

시멘트 공장에서의 재생연료 사용효과 연구

A Study on the Effect of Reclaiming-Fuel in Cement Kiln

김도겸* 이장화**
Kim, Do Gyeum Lee, Jang Hwa

Abstract

The high Temperatures and long residence times in the combustion zones of cement kiln can use to burn liquid and solid wastes, such as fuel-wastes, sludges and tire-wastes. To the latest time, treatment methods of industrial waste are incineration treatment, ocean dumping and land dumping. These are the main methods, but all of them may cause various kinds of secondary pollution, including air pollution and water pollution. From this point of view, to reuse the Reclaiming-Fuel in Cement Kiln is the most outstanding waste treatment plant in the world and does not cause any pollution at all.

1. 서 론

우리 나라에서는 70년대 후반이후, 산업이 급속도로 발전함에 따라 산업폐기물의 양이 증가하고 있으며, 이로 인하여 폐기물의 처리비용 증가, 환경오염, 매립부지 확보곤란 등 심각한 사회적 문제를 야기하고 있다. 또한, 최근 들어 쾌적한 삶과 좋은 생활환경을 보존하고 인류의 건강과 복지를 증진하기 위하여 산업활동 및 일상생활에 막대한 영향을 미치는 대기오염, 수질오염 등을 막기 위한 각종 공해방지 법규들이 제정되거나 시행되고 있어, 산업폐기물을 포함한 유해물질 및 공해배출 물질의 처리가 엄격히 규제되고 있다. 현재까지 사회적으로 문제가 되고 있는 산업폐기물은 1) 소각처리, 2) 바다매립, 3) 토지매립 등의 방법으로 처리하였으나, 이들 방법은 공기의 오염, 수질오염 등을 포함한 2차오염을 불러일으키고 매립장 확보 등의 문제점이 있어 이를 개선해야할 필요성이 대두되고 있으며, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 미국, 일본 등지에서는 산업폐기물을 시멘트 산업에 사용하고자 하는 노력이 오래 전부터 계속되고 있다. 이와 같이 산업폐기물을 시멘트의 보조원료 또는 시멘트 소성로(이

* 정희원, 한국건설기술연구원 연구원

** 정희원, 한국건설기술연구원 수석연구원

하 Kiln)의 보조연료로 사용하는 방법은 환경오염이라는 무서운 적으로부터 사회를 지키는 책임을 다함과 동시에 시멘트의 제조원가를 낮출 수 있어 매우 효과적이라 판단된다.

2. 산업폐기물의 재활용

2.1 개 요

산업폐기물은 화력발전소 등에서 연소시 발생하는 분진 및 애쉬를 비롯하여, 오니, 폐유류, 폐기 화학물질, 폐플라스틱, 휴지조각, 나무 쓰레기, 섬유폐기물, 페타이어, 유리조각, 건설폐기물 등 다양한 종류가 존재한다. 산업폐기물 중, 페타이어, 폐유류, 폐기화학물질, 폐플라스틱 등에는 탄화수소성분 및 유류성분이 다량 포함되어 있으나, 현재는 이러한 탄화수소성분 및 유분을 함유한 산업폐기물을 많은 비용을 들여서 조각 처분하고 있다. 그러나, 페타이어, 폐유류 등의 산업폐기물을 시멘트 제조공정상의 보조연료 및 보조원료로서 이용하여 시멘트 Kiln에서 연소시킬 경우, 산업폐기물을 쓰레기 조각장에서 조각 처리하는 방법보다 초기 투자비용 및 운영비용을 절감할 수 있으며 시멘트의 제조비용을 절감할 수 있다. 표 1은 폐수처리오니, 폐유류 등의 산업폐기물을 쓰레기 조각장에서 처리하는 것보다 시멘트 Kiln에서 조각하는 것이 훨씬 유익하다는 것을 보여준다.

