

가스화와 소각 용융 조건에서 생성된 슬래크의 재활용성 분석

윤용승 · 이계봉

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

E-mail : ysyun@iae.re.kr

Recyclability Analysis of Slags Obtained at Gasification and Incineration-Melting Conditions

Yongseung Yun and Gae Bong Lee

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering

요 약

석탄 및 하수슬러지 내에 함유된 무기물질을 환경적 측면에서 안정적인 물질로 재활용하기 위해서는 회재의 형태가 아닌 슬래크의 형태로 발생시키는 것이 한 방법이다. 가스화 반응에서 생성된 석탄 슬래크와 소각·용융과정에서 생성된 하수슬러지 슬래크의 특성을 분석하여, 재활용 측면에서 살펴보았다. 급냉을 시킨 슬래크들은 잘게 쪼개진 수 mm 크기로 발생되었고, 함유된 미연탄소분은 모두 0.15% 이하였으며 슬래크의 구조는 대부분 무결정형인 특징을 보여주고 있었다. 분석 결과를 보면, 석탄 슬래크와 하수슬러지 슬래크 모두 중금속 성분이 용출되는 양은 국내기준치의 10배나 엄격한 일본기준보다도 훨씬 낮아서 재활용 물질로 활용하는 데에 문제가 없음을 알 수 있었다. 슬래크 내에 함유된 중금속 농도에서는 큰 차이가 있었는데, 향후 중금속 함량규제가 도입될 경우에는 두 슬래크 원료의 혼합 활용을 통해 중금속 함량 조절도 가능할 것이다.

Abstract — In order to utilize inorganic components in coal and wastewater sludge as an environmentally stable material, slag-forming is considered as one of the suitable methods better than producing as an ash. Coal slag that was produced by gasification as well as the slag made from wastewater sludge by incineration or melting process have been analyzed with the viewpoint of recyclability. Slags produced by water quenching exhibited a cracked shape that has a size of few millimeters with sharp edges. Slags contain the unburned carbon content below 0.15% and expose mostly amorphous structural characteristics. Analysis results in the extraction of heavy metal compounds demonstrate that both slags from coal and wastewater sludge could be utilized as a safe recycle material even with a Japanese environmental regulation that is ten times more stringent than the current Korean standard. Slags from coal and wastewater sludge show significant differences in contents of each heavy metal compound. Since the future trend of environmental regulation shifts to the control of total content for each heavy metal compound, proper mixing of slags that contain different heavy metal contents might be an option for manufacturing recycle materials.

1. 서 론

최근 국내에서 가스화나 고온소각의 방식을 통한 공정 도입이 현실화되고 있는 원료에는 석탄, 도시 생활 폐기물, 하수슬러지 등이 있다. 가스화 방식이 기존의 연소에 근거한 공정에 비하여 복잡하고 운전이 어려움에도 불구하고 부각되고 있는 것은, 환경배출물이 현저히

적어지는 환경적인 장점과 고효율을 얻을 수 있다는 에너지 측면이 주된 이유이다. 석탄가스화와 같은 경우에는 미분탄연소 방식의 발전에 비해 발전효율은 현재수준으로는 3~5% 높으나, 아직 건설단가가 1,300 US\$/kWh 정도로 미분탄연소방식의 1,100 US\$/kWh에 비해 높은 데도 불구하고 신발전방식으로서 부각되고 있다. 국내에서도 2005년부터 강화되는 NOx 규제가 본격화하는 시

점 이후에는 건설단계도 탈질설비를 부착한 미분탄연소 발전소와 비슷해질 것으로 예상되고 있다. 또한, 미분탄 연소방식의 발전효율이 최대 45%선까지는 기술개발이 이루어질 수 있을 것으로 예측되나 그 이상은 어렵다고 알려져 있다. 이에 반해 가스화 방식은 연료전지와 연계될 경우에는 60%까지 효율이 높아질 수 있고 가스화복합발전 방식자체만으로도 2010년경에는 49%까지 가능한 것으로 보고되고 있다¹¹⁾. 특히, 미국의 Vision 21 프로그램에서는 2015년까지 공해물질 발생을 거의 없게 하면서도 60% 효율을 얻는 목표로 기술개발을 추진하고 있다. 이러한 기술개발 추세에 따라, 향후 국내에도 석탄가스화복합발전에 의해 많은 슬래크가 생산될 가능성이 높다.

