시멘트 플랜트(Plant)에 의한 폐기물 처리
-염소 바이패스 설비-

이 승 헌(군산대학교 재료·화학공학부 교수)

1. 머리말

시멘트 산업은 자원·에너지가 대량으로 소비되는 산업이기 때문에 지금까지는 에너지 절약이 최대의 과제이었다. 그러나 최근 시멘트 업계는 폐기물의 대체 연료화 및 원료화가 추진되고 있으며, 그 사용량도 점점 증가하고 있다. 이러한 것은 환경보존과 자원의 유효이용이라는 관점도 있지만 원료·연료비의 절감에 따른 제조원가의 저감이라는 경제적 효과가 있기 때문이다. 한편 시멘트 산업이 환경문제와 관련하여 폐기물을 처리하는 것을 목적으로 할 경우 폐기물 처리를 위한 기술개발, 설비투자, 조직의 재편성이 필요하며, 또한 경제성도 고려되어야 한다.

연료·원료로 사용되는 일부 폐기물에는 염소와 같은 휘발성 성분을 함유하고 있는 경우가 종종 있다. 시멘트 원료 및 연료로부터 들어간 염소, 알카리, 유황 등의 휘발성분은 키른과 예열기 내에서 순환되는 것에 의해 농축되고, 낮은 융점의 화합물을 형성하여 키른에서 코팅으로 부착하게 된다. 이러한 코팅은 키른의 안정성이 떨어뜨려 안전운행이 손상 받게되며, 휘발성분 중에서도 염소농도의 변화가 예열기의 코팅 형성에 가장 큰 영향을 미친다. 따라서 시멘트 제조공장에서는 키른이나 예열기로부터 효율적으로 염소를 제거하기 위하여 염소 바이패스 시스템을 개발하여 폐기물의 사용에 따른 키른의 안전성 저하를 방지하고 있다. 폐기물 중의 염소량을 <표-1>에 나타냈다.

(표-1 삽입)

2. 시멘트 플랜트(Plant)에 의한 폐기물 처리

화력발전소나 제철소의 부산물인 석탄회나 고로 슬래그는 포틀랜드 시멘트 크링카의 원료로 이용되고 있다. 석탄회는 SiO_2성분이 다량 포함되고 있기 때문에 규석질 원료의 절감효과가 있고, 고로 슬래그는 CaO 성분이 많기 때문에 석회석 원료의 절감 효과뿐만 아니라, 석회석의 열분해에 필요한 열량을 줄일 수 있어 사용연료의 절감 효과도 있다. 또한 폐타이어나 폐유는 포틀랜드 시멘트 크링카 제조시의 연료 대체재로 널리 사용되고 있다. 이러한 폐기물의 활용은 시멘트 제조시의 원료나 연료비의 절감이라는 경제성 효과로 주로 사용되고 있다.

그러나 최근에는 프레온 가스의 분해, 폐플라스틱, 도시 쓰레기 및 하수오

니 등을 원료나 연료로 이용하려는 경향이 있다. 이러한 경우는 원료나 연료의 대체를 통한 원가절감이라기 보다는 폐기물처리 자체가 목적이 되고 있고 있으므로, 이에 따른 적극적인 기술개발과 설비 투자가 있어야 한다.

시멘트 키른은 시멘트의 중간 제품인 시멘트 크링카를 제조하기 위한 화학 플랜트(Plant)의 연소공정설비이다. 시멘트 키른은 폐기물 전용의 소각로와 비교하여 고성능이고 안전하게 폐기물을 소각할 수 있다. 현재 도시쓰레기 전용 소각로는 스토카형과 유동층형이 주류를 이루고 있다. 도시쓰레기를 전용 소각로에서 소각했을 때, 도시 쓰레기 중의 유황이나 염소를 포함한 물질은 산성 가스를 발생하기 때문에 로벽의 내구성을 저하시키며, 배기가스 기준을 만족시키기 위해 소석회를 투입하고 있다. 한편 시멘트 키른 중에는 알카리 산화물인 CaO가 다량으로 존재하기 때문에 상기와 같은 염려는 없다. 연소상태를 비교하여 보면 도시쓰레기 성분은 불균질하고 불완전하기 때문에 전용 소각로에서의 연소상태는 안정되기가 어렵다. 한편 시멘트 키른은 시멘트제조를 위한 화학 플랜트(Plant)로서 관리되기 때문에 안정한 조업이 필수적이므로 연소상태가 안정적이다.

