2024년도 연구보고서
공모과제-01-01

시멘트킬른분진(CKD)의 자원재순환 방안연구

2024. 08.

삼척시탄소중립지원센터

환경부 Ministry of Environment
삼척시 SAMCHEOK CITY
시멘트산업사회공헌재단 Cement Industry Social Contribution Foundation
KNU 강원대학교 KANGWON NATIONAL UNIVERSITY

제 출 문

❍ 과 제 명 : 시멘트킬른분진(CKD)의 자원재순환 방안연구

❍ 계약기간 : 2024년 05월 17일 ~ 2024년 08월 16일 (총3개월)

❍ 계 약 일 : 2024년 05월 17일

❍ 착 수 일 : 2024년 05월 17일

❍ 완 료 일 : 2024년 08월 16일

상기와 같이 2024 제1차 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업의 최종 연구보고서를 제출합니다.

2024년 08월 16일

소 속 : 강원대학교 지구환경시스템공학과

직 위 : 명예교수

성 명 : 박 영 구 (인/서명)

삼척시탄소중립지원센터장 귀하

요 약 문

Ⅰ. 연구개요

시멘트 제조공정에서 발생하는 대기오염물질은 특정 대기오염물질인 카드뮴 및 그 화합물 등 총 35개 항목이 있으며, 폐합성수지가 대체 연료로 사용되는 소성로의 경우 HCl을 포함하고 있다. 소각 등 연소 공정에서 발생되는 배기가스의 오염물질을 측정 및 전송하는 TMS 대상 항목에는 SOx를 포함하고 있으나, 석회석을 주원료로 사용하는 시멘트 제조공정은 발생되는 대부분의 황산화물이 CaO와 결합하여 $CaSO_4$의 형태로 전량 전환되어 TMS 측정항목에서 제외되었다.

대기오염물질 중 특정대기오염물질과 HCl 등의 일반오염물질은 사용하는 연료와 원료의 성상에 따라 발생량이 좌우된다. 특히, 시멘트 제조의 주요공정 중 소성공정은 1,450～2,000℃의 고온 영역에서 클링커를 생산한다. 그러나 폐합성수지의 사용량이 증가하면서 HCl의 농도가 증가하고 있다.

시멘트 제조공정에서 발생되는 시멘트킬른더스트(이하 CKD ; Cement Kiln Dust)는 시멘트 소성로 배기가스에서 제거되는 미분 형태의 고알칼리성 염화물 dust로서 CKD의 발생량은 시멘트 생산량의 5～10% 정도이며, 시멘트 공장에서는 이를 집진기로 포집하여 킬른에 재투입하여 시멘트 원료로 사용하고 있다.

Ⅱ. 연구의 필요성 및 목적

지금까지 시멘트 제조업은 높은 열을 필요로 하는 산업으로 소각로 등 타 산업에 비해 대기배출허용기준이 다소 완화되어 왔으나, 최근에 폐합성수지의 사용량이 증가되면서 HCl의 농도가 증가하고, CKD는 시멘트 소성로 배기가스에서 제거되는 미분 형태의 고알칼리성 염화물 dust로서 CKD의 발생량은 시멘트 생산량의 5～10% 정도이다.

CKD는 킬른 내에 재투입할 경우 초미립자로서 킬른 벽을 코팅하는 등 시멘트 생산효율을 저하하고, 대부분 미반응 원료이기 때문에 일부 CKD는 생산 공정으로 재사용되며, 재사용되지 않은 CKD는 폐기물 처리 업체에 의하여 처리되고 있다. 그러나 최종 처리비용의 지속적인 증가에 따른 시멘트 제조업체의 경제적 부담으로 작용하고 있다.

본 연구에서는 시멘트킬른분진(CKD)의 자원재순환 방안을 연구하여 시멘트 제조업체와 지역이 상생하는 모델을 도출하고자 한다.

Ⅲ. 연구의 내용 및 범위

시멘트킬른분진(CKD)의 자원재순환 방안을 연구하여 시멘트 제조업체와 지역이 상생하는 모델은 CKD의 KCl dust를 이용해 배가스 이산화탄소를 포집하는 탄소자원화기술과 건설용 재활용소재 개발 및 고순도 KCl 제품화 공정이다. 이 공정에서 발생되는 상등수를 삼척시 하수처리장에서 악취 제어용으로 사용하는 차아염소산(HOCl) 대용으로 활용하는 융합기술을 개발하여 사용하므로써 “2050 탄소중립” 실천과 자원재순환 패러다임으로 지역사회 상생모델을 도출코저 다음과 같은 연구를 수행할 계획이다.

○ CKD의 지속 가능한 친환경 재활용 방법 제시

○ CKD의 재활용 방안을 통하여 시멘트 생산 비용 절감 및 지자체와 제조업체의 친환경 상생방안 제시

○ CKD를 이용하여 배가스 이산화탄소를 포집하는 탄소자원화기술

- CKD의 XRF 분석
- CKD 용해 후 상등수 분석 및 유해중금속을 제거
- 이산화탄소를 침전 슬러리(CaO)에 투입하여 $CaCO_3$로 전환
- CO_2 제거효율 분석

○ CKD의 전처리를 통하여 유해 중금속 제거 및 고부가 KCl 물질로 제품화

○ 하수처리시설에서 사용하고 있는 차아염소산(HOCl)을 CKD 액상화 물

질로 대체하여 하수처리시설 운영비 절감 방안

- CKD의 용해 후 KCl 농도 분석
- 염소성분의 성상 조사(Cl, Cl_2, ClO, ClO_2 등)
- 하수처리시설 방류수 내 악취 제거 효율 검토
- 하수처리시설 방류수 내 일반세균 및 대장균 제거 효과분석
- 살균 소독제 투입에 따른 반응조 내 암모니아(NH_3), 황화수소(H_2S) 제거 효과분석

○ 재활용소재 개발 및 고순도 KCl 제품화

- 비료 사용 및 고순도 KCl 95% 이상

Ⅳ. 연구결과

CKD/CBPD(시멘트킬린더스트/염소바이패스더스트)는 물질수지 확인 결과, 합성수지 연료 대체율 32%에서 합성수지를 통한 염소(Cl_2) 유입이 전체 유입량의 85% 정도이다.

시멘트 산업에서 온실가스는 원료인 석회석이 열적으로 분해되는 과정에서 발생하는 CO_2(Process CO_2)가 약 60%를 차지하며, 클링커 생산을 위해 사용되는 화석연료의 연소에 의해 발생되는 CO_2(Combustion CO_2)가 약 40%를 차지한다.

온실가스 감축을 위한 기술은 CCUS(Carbon Capture, Utilization and Storage, 이산화탄소 포집 활용 및 저장) 기술을 포함한 시멘트 원료인 석회석 대체, 연료 전환, 효율 향상으로 분류할 수 있다.

석회석 소성을 위해 사용되는 유연탄과 같은 화석연료를 폐합성수지, 바이오매스 등으로 대체한다. 유연탄을 폐합성수지로 대체할 경우 시멘트 업계에서는 원가 절감 및 온실가스 감축효과를 얻을 수 있으며, 국가 자원에서는 폐플라스틱 대란을 일부 해소할 수 있는 대안으로 떠오르고 있다. 폐합성수지를 연소할 때 생성되는 염소성분(Cl_2)이 Cl^-의 짝 이온으로 광물로부터 K^+가 추출되어 KCl가 생성된다.

본 연구에서는 고농도 염소함유 CKD/CBPD를 이산화탄소 광물화의 원료로 이용할 수 있는 점에 착안하여 시멘트 공정에서 배출된 CO_2와 CKD/CBPD를 동시에 처리할 수 있는 기술이 가장 바람직한 기술로 판단된다. 또한 하수처리장 차아염소산(HOCl) 대용으로 활용하는 포괄적 융합기술을 통하여 국가 “2050 탄소중립” 실천과 자원재순환 패러다임으로 지역사회 상생모델도 바람직하다고 판단된다.

【목 차】

제1장. 서 론 ····· 1

1.1 연구배경 ····· 1

1.2 연구의 필요성 및 목적 ····· 5

1.2.1 필요성 ····· 5

1.2.2 목적 ····· 5

제2장. 이론적 고찰 ····· 7

2.1 시멘트 제조시설 ····· 7

2.1.1 시멘트 제조공정 ····· 7

2.1.2 시멘트 제조 원료 및 연료 ····· 15

2.2 시멘트 소성공정 CKD(염소화합물) 발생 과정 ····· 18

제3장. CKD/CBPD 분진의 자원재순환 ····· 20

3.1 폐기물 연료 사용으로 CKD/CBPD 발생 ····· 20

3.2 염화수소(HCl) 발생 ····· 21

3.3 CKD/CBPD의 성상분석 ····· 22

3.4 CKD/CBPD의 재활용 기술 ····· 24

3.5 CKD/CBPD의 재활용소재 개발 ····· 28

3.6 CKD/CBPD의 하수처리장 HOCl 대용 ····· 32

제4장. 결론 및 기대효과 ····· 41

4.1 결론 ····· 41

4.2 기대효과 ····· 42

참고문헌 ····· 43

【표 목 차】

Table 1.1 Global cement industry production forecast(IEA) ····· 2
Table 1.2 Emission standards and levels ····· 2
Table 1.3 Trends in NOx emissions ····· 3
Table 2.1 Pollutant emission status in the cement mining process ····· 11
Table 2.2 Pollutant emission status in the raw material preparation process ····· 15
Table 2.3 Raw and auxiliary material using of cement manufacturing in korea(2019~2021) ····· 16
Table 2.4 Current status of fuel usage in cement manufactuing facilities ····· 17
Table 2.5 Korea's cement manufacturing fuel consumption ····· 18
Table 2.6 Emission pollutants from the cement calcination process ····· 19
Table 3.1 Ion contents of CKD samples (XRF analysis) ····· 23
Table 3.2 Physical and chemical characteristics of chlorine dioxide ····· 34
Table 3.3 Solubility of ClO_2 in water at different temperature and partial pressure ····· 35
Table 3.4 Oxidation number of chlorine species ····· 36

【그림목차】

Fig. 2.1. Cement manufacturing process schematic diagram ····· 9
Fig. 2.2. Cement mining process diagram ····· 11
Fig. 2.3. Cement raw material preparation process ····· 13
Fig. 2.4. Resource recycling process ····· 19
Fig. 3.1. Particle size analysis results of Sampyo Cement(CKD/ CBPD) ····· 22
Fig. 3.2. XRD analysis results of CKD ····· 24
Fig. 3.3. Condensation and volatilization temperature of KCl and NaCl ····· 25
Fig. 3.4. Condensation and volatilization zones of KCl and NaCl ····· 26
Fig. 3.5. Production schematic of carbonate mineralization and KCl in CKD/CBPD ····· 28
Fig. 3.6. Cement production process diagram and greenhouse gas sources ····· 30
Fig. 3.7. Greenhouse gas reduction technolpgy schematic in CO_2 generated in cement industry processes and using CKD/CBPD ····· 31
Fig. 3.8. Schematic diagram of the processing of public sewage treatment facility in Samcheok ····· 33
Fig. 3.9. Structural diagram of chlorine dioxide ····· 34
Fig. 3.10. Reaction pathway for indirect oxidation ····· 35
Fig. 3.11. Predominant species of NH_3 at different pH variation ····· 37
Fig. 3.12. Reaction pathway of NH_3 with chlorine dioxide species ····· 38
Fig. 3.13. Predominant species of H_2S at different pH variation

..... 39
Fig. 3.14. Reaction pathway of H_2S with chlorine dioxide species
..... 40

제1장. 서 론

1.1 연구배경

시멘트 제조업의 제조공정은 광산에서 원료인 석회석을 채광하여 파쇄 후 이송하여 silo에 저장한다. 부원료인 점토, 철질류, 경석, 납석 규석 등을 투입하여 균질하게 혼합하고, 원료 mill을 통해 분말 형태로 분쇄하여 저장시설에 저장한다. 이 때에 원료의 포집과 분말 원료의 비산 방지를 위해서 여과집진기, 전기집진기, 원심력집진기 등을 이용한다.

저장된 원료는 소성로에 투입하기 전 원료를 예열탑(preheater) 상부로 이송시켜 원료를 예열시킨다. 예열탑 상부의 온도는 약 350℃ 전후이며, 하부의 온도는 약 1,000℃ 전후이다. 예열된 원료는 소성로에서 소성과정을 거치게 되며, 예열·소성로에 사용된다. 연료는 분쇄된 유연탄 및 무연탄, 석유제품(LPG, 중유, 벙커C유 등), 대체연료(코크스, 재생연료유, 정제연료유, 폐타이어, 폐합성고무, 폐합성수지, 폐합성섬유, 폐목재, 폐지 등) 등이다. 이후 냉각과정을 거치게 되면, 시멘트 반제품에 해당하는 클링커가 생산되는데 생산된 클링커와 혼합제(석고, 폐석고 및 폐석회, 광재류, 클링커, 플라이 애쉬 등)가 투입되어 분쇄 후 저장되어 시멘트를 생산하게 된다.

시멘트 제조공정은 고온으로 석회석을 소성하여 포틀랜드시멘트 제품을 생산하는 단일공정으로 구성된다. 소성공정에서 클링커를 냉각, 분쇄하는 공정에서 혼합제의 배합 비율에 따라 제품의 특성이 달라질 수 있다.

시멘트 생산의 주요 시설공정은 파쇄, 분쇄, 저장, 혼합, 이송, 소성, 냉각, 계량, 선별, 포장시설로 구성되어 있다. 이들 시설 중 대기오염물질 입자상물질과 가스상물질이 다량으로 배출되는 공정은 소성공정과 클링커 냉각공정이다.

2020년 기준 시멘트 제조업에 해당사는 사업장은 56개소이고, 통합관리에 관한 법률(이하 통합법)을 적용받는 수질 또는 대기 2종 이상(수질오염물질 배출량 700ton/day, 대기오염물질 발생량 20ton/year 이상)의 사업장 중 소성시설이 설치되어 있는 시설은 12개소이다.

2020년 기준, 한국의 시멘트 생산량은 세계 12위(4,750만 톤), 소비량은 4,720만 톤으로 세계 9위의 시멘트 소비 국가로 자리잡았다(Go-Eun Lee, 2022).

IEA는 세계 시멘트 생산량은 2020년 40억 5,000만 톤에서 2030년까지 연평균 0.5% 증

가할 것으로 전망하고 있다(Go-Eun Lee, 2022). 인도, 동남아, 아프리카 등의 신흥국을 중심으로 2030년까지 세계 시멘트 생산량은 증가가 예상되고, 2030년 이후부터 시멘트 생산량은 점차 감소하여 2050년에는 2020년 생산량 수준인 40억 3,000만 톤 규모가 될 것으로 전망된다(Go-Eun Lee, 2022).

Table 1.1은 IEA의 2050년까지 세계 시멘트 산업 생산량을 예측한 결과이다.

Table 1.1 Global cement industry production forecast(IEA)

(단위 : 백만 톤, %)

구분	2019년	2020년	2030년	2040년	2050년	연평균 증감률	
						2020~2030	2020~2050
생산량	4,215	4,054	4,258	4,129	4,032	60	20

국내 시멘트 수요는 2015년 이후 주택건설 경기 호조로 증가해 2017년 정점(5,700만 톤)을 기록한 후 점진적으로 감소 추세이다(Cement association, 2022).

시멘트의 주원료는 석회석이다. 우리나라는 석회석이 풍부한 강원, 충북지역에 밀집하여 시멘트공장이 위치하고 있다. 시멘트는 반제품인 클링커(clinker)를 생산하고, 석고 등을 혼합하여 시멘트로 판매되고 있다. 클링커 생산을 위해 높은 온도(1,450℃ 이상)의 소성 공정이 필요하다. 이를 위해 많은 에너지와 비용이 소비되고, 다량의 질소산화물이 발생하게 된다.

시멘트 협회에 따르면, 국내 시멘트산업의 오염물질 배출수준은 먼지의 경우 고효율 여과집진기 설치 및 운영으로 배출허용기준 대비 30% 이내 수준이다. 질소산화물의 경우 SNCR과 공정개선 등을 통해 배출허용기준 대비 평균 65% 수준으로 관리되고 있다. 황산화물과 염화수소의 경우 주원료인 석회석에 흡착 및 제거되어 매우 낮은 수준으로 관리되고 있으나, 공정 불안정 및 가동 중단 후 재가동을 위한 소성로 온도 상승(heating-up) 시에는 단기적으로 증가될 수 있다.

Table 1.2는 오염물질과 배출허용기준 및 배출수준을 나타내고 있다.

Table 1.2 Emission standards and levels

구분	먼지	질소산화물	황산화물	염화수소
배출허용기준	15 ㎎/㎥	270 ppm	15 ppm	9 ppm
배출수준	5 ㎎/㎥ 내외	평균 165 ppm	3 ppm 미만	3 ppm 미만

[출처 : Cement association, 2022]

시멘트 산업에서 질소산화물은 2021년 기준 국내 산업부문 질소산화물(NOx) 총배출량의 약 25.6%(4.9만 톤)를 차지하고 있다. 시멘트 소성로는 원료를 가열하여 클링커를 생산하는 시설로, 소성과정에서 공기에 포함된 79%의 질소(N_2)가 NOx로 전환된다. 시멘트 수요 감소와 함께 업계의 질소산화물 배출저감 노력에 따라 질소산화물 배출량은 점차 줄어들고 있지만, 점차 강화되고 있는 규제에 맞추기 위해서는 저감 노력이 더 필요한 실정이다.

