

폐기물 처리화학 - 폐슬러지 편(3)

김오식

환경인권연구회 회장

6.2. 시멘트 제조

포트랜드 시멘트의 주원료는 석회석(탄산칼슘)과 점토(규산알루미늄)이고, 거기에 산화철을 첨가하는 것이다.

이러한 원료들을 분쇄하여 배합하고, 융점 이하의 온도에서 소성시키는 것이다. 고체끼리의 반응이므로 완전히 반응시키기 위하여서는 원료의 분말을 될 수 있는한 잘게 하여 분쇄하여야 하고 고온에서 반복적으로 소성시킬 필요가 있다.

[표 6.1. 시멘트의 이론적 계수치와 비율]

계수치 및 비율	화 학 식	적용범위
1) 시멘트 계수(C.I) Cementation Index(Eckel)	$\frac{2.85S+1.1A+0.7F}{C+1.4M}$	≈ 1.0 AF > 0.64
2) 석회포화도(K.S.G) Kalksättigungsgrad, Lime Saturation ration(L.S.R)(Kühn)	$\frac{C}{2.8S+1.1A+0.7F}$	≈ 1.0 AF > 0.64
3) 석회포화도(L.S.R) (Lea-Parker)	$\frac{C}{2.8S+1.18A+0.65F}$	≈ 1.0 AF > 0.64
4) 석회화합도 (Lea-Parker)	$\frac{C-Fr.CaO}{2.8S+1.18A+0.65F}$	≈ 1.0 AF > 0.64
5) 석회포화도 (Güttmann-Gil)	$\frac{C}{2.8C+1.65A+0.35F}$	≈ 1.0 AF > 0.64
6) 석회포화도(L.S.R) (영국규격 B.S.S)	$\frac{C-0.7 \times SO_3}{2.8S+1.2A+0.65F}$	> 0.66 < 1.02 AF > 0.66

[표 6.2. 대표적인 포트랜드 시멘트의 화학성분]

화학성분	보통(I형)		중용열(II형)		조강(III형)		저열(IV형)		내황산염(V형)	
	범위	평균	범위	평균	범위	평균	범위	평균	범위	평균
CaO	66-62	64	65-62	53	67-63	65	65-58	60.5	64	64
SO ₂	23-19	21	24-20	22	22-18	20	26-22	24	26	26
Al ₂ O ₃	8-5	6.5	6-4	5	7-4	5.5	6-3	5	25	25
Fe ₂ O ₃	4-2	2.5	6-3	4	4-2	3	6-2	4.5	1.5	1.5
MgO	4-1	2.5	4-2	3	4-0.6	2.3	4-1	3	2.5	2.5
SO ₃	2.5-1	2.1	2-1	1.5	3-2	2.5	2-1	1.7	2	2
Ig. Loss	2-0.6	1.3	2-1	1.1	2-0.8	1.5	2-1	1.1	1.3	1.3
In. Res	0.08-0.01	0.02	0.05-0.01	0.02	0.07-0.01	0.02	0.03-0.01	0.02	0.02	0.02
화합물조성	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ S		48		43		57		20		39
C ₃ S		27		30		20		52		33
C ₄ A		12		9.5		11		6		4.5
C ₂ AF		8		12		7		14		16

점토중의 결정수는 500℃부근에서 탈수되고, 석회석은 900℃부근에서 산화칼슘과 탄산가스로 분해된다. 산화칼슘과 점토는 고온에서 반응하여 규산2칼슘, 알루미늄산칼슘, 아철산칼슘 등을 생성한다. 더욱이 고온에서 용액(液)이 되게 되면 반응하기 어려운 규산3칼슘이 생성되게 된다.

포트랜드 시멘트의 원료배합비율은 표 6.1의 수치를 이론적이고 경제적인 지표로 삼고 있다. 즉 수경율(水硬率), 규산비율, 철비율, 활동도계수, 수경계수, 석회비 및 철반토비로서 나타내고 있다. 또한 점토분과 석회분의 가능한 결합상태로 부터 이론적인 계수치와 비율을 구하게 되면 표 6.2의 값들이 된다.