도시쓰레기 전용 소각로의 연소온도는 가스온도가 800~900℃로 운전되고 있지만, 시멘트 키른 내의 연소온도는 온도가 제일 낮은 키른 입구에서 고체온도가 1,000℃를 넘고 있으며, 최고 고온부에서 고체온도는 1,450~1,500℃로 운전되고 있다. 가스온도는 더욱 높아 최고 온도에서 1,600~1,800℃까지 도달된다. 더욱이 시멘트 키른은 도시쓰레기 전용 소각로와 비교하여 대형의 설비이고 가스체류시간도 매우 길다. 즉 시멘트 키른의 연소상태는 도시쓰레기 전용 소각로와 비교하여 압도적으로 고온이고 장시간 연소시킨다. 따라서 다이옥신류의 발생에 관해서도 시멘트 키른은 도시쓰레기 전용로와 비교하여 높은 안전성이 있고, 실제 측정에서 안전성이 확인되었다. 폐기물 처리공정과 시멘트 제조공정과의 비교를 <표-2>에 나타냈다.

(표-2 삽입)

3. 시멘트 플랜트(Plant)에 의한 폐기물의 처리 시스템

시멘트의 화학조성은 지구지각의 조성 또는 도시쓰레기 소각회의 조성과 유사하므로 지구상에 존재하는 거의 모든 것을 수용할 수 있으나, 수용해서는 안 되는 대표적인 원소는 다량의 염소, 인 , 중금속 등이다. 염소는 일부 폐기물과 도시쓰레기, 인은 하수오니 등에서 존재하며, 중금속은 산업 폐기물에서 혼입된다. 시멘트 중의 염소의 함유량이 너무 많으면 콘크리트의 방청효과가 떨어진다. 따라서 포틀랜드 시멘트 중의 염소 함유량을 200ppm로 관리하고 있다. 그렇기 때문에 실제 시멘트의 제조시에는 50-100ppm으로 정도로 제어되고 있다. 시멘트 중의 염소함유량의 규정에 대해서 유럽규격이

1,000ppm이므로 국내 시멘트 염소값에 대해서는 상당히 엄격하다고 말할 수 있다.

염소를 고려하여, 폐기물을 시멘트 제조에 이용했을 때, 다음과 같은 3가지 시스템으로 분류할 수 있다. 첫 번째 시스템은 염소를 포함하지 않은 원료나 연료를 이용하여 염소가 함유 안된 시멘트를 제조하는 방법이다. 이 시스템은 현재 국내에서도 가동되는 시스템으로 보통 포틀랜드 시멘트 제조시 이용되고 있다. 즉 이것은 기존의 제조 플랜트(Plant)에서 처리할 수 있는 폐기물만을 대상으로 하기 때문에 폐기물 처리에 제한이 있다. 이런 시스템이 가능하도록 하기 위해서는 지방자치단체가 염소가 포함된 폐기물을 분별 수거해야 하기 때문에 지역 주민 및 사업장에서의 의식 향상과 협력이 필요하다. 우리나라도 폐기물 문제에 관해 일반인의 의식이 점점 향상되고 있고, 앞으로 기대가 되는 시스템이다. 이렇게 제조된 시멘트는 일반적인 용도로 제약없이 사용 할 수 있다.