Table 1.3은 2017년~2021년까지 클링커 생산량에 따른 NOx의 배출량을 나타내고 있다.

Table 1.3 Trends in NOx emissions

구분	2017년	2018년	2019년	2020년	2021년
질소산화물 배출량(톤)	76,491	65,962	62,546	49,442	49,192
클링커 생산량(천톤)	48,657	45,351	45,932	41,894	43,430
배출 원단위 (kg/톤-cl‘)	1.57	1.45	1.36	1.18	1.13

[출처 : Cement association, 2022]

시멘트 산업에서는 1990년대부터 폐기물 처리문제 해결을 위해 폐기물을 시멘트 부연료로 재활용하기 시작했다. 1997년 폐타이어 처리가 사회적 문제로 대두됨에 따라 정부 주도로 시멘트 연료로 재활용을 추진하면서부터 가연성 폐기물을 시멘트 부연료로 재활용하기 시작했다(cement association, 2022). 또한, 파리협정에 따라 2030년까지 온실가스 배출량을 2018년 대비 40% 감축을 위해, 시멘트 산업에서 폐기물(대체연료) 사용이 증가되고 있다. 이로 인해 소각 및 재활용 업계와의 갈등이 심화되고 있는 실정이다. 배출허용기준을 비교해보면, 시멘트 공장은 질소산화물의 배출허용기준치가 270ppm인 반면, 소각장은 50ppm이다. 이 때문에 시멘트 소성로에서 발생하는 질소산화물에 대한 관리가 필요하다는 여론이 지속적으로 제기되고 있다. 이에 환경오염시설의 통합관리에 관한 법률(환경오염시설법)이 개정되어, 시멘트 업종이 환경오염시설 허가 대상으로 지정되었다. 앞으로 질소산화물 배출허용기준치가 지속적으로 낮아질 것으로 예상된다. 이에 따라서 시멘트 제조업체는 배출가스 저감방안을 강구할 수 밖에 없다.

지속적으로 폐합성수지, 무기성오니 등을 소성로 보조연료로 사용량이 증가할수록 질소산화물(NOx)과 악취를 유발하는 아세트알데하이 등의 물질이 시멘트공장 주변지역 주민

들의 민원 발생이 있을 것으로 예측되기 때문에 이에 대응해야 한다. 이를 위해서는 질소산화물 방지시설(SCR: 선택적촉매환원장치) 설치와 총 탄화수소(THC) 저감을 위해서 예열기의 온도(900℃)와 체류시간(2초), 염소 함량이 1%를 넘는 폐기물을 사용할 때의 운전 1,100℃와 2초의 체류시간으로 공정상 방안 마련과 추가 장치를 설치해야 한다.

1.2 연구의 필요성 및 목적

1.2.1 필요성

시멘트 제조시설에서는 다양한 종류의 폐기물을 연료화 할 수 있고, 보조연료로서 폐기물 사용량이 지속적으로 증가함에 따라 공정부산물로 발생되는 염화물 dust 발생량 또한 증가하고 있는 상황이다.

시멘트 제조업의 주원료가 석회석($CaCO_3$)으로 소성공정에서 석회석은 약 900℃에서 CaO와 CO_2로 분해되어 다량의 CO_2가 발생된다. 따라서 시멘트 업계에서는 온실가스인 CO_2의 절감을 위해서 발열량이 높은 폐합성수지 등을 사용하는 것을 권장하게 된다. 지구 기후변화의 원인물질인 CO_2 저감은 국가 “2050 탄소중립”의 정책으로 매우 중요한 역할을 한다. 그러나 폐합성수지 등의 사용량이 증가하면, 염화물 dust의 발생량도 증가하게 된다. 시멘트 업계에서는 온실가스 배출 감축을 위해 2030년까지 대체연료 사용을 늘릴 계획이며, 이 대체 연료로 사용되는 합성수지류 등의 사용량이 점차 증가할 것으로서 판단된다.

염화물 dust는 알칼리와 염소, 칼륨 등으로 구성되어 있는데, 이중 알칼리와 염소 성분은 소성로 내부에 코팅 또는 스케일을 형성하여 원료 이송을 방해하고, 시멘트 내 알칼리와 염소 성분은 콘크리트의 방청효과가 떨어지는 등 시멘트 품질 저하의 원인이 된다. 염화물 dust는 비교적 저농도의 염소가 함유된 염화물 dust는 회수되어 소성로로 재유입되며, 나머지 고농도의 염화물 dust는 백필터에 의해 회수된다. 회수된 염화물 dust는 폐기물로 위탁처리하고 있다. 발생된 염화물 dust의 처리비용도 시멘트 제조업체의 부담으로 작용하고 있다. 또한 염화물 dust로 인해서 환경문제가 발생하기도 하였는데, 최근 일부 사업장에서 발생된 염화물 dust를「폐기물관리법」에 의거하여 적정하게 처리하지 못해 이슈가 되었던 사례도 있다. 따라서 시멘트 제조공정에서 발생되는 염화물 dust인 시멘트킬른분진(CKD)을 자원재순환 방안 차원에서 연구하여 시멘트 제조업체와 지역이 상생하는 모델을 도출하는 연구가 필요한 실정이다.

1.2.2 목적

본 연구에서는 시멘트 제조공정에서 발생되는 염화물 dust인 시멘트킬른분진(CKD)을 자원재순환 방안으로 연구하여 시멘트 제조업체와 지역이 상생하는 모델을 도출하는 것이 목적이다. 이를 위해서 CKD를 이용해 시멘트 제조공정에서 발생되는 배가스 이산화

탄소를 포집하는 탄소자원화기술과 건설용 재활용소재 개발, 고순도 KCl 제품화 공정도 고려하고 있다. 특히, 위 공정에서 발생되는 상등수를 하수처리장에서 악취 제어용으로 사용하는 차아염소산(HOCl) 대용으로 활용하는 융합기술을 개발하여 사용하므로써 “2050 탄소중립” 실천과 자원재순환 패러다임으로 지역사회 상생 모델을 도출하고자 한다.

제2장. 이론적 고찰

2.1 시멘트 제조시설

2.1.1. 시멘트 제조공정

시멘트 제조공정 화학반응은 약 900℃에서 탄산칼슘이 산화칼슘(CaO, 석회)과 기체 이산화탄소(CO_2)로 분해되는 하소(calcination) 공정에서 시작한다. 이후 산화칼슘은 1450 ~ 1500℃의 매우 높은 온도에서 실리카, 알루미나, 산화철 등과 반응하여 규산염, 알루민산염, 칼슘 페라이트가 되고 이들은 클링커를 형성한다. 이러한 단계를 클링커링(clinkering) 공정이라 한다. 이 클링커는 시멘트를 생성하기 위해 석고 및 다른 첨가물들과 함께 분쇄된다.

시멘트 제조공정은 크게 4가지, 즉 건식 공정, 반건식 공정, 반습식 공정, 습식 공정으로 나눌 수 있다. 건식 공정은 원료를 분쇄 및 건조하여 유동성 분말 형태의 혼분(raw meal)을 만든다. 건조 상태의 혼분은 예열기나 예비 하소형 소성로로 들어가거나, 매우 드물긴 하지만 장형 건식 소성로로 들어간다. 이 과정은 물을 추가할 필요가 없어 소성로(kiln)는 더 짧아지고, 클링커가 고온에서 반응해야 하는 시간도 더 줄어들기 때문에 원료의 화학적 조절이 더 효율적이게 되고, 에너지 소모량도 더 낮아지게 된다. 반건식 공정은 건조 상태의 혼분이 물과 함께 펠릿(pellet)화되어 소성로 앞 화격자 예열기 또는 십자 연결자가 있는 장형 소성로로 들어간다. 반습식 공정은 필터 프레스에서 슬러리가 먼저 탈수되고, 필터 케이크는 펠릿으로 압출된 후 화격자 예열기로 들어가거나 혼분 생산을 위해 필터 케이크 건조기로 직접 들어간다.

습식 공정은 원료(함수량이 높은 경우가 많음)를 물과 함께 분쇄하여 펌프로 이송 가능한 슬러리로 만들게 되며, 이 슬러리는 소성로로 직접 공급되거나 슬러리 건조기로 먼저 들어간다. 어느 제조공정을 선택할 것인지는 주로 원료의 상태(건조함 또는 습함)에 따라 결정하게 된다. 역사적으로 클링커 제조공정의 발전은 '습식' 시스템에서 '건식' 시스템으로의 변화로 특징지어질 수 있다.

1895년 경 도입된 최초의 소성로는 긴 습식 공정용 소성로였다. 이 소성로는 특히 원료에 수분 함량이 높거나 개별 원료들 사이의 화학적 조성이 상당히 다를 때 원료를 쉽게 가공하고, 균질화할 수 있었다. 현대로 와서는 보다 발전된 기술을 통해 건식 공정에서도 원료를 균일하게 만들어 전체 공정으로 공급하는 것이 가능해졌다. 전통적인 습식 공정에 비해 현대의 건식 공정은 연료 사용을 최소화하고 그에 따라 비용과 오염물질 배출량을 줄일 수 있다는

이점이 있다.

세계 클링커 생산량의 많은 부분은 여전히 습식 공정에 기초한다. 하지만 유럽에서는 건조한 원료의 가용성 덕분에 생산량의 90% 이상이 건식 공정을 기반으로 한다. 반건식 공정을 이용하는 설비들은 확장이나 중대한 개선이 필요해질 때 건식 공정으로 전환하는 경우가 많다. 덴마크와 벨기에, 그리고 간혹 영국의 일부 지역에서는 습식 공정이나 반습식 공정 설비들을 이용하고 있는데 이유는 일반적으로 함수량이 높은 원재료가 많기 때문이다. 위에서 언급한 공정들은 아래의 과정을 공통으로 가지고 있다.

- 원료의 획득(추출)
- 혼분(raw meal)을 얻기 위한 원료의 준비와 저장
- 연료의 준비와 저장
- 폐기물을 원료 또는 연료로 사용 - 그와 관련된 품질 유지를 위한 통제 및 준비 사항들
- 클링커를 얻기 위해 원료를 소각
- 시멘트를 얻기 위해 클링커와 다른 첨가물들의 분쇄
- 시멘트(제품)의 저장, 포장, 운송

일반적으로 시멘트의 제조공정은 석회질 원료, 점토질 원료, 규산질 원료, 산화철 원료 등을 혼합 분쇄하여 만든 조합원료(raw mix)를 소성로(kiln)에서 소성하여 클링커(clinker)를 생산하고, 이 클링커에 응결 지연제인 석고를 첨가하여 재분쇄하는 공정이다. 이러한 시멘트 제조공정은 단계별로 크게 원료를 채굴하여 파쇄, 혼합하는 채광공정, 원료를 용도에 따라 조합, 건조, 분쇄, 저장하는 원료 준비공정, 원료를 가열하여 분해, 소성한 후 냉각하여 클링커를 생산하는 소성공정, 클링커에 석고와 분쇄 조제를 가한 시멘트를 저장, 출하하는 제품공정으로 나눌 수 있다.

Fig. 2.1은 시멘트 제조 공정도를 나타내고 있다.

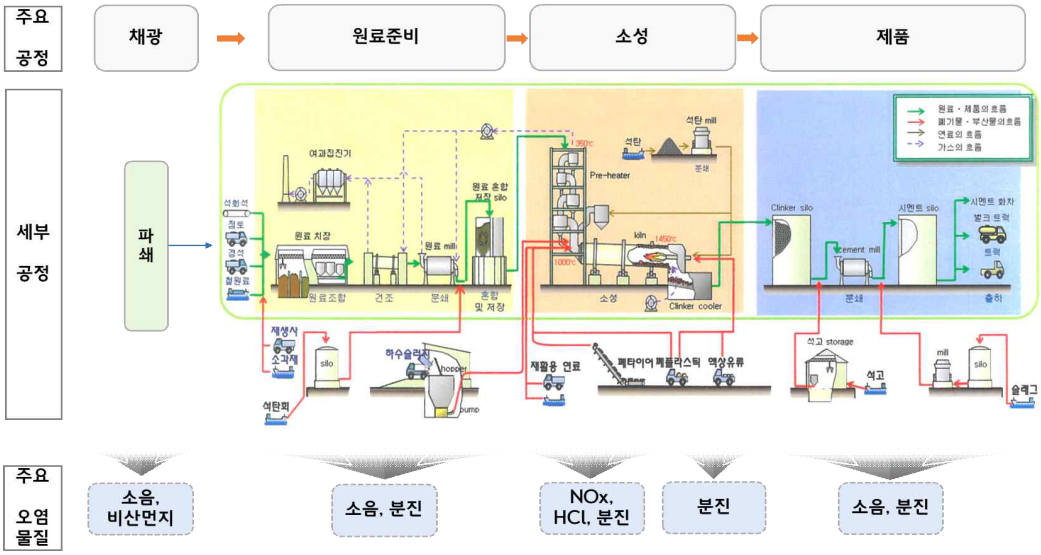


Fig. 2.1 Cement manufacturing process schematic diagram

[출처 : 단양 한일시멘트 배치도 및 공정도, 2022]

가. 채광

1) 원료

석회석, 이회암, 백묵 등과 같은 자연적으로 발생하는 석회질 침적물은 탄산칼슘원이 된다. 실리카, 산화철, 알루미나는 모래, 혈암, 점토, 철광석과 같은 각종 광석 및 광물에서 발견된다. 석회석, 백묵, 이회암, 혈암과 같은 주요 원료들은 채석장에서 채광되고, 보크사이트, 철광석, 고로 슬래그, 주물사와 같은 그 밖의 원료들은 다른 곳에서 가져온다. 백색 시멘트 생산 시에는 Si, Ca, Al 등 순도가 높은 원료를 사용하는 것이 필수적이다. 순도가 높은 석회석, 흰 점토, 고령토, 규사, 정장석, 규조토 등의 원료는 철이나 망간과 같은 금속의 함량이 낮은 것으로 선택한다. 금속 산화물은 제품의 백색도에 영향을 미칠 뿐만 아니라 제품의 백색도를 결정하는 요인들 중 하나이다.

폐기물도 재래식 원료를 대신할 수 있다. 원료로 사용되는 폐기물은 화학적 적합성이 중요하며, 이 폐기물들은 클링커 생산에 필요한 성분을 제공해야 한다. 필요한 화학 성분들로는 석회, 실리카, 알루미나, 철, 황, 알칼리, 그리고 화학 조성에 따라 다른 그룹으로 분류될 수 있는 그 밖의 것이 있다. 폐기물을 원료로 사용하는 것은 원료로 사용되는 폐기물에 포함된 황과 산화물로 천연 원료의 성분을 대체하는 것이며, 이러한 것에는 각 원료 성분의 산화칼슘(CaO), 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 또는 산화철(Fe_2O_3) 등이 있다.

천연 원료의 부분 대체재로 사용할 수 있는 폐기물로는 발전소 회분(비산재), 고로 슬래그, 기타 공정 부산물이 있다. 유럽 시멘트 산업에서 원료로 가장 널리 사용된 폐기물로는 철

슬래그, 재생 주물사와 같은 비산재류, 종이 슬러지, 오일 함유 토양 등의 고로 슬래그류, 황철석 회분 등의 실리카 흄(silica fume)이 있다. 폐기물 재료들은 분쇄 설비에 소위 '혼합분쇄(inter-gound)' 첨가물로 공급된다. 비산재는 클링커 생산 시 주로 알루미나 함량을 위한 원료로, 또는 시멘트의 혼합분쇄 첨가물로 모두 사용될 수 있다. 비산재는 포틀랜드 시멘트 클링커의 최대 50% 가량을 대체할 수 있지만, 비산재에는 수은이 함유되어 있을 수도 있다. 일부 산업용 석고는 황산염 성분을 대체하여 사용하기에 적합하다.

원료로 사용되는 폐기물은 혼분 투입 경로를 통해 또는 소성로 입구 및 하소기(calciner)를 통해 클링커 소성공정으로 들어간다. 예열기의 예열 단계는 소성로 입구에서 공급되는 폐기물 내 할로겐화 유기 물질을 분해할 정도로 온도가 높지 않기 때문에 유기성분이 방출될 수도 있다. 따라서 이러한 폐기물 원료를 처리할 때는 휘발성 유기성분의 잠재적 배출량뿐 아니라 투입 위치를 점검해야 한다. 또한 폐기물을 원료로 사용 시에는 폐기물이 주로 클링커 성분으로 이루어져 있는지, 저휘발성 중금속(수은, 탈륨, 기타 금속) 농도는 어느 정도 인지를 고려해야 하고, 샘플링 및 분석을 통해 투입물(사용된 폐기물 재료)을 정기적으로 모니터링 해야 한다.

2) 채광

채광공정은 크게 석회석의 채광, 파쇄, 사전 혼합 저장으로 나눈다. 석회석의 채광법에는 경사면 공법(slope cut), 수직홀타입 공법(glory hole), 벤취타입 공법(bench cut)이 있다. 우리나라에서는 1960년대 초반까지는 glory hole 방법도 사용하였지만 1970년대 이후부터 현재까지 bench cut 공법이 가장 일반적으로 사용되고 있다. bench cut 공법은 산을 계단식(bench)으로 만들어 평면 채광을 행하는 작업으로 안정성이 높고 중장비 투입이 용이하여 대규모 채굴이 가능하다. 채광방법은 착암기로 계단면에 구멍을 뚫고 화약을 넣어 발파시킨다. 발파된 석회석의 크기는 보통 400~1,000 mm 정도이며, 대형 트럭으로 운반되어 파쇄공정으로 운반된다.

