

저전압 직류용융장치를 이용한 폐기물 처리 및 자원화기술

신동준*, 윤기섭, 서명조, 이현동, 김현상
(주)로드테크 환경기술연구소

1. 서론

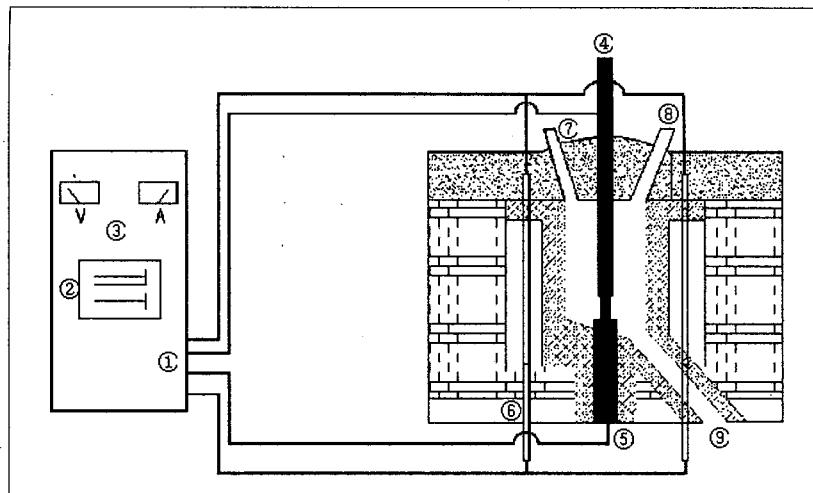
소각공정 후 다량으로 발생하는 소각재 내에는 중금속이 고농도로 농축되어 있을 뿐 아니라 미연소된 유기물질 및 다이옥신류와 같은 미량의 유해성 유기물질이 함유되어 있어 이를 단순 매립할 경우 2차 오염의 가능성이 매우 높아 이러한 소각재를 처리할 수 있는 공정의 개발에 대해서 다양하게 연구 되어지고 있다. 소각잔류물의 안정화 방법으로는 시멘트 고형화법, 약품 처리법, 용융고형화법 등이 있으나, 폐기물의 감량화, 안정화, 무해화 측면에서 볼 때 고온에서 유해성 유기물질을 완전히 분해하고 중금속 성분을 유리화된 용융물 속에 결합시켜 안정화 할 수 있는 고온 용융고화법이 가장 유리한 것으로 판단되어 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1~5]

당사 (주)로드테크에서는 탄소전극을 주전극으로 사용하는 저전압 직류 전기저항식 용융기술을 자체 개발하였으며, 현재 2톤/일 처리용량의 pilot-plant를 설치, 운영하여 실용화 준비중에 있다. 당사의 저전압 직류 전기저항 용융기술은 저전압 직류를 사용하므로 조업에 있어 전기적 안전성 면에서 우수 하며, 1차적으로 형성된 용융슬래그 위에 소각잔류물을 투입하여 슬래그층 위의 소각잔류물부터 순차적으로 용융시키는 방식으로 처리효율이 높은 특징을 가지고 있다. 본 연구에서는 최적의 운전조건 도출을 위하여 2.5kg/hr 용량의 회분식 저전압 전기저

항식 용융로를 이용하여 염기도 변화에 따른 소각재의 용융특성, 배기가스 조성 및 소각재의 용융 후의 유해중금속의 용출시험을 통하여 용융슬래그의 안정성을 확인하였으며, 슬래그의 냉각조건 변화에 따른 슬래그의 물리적 특성의 변화를 관찰하였다.

2. 저전압 직류용융장치 및 실험방법

소각재의 용융특성을 연구하기 위해 사용한 2.5kg/hr 용량의 회분식 저전압직류용융장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 장치는 최고 1600 °C까지 승온이 가능하며, 용융로 본체와 Power supply 및 Controller 등의 전기장치로 구성되어 있다. 용융로 본체에는 시료투입구, 배가스 출구, 각각 한 개씩의 주전극(직경30mm, 길이 650mm, 탄소전극)과 기저전극 및 보조열원인 8개의 SiC발열체들로 구성되어 있으며, 전기장치에는 주전극 및 보조전극에 전원을 공급하는 Power supply장치와 온도를 제어하는 Controller, 기록계 등으로 구성되어 있다. 용융로 내부 및 SiC 발열체의 온도변화를 제어하기 위해 R-type (Pt-13%Rh · Pt) 열전대를 각각 사용하였다. 용융로 내화물 외부의 온도는 보조열원인 SiC발열체에 의해 1000°C로 유지되게 함으로써, 실험 전후에 온도변화에 의한 내화물의 손상을 방지하였다. 폐기물 장입전 전기접촉 및 용융로 내부 분위기 온도 상승을 위하여 주전극을 하부전극