각 가정에서 배출되는 도시 생활폐기물의 경우에는 국내 소각장 소각로로 투입되는 쓰레기의 발열량이 최근 들어 거의 3,000 kcal/kg에 이르고 있어 이제는 폐기물이 아니라 에너지자원으로서 인식을 해야 하는 시점에 도달하였다. 단순한 소각으로는 생활폐기물내의 에너지를 스팀만으로 회수하는데 그치고 있으나, 열분해나 가스화 방식을 채용하면 CI 화학의 기본원료인 CO와 수소를 대량으로 생산할 수가 있고 다이옥신도 거의 발생되지 않게 되어 차세대 가연성 폐기물 활용방식으로 부각되고 있다. 이미 일본은 1990년대 말부터 기존의 소각로 방식에서 열분해·가스화 방식으로 기술이 전환되는 시점에 있으며 국내에서도 2004년초 경남 양산을 시점으로 생활폐기물 소각이 아닌 신기술을 적용하는 시기에 도달하였다. 따라서, 생활폐기물로부터 발생한 슬래크의 활용도 측면도 고려할 할 시점에 도달하였다. 그러나, 본고에서는 생활폐기물 슬래크는 비교 대상으로 고려치 않았다.

우리나라 산업현장에서 발생되는 폐기물들 중 석탄화력발전소에서 발생되는 석탄 회재, 도시폐기물 소각장에서 발생되는 소각회재, 하수처리장에서 발생되는 슬러지 등은 폐기물 처리에 있어서 아직까지 매립 방법에 주로 의존하고 있다. 그러나 매립지가 점차 부족하여지고 있는 현실과 수분이 다량 포함된 하수슬러지를 매립시켰을 때 나타나는 지반 침하현상, 그리고 회재 및 하수슬러지에 포함되어 있는 중금속이 용출되어 지하수를 오염시키는 2차적인 환경 오염문제로 인하여 이들 폐기물의 매립 조건이 강화되고 있는 실정이다. 석탄화력발전소에서 발생되는 석탄회재의 경우에는 연간 발생량이 1995년 265만톤에서 2005년에는 570만톤까지 증가되리라 예상되고, 도시폐기물 소각장에서 발생되는 소각재의 경우에는 1999년에 이미 일일 발생량이 1,006톤이었다. 그리고 2003년 8월부터 원칙적으로는 직매립이 금지된 하수처리장 슬러지의 경우에는 1998년말 일일 발생량이 3,965톤으로서 매년 증가하는 추세이다. 이렇게 매년 증

가하는 폐기물들을 매립방법 이외의 재활용 방법과 환경적으로 안정한 물질로 배출하는 여러 방법들이 연구 진행되고 있다.

슬래크를 발생시킬 수 있는 대상 원료에는 석탄, 소각장 바닥재 또는 비산재, 하수슬러지, 도시 생활폐기물 등이 있을 수 있다. 이중 대용량의 설비가 가동될 확률이 높은 원료로는 석탄가스화 플랜트와 하수슬러지 처리를 위한 용융플랜트, 도시생활폐기물 가스화플랜트가 있다. 석탄가스화 플랜트의 경우에는 300 MW 전기를 생산기 위한 상용급 1기의 규모가 일일 2,500톤의 석탄이 소요되므로 회분 함량이 1%로 낮은 석탄을 사용한다고 하더라도 하루에 25톤의 슬래크가 발생하게 된다. 2002년 8월에 발표된 산업자원부의 장기전력수급계획에 의하면, 2009년과 2013년, 2014년에 300 MW급의 석탄가스화 방식이 포함된 신석탄 발전소를 건설하여 운영하는 것으로 되어있다. 따라서, 석탄가스화에 의해 발생하는 슬래크의 특성을 정확히 파악하여 재활용 등에 문제가 없는지 미리 살펴볼 필요가 있다.