Fig. 2.2 시멘트 원료 채광 과정을 나타낸다.

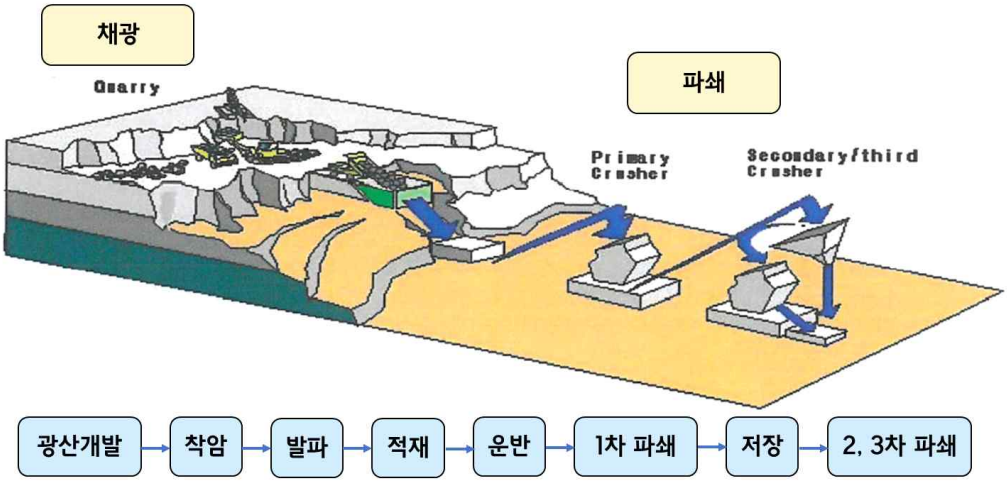


Fig. 2.2 Cement mining process diagram

[출처 : 단양 한일시멘트 녹색경영활동 현황, 2022]

3) 파쇄

파쇄는 광산에서 발파 등의 방법으로 채굴된 석회석을 최초로 파쇄하는 공정으로, 파쇄기의 종류는 Jaw, Cone, Gyratory, Hammer, Impact, Disc crusher 등으로 다양하며 1, 2차 또는 1, 2, 3차 crusher를 통해 원석을 약 25~30mm 정도로 파쇄한다. 석회석의 품질조정 또는 석회석 재고학보 차원에서 1차 또는 2차 파쇄기 후단에 석회석 저장시설을 설치하기도 한다. 채광 위치에 따라 동일 광산에서 채굴한 석회석이라도 품질의 변동이 심하므로 premixing 시설을 사용하여 석회석을 쌓아두거나 벨트 컨베이어(belt conveyor)를 통해 곧바로 raw mill용 hopp

4) 오염물질 배출현황

채광시설 및 파쇄시설에서 발생되는 오염물질은 공정 특성상 먼지만 발생되고 있었다. 모든 시멘트 제조시설에서 광산을 보유하고 있지 않기 때문에 통합환경대상 사업장 중 3개소의 오염물질 배출자료가 존재하였다. 오염물질 배출수준을 살펴보면, 평균 배출농도는 3.7mg/Sm^3 였으며, 최대 배출농도는 10.1mg/Sm^3, 최소 배출농도는 0.23mg/Sm^3 이다.

Table 2.1 은 시멘트 채광 공정에서의 오염물질 배출 현황을 나타낸다.

Table 2.1 Pollutant emission status in the cement mining process

배출시설	오염물질	단위	자료출처	사업장수	굴뚝수	자료수	오염물질배출농도				
							평균	표준편자	중앙	최대	최소
채광	먼지	mg/Sm^3	SEMS	3	19	51	3.7	2.54	2.88	10.1	0.23

나. 원료 준비

1) 원료 조합

원료의 공급이 화학적으로 올바르게, 그리고 충분하게 이루어지는지는 뒤이은 소성 공정에 매우 중요하므로 원료의 저장과 준비 과정이 필요하다. 원료 저장 시 저장소를 덮어야 할지는 기후 조건, 그리고 파쇄 설비에서 나가는 원료 중 미세입자의 양에 따라 달라진다. 일일 3,000톤 설비의 경우 건물은 20,000~30,000톤의 재료를 저장할 수 있어야 한다. 소성로로 공급된 원료는 가능한 한 화학적으로 균질해야 한다. 이렇게 하려면 원료 분쇄 설비로 들어가는 공급물을 조절하면 된다. 채석장에서 얻은 재료의 품질이 다를 때는 그 재료를 저장소(또는 현장 주위)를 따라 일렬로 늘어 놓거나, 여러 층으로 쌓거나, 또는 더미를 가로지르는 단면을 추출하는 방식 등을 이용하여 최초의 예비혼합(preblending)을 할 수 있다. 채석장에서 얻은 재료의 균질성이 높다면 더 간단한 적층 및 재이용 방식을 사용할 수 있다. 광물 첨가물과 같이 비교적 사용량이 적은 원료는 사일로나 연료고에 저장하여도 무방하다. 공중 보건상 잠재적으로 유해한 원료들은 특정 요구사항에 따라 저장하고 제조해야 한다.

2) 원료 건조 및 분쇄

소성로 운전을 안정하게 하고 양질의 제품을 얻기 위해서는 소성로에 공급되는 원료는 화학적 조성이 가능한 균질해야 한다. 따라서 분쇄기에 공급하는 원료를 정확하게 계량해 혼합하는 것이 중요하다. 원료의 계량과 혼합은 조쇄공정의 에너지 효율 면에서도 중요한 요인들이다. 원료를 분쇄기로 공급하는데 사용되는 가장 일반적인 계량 장비는 원료 저장 과정 또는 외부 공급으로부터 채워지는 중간 제품 호퍼(intermediate product hoppers), 투여량 저울이 있는 호퍼에서 추출 및 분쇄기로 재료를 보내는 벨트 피더(belt feeder)로 구성된다. 원료의 조쇄 공정은 건식 및 반건식 공정과 습식 및 반습식 공정으로 나눌 수 있는데, 어떤 기술을 적용하는지에 따라 추가 단계가 필요할 수 있다. 예를 들어, 반건조 공정의 경우 원료를 건조 펠릿으로 준비하는 단계가 필요하고, 반습식 공정의 경우 필터 프레스에서 부분적으로 혼합물을 건조하는 과정인 원료 정제 과정이 필요하다. 원료분의 폐수 함량은 0.5% 미만이어야 한다.

i) 건식 및 반건식 공정의 경우, 수분이 약 8~12%인 원료를 분쇄하고, 소성로 배기가스 및 냉각기 배기를 주로 활용해 미세 분말로 건조한다. 함수량이 비교적 높은 원료의 경우나 기동 절차에서는 추가적인 열을 제공하기 위해 보조연소로가 필요한 경우도 있다. 사용되는 대표적인 건식 분쇄 계통은 중앙 토출식 관 분쇄기(center discharge tube mill), 공기주입식 관 분쇄기(air swept tube mill), 수직 롤러 분쇄기, 수평 롤러 분쇄기가 있다.

ii) 습식 분쇄는 습식 또는 반습식 소성로 계통과 결합해서만 사용된다. 습식 및 반습식 공정의 경우, 원료는 물을 첨가하여 분쇄할 때 페이스트(paste)를 형성해 슬러시 또는 슬러리가 된다. 슬러리의 분말도와 품질에 있어서 요구를 충족하기 위해서는 폐회로 분쇄 계통이 주요 대안이다. 습식 공정은 통상적으로 원료의 함수량이 전중량의 20%를 넘을 때 선호된다. 백묵, 이회암, 점토 등 점착성이 있고 본질적으로 함수량이 높은 원료들은 부드럽기 때문에, 첫 단계인 제조 단계에서 세척 분쇄기로 분쇄할 수 있다. 물과 분쇄된 재료가 세척 분쇄기로 공급되면, 이들은 회전 써레에 의해 전달된 전단력과 충격력에 의해 슬러리로 분해된다. 충분히 미세하다면 재료는 세척 분쇄기 벽면에 있는 체를 통과해 저장소로 펌핑된다. 모래와 같은 원료가 추가될 경우 일정 슬러리 분말도를 얻기 위해 관 분쇄기에서 추가 분쇄가 필요할 수 있다.

3) 원료 혼분 및 저장

원료 분쇄 공정이 끝난 혼분 또는 슬러리는 소성로 공정으로 들어가기 전에 혼분의 농도를 최적으로 하기 위해서 더 혼합되거나 균질화된다. 이렇게 균질화된 혼분은 사일로에 저장되고, 생슬러리는 탱크나 사일로에 저장된다. 혼분을 저장용 사일로로 옮길 때는 공압 및 기계적 장치가 사용된다. 기계적 컨베이어는 보통 공압 이송 장치보다 더 많은 설비 비용이 필요하지만, 운영비는 훨씬 낮다. 에어 슬라이드(air slide)와 벨트 버킷 엘리베이터(belt bucket elevator) 조합 또는 스크루/체인 컨베이어(screw/chain conveyors)와 벨트 버킷 엘리베이터(belt bucket elevator) 조합이 가장 널리 사용되는 이송 장치이다. 원료 혼분은 부원료(점토, 철질류, 경석, 납석, 규석 등)과 혼합되어 다음 소성공정으로 들어가게 된다.

Fig. 2.3은 시멘트 원료 제조과정을 나타낸다.

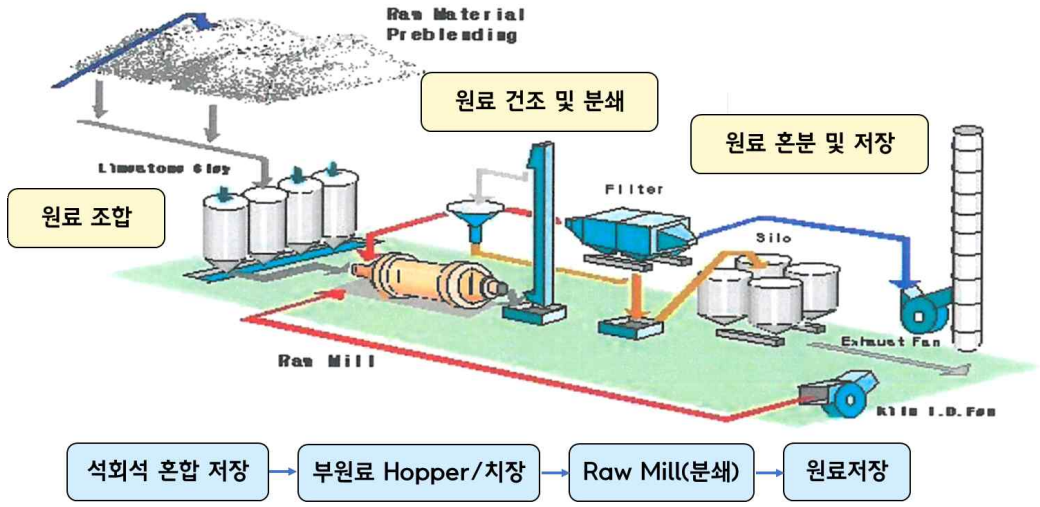


Fig. 2.3 Cement raw material preparation process.

[출처 : 단양 한일시멘트 녹색경영활동 현황, 2022]

4) 오염물질 배출현황

원료 준비공정에서는 주 원료 외 점토질, 철질, 규산질 등과 같은 부원료들이 조합·분쇄되어 사일로에 저장되기 때문에 채광공정에 비해 다양한 오염물질들이 배출된다. 대부분의 시설들은 먼지만 발생되지만 일부 시설에서는 예열 및 소성로에서 발생되는 열을 이용하여 원료 건조에 이용하기 때문에 벤젠, 스티렌, 아크릴로니트릴, 에틸벤젠, 염화비닐과 같은 휘발성 유기화합물(VOC)도 배출되고 있다. 주요 배출오염물질인 먼지 배출수준을 살펴보면, 평균 배출농도는 3.3mg/Sm^3 였으며, 최대 배출농도는 28.6mg/Sm^3, 최소 배출농도는 0.22mg/Sm^3 이다. 채광 및 파쇄시설보다 최대 배출농도가 높은 것을 알 수 있는데, 이는 원료를 예열실로 투입 전 raw mill을 통해 고운 분말형태로 분쇄하기 때문에 최대 농도가 높은 것으로 보인다.

Table 2.2는 시멘트 원료 제조과정에서 오염물질 배출현황이다.

Table 2.2 Pollutant emission status in the raw material preparation process

배출 시설	오염 물질	단위	자료 출처	사업 장수	굴뚝 수	자료 수	오염물질배출농도				
							평균	표준 편자	중앙	최대	최소
원료 준비	1,2-디클로로 에탄	ppm	SEMS	1	1	18	0.003	0.01	0	0.05	0
	1,3-부타 디엔	ppm	SEMS	1	1	35	0.31	0.32	0.22	1.35	0
	구리화합물	mg/Sm^3	SEMS	1	1	35	0.0001	0.0007	0	0.004	0
	납화합물	mg/Sm^3	SEMS	1	1	45	0	0	0	0	0
	니켈 및 그 화합물	mg/Sm^3	SEMS	1	1	45	0	0	0	0	0
	디클로로 메탄	ppm	SEMS	1	1	45	0.006	0.02	0	0.11	0
	먼지	mg/Sm^3	SEMS	12	209	603	3.30	2.53	2.70	28.63	0.22
	벤젠	ppm	SEMS	1	1	45	0.18	0.48	0	2.95	0
	불소화합물	ppm	SEMS	1	1	45	0	0	0	0	0
	브롬화합물	ppm	SEMS	1	1	35	0	0	0	0	0
	비소화합물	ppm	SEMS	1	1	45	0	0	0	0	0
	사염화탄소	ppm	SEMS	1	1	18	0	0	0	0	0
	수은화합물	mg/Sm^3	SEMS	1	1	45	0	0	0	0	0
	스틸렌	ppm	SEMS	1	1	18	0.005	0.01	0	0.04	0
	시안화수소	ppm	SEMS	1	1	45	0	0	0	0	0
	아연화합물	mg/Sm^3	SEMS	1	1	35	0.0001	0.0005	0	0.003	0
	아크릴로 니트릴	ppm	SEMS	1	1	18	0.183	0.28	0.06	1.15	0
	암모니아	ppm	SEMS	1	1	45	1.30	0.48	1.27	2.31	0.57
	에틸벤젠	ppm	SEMS	1	1	18	0.003	0.008	0	0.036	0
	염화비닐	ppm	SEMS	1	1	18	0.08	0.29	0	1.29	0

2.1.2 시멘트 제조의 원료 및 연료

시멘트 제조업은 원료를 건조, 예열, 소성 등의 과정으로 제품을 생산하며, 이 시멘트 생산 과정에서 많은 연료가 사용되고 있다.

Table 2.3은 2019~2021년 한국의 시멘트 제조업 원료와 부원료 사용현황을 나타낸다.

Table 2.3 Raw and auxiliary material using of cement manufacturing in korea(2019~2021)

원료명		2019년	2020년	2021년
		사용량 (톤/년)	사용량 (톤/년)	사용량 (톤/년)
석회석		65,407,000	60,330,000	62,868,000
석고		198,968	390,086	331,991
규석		879,786	1,336,962	613,503
점토질	경석	1,181,000	1,393,000	1,702,000
	납석			
	세일			
	고령토			
철질류		376,779	530,093	608,245
폐석고 및 폐석회		108,608	138,707	170,039
유기성오니류		727,435	882,575	934,607
무기성오니류		1,587,714	1,743,713	1,827,426
폐주물사 및 폐사		606,047	610,038	707,919
광재류		245,742	94,587	737,569
연소잔재물		3,159,884	2,762,469	2,823,873
소각재		16,232	17,988	29,810
폐내화물 및 폐도자기조각		-	2,903	2,490
분진류		25,515	38,752	48,909
폐토사류		148,167	-	72,578
폐흡착제 및 폐흡수재		9,076	11,078	2,692
폐유리류		23,764	22,320	15,073
고로슬래그		1,569,412	1,383,525	1,361,944
제강슬래그		60,803	114,022	63,434
비철금속제련공정광재		236,073	211,925	239,200
폐촉매		9,229	-	-
탈황석고		962,792	1,029,406	1,234,146
기타석고		1,031,360	770,109	809,824
계		78,571,386	73,814,258	77,205,272

[출처 : Won-Gi Kim, 2023]

시멘트 제조업의 주원료는 석회석이며, 주원료인 석회석에 석고, 규석 외에 다양한 폐기물도 투입되고 있다. 부원료로 연소 잔재물(ash), 오니류(유기, 무기), 고로 슬래그, 폐

흡착재 및 폐유리가 제조공정으로 투입되고 있다.

시멘트 제조업에서 사용되는 주연료는 유연탄이며, 부연료로는 코크스, 이온정제유, 감압정제유, 고온정제유과 같은 정제연료유도 사용되고 있다.

연료로써 폐기물 사용현황을 살펴보면, '60~70년대 국내 시멘트 제조시설은 국내 탄광에서 생산된 유연탄을 소성로의 연료로 사용하고 있었으나, 자원고갈 및 인건비 상승으로 인해 수입 유연탄을 주원료로 사용하고 있었다. 수입 유연탄 마저도 가격이 증가하여 시멘트 제조원가 상승요인으로 작용함에 따라 시멘트사는 폐기물을 보조연료로 사용하기 시작하였다. 소성로에 폐기물을 사용하게 된 것은 1995년부터 였는데, 당시 국내에서는 폐타이어 처리에 대한 문제가 심각한 폐기물 문제로서 대두되고 있었고, 이를 시멘트 제조시설에서 보조연료로 사용하여 처리함에 따라 문제를 해결하게 되었다. 2000년 이후 시멘트 소성로에서 폐기물 사용이 확대 되기 시작하였으며, 2022년 현재 폐합성수지류, 폐합성고무류, 정제유, 폐 목재류, 폐 섬유류 등과 같은 다양한 폐기물이 보조연료로 사용되고 있다.