① Power supply ② Recorder ③ Controller
 ④ Main Electrode (+) ⑤ Bottom Electrode (-) ⑥ SiC heater
 ⑦ Melting material input ⑧ Exhausted flue gas output ⑨ Slag output

Fig. 1. Schematic diagram of Electric Resistance Melting Furnace

에 접지시켜 용융로 내부의 온도를 약 1200°C까지 상승시킨 후 비산재에 바닥재 및 폐주물사를 적절한 비율로 혼합, 건조한 시료를 상부의 투입구로 장입했다. 혼합폐기물의 투입 후 초기 용융 pool이 형성된 후에는 주전극을 상승시켜 용융슬래그층에 전류를 흘려 발열시킴으로써 투입되는 혼합폐기물을 용융시켰다. 이때 용융슬래그층의 온도는 1400°C, 용융로 상부의 온도는 1200°C 이상을 유지하도록 전기량을 조절하였으며, 보조전극의 온도는 1150°C로 유지시켰다.

본 연구에서 사용한 시료는 K시 자원회수시설에서 발생하는 비산재를 사용하였으며, 비산재에 바닥재 및 폐주물사를 각각 혼합하여 염기도(CaO/SiO_2)를 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1까지 변화시킨 시료를 사용하였다. 본 연구에서는 각각의 혼합시료에 대하여 저전압직류용융장치에서의 용융특성 및 염기도 변화에 따른 배출 슬래그의 특성변화, 배기ガ스 및 중금속 거동, 주전극의 소모량 등을 측정하였다.

3. 실험 결과

3-1. 소각재 및 폐주물사의 물리적 특성 및 조성

본 연구에서 사용한 폐기물은 K시 자원회수시설에서 발생하는 비산재, 바닥재 및 H사의 폐주물사를 사용하였으며, 각각의 시료에 대한 조성분석과 ASTM 표준시험법에 따른 공업분석 결과를 Table. 1에 나타내었다.

Table 1에 나타낸 것과 같이 비산재 중 CaO 의 함량이 약 41%정도로 매우 높게 나타났다. 이것은 K시 자원회수시설에서 SOx 및 HCl 과 같은 산성가스의 제거를 위하여 배기ガ스에 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 첨가하여 bag filter에서 탈염, 집진하는 건식배가스 처리방식을 채택하고 있기 때문이다.

소각재 및 폐주물사의 공업분석결과 비산재의 휘발분 함량이 약 20%로 비산재의 용융처리시 다량의 배가스가 발생할 것으로 사료되며, 휘발분의 배출로

Table 1. Chemical composition and proximate analysis of samples in the experiment.

(air-dried basis)

		Fly ash	Bottom ash	Waste casting sand
Chemical Composition (unit : wt%)	SiO ₂	7.887	35.741	68.532
	Al ₂ O ₃	2.071	11.126	8.275
	Fe ₂ O ₃	0.383	6.846	2.118
	MnO	0.046	0.232	0.030
	CaO	40.971	22.570	1.280
	MgO	1.745	2.238	0.726
	K ₂ O	1.597	1.091	2.208
	Na ₂ O	2.571	1.934	1.590
	P ₂ O ₅	0.362	3.536	0.033
	TiO ₂	0.417	1.259	0.207
	Cl	26.440	3.962	0.733
	L.O.I	15.510	9.466	14.267
Proximate analysis (unit : g)	Moisture	11.42	22.51	1.09
	Volatile matter	20.50	4.41	3.26
	Fixed carbon	6.59	0.69	0.39
	Ash	61.49	72.39	95.20
Basicity(CaO/SiO ₂)		5.19	0.63	0.02
Density(g/cm ³)		0.56	0.94	1.42

인한 무게감량 또한 클 것으로 예상된다. 바닥재 및 비산재의 수분함량은 각각 약 22%, 11%로 매우 높게 나타났으며, 탄소전극을 사용하는 저전압직류용융장치는 1300°C이상

의 고온에서 운전되는 것을 고려할 때 소각재 투입시 수증기와 탄소의 가스화 반응에 의해 주전극의 소모가 커질 수 있음으로 수분의 엄밀한 제어가 요구된다.