일반적으로 하수슬러지의 발생량은 하수처리장에서 처리되는 폐수의 약 0.03%가 발생된다. 우리나라의 경우 2005년에 예상되는 하수 처리용량이 30,420천톤/일이므로 대략 9,000톤/일 규모로 하수슬러지가 발생되게 되고 이중 약 10%가 회분(wet-basis)이므로 하루 최대 900톤의 회재량이 된다. 함유된 중금속 함량이 낮은 하수슬러지는 소각처리나 퇴비 등으로 재활용될 수 있으나 공업단지 등에서 배출되는 폐수로부터 발생하는 하수슬러지에는 Cu, Pb 등의 중금속 성분함량이 높아 슬래크 같은 형태가 아니면 중금속 용출에 의한 2차오염의 가능성이 높으므로 용융처리가 필요하게 된다.

폐기물 재활용에서 겪게 되는 여러 현실적인 문제 중에서 가장 큰 문제는 대용량 설비를 구동하는데 소요되는 원료를 안정적으로 확보하기 어렵다는 점이다. 그리고, 일정한 성분의 원료가 대량으로 공급될 수가 있다면 반응기 등 설비의 구성이 보다 간단해질 가능성도 크게 된다. 따라서, 슬래크가 생산되는 석탄가스화 공정과 하수슬러지 소각용융로에서 생산되는 슬래크의 조성과 물성을 비교해보는 것은 실용적인 의미가 클 수 있다. 특히, 석탄내 회재가 용융되어 생성된 슬래크와 하수슬러지로부터 생성된 슬래크의 구성성분과 구조가 유사하다면 혼합시켜 재활용하는 방안이 가능할 것이므로 대용량의 설비 구축도 가능할 수가 있다. 여기서, 하수슬러지는 발열량이 낮고 건조시키게 되면 회분이 40~50%에 달하게 되므로 가스화를 시키기에는 적합치 않게 되어, 소각공정을 통해 회분을 슬래크로 발생시켜 안정화시키는데 중점을 두었다.

따라서 본 연구에서는 환경 친화적 발전시스템인 석탄 가스화 복합발전시스템에서 발생된 석탄 슬래크와 하

수처리장에서 발생된 슬러지를 소각·용융과정을 통해 생성된 하수 슬러지 슬래크의 특성을 비교 분석하였고 재 활용 측면을 논의하였다. 특히, 슬래크의 용출 특성이 원료에 따라 차이가 있는지를 분석하였고, 함유된 중금속 농도에 따른 재활용 방안을 논의하였다.

2. 가스화와 소각의 비교

가스화는 원료내의 탄소, 수소성분을 외부에서 공급된 산소, 스팀과 부분 연소 반응을 일으키고, 이들 연소 생성물과 원료내의 미반응 탄소를 재반응 하여 일산화탄

Table 1. Comparison of gasification and incineration^[2].

Item	Incineration	Gasification
Operating temperature	ca. 1000°C	above 1300°C
Operating pressure	atmospheric	high pressure, atmospheric
Produced state of ash	ash	slag
Supply gas	air	oxygen (air), steam
Main reactions	$C+O_2=CO_2$ $H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O$	$C+H_2O=CO+H_2$ $C+CO_2=2CO$
Product gas	CO ₂ , H ₂ O	CO, H ₂ , CH ₄ , CO ₂
Gas cleaning	Post scrubbing	Intermediate scrubbing
Produced pollutants	SO ₂ , NO _{2x} , PCDD/PCDF's	H ₂ S, HCN, NH ₃
Char reaction	fast (with O ₂)	slow (with H ₂ O, CO ₂)
Oxidant amount	In excess	Deficient
Goal	Wastes minimization/stabilization, Hot product gas production	Wastes minimization/stabiization, High energy containing syngas production, CI chemistry feed material production