시멘트 제조사는 온실가스 저감을 위하여 적극적으로 폐기물 자원을 재활용하고 있다. Table 2.4는 시멘트 제조공정에서 연료 사용 현황을 나타내고 있으며, Table 2.5는 2019~2021년 한국의 시멘트 제조업 연료와 부연료 사용현황을 나타낸다.

Table 2.4 Current status of fuel usage in cement manufactuing facilities

연료명	연료명	연료명
유연탄	경유	액체연료연소재
무연탄	정제연료유	폐목재류
B.C유	재생연료유	폐섬유류
LPG	폐합성수지류	그 밖의 폐기물
LNG	폐합성고무류	고형연료제품
코크스	폐타이어	

[출처 : 시멘트 제조시설 인허가 자료]

Table 2.5 Korea's cement manufacturing fuel consumption

연료명		2019년	2020년	2021년
		사용량 (톤/년)	사용량 (톤/년)	사용량 (톤/년)
유연탄		3,702,000	3,252,000	3,437,000
코크스		858,000	675,000	439,000
정제연료유	이온정제유	3,004	2,126	5,017
	감압정제유			
	고온정제유			
재생연료유		587,821	545,687	612,333
폐섬유류		4	19,242	1,007
폐합성수지류		1,015,799	1,406,828	1,951,989
폐합성고무류		75,931	87,992	111,791
폐타이어		274,692	185,849	164,785
폐목재류		35,449	20,403	15,336

[출처 : Won-Gi Kim, 2023]

2.2 시멘트 소성공정 CKD의 염소화합물 발생 과정

시멘트 제조시설에서는 다양한 종류의 폐기물을 연료화 할 수 있고, 보조연료로서 폐기물 사용량이 지속적으로 증가함에 따라 공정부산물로 발생되는 더스트(염소더스트) 발생량 또한 증가하고 있다.

염소더스트는 알칼리와 염소, 칼륨 등으로 구성되어 있는데, 이중 알칼리와 염소 성분은 소성로 내부에 코팅 또는 스케일을 형성하여 원료 이송을 방해한다. 또한, 시멘트 내 알칼리와 염소성분은 콘크리트의 방청효과가 떨어지는 등 시멘트 품질저하의 원인이 되기 때문에 폐기물 사용으로 인한 염소농도를 감소하기 위하여 염소 바이패스 시스템을 구축하고 있는 추세이다.

염소 바이패스 시스템은 가스를 바이패스시키기 위한 프로브(probe), 조분 분급 사이클론(Cyclone), 간접냉각기, 백필터 등으로 구성되어 있는데, 예열실과 소성로 사이의 가스 일부를 바이패스 시킴과 동시에 염소화합물의 응고점 이하까지 가스를 냉각시키고, 조분분급 사이클론으로 진입한다. 조분분급 사이클론에서는 비교적 저농도의 염소가 함유된 조분만이 회수되어 소성로로 재유입되며, 나머지 고농도의 염소더스트는 백필터에 의해 회수된다. 회수된 염소더스트는 공정 중으로 재활용되거나 폐기물로 위탁처리하고 있으며, 발생된 염소더스트를

용해시킨 후 염화칼륨으로 제조하는 연구가 진행되고 있다. 발생된 염소더스트로 인해 환경 문제가 발생하기도 하였는데, 최근 일부 사업장에서 발생된 염소더스트를 「폐기물관리법」에 의거하여 적정하게 처리하지 못해 이슈가 되었던 사례도 있다.

Fig. 2.4는 자원재활용 공정을 그림으로 나타낸 것이다.

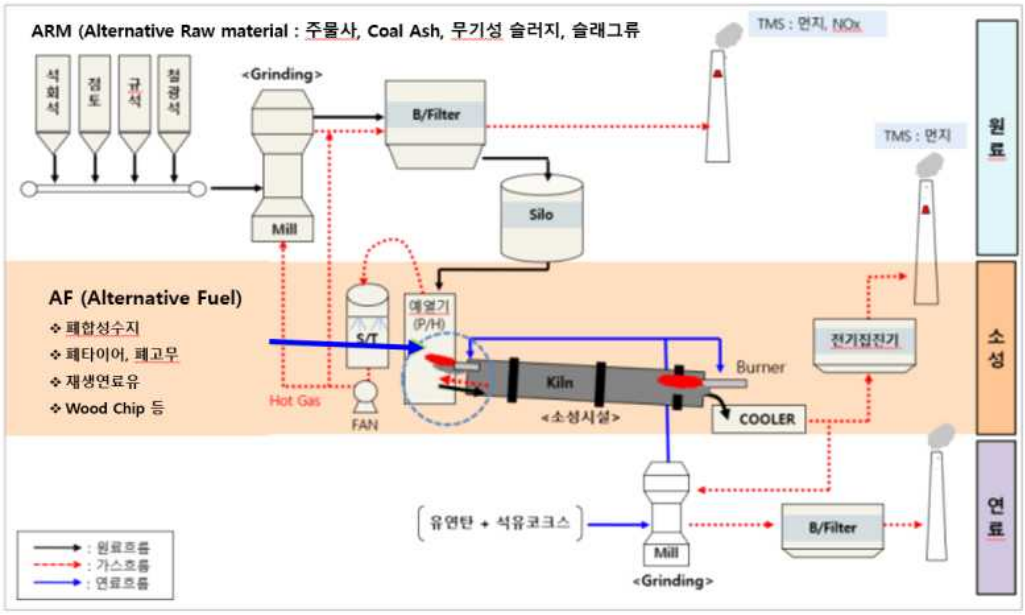


Fig. 2.4 Resource recycling process

시멘트 제조업은 에너지 집약 산업으로 주요 환경문제는 소성공정 과정에서 배출되는 대기오염물질과 관련이 있으며, 시멘트 제조업의 주요 환경오염물질 배출은 소성공정에서 발생된다.

Table 2.6은 시멘트 소성공정에서 배출되는 오염물질을 나타내고 있다.

Table 2.6 Emission pollutants from the cement calcination process

공정	배출오염물질
소성공정	먼지, SOx, NOx, HCl, NH_3, F, H_2S ,THC, Hg, As, Cd, Pb, Cr, HCN, C_6H_5OH, Ni, C_6H_6, CH_2O, Cu, Zn, CH_2Cl_2, 1,3-Butadian, C_2HCl_3, CO, C_3H_3N, 다환방향족탄화수소

[출처 : Won-Gi Kim, 2023]

제3장. CKD/CBPD 분진의 자원재순환

3.1 폐기물 연료 사용으로 CKD/CBPD 발생

시멘트 제조업에서 사용하는 연료는 대부분 유연탄을 사용하지만, 발열량이 높은 폐기물은 일정한 규격과 특성을 충족한다면 석탄 같은 재래식 화석연료를 대신해 시멘트 소성로 연료로 사용될 수 있다. 폐기물은 클링커 소성 공정에 맞춤형 연료를 공급하기 위한 전처리(치장장치)를 한 후에만 사용할 수 있다. 폐기물을 연료로 사용할 때는 기준치가 적정해야 한다. 왜냐하면 폐기물 연료는 소성로 운전뿐 아니라 배기가스 배출량에도 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 폐기물을 시멘트 소성로에 사용할 때에는 첫째 물리적 기준으로는 공기 연행성(air entrainability)과 둘째로 화학적 기준으로는 염소, 황, 알칼리, 인산염 등의 함량과 반응성, 휘발성, 금속 함량 등이다. 특히, 폐기물 연료의 특성을 보증하기 위해서는 품질보증시스템이 필요하다. 이때에는 샘플링, 샘플제조, 분석, 외부 모니터링에 대한 규정이 포함된다. 더 유용한 정보는 CEN/TC 343 '고체 회수연료(Solid Recovered Fuels)'와 같은 유럽표준화위원회 기술 시방서에서 찾을 수 있다.

시멘트 제조업에 사용하는 폐기물은 유형과 그 특성에 따라 연료를 소성로에 투입하는 위치를 고려해야 한다. 특히, 투입되는 위치의 온도에 매우 큰 영향을 미치기 때문이다. 폐기물 투입의 위치에 따라서 소성로로 공급되는 방법은 배출량에 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 일반적으로 메인 버너를 통해 공급된 연료의 연소 온도가 가장 높으나, 모든 투입 위치에서의 온도와 체류시간은 소성로 설계 및 소성로 운전에 따라 달라진다.

폐기물소각지침(WID) 요구사항을 충족하려면 공정가스는 850℃의 온도를 2초 동안 유지해야 한다. 염소 함량이 1%를 넘는 폐기물을 사용할 때의 운전조건은 1,100℃와 2초의 체류시간이다. 따라서 환경, 안전, 품질 표준을 유지하기 위해서는 특별한 공정제어와 대책 기술이 요구된다.

또한, 유해 폐기물(액체 폐기물 연료)을 사용하는 경우 취급(예: 저장, 공급)시 안전 관리를 고려해야 한다. 아울러 전처리 및 분류된 폐기물에서 유래된 폐기물 연료를 사용할 때는 자연발화 가능성이 있는 물질에 대한 안전 관리를 고려하여야 한다. 특히, 폐기물 연료 선정 시에는 다음의 주안점을 비롯해 상관된 많은 사항들을 고려해야 한다.

1) 배출량(CO_2 , NOx, THC)의 감소

2) 천연자원인 화석연료의 사용량 감소

여러 가지 유형의 폐기물 연료의 특성들(수분, 발열량 등)은 에너지 원단위에 영향을 미칠 수 있다. 이를테면 낮은 발열량과 높은 함수량은 에너지 원단위를 증가시킬 수 있다. 발열량이 더 낮은 폐기물 연료는 재래식 연료보다 더 많이 사용해야 동일한 에너지 요구량을 얻을 수 있다. 폐기물 연료는 그 특성 중 휘발성 금속 농도가 높음에 따라 배출량에 영향을 미칠 수도 있다. 이는 투입량을 적절하게 제어함으로써 조절 및 최소화할 수 있다.

시멘트 제조업에서 사용하는 연료 조성을 변경하면, 연료의 유형과 사용된 연료의 발열량에 따라 다양한 이유로 에너지 원단위가 달라질 수 있다. 문헌에서는 화석연료의 발열량(평균, 순)은 석탄의 경우 26~30MJ/kg, 연료유의 경우 40~42MJ/kg, 플라스틱의 발열량은 17~40MJ/kg인 것으로 밝히고 있다. 이러한 폐기물들의 발열량은 최대 40MJ/kg까지 매우 크게 변한다는 것에 유의해야 한다. 시멘트 소성로에 사용된 유기성물질인 동물 사체 분말의 발열량은 14~22MJ/kg 범위에 있는 것으로 보고되고 있다.

유기 물질이 완전연소된다면 시멘트 산업에 적용할 수 있으나, 폐기물 투입량을 제어하고 배출량을 제어하면 배출(예: 금속과 PCDD/F) 농도는 낮아진다. 폐기물 연료를 사용하면 화석연료의 사용에 비해 운전비용을 줄일 수 있다. 에너지 사용량은 대개 생산 비용의 30~40%를 차지하기 때문에 연료비용은 시멘트 제조비용에 상당한 부분을 차지한다.

폐기물 연료를 시멘트 제조업에서 사용할 때에 재래식 화석연료보다 저렴하고, 사용량의 감소로 CO_2 발생량이 감소하여 온실가스량을 감소시킬 수 있다. 다만, 그 비용은 폐기물 연료의 유형과 현지 조건에 따라 달라질 수 있다. 하지만 폐기물 연료를 시멘트 소성로에 사용하려면 별도(치장)장치에서 전처리해야 하며, 충분히 균질하게 만들어서 투입되어야 한다. 이로 인해 추가 비용이 발생할 수도 있다. 또한 모니터링 및 분석 비용도 추가로 들 수 있다.

시멘트 제조공정에서 발생되는 CKD/CBPD(염화물 dust/염소바이패스 dust)는 물질수지 확인 결과, 합성수지 연료 대체율 32%에서 합성수지를 통한 염소(Cl_2) 유입이 전체 유입량의 85% 정도이다. 시멘트 공정 내 염소가스 배출의 가장 큰 요소는 염소바이패스시스템(CBS) 설비를 통한 CBPD 배출과 시멘트 반제품인 크링커로 인한 CKD 배출이다.

3.2 염화수소(HCl) 발생

시멘트 제조업에서 염소는 농도가 낮은 원료나 연료를 사용하면 염소 배출량을 저감할 수 있다. 시멘트 제조업에서 다량의 폐합성수지를 사용할수록 염소(Cl_2) 농도는 높아진다.

염소 화합물은 700~900℃ 온도에서 킬른 피드(kiln feed) 원료나 소성로 먼지에 응축되어

부착된다. 이들은 주기적 행동을 보이며, 회전 소성로와 예열기 사이 영역에 농축될 수 있다. 시멘트 소성로 입구에서 바이패스시키면 알칼리 염화물 사이클을 효과적으로 줄일 수 있다. 또한, 원료나 연료에 농도가 낮은 염소를 사용하면 염소의 순환이 적어지며, 소성로와 예열기 간 내부 순환으로 인해 생기는 농축 사이클을 최소화할 수 있다.

바이패스 시스템(고온 원료와 고온 가스의 제거)을 사용하면 에너지 원단위가 더 높아져서 처분할 폐기물이 증가하게 된다. HCl 배출량에 관한 데이터 중 가장 뛰어난 것은 0~8 mg/Nm^3(연평균값)으로 보고되었지만, 이는 원료나 연료 내 염소 함량에 따라 달라진다. 폐기물을 혼합 소각할 때는 폐기물소각지침(WID)의 요구사항을 충족해야 한다.

3.3 CKD/CBPD의 성상분석

CKD/CBPD는 시멘트 원료인 석회석($CaCO_3$)의 성분에 의한 석회석 분말로 시멘트 크링커보다 미세한 입도를 갖고, 휘발성분인 칼륨(K), 염소(Cl_2)의 함량이 높은 것이 특징이며, 물리·화학적 특성은 설비조건이나 구성원료 등에 따라 서도 다르게 나타난다.

본 연구에서는 시멘트공장에서 사용하고 있는 폐기물 연료 폐합성수지 등의 증가로 더욱 많은 량의 염화물 더스트(CKD/CBPD)가 발생하고 있으며, 시멘트 킬른더스트인 염화물 더스트(CKD/CBPD)에 대한 입도분포 분석과 성분분석에 초점을 맞추고 있다.

Fig. 3.1은 시멘트 CKD 입도분석 결과를 나타내고 있다. 입자는 30~50g에서 대부분 50~100㎛의 입도분포를 보이고 있다.

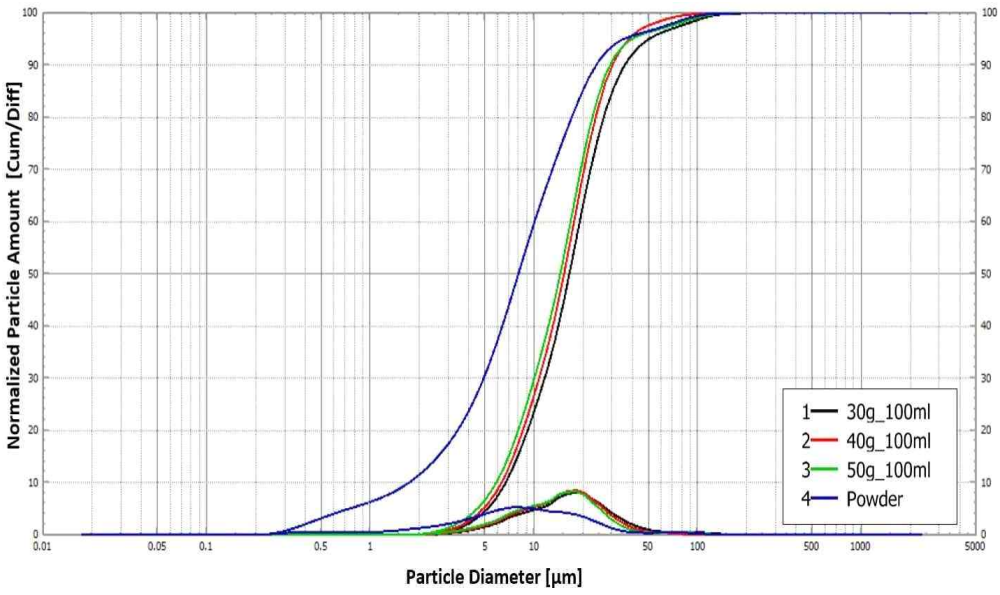


Fig. 3.1. Particle size analysis results of cement factory(CKD/CBPD)

Table 3.1은 시멘트공장에서 발생된 CKD/CBPD에 대한 XRF 분석을 나타내고 있다. XRF 분석결과, 대부분 CaO, K_2O, Cl로 구성되어 있으며, CaO가 22.87~35.85%, K_2O는 22.50~34.05%, Cl는 16.86~26.91%로 나타났다. 또한, XRF 분석결과 CKD의 경우 K, Ca, Cl 등으로 운전조건 및 채취 장소에 상관없이 대부분 K, Ca, Cl이 주요 성분임을 확인하였다. XRF 분석을 통하여 산업폐기물 내 양이온 조성을 확인하였으며, 본 결과로부터 킬른더스트가 후단 공정으로 유입되기 이전에 전처리(치장) 장치를 어떠한 방식으로 구성할 것인가에 대한 예상이 가능한 것으로 보인다.

