유연성(operation flexibility, 操作弹性) : 상승하는 기체 속도의 최소·최대 허용치 범위를 뜻한다.
(바이두 백과, 2020.5.11.검색)

▶ 코크스로 연기처리 공정과정

이번 코크스로 연기처리를 위해 적용된 기술은 SDS(분무식 건조흡수법) 건식 탈황법, 중저온 SCR(선택적 촉매환원법) 탈질법, 백필터 집진기이다. 우선 코크스로에서 발생하는 연기는 SDS 건식 탈황설비에 진입하여 이산화황을 제거한 후, 백필터 집진기에서 입자상 물질을 제거한다. 그 후 중저온 SCR 설비로 질소산화물을 제거한다. 각 오염물질 처리 후 배출농도는 ‘배출표준’의 요구사항에 부합하도록 한다.



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

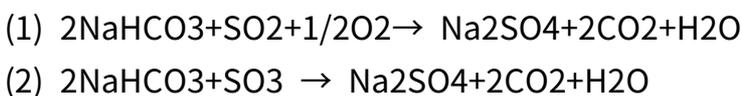
▶ 탈황 공정 적용 기술

SDS(Spray Drying Sorber, 喷雾干燥吸收)* 공정 원리 : SDS 건식 탈황 분무기술은 고효율 탈황제인 탄산수소나트륨을 탈황반응 구역에 일정하게 분사하여 연기가 빠지는 통로(烟道)에서 열에 의해 활성화 된다. 이때 비표면적(specific surface area, 比表面积)**이 급속도로 증가하면서 물리적·화학적 반응을 통해 연기 속의 이산화황과 같은 산성 물질을 흡수하여 정화한다.

* SDS(Spray Drying Sorber, 喷雾干燥吸收器) 건식 탈황법 : SDS는 건식 또는 반건식의 흡수장치로 불리는 연기탈황 공정의 건조법 중 하나로, 연기 중의 이산화황 등 오염물질이 고온 배기가스에 의해 순간적으로 건조되면서 건조 상태의 반응 생성물을 집진장치로 보내 제거한다. 한국에서는 SDA(Semi-Dry Absorber)·SDR(Semi-Dry Reactor)과 혼용되어 불리며, SDA를 이용한 유해가스 흡수장치는 1970년대 이후 기존 습식 및 건식 배연탈황 장치의 장점을 결합한 공정으로 지속적으로 개발되었고 선진국에서 많이 설치하여 가동되고 있다.(바이두 백과(2020.5.11.검색) 및 코네틱 ‘배연탈황 기술지도’ 보고서(2012.4.17.) 등 요약정리)

** 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, 2020.5.11.검색)

주요 화학반응식은 다음과 같다.



SDS 건식 탈황법은 상대적으로 투자·운영원가 절감, 처리효율 높음, 설비의 신뢰성 제고, 조작·시스템이 간단한 이유로 코크스 산업에서 오염물질 배출농도 개조 요구사항에 충족하고 있다. 따라서 본 공정에서는 연기의 탈황처리를 위해 SDS 건식 탈황법을 적용하여 코크스로의 탈황 설비의 배출농도 요구사항인 50mg/m³이하로 배출되고 있다.

▶ 집진 공정 적용 기술

백필터 집진기(bag filter, 布袋除尘) 공정 원리 : SDS 건식 탈황법에 필터가 1세트 장착되어 있으며, 연기는 필터를 거쳐 입자상물질을 제거한 후 중저온 SCR 반응기로 보내 질소산화물을 제거하여 배출된다. 집진기의 배출농도 요구사항은 30mg/m³이며, 누풍률(air leak-rate, 漏风率)*은 1% 미만이어야 한다. 여과 재료에 대한 요구사항은 다음과 같다.

* 누풍률(air leak-rate, 漏风率) : 보일러에서 바람이 새는 상황을 나타내는 지표이다.(바이두 백과, 2020.5.11.검색)

- ① 내열성(耐高温) : 시스템이 260°C 이상에 작동 가능하도록 해야 한다.
- ② 산성의 내부식성(耐酸腐蚀) : 연기 중 일정한 이산화황과 질소산화물이 존재하므로, 산성 물질에 대한 부식성이 강해야 한다.
- ③ 내가수분해(耐水解) : 연기처리 시스템은 일정한 온도를 유지해야 한다. 하지만 산성 물질로 인한 산로점(acid dew point, 酸露点)*을 방지하고 설비의 전원 온·오프 시, 발생하는 결로현상(dew condensation, 结露现象)**으로 가수분해에 대한 내구성이 강해야 한다.