3-2. 폐기물의 혼합비에 따른 용융온도 변화

소각재의 구성 성분 중 SiO₂와 CaO의 함량은 소각재 용융온도 및 슬래그의 유동성 및 점도 특성에

큰 영향을 미친다. 일반적으로 SiO₂함량에 대한 CaO 함량의 비(CaO/SiO₂)를 염기도로 정의하며, 염기도가 1에 가까울 수록 용융온도가 감소하는 것으로 알려져 있다. 용융온도는 폐기물 용융처리시 설비의 운전비용과 밀접한 관계가 있으므로 비산재에 바닥재 및 폐주물사를 혼합하여 염기도를 조절한 시료를 대상으로 용융온도 및 점도를 예측하였다. Fig. 2는 염기도를 조절한 비산재의 용류온도(Pouring Point Temperature)를 예측하기 위해 CaO-SiO₂-other의 3원계에 염기도를 조절한 시료를 나타낸 것이다.[6] Fig. 2에서 보는바와 같이 염기도를 조절하지 않은 비산재의 용류온도는 약 1500°C이상으로 비산재는 고온용융 특성을 지니고 있어 비산재의 단

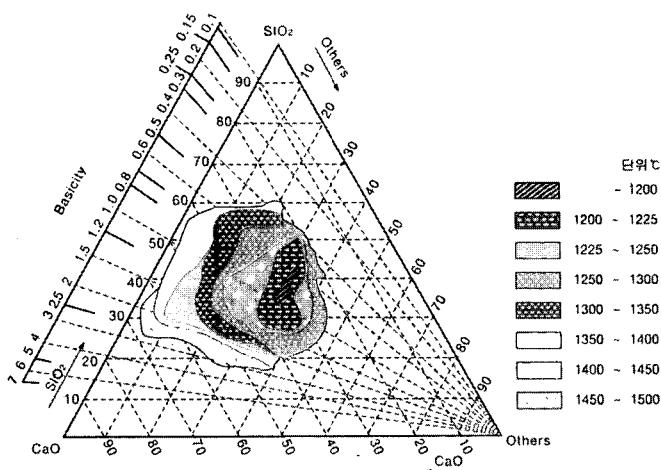


Figure 2. Pouring point temperature distribution of each sample by using a Three-component status graph

독 용융시 용융설비의 고온운전이 불가피하다. 그러나 바닥재의 경우 용류온도가 약 1250°C~1300°C 정도의 온도범위에 분포하고 있어 비교적 저온에서 용융되는 특성을 보이고 있다. 비산재에 바닥재를 혼합하여 CaO/SiO₂비를 조절한 시료의 경우 모두 1250°C~1300°C 정도의 온도범위에 분포하는 특성을 보였다. 따라서 비산재의 용융처리를 위해서는 상대적으로 염기도(CaO/SiO₂)가 낮은 바닥재를 혼합하여 CaO/SiO₂의 비를 조절하는 것이 효과적인 것으로 판단된다.

슬래그의 유동성 및 점도는 폐기물의 용융처리시 용융슬래그의 배출, 반응성 등에 직접적으로 영향을 미치는 중요한 인자이다. 슬래그의 점도가 높은 경우 용융설비의 슬래그 배출구 폐쇄 등의 문제를 일으킬 수 있어 용융설비의 원활한 연속조업에 큰 영향을 미친다. 슬래그의 점도는 조업온도, 폐기물 조성 등의 영향을 받으며, 조업온도 및 CaO/SiO₂의 비가 높을 수록 슬래그의 점도는 낮아지나 CaO/SiO₂의 비가 너무 높은 경우는 슬래그의 용융온도가 다시 높아지는 것으로 알려져 있으므로 적정한 조업온도 및 CaO/SiO₂ 비의 결정이 필요하다. 용융슬래그의 점도는 용융설비의 정상적인 조업을 위해서는