일반적으로 탄산칼슘($CaCO_3$)을 공기가 차단된 상태에서 가열하면 이산화탄소(CO_2)가 배출되면서 생성된다.

Table 3.1 Ion contents of CKD samples (XRF analysis)

Unit (%)	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Cl
sample 1	34.05	34.32	0.09	0.46	1.31	1.87	25.01
sample 2	22.50	35.85	1.32	3.49	1.24	9.61	16.86
sample 3	31.71	22.87	1.29	2.44	0.91	6.80	26.91

XPS depth profile 분석을 통하여 시료 깊이에 따른 조성 차이가 크지 않았고, 시료 표면에 존재하는 이온들의 화학 결합 구조 특성을 확인하기 위하여 X-Ray Diffraction 분석을 수행하였다.

Fig. 3.2는 CKD의 XRD 분석결과를 나타내 보이고 있다.

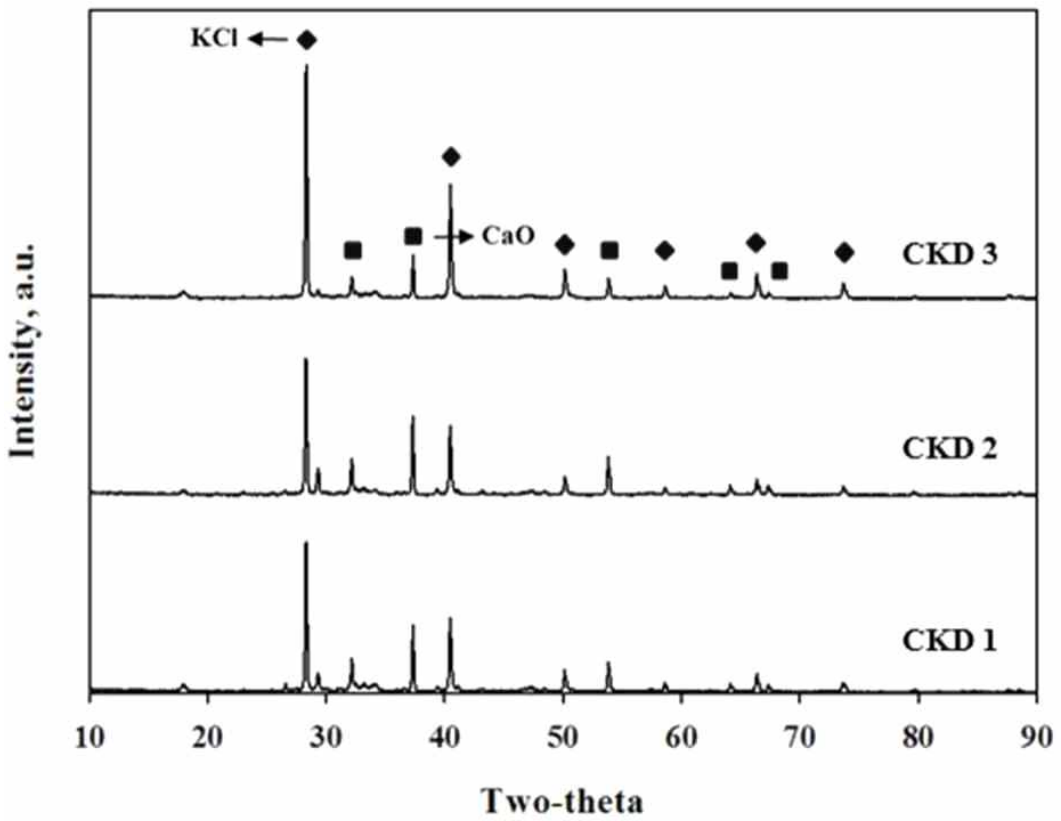


Fig. 3.2. XRD analysis results of CKD

XRD 분석결과 다양한 peak가 관찰되었고, 기존 연구에서 XRD 분석을 통해 Ca_2SiO_4, Fe_3O_4, $Fe_{0.925}O_{0.88}(OH)_{1.12}$ 및 $Ca_2Fe_2O_5$, slag에 $Ca(OH)_2$, Ca_2SiO_4, $Ca_3Mg(SiO_4)_2$, $Ca_2MgFe_2O_6$, $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, Fe_3O_4, Fe_2O_3, CaO 및 SiO_2으로 구성되어 있다고 보고하였고, CKD의 기존 연구 결과는 CKD의 XRD 분석 결과, calcite($CaCO_3$), lime(CaO), quartz(SiO_2), tri-calciumsilicate(C_3S), waste cement 내에 portlandite($Ca(OH)_2$), calcium silicate($CaSiO_4$ or $CaSiO_5$) 등으로 구성되어 있다고 보고하였다. CKD의 경우 28.3°, 32.3°, 37.3°, 40.5°, 50.2°에서 major peak가 관찰되었으며 각각 CaO와 KCl로 판단된다. CKD의 경우 K가 다량 포함되어 있어 다른 결과를 보였다.

3.4 CKD/CBPD의 재활용 기술

시멘트 제조공정에서 발생되는 CKD/CBPD는 물질수지 확인 결과, 폐합성수지 연료 대체율 32%에서 폐합성수지를 통한 염소(Cl_2) 유입이 전체 유입량의 85% 정도이다.

폐합성수지 자체 품질 등급제 적용에도 불구하고, 염소 표준편차 %가 평균값의 45%로, 인입에 대한 염소 농도 제어는 매우 어렵다.

시멘트 공정 내 염소 배출의 가장 큰 요소는 CBS 설비를 통한 CKD/CBPD 배출과 시멘트 반제품인 크링커로 인한 배출이다. 크링커로 인한 염소 배출은 F-CaO와 m-C_3S와 상관관계가 크며, 이는 시멘트 품질과 관계되어 이미 제약 한계값에 도달되어 공정제어로 인한 염소 Output 제어도 사실상 어렵다.

CKD/CBPD 농도는 기존 염소바이패스시스템(CBS)과 신설 CBS Fan 풍량 조정으로 농도 제어가 가능하고, KCl 회수 등 CKD/CBPD 처리시스템의 효율 향상을 도모할 수 있다.

3.4.1 시멘트 공정 내 염소(Cl_2) 거동

시멘트 공정에서 염소(Cl_2)은 주로 칼슘(K)나 나트륨(Na)과 같은 알카리 성분과 결합하여 소성시스템의 온도 범위 내에서 휘발하고 응축을 반복한다. 이로 인해 극히 일부만이 시멘트 반제품인 크링커로 배출된다.

Fig. 3.3은 KCl 및 NaCl의 응축과 휘발온도를 나타내고 있다.

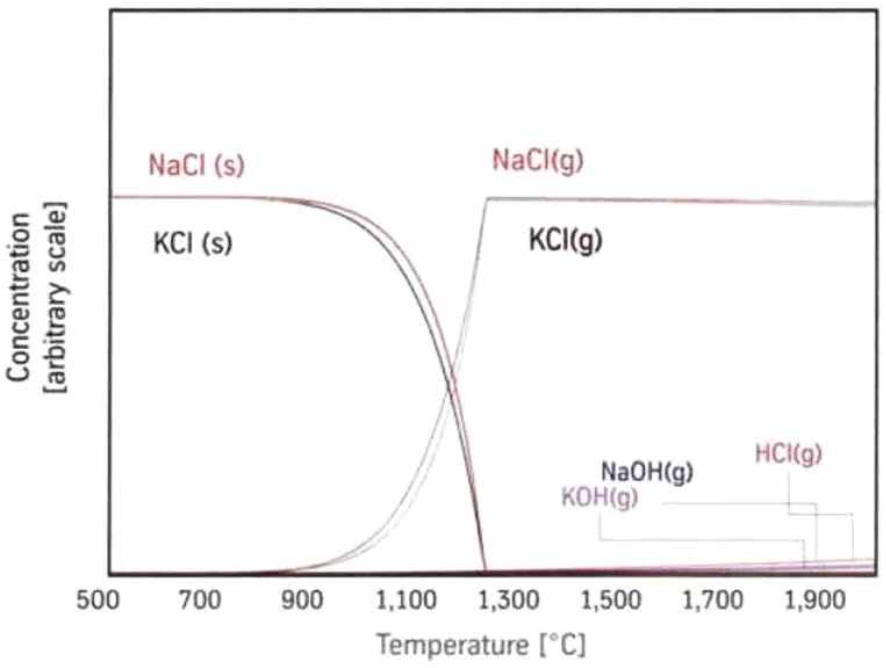


Fig. 3.3. Condensation and volatilization temperature of KCl and NaCl

[출처 : WORLD CEMENT 매거진 2018. 2월]

응축과 휘발온도가 공정 범위 내에 있어 염소(Cl)의 휘발도(Volatile degree)는 98~99%로 매우 높다. 이는 공정 내 염소(Cl_2)가 농축될 수 밖에 없으며, 공정 흐름을 방해하는 염소 농축 현상을 막기 위해 염소바이패스 시스템이 구축되어 진다. 따라서 염소 바이패스 시스템의 Gas By-pass율 설계 디자인은 최대값이 10~13%이며, 휘발도에 따

라 결정된다.

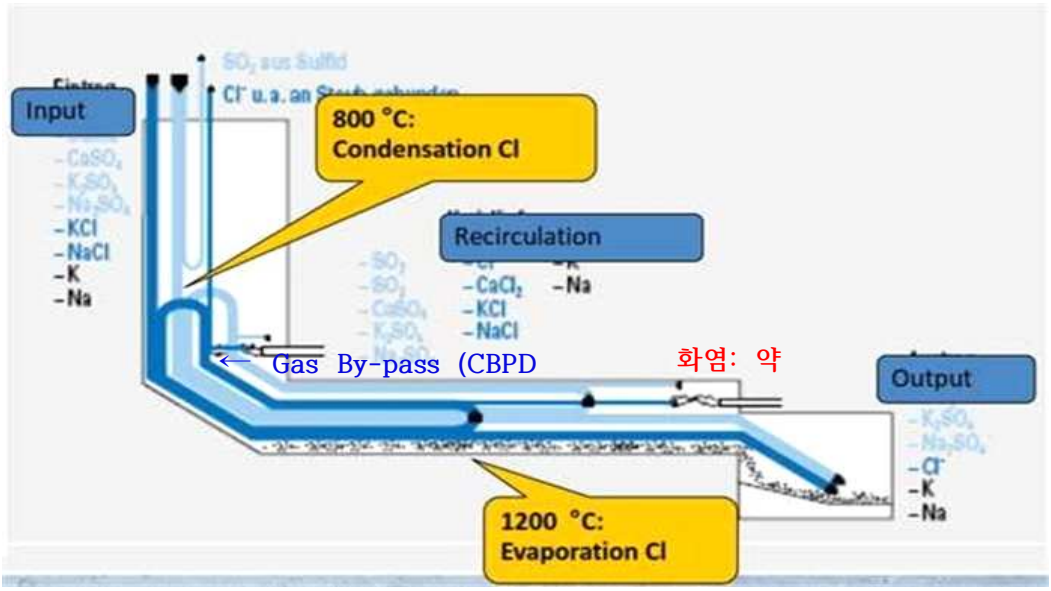


Fig. 3.4. Condensation and volatilization zones of KCl and NaCl

[출처 : WORLD CEMENT 매거진 2018. 2월]

3.4.2 염소(Cl_2) 물질수지

2022년 삼표시멘트 7호 소성로 공정 내 염소 balance 시트는 input에 가장 영향성이 큰 인자는 연료 중 폐합성수지이며, 폐합성수지 연료 대체율(현 32%)이 상승할수록 영향성이 더욱 커질 것임을 알 수 있다. 또한, 염소 성분 물질수지상의 out으로 가장 영향성이 큰 것은 CBS 바이패스율(%) 이며, 다음으로 크링커로 배출되는 염소량이다. 그러므로 휘발도가 아주 높은 98~99%의 염소를 크링커 배출로 제어하는 것은 이미 한계에 도달했음을 알 수 있다.

3.4.3 CKD/CBPD의 포집 방법

소성로(Kiln) 출구에서 강제 추가되는 온도는 1050~1150℃의 가스(gas)를 추가하여 probe 설비에서 외기 공기에 의하여 강제 급냉하면, 가스온도는 300~400℃로 낮아지며, 이때 Cl gas는 KCl dust로 표면박리되어 작은 알갱이로 고형화되어 진다. 이를 가스 내 열교환기를 통해 낮추어 바로 상대적으로 저농도인 상태로 여과집진기에서 포집하거나, 여과집진기 포집전 사이클론을 통해 저농도 조립자를 Kiln 시스템으로 돌려보내고, 고농도 미립자만을 여과집진기로 포집할 수 있다. 예열기(preheater) 인입부의 gas draft 변화에 따라 gas 중

분진 함량 차이에 따라 Cl2 농도는 변화된다. 이는 운전 중 예열기(preheater) 내 coating 형성 정도, 소성 공정 운전 변화에 변화한다.

3.4.4 CKD/CBPD의 발생량

국내 시멘트사 대부분이 Kiln 시스템으로 돌려 보내는 사이클론 시스템을 구축하고 있다.

CKD/CBPD 외부 위탁처리 시 고가의 비용이 발생되어 CKD/CBPD 발생량을 줄여야 한다. 시멘트 산업에서 탄소중립 Net-Zero 대책의 일환으로 대체연료의 사용 증대는 필연적이다. 따라서 기후변화 위기에 따른 글로벌 패러다임 형성을 위해서는 저탄소, 친환경 경제 성장의 ESG 경영, 기후 위기에 따른 2050 탄소중립 가속화, 탄소배출권 거래제 및 탄소국경세 등 감축을 위한 제도가 필수적이다. 온실가스 다배출 및 에너지 과다 업종인 시멘트산업의 변화가 요구된다.

시멘트 제조업 온실가스 배출은 발전(37%) > 철강(19%) > 석유화학(10%) > 시멘트(7%) > 정유(5%)으로 온실가스 다배출 5대 업종 중 하나이다. 또한, 시멘트 제조과정 중 온실가스 배출은 주원료인 석회석 탈탄산과 화석연료 사용이다. 따라서 시멘트 산업에서 온실가스 감축을 위한 연료와 원료의 대체가 시급한 현실이다. EU 탄소감축입법안('Fit for 55')과 맞추어 유럽 시멘트 업계는 5C(Clinker-Cement - Concrete-Construction-(re)Carbonation)을 구축하고, 유럽 시멘트 제조사 연료 대체 평균 60%, 한국은 30% 이내 수준으로 유지코져 한다.

이를 위한 기술개발 필요성으로 폐합성수지 연료의 대체 증진을 위해 'Cl by-pass dust의 안정적 처리 방안 개발 및 자원화 기술이 요구되고 있다. 연료 대체 과정 중 발생되는 CKD/CBPD 발생에 대한 안정적 처리와 폐합성수지 사용 증가와 함께 비례적으로 CKD/CBPD 위탁처리량이 증가하고 있다('22년 약 5만 톤).

CKD/CBPD 외부 위탁처리 시 폐기물 매립 등 또 다른 사회적 문제가 발생되기 때문에 CKD/ CBPD 부산물의 처리 시 유효 자원화로 부가가치를 향상시키기 위해서 수세 Dust 시멘트/크링커 원료로 재활용하고, 유효자원 (KCl) 추출 후 고부가가치 제품화가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 시멘트 제조 공정에서 발생하는 분진(CBPD/CKD)인 염화물 dust로부터 유효자원을 추출하고, 잔류물을 시멘트 원료로 활용하는 기술, 광물탄산화를 통한 안정화 기술, KCl dust를 용해해 상등수를 인근 하수처리장 HOCl 대체재로 사용을 검토하였다. 이를 위해서 다음과 같은 연구가 필수적이다. 염소바이패스시스템(CBS)을 통해 발생한 염소바이패스분진(CBPD)에서 염화칼륨(KCl)을 추출하는 수세과정에서 탄산 광물화하는

공정기술, 수세공정에서 남은 수산화칼슘[$Ca(OH)_2$] 또는 배기가스 이산화탄소(CO_2)를 탄산광물화물(탄산칼슘, $CaCO_3$)을 시멘트 원료로 재활용하는 기술, 추출된 유효자원(KCl)을 칼륨비료 이상의 제품 KCl 고순도화 기술과 용해 후 하수처리장 HOCl 대체재로 사용을 검토하였다.

Fig. 3. 5는 CKD/CBPD 탄산광물화 및 KCl 생산 개략도이다.