두 번째 시스템은 염소를 포함한 연료나 원료를 이용하여 염소가 규정이상으로 함유된 시멘트를 제조하는 것이다. 이것은 염소를 다량으로 함유한 도시쓰레기나 소각회, 하수오니나 소각회를 원료 및 연료로 이용하여 염소를 다량 포함한 시멘트를 제조한 것으로 일본에서는 에코시멘트로 알려져 있다. 이 시스템에서 제조된 시멘트는 염소가 함유된 수경성 화합물로서 alinite상이나 칼슘크로로알루미네이트($11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaCl_2$)를 주요 구성광물로 하고 있다. 이 시스템은 광범위한 폐기물을 부산물 없이 처리 할 수 있는 시스템이지만 전용의 대형 플랜트(Plant)가 필요하고 생산된 시멘트는 특수한 시멘트이기 때문에 사용에 제한을 받는다. 그러나 도시쓰레기나 하수오니를 적극적으로 활용한 다는 측면에서 장점이 있다.

세 번째 시스템은 염소를 포함한 연료나 원료를 이용하여 염소를 포함하지 않은 시멘트를 제조하는 경우이다. 이것은 염소를 함유하고 있는 폐기물을 원료나 연료로 이용하여, 시멘트 크링카 제조공정에서 가스를 유출하여 염화칼륨이 주성분인 더스트로서 염소를 제거하여, 염소가 없는 시멘트를 제조하는 것이다. 그러므로 단지 가스유출설비(염소 바이패스 시스템)를 부설하는 것만으로 기존의 플랜트(Plant)를 이용할 수 있지만 염화칼륨을 주성분으로 하는 더스트를 발생시킨다는 문제점이 있다. 그래서 염소함유량이 적은 시멘트에 더스트를 혼합하여 200ppm 이하로 조정하여 사용할 수 있지만, 염소를 함유한 폐기물을 다량 처리할 때에는 시멘트 중의 염소함유량이 200ppm을 넘는 경우도 생기므로 더스트의 처리가 문제가 된다. 그러므로 시멘트 중의 염소 함유량의 규정에 의해 염소 함유 폐기물의 처리량과 이용률이 결정된다. 예로서 시멘트 중의 염소 함유량이 ISO 규정값과 같이 1,000ppm으로 관리된다면, 시멘트에 의해 처리되는 폐기물의 양은 5배 이상이 될 것이다. 시

멘트 중의 염소 함유량의 규제값은 폐기물 처리 및 리사이클량에 큰 영향을 미친다. 이렇게 만들어진 시멘트는 염소의 함유량이 규정치 이하이면 일반적인 용도로 제한 없이 사용할 수 있다. 그러나 시멘트 중의 염소 함유량이 규정치 이상이면 사용 용도에 제약을 받는다.

앞으로 우리나라의 시멘트 플랜트(Plant)가 폐기물의 처리 또는 리사이클 시스템이라는 관점으로 나아간다면, 세 번째 시스템이 가장 적합한 것으로 예상됨으로 염소 바이패스 설비에 대한 이해가 필요하다.

4. 염소 바이패스 시스템의 개요

일본 T사의 염소 바이패스 시스템의 흐름도(flow chart)를 <그림-1>에 나타냈다. 주요설비는 probe, 조분 분급 cyclone, 간접냉각기, bag filter, 더스트 첨가장치로 구성되어 있다. 경사진 형태로 설치된 probe에서는 키른 뒤쪽의 가스의 일부를 끄집어 내어, 즉 바이패스시킴과 동시에 염소화합물의 응고점 이하까지 가스를 냉각공기에 의해 급냉시킨다. 바이패스 probe의 위치는 휘발된 염소의 농도가 가장 높으면서도 더스트의 비산량이 적은 곳이 선택되며, 바이패스된 가스는 probe의 선단을 보호하고 내부의 코팅을 방지하기 위해 probe의 접선방향으로 진입하는 냉각 공기와 혼합되면서 조분 분급 cyclone으로 진입한다. 조분 분급 cyclone에서는 비교적 저농도의 염소가 함유된 조분만이 회수되어 키른으로 다시 돌아간다. 간접냉각기에서는 후단의 bag filter에서 집진 처리가 될 수 있는 온도까지 바이패스된 가스가 냉각된다. Bag filter에서는 고염소 농도의 더스트가 회수되고 배가스는 키른으로 되돌아간다. 바이패스 더스트는 일반적으로 시멘트 분쇄공정으로 보내진다.