표 1 산업폐기물의 조각로 처리와 시멘트 Kiln에서 재활용 비교

구 분	폐기물 조각로에서 조각시	시멘트 Kiln에서 재활용시
1. 전체적인 관점	<ul style="list-style-type: none"> ○ CO₂의 발생에 의한 지구 온난화 ○ 2차오염 발생 가능 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 환경오염 없음 ○ 자원의 재활용
2. 처리 System Flow	<ul style="list-style-type: none"> ○ 폐기물 → 조각로 → 대기오염 방지시설 ○ 폐기물 → 조각로 → 수질오염 방지시설 ○ 폐기물 → 조각로 → 매립 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 폐기물, 조각Ash → 처리과정 → 시멘트 Kiln의 보조원료, 또는 보조연료
3. 설치비용	<p style="text-align: center;">약 400억원 (30,000ton/year기준)</p>	<p style="text-align: center;">약 80억원 (30,000ton/year기준)</p>
4. 가동 시간	<ul style="list-style-type: none"> ○ 24시간 운전 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 8시간 운전
5. Maintenance & Operation Cost	<ul style="list-style-type: none"> ○ 노무비용 : 大 ○ 보수비용 : 大 ○ 매립관련 비용 추가 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 노무비용 : 小 ○ 보수비용 : 小(단순설비, 적은 장치 수)
6. 오염방지시설	<ul style="list-style-type: none"> ○ 대기오염방지시설 ○ 수질오염방지시설 ○ 매립후 침출수에 의한 오염 방지 시설 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 필요없음

또한, 미국 환경청(EPA)의 연구결과에 따르면, 산업폐기물을 시멘트의 보조원료 또는 시멘트 Kiln의 보조연료로 사용할 경우에는 산업폐기물이 시멘트의 Kiln 또는 Kiln 프리히터에서 조각되는 과정에서 인체에 유해한 성분이 먼지 또는 연기 등의 형태로 굴뚝을 통해 방출되지 않고, 대부분은 시멘트의 입자사이에 고착되어 공기의 오염을 방지할 수 있는 것으로 보고하고 있다. 따라서, 페타이어, 폐유류 등의 산업폐기물을 조각로에서 조각 처리하는 것보다 시멘트의 Kiln에서 연소하는 방법은 환경의 2차오염을 막는 좋은 방법으로 이러한 관점에서 미국, 일본 등지에서는 각종 산업폐기물을 시멘트 공장에서 Kiln의 보조연료 또는 보조원료로서 사용하고 있다.

2.2 산업폐기물 사용에 관련된 기준

우리 나라의 시멘트 제조회사에서는 시멘트 제조원료로 천연원료만 사용하고 있어, 시멘트 내의 중금속 규제 및 염화물 규제를 위한 미량원소의 원료별 성분제한 규정을 두고 있지 않다. 또한, 일본 小野田 시멘트 회사 등에서는 시멘트의 물성변화에 대한 우려보다는 시멘트 제조시 Kiln등에서 발생할 수 있는 문제점 때문에 미량성분에 대한 제한 규정을 두고 있으며 그 내용은 표 2와 같다.

표 2 일본 小野田시멘트 회사의 중금속 제한

중금속 성분	제한 규정	중금속 성분	제한 규정	비 고
V ₂ O ₅	1% 이하	Cu	1% 이하	시멘트의 물성변화보다는 제조공정상에 발생할 수 있는 문제점 때문에 규제하고 있음.
Pb	1% 이하	Cr	0.1% 이하	
Zn	4% 이하			

산업폐기물을 시멘트 Kiln에서 재활용하기 위해서는 산업폐기물의 사용에 의해 발생할 수 있는 문제점과 시멘트의 품질변동을 고려하여야 한다. 따라서, 재활용할 산업폐기물의 성분분석을 실시하여 제조시에 유입되는 성분이 시멘트의 품질에 미치는 영향을 분석하여야 하며, 폐기물을 이용하여 제조한 시멘트의 물성이 KS L 5210에 합당한지를 검토하여야 한다.