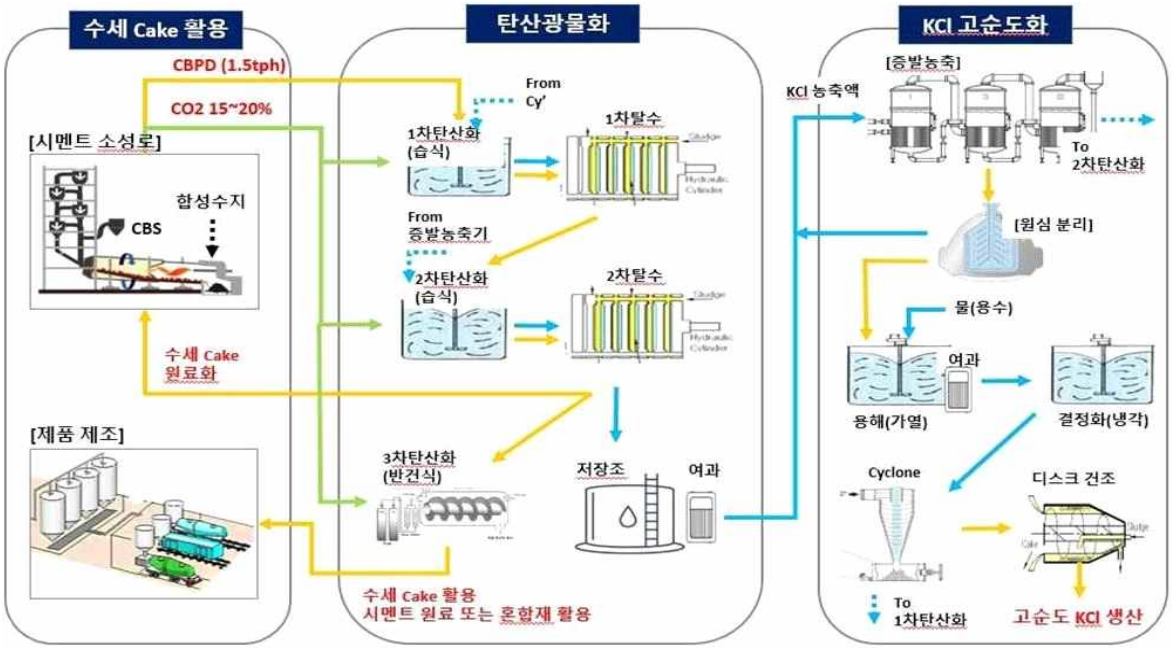


Fig. 3. 5. Production schematic of carbonate mineralization and KCl in CKD/CBPD

3.5 CKD/CBPD의 재활용소재 개발

지구 온난화로 인한 기후변화는 우리가 해결해야 할 시급한 문제이다. 지구 온난화로 인한 해수면 상승은 홍수, 가뭄 등은 우리 생활에 직·간접적인 영향을 주고 있다. 국제사회는 2015년 파리기후변화 협약을 체결하고, 이에 대한 대응과 노력을 기울이고 있으나 지구 온난화가 가속화되고 있다. 세계적으로 2100년까지 지구 평균온도 상승을 1.5℃ 이내로 제한하기 위한 '2050 탄소중립' 목표를 설정하였다.

우리나라도 2020년 12월 '2050 탄소중립'을 목표로 하는 장기저탄소발전전략을 수립하였다. 화석연료의 사용이 많은 산업구조를 가진 우리나라에서는 철강, 시멘트, 석유화학 등 산업계에서 배출되는 온실가스 감축에 대한 장·단기 전략을 수립하여 추진 중이다. 후방산업에 대한 영향이 큰 시멘트 산업은 전세계에서 2019년 기준 약 23억 톤의 온실가스를 배출하여 전세계 배출량의 7%를 차지하고 있다. 국제에너지기구에서는

2050년까지 시멘트 산업의 성장률을 12~23%로 예상하고 있다. 그러나 온실가스 배출량 증가는 동일 기간 중 약 4%에 이를 것으로 예측하고 있다. 이는 시멘트 산업에서 온실가스 감축을 위한 강력한 기술적 진전이 이루어질 것이라는 것을 의미한다. 우리나라 시멘트 산업은 약 4,000만 톤의 시멘트 생산과 2,400만 7천 톤의 이산화탄소(CO_2)를 배출하여 4번째로 온실가스를 많이 배출하는 산업부문이다.

시멘트 산업에서 배출되는 온실가스는 시멘트 원료로 사용되는 석회석이 열적으로 분해되는 과정에서 발생하는 CO_2(Process CO_2)가 약 60%를 차지하며, 클링커 생산을 위해 시용되는 화석연료의 연소에 의해 발생되는 CO_2(combustion CO_2)가 약 40%를 차지한다. 온실가스 배출의 대부분이 화석연료 연소에 의해 발생하는 철강, 석유화학, 발전 등 다른 산업 부문과는 다른 시멘트 원료의 탈탄소에 의해 발생하는 CO_2가 절반 이상을 차지하는 특성을 보인다. 시멘트 원료로 사용되는 석회석을 대체할 수 있는 물질이 개발되지 않았기 때문에 시멘트 산업은 다른 산업 부문에 비해 온실가스 발생량이 많고, 획기적인 온실가스 저감효과를 기대하기가 어려운 실정이다.

시멘트 산업에서 배출되는 온실가스 감축을 위해 적용할 수 있는 기술은 CCUS(carbon capture, utilization and storage : 이산화탄소 포집 활용 및 저장) 기술을 포함한 혁신기술 적용, 시멘트 원료인 석회석 대체, 연료 전환, 효율 향상으로 분류할 수 있다. 이러한 기술군 중 석회석 소성을 위해 사용되는 유연탄과 같은 화석연료를 폐합성수지, 바이오매스 등으로 대체하며, 이때 발생한 CO_2를 포집하는 것과 동시에 유용한 물질로 전환하는 것이 가장 효과적으로 CO_2를 저감할 수 있는 기술로 부각되고 있다.

국내 시멘트 업계에서는 시멘트 제조 원가에서 가장 큰 비중을 차지하는 유연탄을 폐합성수지로 전환하는 시도가 진행 중이다. 유연탄을 폐합성수지로 대체할 경우 시멘트 업계에서는 원가 절감 및 온실가스 감축효과를 얻을 수 있으며, 국가 자원에서는 폐플라스틱 대란을 일부 해소할 수 있는 대안으로 떠오르고 있다. 그러나 폐합성수지를 연소할 때 생성되는 염소성분(Cl_2)이 시멘트 킬른 내에서 킬른더스트에 고농도로 침적되어 고농도 염소성분이 함유된 시멘트 킬른더스트(CKD: Cement Kiln Dust)가 대량 발생하는 문제점이 있다(Cl^-의 짝 이온으로 광물로부터 K^+가 추출되어 KCl가 생성됨). 고농도 염소성분이 함유된 CKD/CBPD는 지정폐기물로 분류되며, 처리 비용이 약 40만원/톤으로 업계의 수익성 개선에 큰 걸림돌로 작용한다. 폐합성수지 30만 톤을 연료로 시용할 경우 고농도 염소함유 CKD/CBPD는 약 2.2만 톤이 생성되며 우리나라 시멘트 업계에서 활용되는 폐합성수지 양이 약 140만 톤임을 고려하면 약 10만 톤 이상의 고농도 염소함유 CKD/CBPD가 발생하는 것으로 추정된다. 이러한 지정폐기물 발생이 원료로서의 폐합성수지 사용 확대를 방해하는 장애물 중 하나이다.

본 연구에서는 지정폐기물로 막대한 처리비용이 필요한 고농도 염소함유 CKD/CBPD를 이산화탄소 광물화의 원료로 이용할 수 있는 점에 착안하여 시멘트 공정에서 배출된 CO_2와 CKD/CBPD를 동시에 처리할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

Fig. 3.6은 시멘트 생산 공정도 및 온실가스 발생원을 나타내고 있다. 하나의 반응장치에서 CO_2 포집과 동시에 광물화 반응이 진행되기 때문에 공정 설치비 및 운영비를 크게 절감할 수 있다. 또한 기-액-고 삼상 반응효율 증진을 위해 유체의 흐름만으로 유수한 반응 효율을 얻을 수 있는 정적혼합기(static mixer)를 적용하였다. 전산유체역학 계산 결과, static mixer가 존재할 경우 CO_2 포집 및 탄산칼슘($CaCO_3$) 전환율이 많이 증가하였으며, 반응완결 시점 또한 단축할 수 있었다.

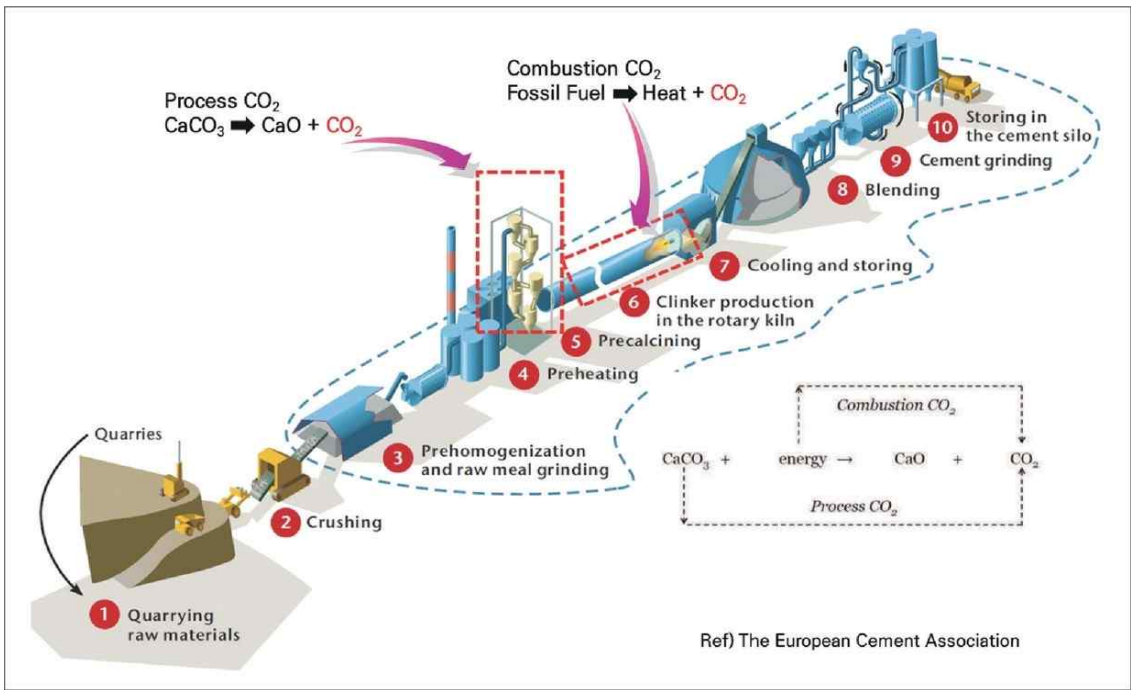


Fig. 3.6. Cement production process diagram and greenhouse gas sources

위 반응시스템을 통한 CO_2 제거효율은 97.5%를 얻었으며, 포집된 CO_2는 100% 탄산칼슘으로 전환되었다. 생성된 탄산칼슘은 제지, 화학, 건자재 등 다양한 용도로 시용될 수 있다. 그러나 제지, 화학 제품으로 활용하기 위해서는 탄산칼슘 순도 향상을 위한 분리 공정이 추가되며 수송비용 등이 필요하므로 시멘트 원료로 혼합하여 사용하는 것이 대량 사용 측면이나 경제적인 측면에서 가장 바람직한 방안으로 판단된다.

CO_2로부터 생성된 탄산칼슘은 기존 시멘트 원료에 20wt.% 이하로 적용될 수 있는 것으로 보고되고 있다. 시멘트 원료로 활용될 경우 시멘트 생산에 드는 에너지와 원료 사용량을 줄일 수 있으며, 1톤의 시멘트 생산당 0.8톤의 온실가스를 줄일 수 있는 장점이 있다.

Fig. 3.7. 시멘트 산업 공정에서 발생되는 CO_2와 CKD/CBPD를 활용한 온실가스 저감기술 개략도이다.

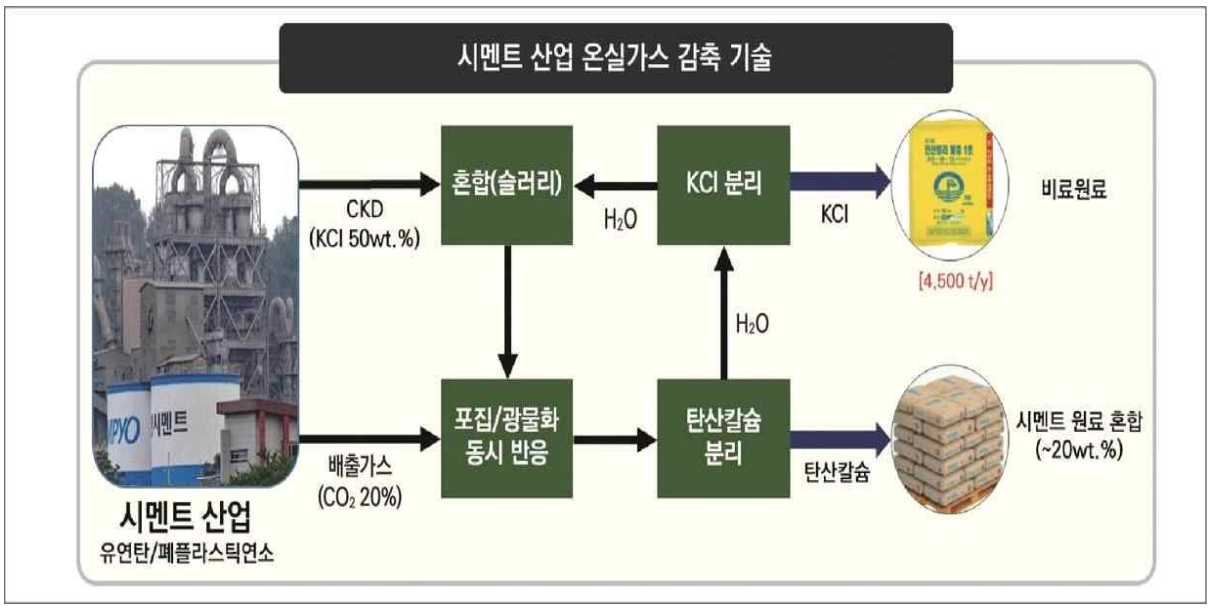


Fig. 3.7. Greenhouse gas reduction technolpgy schematic in CO_2 generated in cement industry processes and using CKD/CBPD

Static mixer에서 얻어진 탄산칼슘은 필터프레스(filter press)를 통해 액체와 고체로 분리된다. 분리된 액체는 고농도의 KCl을 포함하고 있어 이를 회수하여 활용할 필요가 있다. 이 분리공정에 대한 연구를 통해 에너지가 가장 적게 소요되는 KCl 분리 공정을 개발할 수 있으며, 분리된 KCl은 전량 수입되는 칼리비료의 원료로 사용할 수 있기 때문에 비료회사에 전량 판매가 가능하다. KCl을 추출하고 남은 물은 고농도 CKD/CBPD의 혼합을 위해 재사용되기 때문에 개발공정은 폐수 발생 및 추가적인 물 공급이 필요 없는 환경친화적 공정이다.

이런 기술은 시멘트 산업으로 배출되는 염소(Cl_2)와 지정폐기물인 CKD/CBPD를 활용한 공정으로 CO_2 저감과 동시에 유용한 건자재 및 비료 원료를 생산할 수 있다. 또한 폐합성수지 활용 확대의 가장 큰 걸림돌 중 하나인 고농도 염소함유 CKD/CBPD를 100% 재활용할 수 있어 폐기물 처리 비용을 절감할 수 있으며, 국가적으로는 폐플라스틱 대란을 해소할 수 있는 방안 중 하나이다.

시멘트 공정에서 발생하는 CO_2 저감을 위한 가장 타당한 기술로 CCU(Carbona Capture and Utilization, 이산화탄소 포집 활용) 기술이 부각되고 있으나, 현 기술 수준에서 경제성이 없으며 스케일업(scale-up)이 용이한 CCU 기술은 전무한 실정이다. CCU 기술 중 상

평-구도로 확장할 수 있는 기술은 광물화 기술로 평가되고 있다. 또한 CCU 기술의 수익성 확보를 위해서는 CCU 기술에 드는 비용을 상쇄할 수 있는 추가적인 기술과 결합하여야 한다.

본 기술은 국내외 시멘트 기업에 확대 적용을 통해 탄소중립에 이바지함과 동시에 유사한 문제점을 안고 있는 중국, 베트남 등에 기술 수출이 기능할 것으로 판단된다.

3.6 CKD/CBPD의 하수처리장 HOCl 대용

시멘트 제조공정에서 발생하는 KCl dust를 이용하여 배가스 이산화탄소를 포집하는 탄소자원화기술 및 건설용 재활용소재 개발과 하수처리장 차아염소산(HOCl) 대용으로 활용하는 포괄적 융합기술을 통하여 국가 “2050 탄소중립” 실천과 자원재순환 패러다임으로 지역사회 상생모델을 도출하고자 한다.

정부의 정책기조에 부합한 “2050 탄소중립”의 탄소포집재사용(CCU) 및 ESG 경영전략에 부응하고, “2050 탄소중립” 실천으로 삼표시멘트공장 CO_2 처리 및 포집 실증 인프라 구축으로 최종 이산화탄소 배출 ZERO화로 지자체와의 상생협력 및 지역경제 활성화에 기어코져한다. 또한, 대형 플랜트산업의 지속가능한 친환경 운영에 따른 재정적 기여와 고용효과 및 사회적 기업인식으로 지역 사회에 확산되기를 기대한다.

CKD/CBPD의 주요 화학물질은 KCl dust로써 주요성분은 CaO, Al_2O_3, SiO_2 등 무기질 및 염화물 (Cl^-)이다. KCl dust 발생량은 약 30,000ton/year으로 아세아시멘트(1만5천 톤), 성신양회(1만5천 톤), 한일시멘트(2만6천 톤) 등이다.