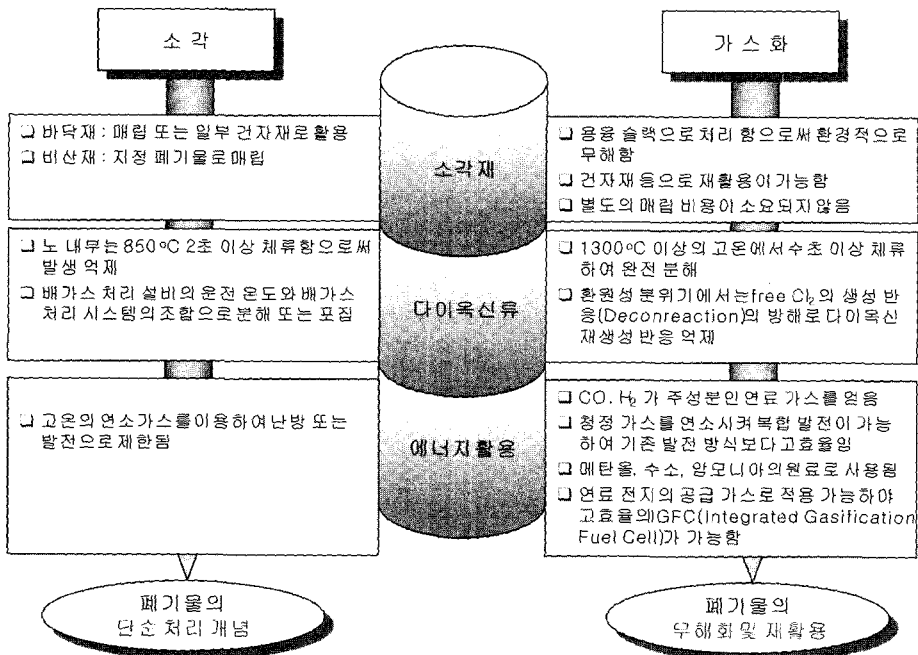


Fig. 1. Comparison of key differences between gasification and incineration.

소, 수소, 메탄 등의 가스로 발생되는데 이들 가스는 연료 가스로 사용될 수 있는 특징이 있다. 그리고 가스화는 고압 또는 대기압 상태에서 원료의 회 유동점 이상에서 운전되므로, 가스화에서 발생하는 회재는 중금속 용출이 환경규제치보다 크게 낮다는 측면에서 무해한 슬래크의 형태로 발생되므로 전자재 등으로 재활용이 가능하다.

소각은 원료내의 탄소, 수소 성분을 외부에서 과잉의 산소를 공급하여 완전 연소를 시켜 이산화탄소와 물을 발생시키고, 운전 온도는 1,000°C 이하에서 운전되어지기 때문에 소각 시스템에서는 회분이 일반적으로 회재 형태로 발생된다. 폐기물의 경우에 소각 과정에서 발생된 회재에는 바닥재와 비산재가 있는데, 바닥재는 매립 또는 일부 전자재로 활용하고, 비산재는 지정폐기물로서 재처리를 필요로 한다. 그러나, 소각을 보다 더 고온에서 진행시키면 회분이 용융되어 슬래크로 생성케 되고 회분내의 중금속 성분들이 녹는 무기질 내부구조 속에 갇히게 되므로 중금속 성분이 용출되지 않게 된다. 이러한 특징을 살려 하수슬러지 회분 중에서도 중금속 성분함량이 높은 경우에는 용융과정을 거쳐 슬래크로 만들어야 환경적으로 문제가 없는 재활용물질이 될 수 있다.