일반적으로 알루미늄이 많은 원료는 시멘트 중의 알루미늄산3칼슘의 생성량이 많게 되고, 시멘트의 품질을 저하시키므로 바람직하지 않다. 때문에 점토를 정선(精選)하여 알루미늄이 적고, 철비율 즉 IM비가 적으며, 안정도가 높은 시멘트를 제조하고 있다. 표 6.3에서는 포트랜드 시멘트의 대표적인 조성을 나타내었다. 통상적인 시멘트 제조에서는 석회석, 점토, 소량의 연규석(軟珪石), 구리제련슬러그, 등을 원료로 사용하고 있다. 크링커(clinker) 1톤당의 평균적인 원단위(原單位)는 석회석 1200kg, 점토 232kg, 규석 38kg, 구리제련슬러그



25kg, 기타 3kg으로 되어 있다. 또한 크링커 1톤당 석고 31kg을 경화지연제로서 첨가하고 있다.

6.3. 시멘트원료로서의 옌니

포틀랜드 시멘트 크링커 1톤을 제조하려면 점토 232kg이 필요하다. 일본의 시멘트 생산량은 연간 8천만톤 정도이므로 이의 원료 점토는 1800만톤 정도가 필요하게 된다. 한국의 경우는 시멘트 생산량이 5천2백만톤 정도이므로 1200만톤 정도의 점토가 필요한 것이다. 근래에는 그 처리가 곤란한 옌니중에는 시멘트 제조용의 원료로서 이용할 수 있는 물질들이 많이 있어 연구개발과정중에 있다. 여기서 포틀랜드 시멘트와 기타물질의 조성을 비교할 수 있도록 그림 6.4를 제시하여 두기로 하였다.

(1) 규조토

맥주공장 등에서 여과조제로 사용되고 있는 규조토의 주된 성분은 실리카이므로 연규석과 동일한 조성이라고 할 수 있다. 그러므로 규조토 옌니는 시멘트 원료인 연규석의 대체품으로 이용될 수 있는 폐기물이다.

(2) 벤토나이트

벤토나이트의 주성분은 실리카와 알루미늄이다. 그러므로 건조상태의 벤토나이트는 시멘트의 원료로서 이용할 수 있는 것이다.

(3) 하수오니

하수오니의 소각재를 입자로 만들어 소결하여 인공적 골재로 제조하면, 콘크리트 공사용의 재료로서 이용할 수 있다. 다만 가격 등의 경제적 측면에서 불리하다는 단점이 도사리고 있다.

하수오니의 성분은 미생물 등의 유기물성분, 점토, 응집제로서 가해진 철분, 중화제와 여과조제로서 가해진 소석회 등이다. 대규모의 하수처리장에서 발생하는 하수오니량의 절반이상을 소각처리하고 있다. 소각시키면 유기물은 연소되어 버리고, 소각재만 남게 된다. 이러한 하수오니 소각재는 칼슘, 실리카, 알루미늄, 산화철과 같이 시멘트의 원료가 되는 성분만을 함유하고 있다. 그러나 칼슘의 함유량이 많기 때문에 시멘트원료로서는 더 적절하다고 할 수 있다. 그러나 하수오니 소각재만으

[표 6.3. 실제적 비율 및 계수]

명 칭	성분비율	한 계	실 제 예
1) 수경률(H.M) Hydraulic modulus	$\frac{C}{S+A+F}$	1.7~2.4	보통(2.12), 조강(2.25), 중용열(1.98)
2) 규산비율(SM) Silica modulus	$\frac{S}{A+F}$	1.8~3.2	보통(2.75), 조강(2.80), 중용열(2.90)
3) 철비율(I.M) Iron modulus	A/F	0.7~2.0	-
4) 활동도계수 Activity Index(A.I)	S/A	2.5~6.0	-
5) 수경계수 Hydraulic index	(S+A)/C	0.42~0.48	-
6) 석회비 Lime ratio	C/(S-A)	< 2.85	-
7) 철반토비 Iron oxide Alumia	F/A	1.4~0.5	-

(주) C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃; 단위는 %임.

배합시멘트보다 크링커의 H.M을 구하는 경우에는 석고로부터 오는 CaO 부분을 차감하기 위하여 다음식을 사용한다.