본 연구에서는 기존기술의 실용성 및 경제성을 평가하고, KCl의 $CaCO_3$ 전환기술을 전환하기 위해서 KCl dust 용해장치를 설계하고, KCl dust를 물에 용해하여 상등수는 하수처리장 사용하고자 한다.

Fig. 3.8은 삼척공공하수처리시설 처리공정 모식도를 나타내고 있다. KCl dust 액상 상등수(삼표 제조)를 하수처리장 2차 침전조 및 방류수에 투입할 수 있는 성상으로 변환하고, 하수처리장 공정도의 2차 침전지 후단에 상등액을 투입한다.

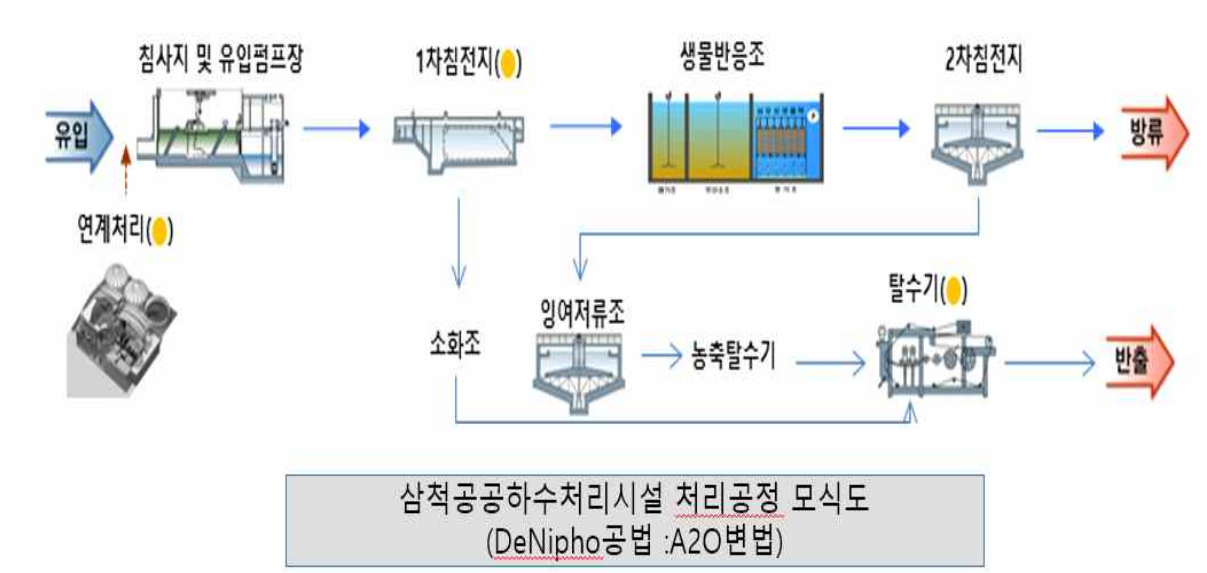


Fig. 3.8. Schematic diagram of the processing of public sewage treatment facility in Samcheok.

KCl dust 전처리는 유해성분을 분리제거하고, pH을 조절하여 투입농도를 설정한다. 제조된 살균소독제액 내 염소성분의 성상 조사(Cl, Cl_2, ClO, ClO_2 등)를 실시하면, 결국 이산화염소(ClO_2)가 대부분으로 염소 성상에 따른 하수처리장 차아염소산의 대체효과 분석을 하수처리장의 경우 암모니아질소(NH_3-N)와 황화수소(H_2S) 처리가 HOCl 대용으로 사용된다. 또한 배출수의 일반세균 및 대장균 제거효과 분석 및 악취처리 효과도 기대할 수 있다.

3.6.1. 이산화염소(ClO_2)의 물리·화학적 특성과 해리

이산화염소는 염소산족의 하나로 휘발성이 있는 매우 활동적인 분자상의 자유라디칼 형태의 화합물이다. 액상의 이산화염소는 진한 녹황색을 나타내며, 그 형태나 냄새 측면에서 염소와 유사하다. 하지만 액상에 대한 용해도는 20℃, 대기압에서 염소가스보다 약 10배 이상 높다(전건, 2005).

이산화염소의 물리·화학적 특성은 Table 2.2와 같으며, 구조도는 Fig. 3.9와 같다. 이산화염소의 농도가 공기중에 0.3ppm으로 존재할 때 후각에 의해 감지될 수 있으며, 45ppm에서는 호흡기에 자극을 주며, 고농도로 노출 시에는 폐부종을 일으키기도 한다.

이산화염소 가스는 -40℃, 200.5mmHg 이상에서 매우 불안정하여 폭발의 위험이 있으므로 저장이 곤란하다. 액상의 이산화염소 또한 10g/ℓ 이상의 농도에서는 폭발성이 있어 보관 및 운반이 어렵기 때문에 반드시 현장에서 제조해야 한다. 또한, 액상의

이산화염소는 매우 휘발성이 강하여 개방된 용기에서 불안 정하기 때문에 공기와의 접촉 시 빠르게 제거될 수 있으며, 광원의 UV파장에 의해서도 쉽게 분해된다.

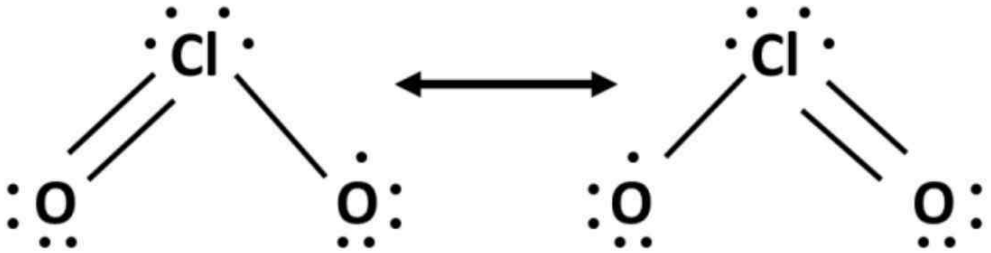


Fig. 3.9. Structural diagram of chlorine dioxide

[출처 : http://laser.chem.olemiss.edu/~hammergroup514/theses/Sutton_Thesis-finaldraft.pdf]

Table 3.2 Physical and chemical characteristics of chlorine dioxide

Parameter	Value
Molar mass	67.45 g/mol
Density	2.757 g dm^{-3} (STP)
Melting point	−59 ℃ (214 K)
Boiling point	11 ℃ (284 K)
Vapor pressure	490mm Hg (at 0℃)
Critical temperature	−33.34 ℃ (405.5 K, 111.3atm)
Solubility in H_2O	8g/ℓ (at 20℃)
Solubility in hexane	~ 60 g/ℓ (at 22℃)
Heat of formation	25 kcal/mol
Heat of vaporization	6.52 kcal/mol
Heat of solution	6.6 kcal/mol
Molar absorptivity	1250 ㎝-1M-1
Acidity	3.0 pk_a
△f H Θ298	104.6 kJ·$mole^{-\backslash}$
S o 298	257.22 J·$mole^{-1}$·K^{-1}
Henry ′ s law coefficient	4.01 ×10^{-2} k_H atm ㎥ $mole^{-1}$ (at 20℃)

Table 3.3은 분압과 온도 차로 물에서 ClO_2의 용해도를 나타낸다.

Table 3.3 Solubility of ClO_2 in water at different temperature and partial pressure

Temperature (℃)	Partial Pressure (mm of Hg)	Solubility(g/ℓ)
25	34.5	3.01
25	22.1	1.82
25	13.4	1.13
25	8.4	0.69
40	56.2	2.63
40	34.3	1.60
40	18.9	0.83
40	9.9	0.47
60	106.9	2.65
60	53.7	1.18
60	21.3	0.58
60	12.0	0.26

신호상 등(2000)은 Fig. 3.10과 같이 이산화염소 발생장치의 특성 및 조건에 따라 ClO_2^-, ClO_3^-, Cl^- 등과, 이 외 ClO_2^-, HCl, Cl^-, Cl_2, HOCl, $HOCl_2$, $HClO_3$의 염소종들이 생성된다고 보고하였다.

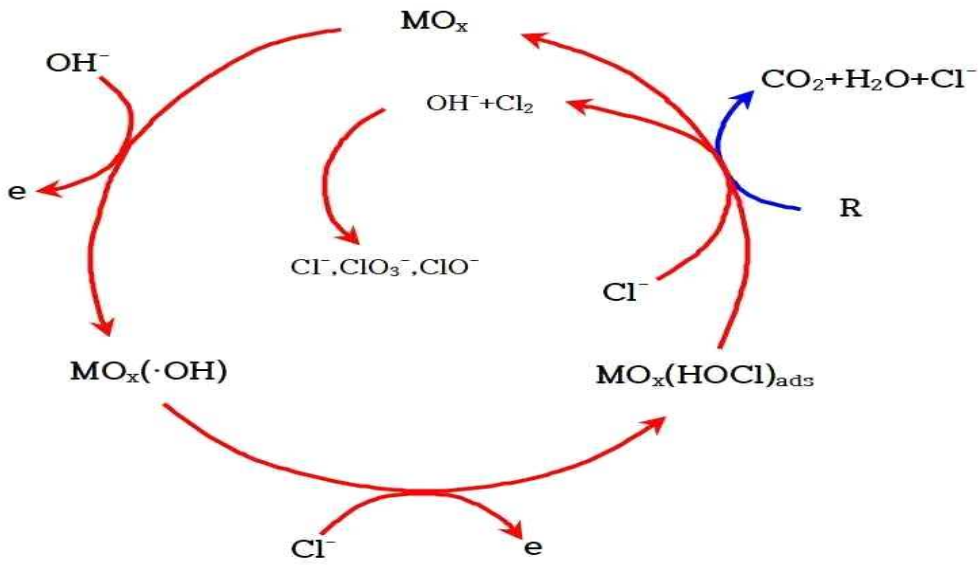


Fig. 3.10. Reaction pathway for indirect oxidation

이산화염소 염소종들의 물리적 특성과 산화수를 정리하면 Table 3.4와 같다.

Table 3.4 Oxidation number of chlorine species

Oxidation State	Oxidation Number	Compounds	Name
Chlorine(-Ⅰ)	-1	Cl^-	Chloride
Chlorine(0)	0	Cl_2	Molecular Chlorine
Chlorine(Ⅰ)	1	HOCl, ClO^-	Hypochlorous acid, Hypochlorite ion
Chlorine(Ⅲ)	3	$HOCl_2$,ClO_2^-	Chlorite ion
Chlorine(Ⅳ)	4	ClO_2	Chlorine dioxide
Chlorine(Ⅴ)	5	$HOCl_3$,ClO_3^-	Chlorate ion

1) 수용상 $ClO_{2(aq)}$의 해리

3.6.2. NH_3와 ClO_2의 반응 메커니즘

하수처리장에서 악취의 주요소인 암모니아는 물에 대한 용해도가 높으며, 수용액상 해리될 경우 pH조건에 따른 암모니아의 존재 형태가 다르다. 우선 기체상의 암모니아가 수중으로 용해할 경우, pH에 따라 프리암모니아($NH_{3(aq)}$)와 암모늄이온(NH_4^+)으로 존재할 것이다.

Fig. 3.11과 같이 암모늄이온(NH_4^+)은 pH 6 이하에서 100% 존재하며, pH 6에서부터 pH 12까지 점점 감소함을 알 수 있다. 한편, 프리 암모니아(NH_3)는 pH 6부터 존재하여 pH 12까지 100%를 존재 범위를 나타냈다. pH 9.5는 암모늄이온(NH_4^+)과 프리 암모니아(NH_3)가 5:5 존재하는 범위를 나타내고 있다(강정희, 2019).

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH \quad (3.1)$$

$$NH_4OH \rightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (3.2)$$

수용액상 해리된 이산화염소의 염소종들과 암모니아의 반응 메커니즘에 서는 pH 12이하의 대부분 반응으로 프리암모니아(NH_3) 보다는 암모늄 이온(NH_4^+) 반응이 주반응으로 나타날 것이다. 따라서, 암모늄이온 (NH_4^+)과 주로 생성되기 쉬운 이산화염소의 염소종과의 반응식을 나타내 면 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$NH_4^+ + Cl^- \rightarrow NH_4Cl \quad (3.3)$$

$$NH_4^+ + ClO^- \rightarrow NH_4ClO \quad (3.4)$$

$$NH_4^+ + ClO_2^- \rightarrow NH_4ClO_2 \quad (3.5)$$

$$NH_4^+ + ClO_3^- \rightarrow NH_4ClO_3 \quad (3.6)$$

$$NH_4^+ + HOCl \rightarrow NH_4Cl + OH^- \quad (3.7)$$

$$2NH_4^+ + HOCl_2 \rightarrow 2NH_4Cl + OH^- \quad (3.8)$$

$$2NH_4^+ + 2HClO_3 \rightarrow 2NH_4Cl + H_2 + 3O_2 \quad (3.9)$$

암모늄이온(NH_4^+)은 +1가로 -1가인 Cl^-과의 반응속도가 가장 클 것이라 판단된다. 이에 따른 암모늄이온(NH_4^+)과 이산화염소 종들과의 반응경로를 Fig. 3.11에 나타냈고, 이와 같이 이론적 최종 반응식을 (식 3.10)에서 (식 3.12)와 같이 나타낼 수 있다.

$$16NH_3 + 6ClO_2 \rightarrow 5N_2 + 6NH_4Cl + 12H_2O \quad (3.10)$$

$$16NH_3 + 2ClO_2 \rightarrow 5N_2H_4 + 4NH_4OH + 2NH_4Cl \quad (3.11)$$

$$12NH_3 + 2ClO_2 \rightarrow 5N_2H_4 + 2NH_4Cl + 4H_2O \quad (3.12)$$

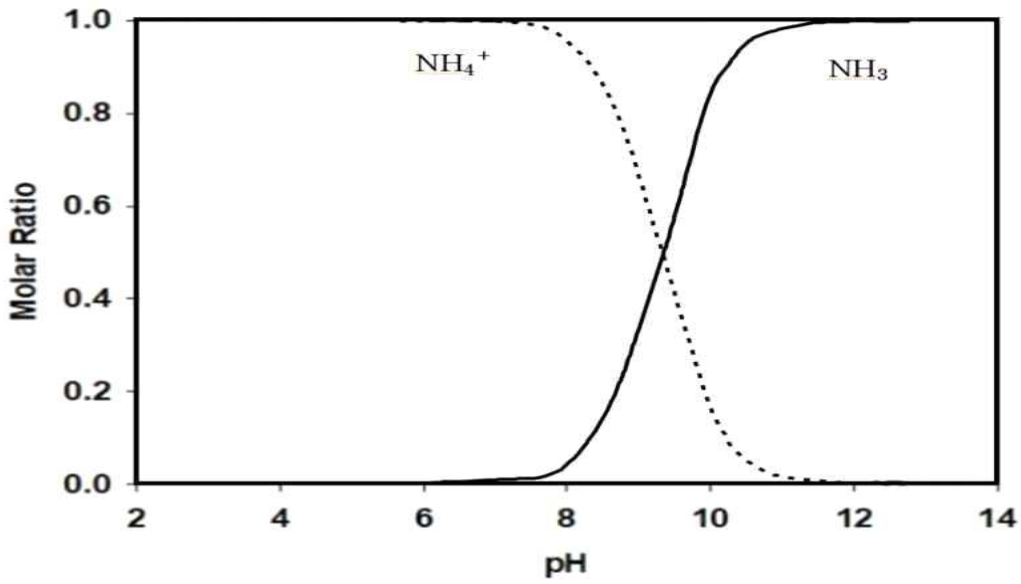


Fig. 3.11. Predominant species of NH_3 at different pH variation

Fig. 3.12는 ClO_2 종들과 NH_3의 반응경로를 나타냈다.

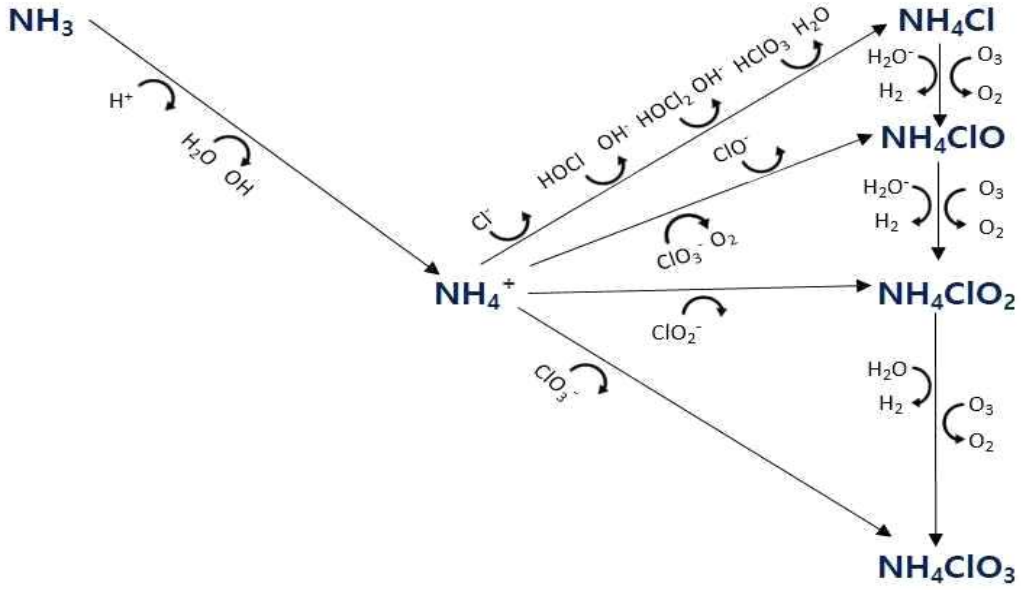


Fig. 3.12. Reaction pathway of NH_3 with chlorine dioxide species

3.6.3. H_2S와 ClO_2의 반응 메커니즘

하수처리장에서 악취의 또다른 주원인은 황화수소(H_2S)이다. NH_3는 물에 대한 용해도가 52g/100㎖(20℃)인 반면, 황화수소는 4g/100㎖(20℃)으로 매우 낮은 편이다. 기상의 황화수소는 매우 불안정하고, 1차 이온화율이 0.9×10^{-9}으로 매우 낮은 화학적 특성상 빠른 시간 내 쉽게 HS^-와 H^+이온으로 (식 2.48)과 같이 해리된다(강정희, 2019).