Table 1은 가스화와 소각의 운전 압력, 온도, 반응물 등의 특성을 비교하여 나타내었다^[2]. 그리고 폐기물을 소각 처리할 때 발생하는 문제점과 이러한 문제점을 해결할 수 있는 가스화 방법의 특징들을 Fig. 1에 요약하였다.

3. 실험

3-1. 원료의 특성

가스화용융 반응에 사용된 석탄은 인도네시아 아다로(Adaro)탄을 사용하였고 하수슬러지 원료는 경기도 지역 하수처리장에서 구하였다. 자세한 성분은 Table 2에 요약하였는데, 석탄의 경우는 휘발분과 고정탄소가 34%, 37%로서 하수슬러지 보다 월등히 높은 반면 하수슬러지 원시료는 수분함량이 78% 이른다. 슬래크의 양을 예측해 볼 수 있는 회분은 아다로탄이 3.1%, 하수슬러지는 10.8%를 함유하고 있다.

가스화 반응은 산소가 부족한 환원분위기에서 일어나므로 정확한 석탄가스화 상태에서 회 유동점을 보기 위해서는 환원성 분위기에서 측정하여야 한다. 환원분위기에서 측정한 아다로탄의 회 유동점은 1,340°C였다. 연소 과정에 사용된 하수 슬러지는 1차적으로 탈수된 슬러지로서 수분 함량이 78.12%이고, 휘발분은 9.50%, 회분은 10.79%로 많은 양의 회재를 포함하고 있다. 또한 연소 과정은 산소 분위기에서 이루어지기 때문에 슬러지의 회 유동점은 산화성 분위기에서 측정하였는데, 이때 슬러지의 회 유동점은 환원성 분위기에서 측정한 아다로탄과

Table 2. Analysis results of feed materials for gasification and incineration melting.

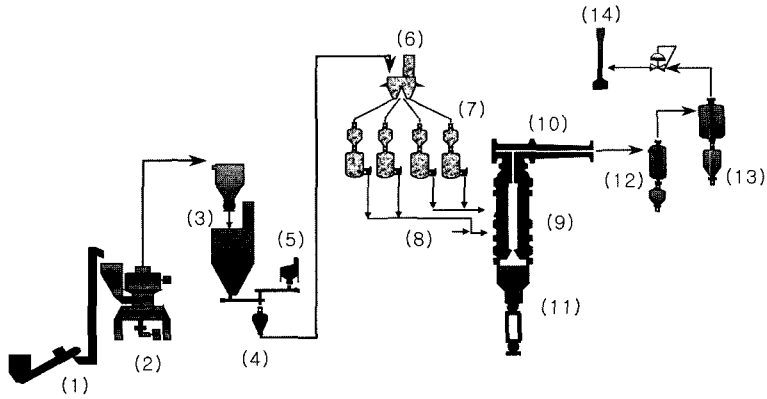
	Adaro coal	Wastewater sludge
Proximate analysis (wt%)		
Moisture	25.27	78.12
Volatile matter	34.28	9.50
Fixed carbon	37.37	1.59
Ash	3.08	10.79
Ultimate analysis (wt%)		
C	68.08	24.82
H	5.40	4.21
N	0.40	2.71
S	0.12	0.94
O	21.88	18.01
Ash	4.12	49.31
Gross heating value (kcal/kg)	6748.4	1960.3
Ash fusion temperature (°C)		
IDT	1250	1230
ST	-	1260
HT	1290	1290
FT	1340	1320

거의 같은 1,320°C의 특성을 가지고 있다. 슬러지의 발열량은 1,960 kcal/kg으로 석탄 시료의 6,748 kcal/kg에 비해 30% 정도이다.

석탄 시료는 가스화기로 주입되기 전에 수분함량이 5% 이하로 건조되어 분체이송에 문제가 없도록 하였으며, 하수슬러지의 수분은 고온소각 용융 반응으로 투입되기 전에 10% 이하로 건조되었고 입자크기는 50~500 μm 범위로 분쇄되었다. 건조된 슬러지입자의 참비중은 1.78, 겉보기비중은 1.10으로 측정되었다. 미분탄은 200 메쉬를 70~80%가 통과하는 크기로서 기존의 미분탄연소발전소에서 사용하는 입자크기와 동일한 조건이다.