* 산로점(acid dew point, 酸露点) : 연소 가스 속에 포함되는 황산 증기가 응축하는 온도로 연소가스 산로점 이하로 되면 황산이 응축하기 시작하며, 보일러에 있어서는 저온 부식이 일어난다.(네이버 지식백과, 2020.5.11.검색)

** 결로현상(dew condensation, 结露现象) : 수분을 포함한 대기의 온도가 이슬점 이하로 떨어져 대기가 함유하고 있던 수분이 물체 표면에서 물방울로 맺히는 현상을 뜻한다.(네이버 지식백과, 2020.5.11.검색)

- ④ 항산화(antioxidation, 抗氧化) : 산화가 진행되는 것을 억제하거나 완화한다.

▶ 탈질 공정 적용 기술

SCR(Selective Catalytic Reduction, 选择性催化还原) 공정 원리 : SCR은 일정한 온도와 촉매의 작용에 의해 액체 암모니아(Liquid ammonia, 液氨)*나 요소(urea, 尿素)**를 환원제로 사용하는 것을 뜻한다. 연기 속의 질소산화물에 반응하여 독성과 오염물질이 없는 질소와 물을 생성한다.

* 액체 암모니아(Liquid ammonia, 液氨) : 압축하여 액화한 암모니아로 끓는점은 33.4°C이고 무색투명한 액체로 여러 가지 물질을 잘 녹인다. 비료, 질산 따위의 원료로 쓰거나 유기 화합물의 용매나 냉동 공업 따위에 쓰인다.(네이버 국어사전, 2020.5.12.검색)

** 요소(urea, 尿素) : 단백질을 분해할 때 최종적으로 생성되는 질소산화물이며, 주로 포유동물의 오줌 속에 들어있다. 무색의 바늘모양의 결정으로 물과 알코올에 녹으며 흡습성이 있다.(네이버 국어사전, 2020.5.12.검색)

SCR 반응기 내에서 질소(NO)는 다음과 같은 반응을 통해 환원된다.

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

연기 중 산소를 보유하고 있으면 반응식(1)이 우선적으로 진행되며, 암모니아 소모량은 질소의 환원량과 일대일 관계를 가진다.

이산화질소(NO₂)가 참여하는 반응식은 다음과 같다.

- (1) $2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$
- (2) $6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$

대부분의 연기 중 탈질처리에서 이산화질소는 질소산화물 총량의 일부에 불과하기 때문에 이산화질소가 미치는 영향은 크지 않다. 하지만 SCR 기술은 탈질 효율이 높고, 암모니아 함량이 낮다는 특징을 가지고 있다. 따라서 현재 코크스 산업에서 탈질처리를 위해 질소산화물을 제어하는 기술 중 가장 상용화된 SCR 기술을 많이 적용하고 있다.

SCR 탈질법은 고온(310~420°C)과 저온(180~310°C)에서 반응한다. 그러므로 코크스 연기 온도의 특성에 따라 중저온 SCR 탈질법을 적용하였고 탈질설비의 배출농도 제한치 요구사항은 질소산화물 배출농도 500mg/m³, 암모니아 함량 8ppm 이하다.

▶ 처리효과

코크스로에 연기처리 설비 설치 후, 연기굴뚝의 출구에서 검측된 오염물질 배출농도는 다음과 같다.

<연기처리 설비 설치 후 오염물질 배출농도>

코크스로 부하율(%)	연기총량(m ³ /h)	연기 배출농도			
		입자상물질(mg/m ³)	이산화황(mg/m ³)	질소산화물(mg/m ³)	암모니아(ppm)
30	51,627	7	21	361	1.5
50	83,365	11	18	325	1.9
75	125,632	9	26	298	2.1
100	172,396	13	22	305	1.9
120	198,953	11	28	345	1.6

자료 출처 : 북극성대기망(北极星大气网), 2020

▶ 중국 내 코크스로 연기처리를 위한 공정 비교(탈황+탈질 처리부분)

현재 중국에서 코크스로 연기처리를 위한 적용 공정은 본문에서 소개된 ▲SDS 건식 탈황법+중저온 SCR 탈질법, ▲SDA(Na)* 반건식 탈황법+중저온 SCR 탈질법, ▲SDA(Ca)* 반건식 탈황법+GGH**+중저온 SCR 탈질법, ▲SCR 탈질법+SDA 반건식 탈황법, ▲SCR 탈질법+암모니아 탈황법(ammonia flue gas desulphurization, 氨法烟气脱硫)***, ▲활성탄 건식 탈황·탈질법(活性炭干法脱硫脱硝) 등 여러 가지 공정이 있다.