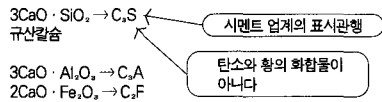
$$H.M = \frac{CaO - 0.7SO_3}{S + A + F} \quad 1.8 \sim 2.4$$

[표 6.4. 하수오니의 대표적 조성]

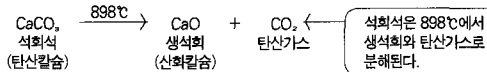
항 목	시료 명	소각오니				
		소화오니	생오니	소각재(A)	소각재(B)	소각재(C)
	SiO ₂ %	19.06	11.04	32.00	24.33	32.41
	CaO %	18.54	23.62	31.12	37.52	29.42
	P ₂ O ₅ %	2.71	2.87	5.94	6.48	6.02
화	SO ₃ %	2.82	2.21	4.23	4.08	4.02
학	Fe ₂ O ₃ %	8.36	6.68	15.00	14.45	13.04
조	MgO %	3.74	2.75	3.72	3.06	3.06
성	ZnO %	0.14	0.16	0.13	0.16	0.14
	Al ₂ O ₃ %	3.42	2.49	17.36	7.64	2.95
	Na ₂ O ₃ %	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	K ₂ O %	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

이산화규소(시리카)	SiO ₂	을 약자로서 S	} S, A, C, F는 화합물 기호이지 원소기호가 아님 : 주의요람
산화알루미늄(알루미나)	Al ₂ O ₃	을 약자로서 A	
산화칼슘	CaO	을 약자로서 C	
산화제2철	Fe ₂ O ₃	을 약자로서 F	

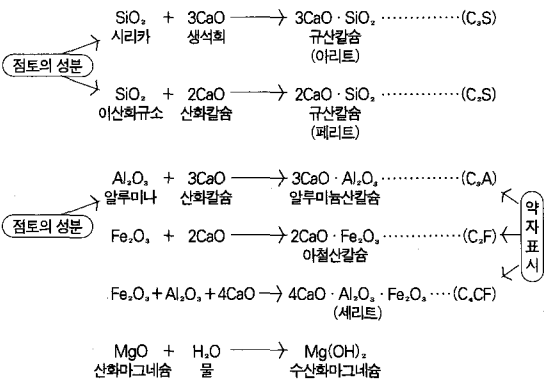
요업기술에서는 산화물이 결합한 상태로 화합물을 나타낸다.



[그림 6.1. 시멘트 분야에서의 관례]



시멘트원료 { 점토(알루미노시리케이트 : $mSiO_2 \cdot nAl_2O_3$)
산화철(Fe_2O_3) : 동제련스라그



[그림 6.2. 시멘트의 생성반응]

산화마그네슘은 수화되어 수산화마그네슘으로 되고 체적도 팽창하게 된다.

로 시멘트 원료로 한다는 것은 꿈같은 얘기이다. 하수오니를 시멘트의 원료로 이용하고자 하면, 오니중의 유기물을 시멘트 제조용의 연료로서 이용하는 방안도 강구할 필요가 있다. 그러면 에너지 절약과 자원 절약 및 오니 처분을 동시에 해결할 수 있는 것이다.

(4) 상수오니

상수도의 정수장에서 발생하는 정수오니의 주성분은 점토이다. 그러나 수분이 많으므로 에너지를 투입하여야 하고, 그로 인하여 경제적 채산성이 문제로 등장하게 된다. 그렇지만 오니의 처분비 보다 오니의 건조비가 싸지는 경우에는 이용가능성이 있을 수 있는 것이다.

(5) 산성백토 및 제오라이트

점토광물인 산성백토나 제오라이트는 이미 시멘트의 원료로서 사용되고 있는 것이다.

(6) 석탄재

석탄재는 오니가 아니긴 하지만, 석탄화력발전소로부터 대량으로 발생하는 석탄재의 주성분도 점토광물의 조성과 아주 유사한 것이다. 근래에도 선진국에서는 이러한 석탄재를 시멘트의 원료로 사용하여 질 좋은 포트랜드 시멘트를 제조하고 있다.