50poise 이하의 범위어야 하며, 슬래그의 원활한 배출을 위해서는 10poise이하의 범위를 유지하는 것이 좋다고 보고되고 있다. Fig. 3에는 본 저전압직류 용융설비의 조업온도 예측을 위하여 Watt Model과 Urbain Model을 이용하여 계산된 슬래그의 점도를 온도 및 CaO/SiO₂비에 대해 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Watt Model의 경우 모든 시료들에 대해 슬래그의 점도가 10poise 이하가 되는 온도는 1450°C 이상으로 나타났으며, CaO/SiO₂비가 높아질수록 용융온도는 낮아져 CaO/SiO₂비가 1.1인 경우 약 1250°C 정도로 나타났다. 용융온도가 1350°C인 경우에는 CaO/SiO₂비가 0.7, 0.9, 1.1에서의 슬래그의 점도는 약 18poise, 8poise 및 4poise까지 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 Urbain Model의 경우 Watt Model보다 각 온도에서 약 5~20poise까지 높게 나타났으나, 실제 용융실험 결과 Urbain Model 보다는 Watt Model에 보다 근접한 경향을 보였다. 따라서 본 저전압직류용융장치를 이용한 비산재의 용융처리시 비산재의 처리량을 고려할 경우 CaO/SiO₂비는 약 1.0, 운전온도는 1350°C~1400°C 정도의 범위에서 운전하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

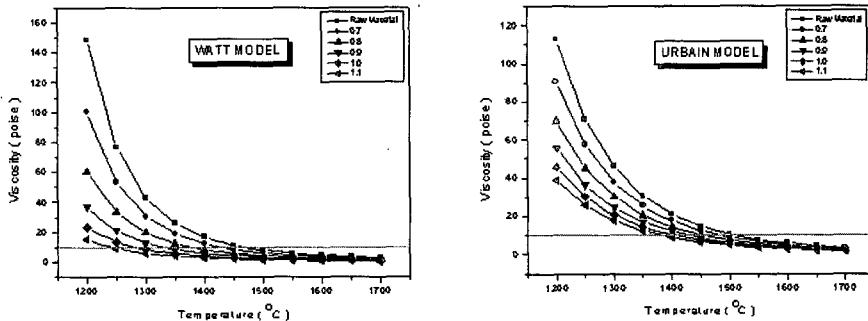


Fig. 3 Viscosities of molten slags according to temperature.

3-3. 주전극의 소모량 및 배가스 분석 결과

본 저전압직류용융장치는 주전극으로 탄소전극을 사용하기 때문에 주전극의 소모를 최소화하기 위해서는 용융장치 내부의 분위기를 환원분위기로 유지하는 것이 매우 중요하다. 약 1400°C정도의 고온에서 운전되는 용융장치 내에서 폐기물 장입시 유입된 공기 및 폐기물 자체에 함유하고 있는 산소에 의해 탄소전극의 소모가 일어나며, 또한 높은 반응온도에서 증발한 수분이 탄소와 반응하여 일산화탄소 및 이산화탄소로 전환되는 가스화반응이 일어난다. 그 외에도 1100°C이상의 온도에서 일어날 수 있는 이산화탄소의 Carbon solution loss반응 등에 의해 탄소전극이 소모가 발생한다. 이러한 복합적인 용융설비 내에서의 탄소전극의 소모반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.[7]



따라서, 각각 약 11%, 22%의 수분을 함유하고 있는 비산재 및 바닥재의 염밀한 수분제어 및 소각재 장입시 기밀의 유지는 필수적이다. 수분의 제어 없이 비산재와 바닥재의 혼합비를 3:7로 하여 용융실험을 실시한 결과 투입 후 1시간 경과 후 주전극의 약 40wt%정도가 소모되어 더 이상 실험을 진행할 수 없었으며, 같은 혼합시료를 이용하여 수분의 함량을 5wt%이하로 제어한 후 동일한 실험을 실시한 결과 4시간 경과 후 주전극의 소모량은 약 2wt%이하로 현격히 감소하였다. 따라서 소각재 용융처리 시 건조설비에 의한 수분제어를 통해 주전극의 소모량을 약 2wt%이하로 감소시키는 것이 가능할 것으로 사료된다.

Table 2. Composition of flue gas in the experiment

	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	CO (%, ppm)	THC (%)	SOx (ppm)	NOx (ppm)
실험 평균농도	10.1%	9.6%	16%	3.65%	NA	24ppm
환경부 고시 기준농도	NA	NA	600ppm		300ppm (12%O ₂)	200ppm

Table 2.에는 각 시료들의 용융실험 시 배출가스의 조성을 나타내었다. 측정결과 산소, 이산화탄소, 일산화탄소 및 탄화수소류 들의 배출농도는 각각 10.1%, 9.6%, 16%, 3.65%로 매우 높은 농도를 보였으나, SOx, NOx의 농도는 환경부 기준농도 이하로 매우 낮게 나타났다. 따라서 용융설비 후단에 2차 연소실에 의한 기체상의 대기오염물질 제어도 가능할 것으로 사료된다.