Fig. 3.13은 가스상 황화수소가 액상으로 용해되면서 해리될 경우 pH조 건에 따른 황화수소 이온 존재형태를 나타냈다. 황화수소는 pH 4에서부터 pH 10까지 점점 감소하는 반면, HS^- 이온은 pH 4에서부터 pH 10까지 점점 증가함을 알 수 있다. pH 7.2에서 HS^- 와 H_2S가 5:5의 범위를 나타냈으며, 또한 pH 12 이상에서는 HS^-이온이 해리되어 S^{2-}이온으로 존재하게 된다(강정희, 2019).

$$H_2S \rightarrow H^+ + HS^- \rightarrow 2H^+ + S^{2-} \qquad (3.13)$$

수용상 이산화염소의 염소종들과 용해된 황화수소의 이온들과의 반응 메커니즘에서는 pH 12 이하의 반응이 대부분으로 HS- 이온반응이 주반응으로 나타날 것이다. 따라서, HS^-

이온과 이산화염소 염소종들간의 반응 경로를 Fig. 3.13과 같이 나타낼 수 있다.

(식 3.13)과 같이 H^+ 이온이 발생됨에 따라 pH 감소영향이 나타나고, pH 6~10 이하의 반응에서는 HS^- 이온 반응영역이 더 확대될 것으로 판단된다.

이에 따라 HS^- 이온과 이산화염소 종들과의 반응식을 (식 3.14)에서 (식 3.15)까지 나타낼 수 있으며, 반응 부산물로서 황(S)염이 발생될 수 있다. 또한, (식 3.21)에서 H^+ 이온을 주입하기 위해 H_2SO_4를 추가한다면 더 활성화된 반응을 유도할 수 있을 것이며, 최종 반응식을 정리하면 (식 3.22)와 같다.

$$2HS^- + ClO_2 \rightarrow 2S + Cl^- + H_2O_2 \quad (3.14)$$

$$2HS^- + ClO_2 \rightarrow 2S + ClO^- + H_2O \quad (3.15)$$

$$8HS^- + 2ClO_2 \rightarrow S_8 + Cl_2 + 4H_2O \quad (3.16)$$

$$8HS^- + 4ClO^- \rightarrow S_8 + 2Cl_2 + 4H_2O \quad (3.17)$$

$$12HS^- + 2ClO_3^- \rightarrow 12S + Cl_2 + 6H_2O \quad (3.18)$$

$$4HS^- + 2HClO \rightarrow 4S + Cl_2 + 2H_2O + 2H^+ \quad (3.19)$$

$$H_2S + ClO_2 \rightarrow SO_2 + 2H^+ + Cl^- \quad (3.20)$$

$$4S + 4ClO_2 \rightarrow 4SO_2 + 2Cl_2 \quad (3.21)$$

$$8H_2S + 4ClO_2 \rightarrow S_8 + 2Cl_2 + 8H_2O \quad (3.22)$$

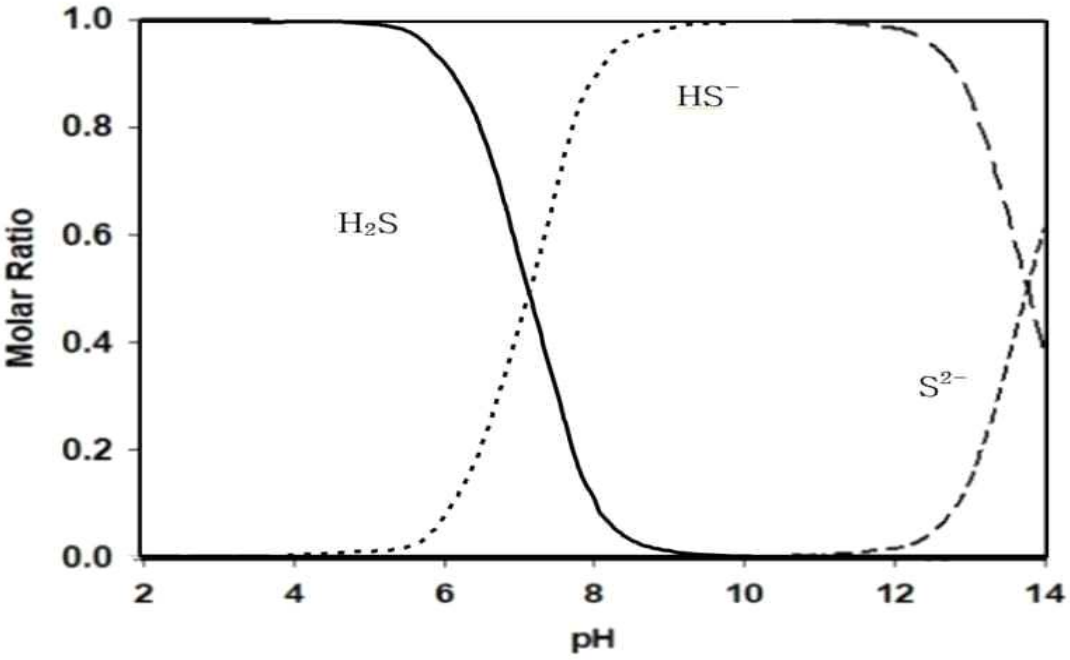


Fig. 3.13. Predominant species of H_2S at different pH variation

3.6.4. NH_3와 H_2S의 동시존재 시 ClO_2의 반응 메커니즘

앞에서 살펴본 바와 같이 암모니아는 물에 대한 용해도가 높고, 황화수소는 화학적 특성상 빠른 시간내 쉽게 HS^- 와 H^+ 이온으로 해리되어 암모니아와 황화수소를 동시에 주입 시 이산화염소의 반응식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

특히, 암모니아와 이산화염소 종들과 반응에서 OH^-의 영향으로 pH 상승하는 반면, 황화수소와 이산화염소 염소종들과 반응에서 H^+이온으로 pH 하강하는 작용을 하게 되어, 암모니아와 황화수소 동시 주입 시에는 상호간 중화반응으로 서로에 대한 반응을 활발하게 할 것으로 보고한바 있다(강정희, 2019).

Fig. 3.14는 H_2S와 ClO_2 종들의 반응 경로를 나타내고 있다.

$$NH_3 + H_2S \rightarrow NH_4HS$$
$$2NH_3 + H_2S \rightarrow (NH_4)_2S$$
$$2NH_3 + H_2S + ClO_2 \rightarrow N_2H_4 + S + 2H_2O + Cl^-$$

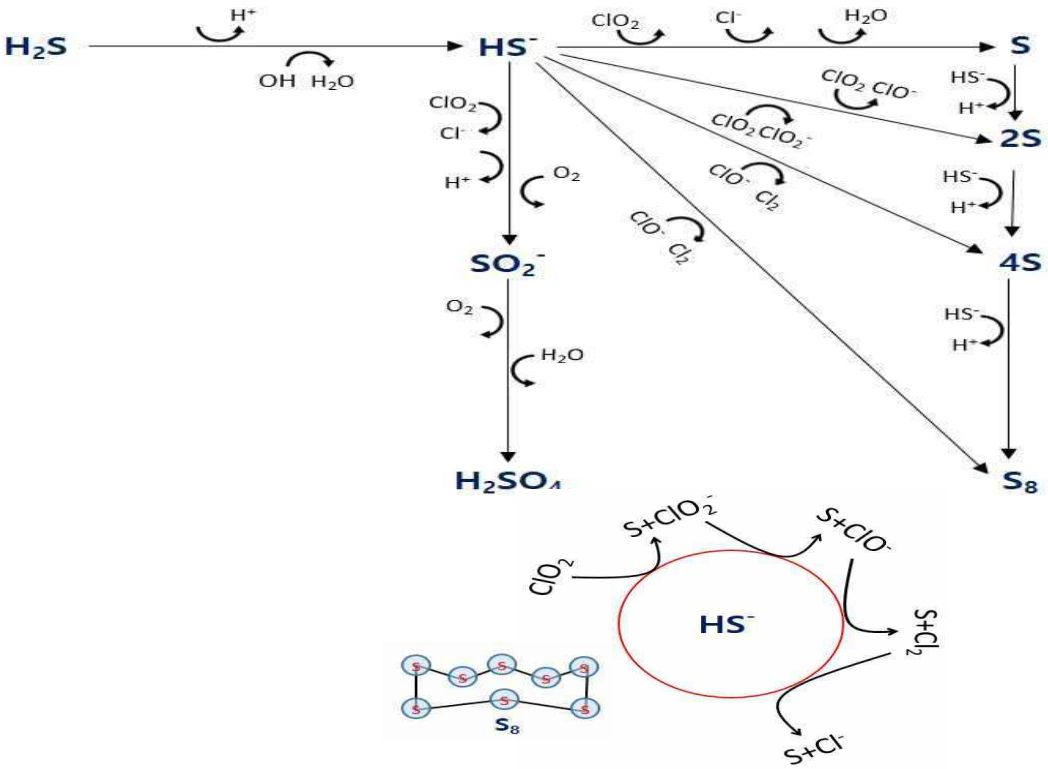


Fig. 3.14. Reaction pathway of H_2S with chlorine dioxide species

제4장. 결론 및 기대효과

4.1 결론

지구 온난화로 인한 기후변화는 우리가 해결해야 할 시급한 문제이다. 우리나라 시멘트 산업은 약 4,000만 톤의 시멘트 생산과 2,400만 7천 톤의 이산화탄소(CO_2)를 배출하여 4번째로 온실가스를 많이 배출하는 산업부문이다.

시멘트 산업에서 배출되는 온실가스는 시멘트 원료로 사용되는 석회석이 열적으로 분해되는 과정에서 발생하는 CO_2(Process CO_2)가 약 60%를 차지하며, 클링커 생산을 위해 사용되는 화석연료의 연소에 의해 발생되는 CO_2(Combustion CO_2)가 약 40%를 차지한다.

시멘트 산업에서 배출되는 온실가스 감축을 위해 적용할 수 있는 기술은 CCUS(Carbon Capture, Utilization and Storage, 이산화탄소 포집 활용 및 저장) 기술을 포함한 혁신기술 적용, 시멘트 원료인 석회석 대체, 연료 전환, 효율 향상으로 분류할 수 있다. 이러한 기술군 중 석회석 소성을 위해 사용되는 유연탄과 같은 화석연료를 폐합성수지, 바이오매스 등으로 대체하며, 이때 발생한 CO_2를 포집하는 것과 동시에 유용한 물질로 전환하는 것이 가장 효과적으로 CO_2를 저감할 수 있는 기술로 부각되고 있다. 유연탄을 폐합성수지로 대체할 경우 시멘트 업계에서는 원가 절감 및 온실가스 감축효과를 얻을 수 있으며, 국가 자원에서는 폐플라스틱 대란을 일부 해소할 수 있는 대안으로 떠오르고 있다. 그러나 폐합성수지를 연소할 때 생성되는 염소성분(Cl_2)이 시멘트 킬른 내에서 킬른더스트에 고농도로 침적되어 고농도 염소성분이 함유된 시멘트 킬른더스트(CKD: Cement Kiln Dust)가 대량 발생하는 문제점이 있다(Cl^-의 짝 이온으로 광물로부터 K^+가 추출되어 KCl가 생성됨). 고농도 염소성분이 함유된 CKD/CBPD는 지정폐기물로 분류되며, 처리 비용이 약 40만 원/톤으로 업계의 수익성 개선에 큰 걸림돌로 작용한다. 폐합성수지 30만 톤을 연료로 시용할 경우 고농도 염소함유 CKD/CBPD는 약 2.2만 톤이 생성되며, 우리나라 시멘트 업계에서 활용되는 폐합성수지 양이 약 140만 톤임을 고려하면 약 10만 톤 이상의 고농도 염소함유 CKD/CBPD가 발생하는 것으로 추정된다.

본 연구에서는 지정폐기물로 막대한 처리비용이 필요한 고농도 염소함유 CKD/CBPD를 이산화탄소 광물화의 원료로 이용할 수 있는 점에 착안하여 시멘트 공정에서 배출된 CO_2와 CKD/CBPD를 동시에 처리할 수 있는 기술이 가장 바람직한 기술로 판단된다. 또한 하수처리장 차아염소산(HOCl) 대용으로 활용하는 포괄적 융합기술을 통하여 국가 “2050

탄소중립” 실천과 자원재순환 패러다임으로 지역사회 상생모델도 바람직하다고 판단된다. 이를 통해서 정부의 정책기조에 부합한 “2050 탄소중립”의 탄소포집재사용(CCU) 및 ESG 경영전략에 부응하고, “2050 탄소중립” 실천으로 시멘트공장 CO_2 처리 및 포집 실증 인프라 구축으로 최종 이산화탄소 배출 ZERO화로 지자체와의 상생협력 및 지역경제 활성화에 기여할 것으로 판단된다.

4.2 기대효과

지금까지의 연구결과를 종합해보면, 폐합성수지 사용 증가로 연료 대체 증진을 통해 이산화탄소(CO_2) 배출량을 저감하고, 폐기물로 지정된 염화물 dust인 CKD/CBPD를 탄산광물화로 시멘트 제조에 재사용하고, 상등액을 지역 하수처리장에 제공하여 암모니아(NH_3), 황화수소(H_2S) 등 악취물질 제거용 차아염소산(HOCl) 대용으로 사용하므로써 약품비 절감 등으로 지자체와 상생하는 모델이 가장 바람직하다고 판단된다.

아울러 이와 같은 연구결과는 구체적으로 다음과 같은 효과로 나타날 것으로 기대된다.

첫째, 개발된 수세 및 탄산광물화 탱크는 CBPD 750kg/1batch가 처리 가능하며, 이를 병렬로 연결하면 처리능력을 획기적으로 향상시킬 수 있다.

둘째, 발생되는 수세 잔류물은 클링커 또는 시멘트의 원료로 재활용되며 탄산광물화 정도에 따라 클링커 원료로 사용시 비탄산염 원료로 CO_2 감축량을 인정받을 수 있으며, 시멘트 원료로 사용시 CCU 형태의 CO_2 감축물의 개발 정도에 따라 감축량으로 인정이 가능하다.

셋째, 수세 후 상등수를 하수처리장의 NH_3, H_2S 등 악취를 유발하는 물질의 감소에서 기여할 것으로 생각되며, 차아염소산(HOCl) 대용으로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

넷째, 유효자원(KCI) 추출 기술 확보 및 고순도화에 현재 연구 성과로 비료의 원료로 사용시 국외에서 수입원료를 재생원료로 대체 가능하며 수익성 역시 확보, 고순도화의 정도에 따라 공업용 고순도 KCI 시장에서 판매가 가능하다고 판단된다.

참고문헌

[1] Park Young Koo, Kang Pil Koo and 30 others. (2023), Best Available Techniques Reference Document of Cement Manufacturing Industry

[2] Sampyo Cement(2023), Development of stable utilization technology for chlorine bypass dust from cement kiln

[3] Jeong Sun Kwan (2021), Technology& Innovation vol 448, The cement industry also contributes to “carbon neutrality by 2050”

[4] Won-Gi Kim(2023), A Study on the Establishment of Best Available Technique Standards for Cement Manufacturingl, National Institute of Environmental Research

[5] Jong-Beom Lee, Shin-Do Kim, Sung-Ok Baek, Dong-Sul Kim, Geum-Chan Choi(2018), Atmospheric environment, Korean Society of Atmospheric Environment

[6] CEMBUREAU, 2006

[7] Kim, J.-H., & Park, Y.-K. (2013). Study on Computational Fluid Dynamics(CFD) Simulation for De-NOx in the incinerator at Taebaekcity. Journal of Oil & Applied Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 29(6), 114-124.

[8] Yoo Kyung-seon, Technology Trends of Hybrid SNCR/SCRScience, 30(2), 320 - 332.

[9] JunHyung Seo, YoungJin Kim, KyeHong Cho, JinSang Cho, KyungHo Han and DoYoung Yoon. (2020). Trend of Nitrogen Oxide Reduction Technologies in Cement Industry.

[10] Geumgang CNT(2022), Technical proposal for integrated treatment of environmental pollution exhaust gases in the cement process

[11] Asia Cement, firing facility equipment improvement data

[12] Ssangyong C&E, Nitrogen Oxide(NOx) reduction principle through preheating room renovation

[13] Kim Wan Su. (2021), Absorption characteristics of NH_3 and H_2S in a micro bubble scrubber using ClO_2 aqueous solution

【주　　의】

1. 이 보고서는 삼척시탄소중립지원센터에서 시행한 ‘2024 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업’으로 수행된 최종보고서입니다.
2. 이 보고서의 내용을 발표할 때에는 반드시 삼척시탄소중립지원센터에서 시행한 ‘2024 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업’의 연구결과임을 밝혀야 합니다.