2.3 산업폐기물을 시멘트 Kiln에서 재활용하기 위한 공정

시멘트 Kiln은 페타이어, 폐유류, 석유코크스 연소 분진, 원유나프타 연소 분진, 슬러지, 톱밥 및 폐플라스틱 등의 광범위한 산업폐기물을 보조원료 또는 보조연료로서 사용할 수 있는 특징을 지니고 있으나, 이들 산업폐기물을 재활용하기 위해서는 일정한 처리공정을 거쳐야하며, 필요에 따라서는 시멘트 Kiln에 보조 주입장치 또는 투입장치를 설치하여야 한다. 예를 들면, 페타이어, 톱밥, 폐플라스틱 등을 재활용할 경우에는 시멘트 Kiln에 이들 폐기물을 연속적으로 정량 투입할 수 있는 투입설비가 설치되어야 하며, 유분을 포함한 액체폐기물을 재활용할 경우에는 유동성을 확보하기 위하여 수분량을 10~60%로 조정하고, 발열량을 확보하기 위하여 유분량을 10~90%로 조정하여야 하며, 재료분리를 방지하기 위하여 수분과 유분을 유화시키는 기술이 필수적이다. 또한, 총 염화물의 양이 3000ppm 이하가 되도록 각각의 산업폐기물 함량을 조절하여야 하며, Kiln의 보조연료로서 필요한 3000Kcal/kg의 열량을 갖추기 위한 발열량 증가재(또는 산업폐기물중의 고열량 물질)를 첨가하여야 한다. 현재 미국, 일본 등지에서 시멘트 Kiln의 보조연료 또는 보조원료로서 사용하고 있는 산업폐기물은 표 3과 같다.

미국 Continental Cement Company에서는 보조연료 및 보조원료로서 고체 위험폐기물 및 액체 위험폐기물을 연간 약 75,000Ton을 사용하고 있으며, 고체 폐기물에서 유입되는 성분을 감안하여 집토(또는 혈암)의 투입율을 27% 절감(고체 폐기물 40,000Ton/year 사용시)하는 효과까지 얻고 있다. 현재 미국의 시멘트 공장에서 재활용되고 있는 산업폐기물은 연간 약 454,000Ton이다.

표 3 시멘트 공장에서 사용할 수 있는 산업폐기물

산업 폐기물 종류	절약 가능한 원료 및 연료	처 리 방 법	필요기술 및 설비
타이어	석 탄	페타이어를 원형 그대로 또는 절단하여 시멘트 소성 Kiln에 투입	- 타이어운반시설 및 투입설비 - NO _x 발생 억제방법
폐유류	석 탄	정유소, 화력발전소 등에서 발생하는 탱크 슬러지, 폐유 등을 수거하여 불순물 분리 및 점도 조정후 펌프로 프리히터에 보조 연료로서 공급	- 주연료와의 혼합기술 - 고점도폐유의 조합 및 연소기술 - 정량 배합기술 - 폐유의 점도조정시스템 - 폐유의 수분제거방법 - NO _x 발생 억제방법
석유코크스 연소 Dust	석 탄	보일러에서 발생한 EP Dust를 주연료 투입계에 정량 투입하여 혼합연소	- 주연료 투입계로의 정량 투입기술
원유나프타 연소 Dust	석 탄	화력발전소에서 발생한 EP Dust를 고체연료와 함께 균등하게 혼합하고, 건조 분쇄후 시멘트 Kiln에서 연소	- Dust 중의 NH ₃ 와 SO ₃ 의 반응방지 기술
Sludge	점 토	배수처리탑밥, 슬러지 등을 점토원료와 정량 또는 균등 혼합·건조후 프리히터에서 연소	- 원료성분의 균일 혼합 기술
광물폐사	규 석	제철소 등지에서 나오는 광물폐사를 정량 또는 균등 혼합후 원료로 사용	
탑밥 및 플라스틱류	석 탄	탑밥, 페플라스티 등 가연 성 고형물을 절단 또는 파쇄하여 프리히터에 연속 정량 투입후 부유연소	