(7) 주물사

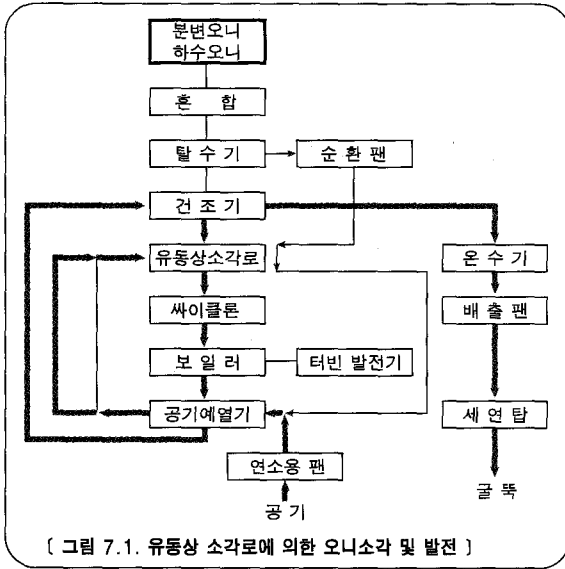
주물사는 시멘트의 원료로서 사용할 수 있다. 특히 실리카 성분이 많은 규사질의 주물사는 최적이라 할 수 있다. 그러나 경질로서 분쇄하는 데에 많은 에너지를 필요로 하는 주물사는 바람직하지 않다.

(8) 도시쓰레기

영국에서는 하루 600톤의 도시쓰레기를 시멘트 소성로중의 연료로 이용하고, 그 소각재를 시멘트로서 이용하는 프로세스가 이미 가동중이라고 보고되고 있다.

6.4. 시멘트원료의 제한조건

점토광물과 비슷한 성분의 폐기물은 원칙적으로 모두 시멘트의 원료로서 사용할 수 있는 것이다. 그렇지만 시멘트의 성분중으로 들어간다면 바람직하지 않는 것들도 있다. 예를 들어보자면, 마그네슘, 나트륨 및 칼륨이라고 할 수 있다.



7.2. 오니소각 배출열에 의한 발전

하수처리오니는 대량으로 발생하는 유기성 오니라고 할 수 있다. 합수율이 80% 전후이고, 유기물의 함유량이 낮기 때문에 칼로리가 낮으므로, 에너지 회수대상으로서는 좋다고 하기 어렵다. 특히 응집제의 염화제2철이 변화된 수산화철이나 응집제로서 사용된 소석회 등의 무기물이 다량으로 혼합되어져 있는 오니의 발열량은 고분자응집제를 사용한 탈수오니 보다도 발열량이 낮으므로 에너지 회수가 가능한 연료라고 하기는 어렵다.

현재 보급되고 있는 오니소각로에서는 건조오니 1톤당 304~565 l의 보조연료(석유, 중유)를 공급하여 소각시키고 있다. 그러므로 오니의 소각처리는 널리 행해지고 있으나, 수분이 많은 하수오니를 소각하여 열에너지를 회수하는 시스템은 아직 실험단계에 머물고 있는 실정이다.

일본 동경시의 하수도국에서 건설하고 있는 남부 슬러지 플랜트는 다중효용증발관으로 오니의 수분을 제거하고 4,000~4,500kcal/kg의 저품위 석탄병용의 건조오니를 만든다. 이를 유동상 보일러에서 연소시킨다. 여기서 발생하는 열증기를 터빈으로 회수하여 발전시키는 것이다. 여기서 얻어진 전력의 60%는 그 시스템의 운전용으로 자체 사용하고 나머지만을 다른 시설에 제공하려는 것이다.

이러한 슬러지플랜트 시스템의 발전능력은 1,700kw/h이고, 오니의 건조능력은 250ton/d이고, 건조오니의 생성량은 50ton/d이다. 다중효용증발관에서 사용하는 에너지는 당연히 오니소각에 의한 발생증기이어야 하는 것이다. 다중효용증발관 대신에 유동상소각로의 폐가스를 이용하는 건조기로서 건조·소각시키어 발전하는 시스템도 있다.