(그림-1 삽입)

바이패스 probe는 각사 마다 형태가 다르며, U사의 probe는 단일관의 cyclone형의 구조로서 이중관의 구조를 가지고 있는 T사의 probe보다 단순한 형태를 가지고 있다. 그리고 바이패스된 가스와 냉각공기가 혼합되기 때문에 합쳐진 풍량을 사이클론과 덕트 그리고 집진설비에서 처리하게 된다. T사의 설비는 뜨거운 바이패스 가스와 냉각공기의 극히 일부분만이 probe에서 만나고 대부분의 냉각공기는 보일러나 열교환기에서 간접방식으로 열교환이 일어나기 때문에, 처리되는 덕트와 집진기의 용량이 상대적으로 적다.

5. 바이패스율과 휘발성분 제거율과의 관계

Bottom cyclone 원료의 염소농도는 키른의 양식 및 소성대의 열이력에 의해 변화하지만, 생활 쓰레기의 회분을 원료로 활용했을 때, 크링카 농도에 비해 100-250배 정도로 농축되어 있다. 염소에 기인한 코팅 트러블은 사이클론의 shoot의 두께나 경사각 등에 좌우되지만, 일반적으로 염소 바이패스 시

스템의 설치에 의해 bottom cyclone 원료의 염소농도를 5,000~7,500ppm으로 정도로 제어함으로 방지할 수 있다.

<그림-2>에서 보듯이 bottom cyclone 근처에서 코팅 부착 원인이 되는, 저융점 화합물의 생성은 시멘트 원료의 주요 성분인 CaO, SiO_2와 키른, 예열기의 순환성분인 Cl과 S가 관여한 반응이라는 것이 규명되었다. 따라서 cyclone의 막힘을 방지하기 위해서 bottom cyclone 원료의 Cl 농도뿐만 아니라 SO_3 농도도 중요한 관리 항목이다.

(그림-2 삽입)

키른에서 각종 휘발성분에 대하여 휘발율을 보고한 결과를 <그림-3>에 나타냈다. 염소의 휘발율이 알카리, 황의 휘발율보다 매우 큰 것을 볼수 있다. 바이패스율 5%에서 염소의 제거율은 90%를 상회하는 반면에 K_2O, SO_3, Na_2O의 경우는 각각 15%, 8%, 5%의 제거율을 보였다. 따라서 2% 정도만 바이패스시켜도 상당량의 염소를 제거시킬 수가 있다.

(그림-3 삽입)

6. 더스트의 입자크기에 의한 염소농도 분포

바이패스한 가스중의 염소 성분은 probe에서 급냉에 의해 미세한 KCl 결정으로 응고하고, 바이패스 더스트의 미립자 부분에 농축된다. 바이패스 더스트의 입경분포와 휘발성 성분 농도와의 관계의 예를 <그림-4>에 나타냈다. 그림에서 보면 10㎛ 이하의 입자는 중량 비율로 30% 이하이지만 염소량 비율은 약 90%를 점하고 있다. 그러므로 염소농도가 적은 큰 입자 부분은 분리 회수하고, 염소농도가 높은 작은 입자 부분만을 배출하면, 염소 제거 효율을 향상시킬 수 있고 최종 더스트의 발생량도 줄일 수 있다. 큰 입자들을 고온 상태로 키른으로 되돌려 보내기 때문에 염소 바이패스 시스템의 설치에 의해 열량손실을 저감시킬수 있고, 열량손실분은 염소 바이패스 시스템의 설치에 의한 키른의 안전화 운전에 의해 상쇄된다. 그리고 바이패스에 의해 발생한 더스트의 양도 기존의 알카리 바이패스와 비교하여 매우 적다. 개략적인 계산값으로는 더스트의 발생량은 크링카 생산량의 0.1% 이하이다.