3. 시멘트 품질에 미치는 영향

시멘트 Kiln에서 산업폐기물을 재활용하기 위해서는 각각의 폐기물에 대한 성분분석결과를 중심으로 시멘트의 물성에 미치는 영향을 분석하고, 산업폐기물의 사용에 의해 발생할 수 있는 시멘트의 품질저하 여부를 검토하여야 한다. 따라서, 본 장에서는 산업폐기물을 시멘트 Kiln에서 연소시킬 경우, 산업폐기물로부터 시멘트 제품으로 유입되는 성분의 영향 및 제한기준에 대해 검토하고자 한다.

3.1 염소(Cl)

염소(Cl)는 시멘트의 제조시에 가장 유념하여야 할 성분으로, 시멘트 중에 포함되어 있는 염화물의 양은 30~80ppm정도이며, 휘발성이 있고 인체에 유해하다. 시멘트의 제조공정측면에서 보면, 염화물의 함유량이 증가하면 시멘트의 소성은 좋아지지만, 일정량 이상의 염화물 이온이 있으면 프리히터의 벽면에 코팅되는 양이 증가하며 금속의 부식을 촉진시킨다. 시멘트 품질에 미치는 영향을 보면, 시멘트의 주요성분중 C₃A의 양을 증가시키며 시멘트의 응결을 촉진시키고 초기강도를 증가시킨다. 그러나, 콘크리트 중에 염화물이 존재하면 철근을 부식시킴으로써 콘크리트 구조물이 손상을 입게 된다.

3.2 크롬 (Cr)

크롬(Cr)은 휘발성 물질로서 유해한 물질이며, 시멘트 제조시에 발생하는 연기 등이 시멘트 성분에 부착되어 발생한다. Cr의 함유는 시멘트 제조공정상에 시멘트의 소성을 저하시킨다는 연구보고와 아무런 영향이 없다는 연구보고도 있지만 아직 명확하게 규명되어 있는 연구결과는 없다. Cr은 제조공

정시 Kiln의 벽면에 코팅되는 양을 증가시키며, 시멘트 주성분중 C₃S의 양을 증가시킨다. Cr이 시멘트 품질에 미치는 영향으로는 응결을 촉진시키고 0.5% 이하로 함유되었을 경우 초기강도를 증가시키나, 0.5%이상 함유되었을 때에는 초기강도와 장기강도를 저하시킨다. 고온소성을 하는 경우에는 Cr³⁺가 증가되어 시멘트의 색깔이 녹색으로 변화한다. 일본 小野田 시멘트 회사에서는 시멘트 원료로부터 유입되는 Cr의 양을 0.1%(1000ppm) 이하로 제한하고 있다.

3.3 구리(Cu)

구리(Cu)는 비휘발성물질로서 인체에는 유해하지만, 시멘트의 성질에 미치는 영향은 없다. 일본 小野田 시멘트 회사 등에서는 인체에의 유해성 때문에 Cu의 원료중 함유량을 시멘트 중량비 1%(10000ppm) 이하로 제한하고 있다.

3.4 마그네슘 (Mg)

마그네슘 (Mg)은 산소와 결합하여 MgO의 형태로 존재하며, 인체에는 무해한 비휘발성 물질이다. MgO의 수화반응은 CaO의 수화반응과 유사하게 체적팽창을 동반하며, 함유량이 일정값 이상을 초과하면 시멘트의 불안정 요인이 된다. 시멘트 Kiln에서 1450℃로 소성된 MgO는 상온에서 수년간에 걸쳐 물과 서서히 반응하며, ASTM C 151에서 규정하고 있는 오토클레이브 실험을 통해 시멘트에 미치는 불안정성에 대한 영향을 평가할 수 있다. 시멘트의 품질에 미치는 영향을 살펴보면, 응결에는 영향을 미치지 않지만 초기강도를 증가시키는 역할을 하며, 2%이상 함유시에는 장기강도를 저하시킨다. 또한, 4% 이상을 함유하게 되면 시멘트의 안정성을 해친다.