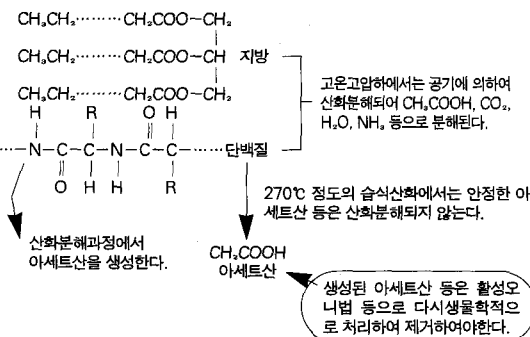
는 건조기로서 건조·소각시키어 발전하는 시스템도 있다.

7.3. 습식산화에 의한 오니의 에너지 회수

수중에서도 유기물은 산화되지만, 상온과 상압에서는 산화속도가 아주 느리고 그 분해량도 아주 적다. 고온고압에서는 유기물의 산화분해속도가 현저하게 빨라지고, 탄산가스와 질소와 물 및 저분자유기물 등으로 분해된다.

수중으로 공기를 불어넣고 고온고압으로 하여 유기물을 산화시키는 방식을 습식산화

하수오니와 같은 생물학적 처리오니의 주성분은 미생물이고, 화학적 주성분은 지방과 단백질 및 탄수화물이다.



[그림7.2. 유기물의 습식산화분해]



프로세스 즉 Zimmerman process라고 한다. 습식산화에서는 물속이므로 유기물이 불꽃이나 연기를 내면서 타지는 아니 하지만 연소열은 발생한다. 그러므로 한번 산화가 시작되지만 하면 오니와 공기를 투입하기만 하여도 그 발생열에 의하여 산화분해반응은 진행되게 되므로 보조연료를 필요로 하지 않는다.

오니중의 유기물 농도 COD를 지표로 하여 나타내게 되면 오니의 COD가 높아지는 것만큼 잉여 에너지에 의한 스팀회수와 동력회수가 유리하게 된다. 통상적인 하수오니의 COD는 6만 ppm정도이다. 이는 오니 100kg중의 유기물에 의하여 산소 6kg이 소비되는 것이다.

COD 1kg은 16.25mega joule의 열량을 발생하므로, 이론적으로는 오니 1kg으로 부터 0.975mega joule(약 4천 kcal)의 열량이 얻어지게 된다. 그러나 실제의 플랜트에서는 한정된 반응시간내에서 한정된 온도와 압력에 의하여 산화반응이 발생되므로 유기물이 100% 분해되지는 아니하는 것이다.

습식산화는 유기성 오니와 같이 고분자유기물의 산화분해에는 아주 유용한 기법이지만, 아세트산처럼 저분자로서 안정한 유기물을 산화분해시키기 위하여서는 압력과 온도를 더 높여야 하는 것이다. 과다한 에너지 소비나 고가의 내압용기 등을 고려해 보면, 결코 유용한 기법이라고 할 수는 없다.

실제적으로는 하수오니와 같은 고수분의 유기성 오니를 탈수하지 않고 고품분함량 3~6%의 슬러리 상태 그대로 200~260℃의 온도와 80~90kg/cm²의 압력하에서 산화분해시키고 있다.

오니를 농축하는 것만으로 충분하고 탈수할 필요가 없으므로 여과조제나 여과기도 필요하지 않을 뿐만이 아니라, 관리가 번거로운 여과조작도 생략되게 된다. 여과조제가 혼입되지 아니하므로 산화분해된 찌꺼기의 양은 원래 오니의 2% 정도까지 부피가 줄어들게 된다. 또한 찌꺼기의 탈수여과가 용이하므로 응집제 등도 불필요하게 된다.

오니중에 함유되어져 있는 중금속류와 인산염은 탈수케이프로 들어가게 된다. 또한 수중에서 산화분해되기 때문에 이산화황이나 질소산화물 및 배출분진 등은 발생되지 않는다. 이러한 관점에서만 본다면 습식산화 프로세스는 장점만을 갖고 있는 것 같지만, 유기물이 완전히 산화분해되지 않고, 통상적인 오니중의 유기물이 아세트산처럼 안정한 저분자 유기물로까지 산화되게 되면 더 이상 CO₂나 H₂O 및 CH₄로까지 분해되지 아니 하므로, 이의 폐액은 활성오니법으로 다시 처리되어야 하는 큰 단점을 갖고 있다.