(그림-4 삽입)

7. 염소 바이패스 더스트의 성질

생활 쓰레기의 회분을 원료로 사용했을 때, 염소바이패스 더스트의 화학성분의 예를 <표-3>에 나타냈다. 바이패스 더스트 중에는 Cl과 K_2O가 대량으로 포함되어 있어, 두 성분의 비율이 약 50%를 차지하고 있으며 Na_2O와 SO_3까지 포함하면 휘발성분이 약 65%를 점하고 있다. CaO, SiO_2 등 원료성분은 약 30% 정도이고, 중금속으로는 Cd, Pb, Se가 휘발, 농축되어 있다. 바

이패스 더스트의 염소농도는 21.9%이고, 크링카에 비해 3650배의 고배율로 염소가 농축되고 있다. 조분 더스트의 염소농도는 2.2%이고, 바이패스 더스트에는 조분 더스트의 약 10배 정도의 염소가 포함되어 있다. 휘발율을 보면, Cl은 약 99.3%가 휘발하고 나머지인 약 0.7%가 크링카에 도입되며, K_2O와 SO_3의 휘발율은 약 80%이고, Na_2O의 휘발율은 20% 정도이다. 중금속인 Pb와 Cd는 키른, 예열기에서 순환, 농축되어 농축율은 Cl보다는 작지만, 다른 휘발성분보다는 높다. 바이패스 더스트의 X선회절결과를 <그림-5>에 나타냈다. KCl과 CaO가 주요 화합물이고 그밖에 황산나트륨칼륨, 무수석고, 석영, 납의 복염이 소량으로 존재한다.

(표-3 삽입), (그림-5 삽입)

8. 정리

염소 바이패스 시스템은 염소에 기인하여 키른·예열기 의 트러블을 방지하고 안전운행을 도모하는 설비이다. 따라서 초기 설치비가 들지만 염소 바이패스의 설치에 의해 키른의 안전운전을 도모할 수 있어, 염소 농도가 높은 폐기물을 원료나 연료로 이용하는 것이 가능하다. 따라서 시멘트 산업이 폐기물 처리 산업으로서의 전환할 수 있는 계기를 부여할 것으로 기대된다.
본 글의 표, 그림 및 내용의 일부는 다음의 자료에서 발췌하여 정리하였다.

<표-1> 폐기물 중의 염소의 함유량

종류	석회 슬래그	폐주물사	열병합 발전소 ash	제지 ash	생활 쓰레기 소각재	전기로 다스트	전기 슬래그	소결 EP 더스트	폐촉매	정수장 슬러지
염소의 양 (ppm)	400	72.6-457.2	0.22%	0.27-43.98%	22.9%	2.14-4.32%	155	6,390	11	675