3.5 망간 (Mn)

시멘트 조성시 망간(Mn)의 양이 증가하면 시멘트의 주요 4대광물인 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF의 형성이 촉진된다. 시멘트에 일정량 이상의 Mn이 존재하면 초기강도를 증가시키지만, 장기강도를 저하시킨다. 그러나, 1%이하 함유시에는 장기강도가 증진된다는 연구보고도 있다. Mn은 시멘트의 색상을 녹색으로 변화시킨다.

3.6 나트륨 (Na) 및 칼륨(K)

나트륨 (Na) 및 칼륨(K)이 산소와 결합하여 형성되는 알칼리 금속산화물(Na₂O 및 K₂O)은 비휘발성물질로서 인체에는 무해하다. 알칼리 금속산화물은 0.2~0.4%의 범위에 있으면 시멘트의 소성을 좋게 하여 주지만 1.0%를 초과하면 시멘트의 소성에 나쁜 영향을 주며, 프리히터의 벽면에 코팅을 증가시키는 역할을 한다. KS L 5201 및 ASTM 등에서는 Na와 K의 함유량에 대한 제한 규정은 없으나, R₂O의 구성비가 0.6%이상일 경우에는 알칼리-골재반응의 위험성이 증대된다는 연구보고가 있다. 성신양회 등에서는 시멘트 원료중의 알칼리농도를 조절하기 위하여 Na를 0.15%~0.3%로, K를 0.9% 이하로 제한하고 있다.

3.7 니켈(Ni)

니켈(Ni)은 인체에 무해한 비휘발성 성분으로서 시멘트의 품질규준 및 환경규준에서 그 함유량 및 배출량을 규정하고 있지 않으며, 시멘트의 물성에 미치는 영향도 없는 것으로 알려져 있다.

3.8 인 (P)

인(P)은 시멘트 중에서 오산화인 (P_2O_5)의 형태로 존재한다. 포틀랜드 시멘트중에 포함되어 있는 P_2O_5 의 함유량은 0.1~0.4%이며, KS L 5210에서는 그 양을 규정하고 있지 않다. P_2O_5 는 인체에는 무해하며, 비휘발성이다. P_2O_5 의 양이 0.1~0.3%의 범위에 있으면 시멘트의 소성을 좋게 하여주지만 0.5%를 초과하면 시멘트의 소성에 악영향을 미친다.

3.9 납 (Pb)

납(Pb)은 시멘트 성분중 80~180ppm정도 포함되어 있으며, 휘발성물질로서 인체에는 유해하지만, 시멘트의 성질에 미치는 영향은 없다. 일본 小野田 시멘트 회사 등에서는 인체와의 유해성 때문에 시멘트 원료로부터 유입되는 Pb의 양을 1%(10000ppm) 이하로 제한하고 있다.

3.10 삼산화황(SO_3)

포틀랜드 시멘트 중에 포함되어 있는 삼산화황(SO_3)의 함유량은 0.2~0.9%이며, KS L 5210에서는 그 양을 3.5%이하로 규정하고 있다. SO_3 는 시멘트의 원료중 석회석 및 Kiln연료에서 제공된 물질로서 휘발성이며, SO_x 로 형성되면 인체에 유해하다. SO_3 가 시멘트 제조시에 미치는 영향으로는 Kiln과 프리히터의 코팅을 증가시킨다는 점이다. 수화반응에 미치는 영향을 보면 SO_3 의 증가와 함께 시멘트의 4대 주성분중 C_2S 의 구성비는 증가하지만 C_3A 와 C_3S 의 구성비는 감소하게 된다. 시멘트의 품질에 미치는 영향을 살펴보면, SO_3 는 시멘트의 응결을 촉진시켜서 초기강도를 증가시키지만 일정량 이상 함유하게 되면 장기강도를 저하시키고 알칼리-골재반응을 일으키기 쉽다.