3-4. 슬래그의 물리적 특성

가. SEM-EDS 분석

슬래그의 기공율, 강도, 결정화 정도 등의 물리적 특성은 냉각속도 및 조성의 함수로 조성이 일정할 경우 냉각속도의 영향을 크게 받는다. 냉각속도가 낮을수록 결정화 정도가 커져 강도 등의 특성이 좋거나 고온에서 배출되어지는 용융슬래그를 서냉시키는 것은 막대한 2차적인 비용을 수반한다. 따라서, 슬래그의 냉각속도 조절에 따른 2차적인 비용을

최소화하기 위하여 배출 후 공기중에 노출하여 상온 까지 냉각시키는 방법(a)과 단열재로 단열한 단열 몰드를 500°C까지 예열한 후 슬래그를 받아 상온까지 냉각하는 방법(b)를 취하였다. 슬래그의 냉각방법에 따른 용융슬래그의 공극형성 정도 및 표면형태 등의 차이를 확인하기 위해서 a), b) 두 종류의 용융슬래그에 대해 SEM(Scanning Electron Microscope; $\times 1000$)과 EDS(Energy Dispersive Spectrometry; System resolution=60 eV, Quantitative method=ZAF)분석을 실시하였다. 각각의 냉각방법에 따라 얻어진 슬래그의 SEM-EDS 분석결과는 Fig. 4에 나타내었다. SEM-EDS분석 결과 (a)의 경우 슬래그의 조직이 치밀하지 못하며 불규칙적인 공극이 많았으며, Cl 성분이 상당량 분석된 것을 알 수 있다. 반면에 (b)조건에서 냉각시킨 슬래그의 경우 조직이 치밀하며 공극이 거의 없었다. 또한 Si, Ca 성분이 많이 함유된 것을 확인 할 수 있었다.

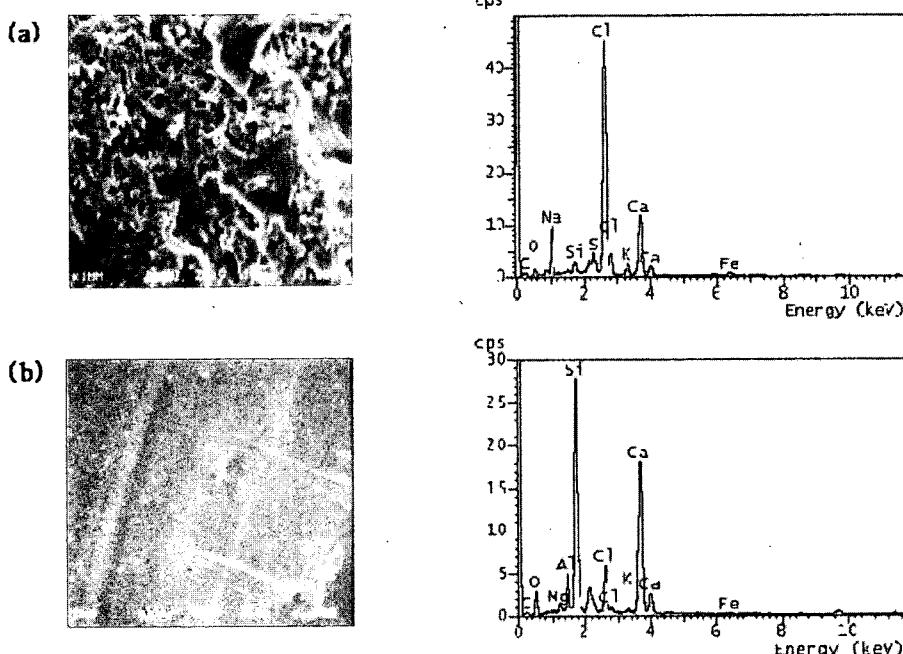


Fig. 4 SEM photomicrograph and EDS analysis of each slag sample.