* SDA(Na) 및 SDA(Ca)은 건식분무탈황법 중 환원제 종류인 수산화나트륨(NaOH)과 수산화칼슘(Ca(OH)₂)을 나타낸다.(바이두 백과, 2020.5.12.검색)

** 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, 2020.5.12.검색)

*** 암모니아 탈황법(ammonia flue gas desulphurization, 氨法烟气脱硫) : 암모니아 물질을 흡수제로 하여 연기속의 이산화황을 제거하고 부산물(황산암모늄 등)을 회수하는 습식 탈황 공정이다.(바이두 백과, 2020.5.12.검색)

<중국의 코크스로 연기처리 주요 공정별 특징>

공정명칭	장점	단점
SDS 건식 탈황법+ 중저온 SCR 탈질법	<ul style="list-style-type: none"> 탈황·탈질효율 높음, 온도감소·설비부식 없음, 사용부지 적음 에너지(전기 등) 소모량 적음, 조작간단 유지보수 용이, 부산물 발생 적음 	<ul style="list-style-type: none"> 생성된 소량의 탈황부산물은 종합이용 필요
SDA(Na) 반건식 탈황법+ 중저온 SCR 탈질법	<ul style="list-style-type: none"> 탈황효율 높음, 폐수발생 없음 에너지(물·전기 등) 소모량 적음 설비의 부식 없음 	<ul style="list-style-type: none"> 탈황제는 결정(공간적이고 주기적인 원자배열을 가진 고체 물질)되기 쉬움 유지보수 어려움 발생된 부산물의 재이용이 어려움
SDA(Ca) 반건식 탈황법+ GGH+ 중저온 SCR 탈질법	<ul style="list-style-type: none"> 탈황효율 높음, 폐수발생 없음 에너지(물·전기 등) 소모량 적음 설비의 부식 없음 	<ul style="list-style-type: none"> 설비의 사용부지 큼 발생된 부산물의 재이용이 어려움
SCR 탈질법+ SDA 반건식 탈황법	<ul style="list-style-type: none"> 탈질효율 높음 연기온도감소 적음 연기 통로 등 설비의 부식정도 낮음 	<ul style="list-style-type: none"> 탈질설비가 전단부에 위치하여, 생성된 황화수소암모늄이 촉매제의 안정성에 영향을 미침 발생된 부산물의 재이용 어려움
SCR 탈질법+ 암모니아 탈황법	<ul style="list-style-type: none"> 탈질·탈황효율 높음 생성된 황화수소암모늄은 직접적 사용가능 불필요한 고체폐기물이 없음 	<ul style="list-style-type: none"> 탈질설비가 전단부에 위치하여, 생성된 황화수소암모늄이 촉매제의 안정성에 영향을 미침 연기 통로 등 설비의 부식 발생 용이 설비의 유지보수 비용 높음
활성탄 건식 탈황·탈질법	<ul style="list-style-type: none"> 동시에 탈황, 탈질, 집진 모두 처리 가능 	<ul style="list-style-type: none"> 초기투자비용과 운영비용 높음

자료 출처 : 북극성대기망(北极星大气网), 2020

▶ 결론

현재 원난성 모 기업의 코크스로 연기처리를 위해 설치한 설비의 처리효과는 서로 다른 생산 부하율에 따라 배출하는 오염물질 농도가 모두 ‘배출표준’에 규정된 제한치(입자상물질 30mg/m³, 이산화황 50mg/m³, 질소산화물 500mg/m³, 암모니아 8ppm) 이하로 배출하였다.

SDS 건식 탈황법, 백필터 집진기, 중저온 SCR 탈질법의 혼합사용은 코크스로 연기처리 산업에서 오염물질 배출농도 감소를 위한 포괄적인 해결방안으로 제시하였다. 특히 SDS 건식 탈황법과 중저온 SCR 탈질법을 결합한 공정은 타 적용 기술 대비 선진기술 중 하나로 분류된다.

그리고 공정기술의 선진화·상업화 정도, 초기 투자비용 절감, 운영원가 감소, 사용부지가 적은 등 다양한 장점으로 향후 중국의 코크스로 연기처리 공정에서 안정적으로 배출표준에 부합하도록 보장할 수 있으며, 이에 더욱 보급화 될 것으로 전망된다.

따라서 한국 기업은 중국의 코크스로 연기처리 사업 참여를 위해 각 공정별 단점(탈황부산물의 종합이용처리, 유지보수·운영원가 절감 등)에 대한 연구나 이와 차별된 기술개발로 중국시장에 단계별 접근 전략이 요구된다.

북극성대기망(北极星大气网), <http://huanbao.bjx.com.cn/news/20200424/1066475.shtml>, 2020.5.11. 접속

북극성대기망(北极星大气网), <http://huanbao.bjx.com.cn/news/20200416/1063794.shtml>, 2020.5.12. 접속

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



중국 환경산업 주간기술동향

발행

2020년 5월 14일 KEITI 중국사무소

기획총괄

▶ 박재현 소장(korea@keiti.re.kr)

주저자

▷ 차복승(cms0522@keiti.re.kr)

자료제작

▷ 김종균(jaykim@keiti.re.kr)



중국 환경산업 주간기술동향은 매주 목요일 발행됩니다.

문의 : +86-10-8591-0997~8