3.11 바나듐 (V)

바나듐(V)은 시멘트 성분중 24~33ppm정도 포함되어있고, 일부만이 휘발성을 지니고 있으며, 인체에는 유해하지만 시멘트의 성질에 미치는 영향은 없다. 일본 小野田 시멘트 회사에서는 인체에 미치는 유해성 때문에 시멘트 원료로부터 유입되는 V_2O_5 의 양을 1%(10000ppm)이하로 제한하고 있다.

3.12 아연 (Zn)

시멘트 중에 포함되어있는 아연(Zn)의 양은 280~590ppm정도이며, 휘발성이 있다. 시멘트 제조 공정에 있어서 Zn의 양이 증가하면 최대 1.5%까지는 시멘트의 소성을 좋게 하지만, Kiln과 프리히터의 벽면에 코팅되는 양을 증가시키는 경향이 있으며, 시멘트 구성성분중 C_3S 의 함유량을 낮추는 역할을 한다. 시멘트 품질에 미치는 영향으로는 응결을 지연시키며 0.5%이상 함유시 초기강도와 장기강도가 저하한다. Zn은 R- C_3S 상을 쉽게 상온에서 안정화하고 수경성을 저하시키는 역할도 한다.

4. 결 론

산업폐기물을 재활용하여 시멘트 Kiln에서 보조연료로서 이용하는 방법은 쓰레기 소각장에서 이들 산업폐기물을 소각처리하는 방법보다 초기 투자비용과 운영비용이 절감되며, 시멘트 Kiln에 투입되는 연료를 절감할 수 있다. 또한, 폐기물 소각로에 의한 소각처리와 비교할 때 소각 잔재물이 발생하지 않

으며, 자원의 재활용을 통한 에너지 절약이 가능하고, 산업폐기물에 포함되어 있는 유해성분이 시멘트 제조시 시멘트의 입자사이에 고착되므로 쓰레기 소각장에서 소각하는 방법보다 환경오염을 줄일 수 있으며, 산업폐기물의 재활용을 통해 산업폐기물 감량에 의한 기업의 비용부담 완화, 기 조성된 매립장의 사용기간 연장, 시멘트 공장의 제조원가 절감에 의한 산업경쟁력 강화 등 국가적 차원에서도 그 파급효과가 클 것으로 예상된다. 따라서, 현재 우리나라에서 다량 발생하고 있는 페타이어, 폐유류, 폐플라스틱, 광물폐사 등의 산업폐기물을 시멘트 산업에서 유효한 자원으로 이용하기 위한 정부 차원에서 지원과 연구가 절실히 요구된다고 하겠다.

.감사의 글

본 연구는 (주)유공의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

● 참고 문헌 ●

1. Higgins, G. M., and J. Heimstette : "Evaluation of Hazardous Waste Incineration in a Dry Process Cement Kiln," Proceeding of the Eighth Annual Research Symposium : Incineration and Treatment of Hazardous Waste, EPA-600/9-83-003, pp. 243~252 (1983)
2. 小野吉雄, 宇野達三郎, 宗前義明 : "C3S 各變態の水和強さ", セメント技術年報, Vol. 20, pp.54~59 (1966)
3. 宗前義明, 水上國男, 白坂 優 : "MgOによるセメントの長期強さ低下についで"セメント技術年報, Vol. 19, pp.82~85 (1976)
4. 赤津 建, 前田勝輔, 池田五十六 : "Cr₂O₃, P₂O₅カクリイカーの強度と色に及ぼる影響", セメント技術年報, Vol. 24, pp.39~43 (1979)
5. 尹在煥 : "Portland Cement Paste and Concrete", pp.16~67 (1990)