나. XRD 분석

위의 실험에 의해 얻어진 슬래그에 대해 각 조건에 따른 슬래그의 결정화 정도를 확인해보기 위해서 XRD(X-Ray Diffraction, Rigaku Company) 분석을 행하였으며, 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 (a)조건에서 냉각시킨 슬래그의 경우 Halo 부분이 많고 뚜렷한 피크가 없는 유리질(비정질)임을 알 수 있었으며, 반면에 (b)조건에서 냉각시킨 슬래그의 경우 뚜렷한 피크가 나타났

음을 알 수 있다. 이는 규칙적인 원자배열을 하고 있는 무기원자 때문인 것으로 판단되며, 따라서 슬래그의 성상도 결정화가 상당히 진행된 것으로 판단할 수 있었다. 슬래그의 재활용을 위해서는 재활용 기준에 적합한 균일한 물리적 특성을 지닌 슬래그의 배출이 중요하다. 따라서 현재 2차적 가공비용을 최소화시키면서 양질의 균질한 슬래그를 만들기 위해 냉각방법 및 용융슬래그의 조성변화 등에 따른 물리화학적 특성변화에 대한 연구가 진행 중에 있다.

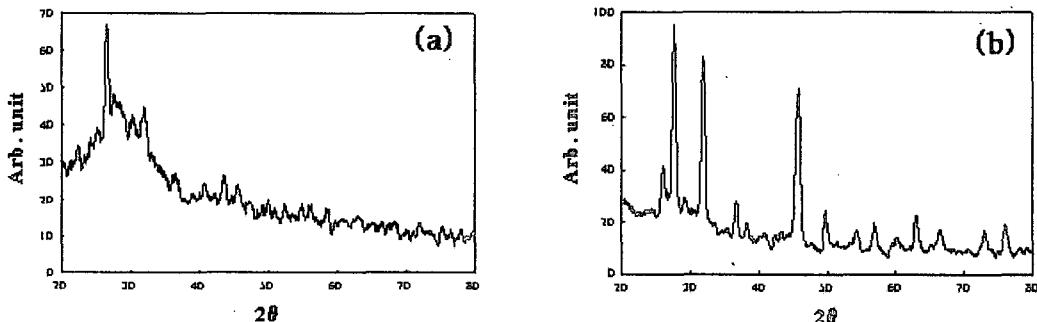


Fig. 5 X-Ray Diffraction analysis of each slag sample

3-5. 중금속 거동

용융고형화시 중금속 거동과 안정화 정도를 파악하고자 바닥재와 비산재의 혼합시료 및 용융고형화 실험 후 형성된 슬래그 중에 함유된 중금속 농도 및 용출농도를 분석하였다. 원시료 및 슬래그 중의 중금속 농도분석은 ASTM E 886-82 규정에 따라 실시하였으며, 원자흡수분광법(Atomic Absorption Spectrophotometer, AAS, SHIMADZU AA680)에 의해 중금속농도를 분석하였다. 또한 용융고형화 실험으로부터 생성된 최종부산물인 슬래그의 안정화 정도는 중금속 용출특성을 파악함으로써 평가할 수 있다. 따라서 각 실험조건에서 얻은 슬래그 중의 중

금속 성분의 용출특성을 알아보기 위하여 폐기물 공정시험법에 따라 중금속 용출시험(Batch leaching test)을 행한 후 원자흡수분광법에 의해 중금속농도를 분석하였다.

소각재와 용융슬래그 내에 중금속 농도 및 중금속 용출농도, 중금속 용출율을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 고비점 중금속은 바닥재, 저비점 중금속은 비산재에 다량 함유되어 있으며, 중금속 용출농도는 바닥재보다 비산재의 농도가 높았다. 특히 비산재에서 Fe, Cu, Zn, Pb의 용출농도가 상당히 높게 측정되었으며, 바닥재와 비산재의 중금속 용출농도 및 용출율이 슬래그보다 현저히 높았다. 특히, 우리나라 폐기물 공정시험법에 따

Table 3. Concentration of heavy metal in the incineration ash & molten slag in the experiment.