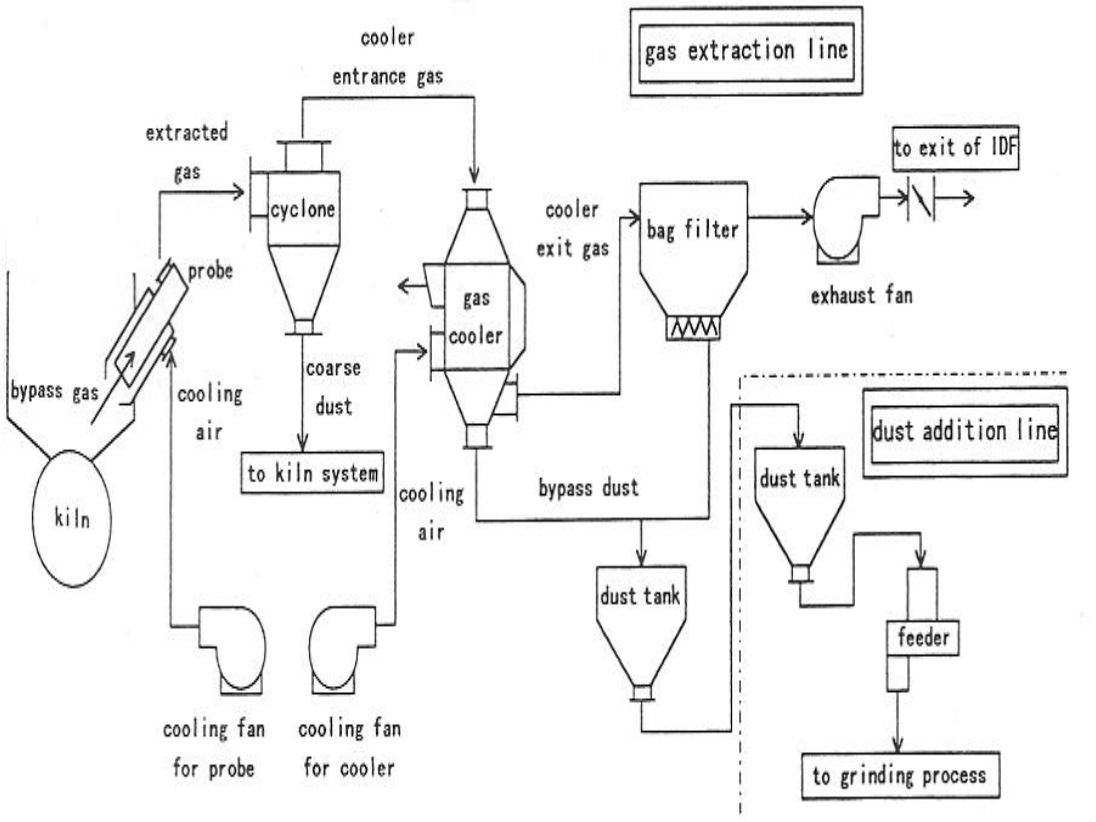
<표-2> 폐기물 처리공정과 시멘트 제조공정의 비교

구분		폐기물 처리공정	시멘트 공정
공정특성	기계적처리	폐기물수집→분쇄→혼합	폐기물수집→분쇄→혼합
	열적처리	연소/열분해	예열→소성(연소/열처리)
	냉각후 처리	냉각→Ash→매립/고형화	냉각→크링카→미분쇄→시멘트
설비 관리기준		· 연소실의 출구온도 : 850℃ · 연소실 가스 체류시간 : 2초 이상 · 소각잔재물 강열감량 : 10% 이하	· 연소실 출구온도 : 1200℃ · 연소실 가스 체류시간 : 1200℃ 이상에서 3초 이상 · 소각잔재물 강열감량 : 1% 수준