Heavy Metal	Sample Species	Concentration [mg/kg]		Leaching Rate [%]
		Digestion	Leaching	
Fe	Bottom Ash	31212.72	8.60	0.032
	Fly Ash	3611.66	62.20	1.721
	Slag 1	16032.20	1.35	0.008
	Slag 2	12219.18	N.D	-
Cu	Bottom Ash	1963.22	1.88	0.096
	Fly Ash	461.46	5.90	1.279
	Slag 1	296.40	0.16	0.054
	Slag 2	271.23	0.15	0.055
Cr	Bottom Ash	142.15	0.43	0.302
	Fly Ash	299.41	2.15	0.718
	Slag 1	6049.24	0.12	0.002
	Slag 2	2868.49	0.08	0.003
Zn	Bottom Ash	6114.31	0.83	0.014
	Fly Ash	5577.08	40.20	0.721
	Slag 1	1698.86	0.14	0.008
	Slag 2	1448.40	0.24	0.017
Pb	Bottom Ash	880.72	6.94	0.794
	Fly Ash	2721.34	1053.04	38.705
	Slag 1	94.70	1.43	1.512
	Slag 2	2.74	0.27	9.857
Cd	Bottom Ash	11.93	N.D	-
	Fly Ash	243.08	2.43	1.000
	Slag 1	N.D	N.D	-
	Slag 2	N.D	N.D	-

른 용출시험법에는 pH 5.8~6.3의 용출액을 사용하도록 규정하고 있으나, 실제 강우의 pH가 빈번하게 4.0이하로 나타나고 있으며, 매립장 침출수의 경우 안정화 과정 중 Acid phase 과정에서 생성되는 유기 산 및 CO₂의 영향으로 pH가 더 낮기 때문에 중금속의 용해도 증가로 인하여 더 많은 양의 중금속이 용출될 것으로 예상된다. 그러나, 용융슬래그는 모두 기준치 이하로 측정됨에 따라 단순매립 시 지하수나 강우로 인한 중금속 및 유해물질이 용출되어 토양 및 지하수 오염 등의 2차 환경오염의 가능성성이 현저히 저감되어, 장기적인 측면이나 환경보건학적인 측

면에서도 안정화 및 고형화에 매우 효과적이며, 용융 슬래그는 2차 가공에 의한 재활용이 가능하다는 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결론

본 저전압직류용융장치를 이용한 소각재, 폐주물 사의 용융실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.



1. 비산재의 처리량, 조업온도 및 용융슬래그의 유동성을 고려할 경우 CaO/SiO₂ 비는 0.9이상, 운전온도는 1350℃이상의 온도에서 운전하는 것이 효과적이다.
2. 배가스 처리를 위해 용융설비 후단에 2차 연소실의 설치가 필요하며, 2차 연소 실에 의한 기체상의 대기오염물질 제어도 가능할 것으로 사료된다.
3. 저전압직류 용융장치에 의해 처리된 소각재는 안정화 및 고형화에 측면에서 매우 효과적이며, 슬래그는 2차 가공에 의한 재활용이 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다.

현재 건설되어 시운전 중에 있는 2ton/day 규모의 pilot-plant를 통하여 최적운전조건의 확립, 배기가스 처리기술, 슬래그 재활용을 위한 기술 개발 및 적정 제어기술 개발 등의 기술을 지속적으로 확립해나갈 예정이다.

5. 참고 문헌

1. Environment Administration : Korea Environmental Yearbook, Korean, 80(1988).
2. Azuma, K. : Fluidized Bed Furnace in Sludge Incineration, J. Pollut. Contr., 21 (9), pp.838-844(1985).

3. 福永勲, 伊藤尚大, 澤地實 : ごみ焼却飛灰の無害化處理のための重金屬溶出要因の検討, 廃棄物學會誌, 7(1), pp.28-35(1996).
4. Fraser, J. L. and K. R. Lum : Availability of Elements if Environmental Importance in Incinerated Sludge Ash, Environ. Sci. Technol., 17, pp.52-54 (1983).
5. Tetsuo Akashi, "Electroslag Furnace for Melting Ash from Municipal Waste Incinerators", NKK TECHNICAL REVIEW No. 70, pp. 33~42, 1994
6. Haruki WATANABA, Takashi SHRAISHI, "Improvement of Melting Temperature and Viscosity in Sewage Sludge Melting Process", The 8th International Symposium on Environmental Techniques Development, Vol. 10, No.3, 1992
7. Reid, W.T., "Chemistry of Coal Utilization", Elliot, M.A., Ed., John Wiley, New York, Chapter 21(1981)
8. Seetharaman S, Sichen D, "Viscosities of high temperature system-A modeling approach", ISIJ International, Vol.37, No. 2, pp.109~118, 1997