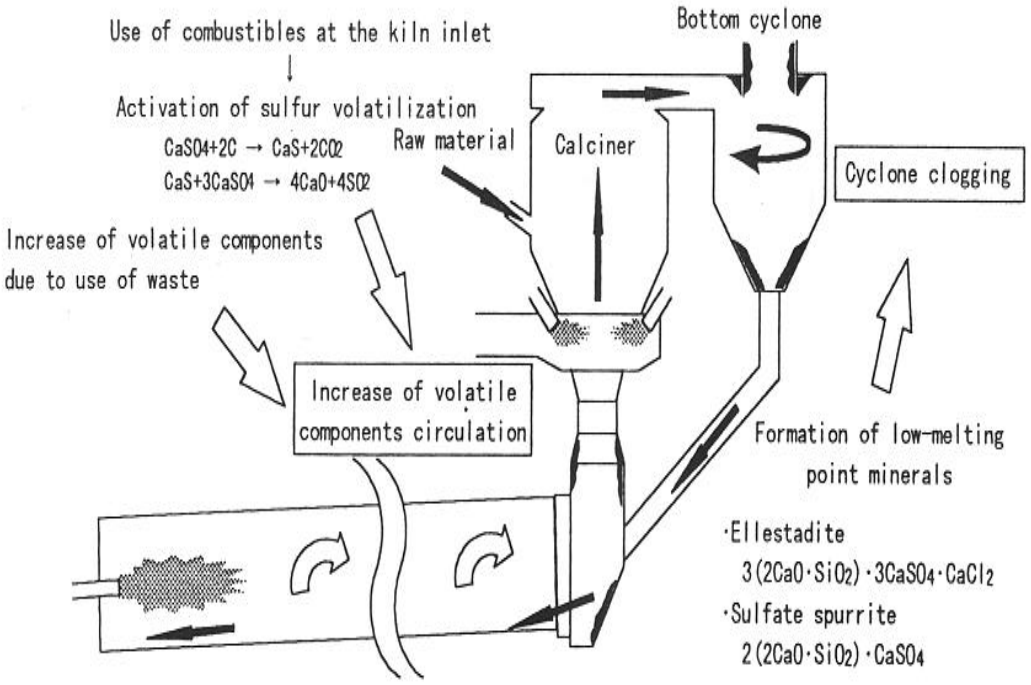
<표-3> 생활 쓰레기를 원료 활용시 염소 바이패스 더스트의 화학조성

Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	T-Cr (mg/kg)	Cr^{6+} (mg/kg)	As (mg/kg)	V (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Se (mg/kg)
379	977	110	33,500	28	ND	10.6	16	0.19	592

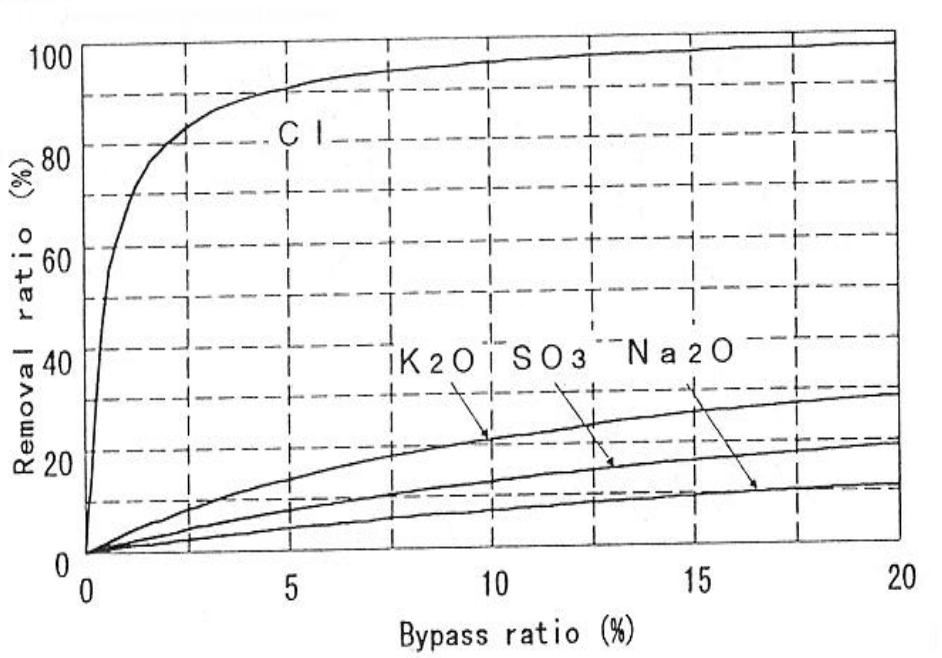
Ig. loss (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO_3 (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	Cl (%)
54.5	3.6	2.0	0.5	23.1	1.1	10.2	2.0	29.9	21.9



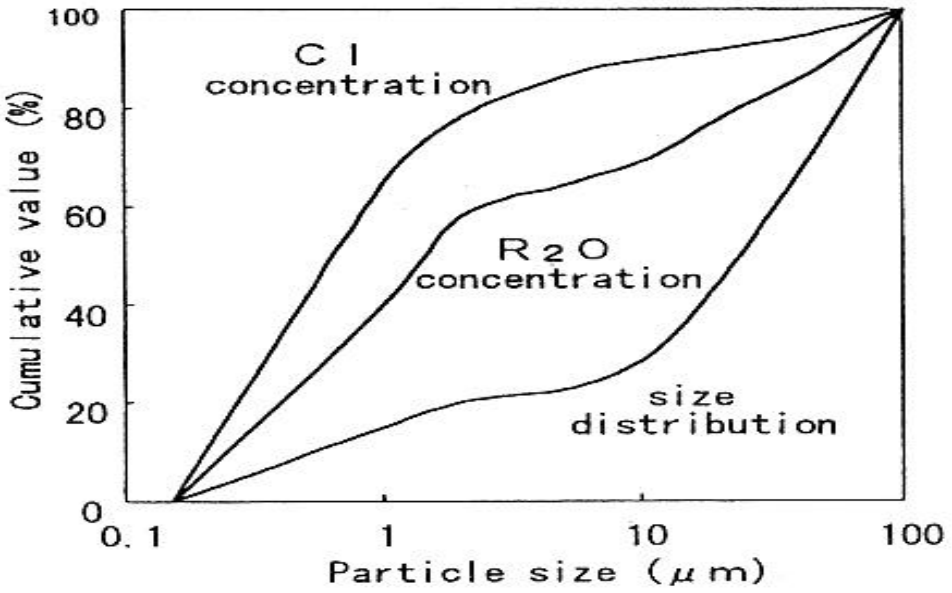
<그림 -1> 염소 바이패스 시스템의 흐름도(flow chart)



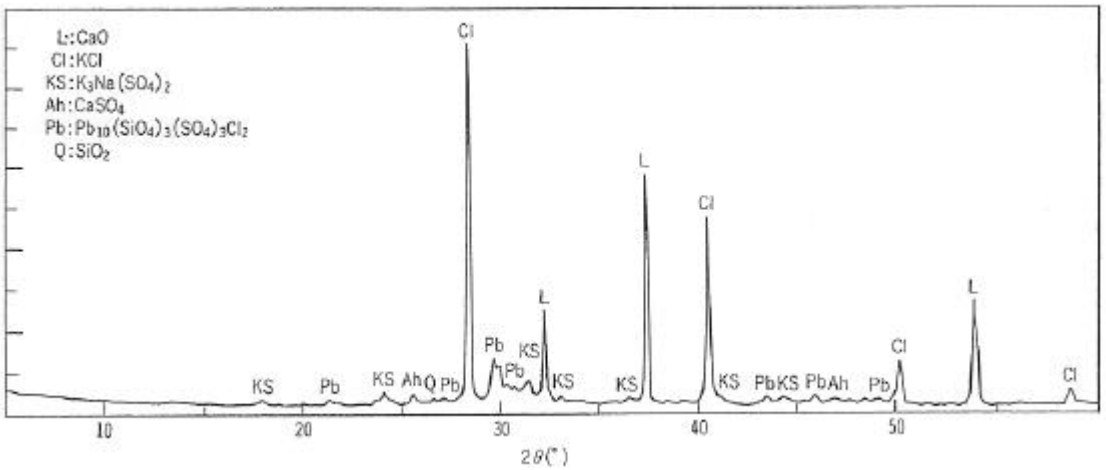
<그림-2> 키른과 예열기에서 염소의 순환



<그림 - 3> 휘발성분에 대한 휘발율[1]



<그림 - 4> 입경분포와 휘발성분의 농도



<그림 - 5> 염소 바이패스 더스트의 X선회절결과