3-2. 분석방법

가스화 반응 및 연소 반응에서 발생된 석탄 슬래, 슬러지 슬래크의 특성을 알아보기로 원소 분석, 회분 분석, SEM, XRD 분석을 하였다. 원소분석을 통하여서는 슬래크내의 잔류된 미연탄소를 확인하고, 시료 각각의 가스화 반응 및 연소반응 상태를 간접적으로 추정하였다. 슬래크내의 무기질 성분 분석에는 XRF(X-ray Fluorescence Spectrometer)를 사용하였으며, SEM(Scanning Electron Microscopy)과 XRD(X-ray Diffraction)분석을 통하여 슬래크의 구조 특성을 파악하였다. 또한 슬래크와 슬래크 용출수 내의 중금속을 측정하여 가스화 반응과 연소반응에서 생성된 슬래크의 중금속 용출 여부를 측정하였다. 용출수내 중금속 측정방법은 국내의 공해공정시험방법을 따랐다.



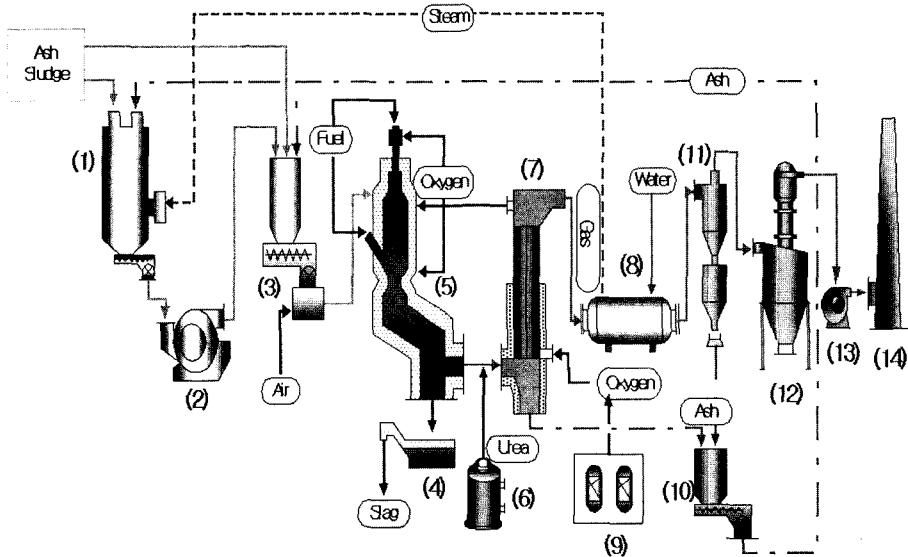
(1) Coal Conveyor (2) Pulverizer (3) Pulverized Coal Bin (4) Solid Blowpot Vessel (5) Flux Feeding System (6) Distribution Hopper (7) Lock Hopper (8) Oxygen Steam (9) Gasifier (10) Gas Cooler (11) Slag Quencher (12) Cyclone (13) Wet Scrubber (14) Flare Stack

Fig. 2. Simplified process flow diagram of coal gasification pilot plant.

3-3. 운전 조건

석탄 가스화 시스템은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 탄광으로부터 입고된 석탄을 컨베이어 벨트를 통하여 분쇄기로 공급하여 74 μm 이하 입경이 70~80%가 통과하도록 분쇄하였다. 분쇄된 미분탄은 5톤 저장 용량을 갖는 저장 호퍼에서 저장되고 가스화 실험시 저장 호퍼의 하부에 설치된 피이드스크루(feed screw)에 의해 미분탄을

공압, 수송할 수 있는 분쇄압축용기(solid blowpot vessel)로 공급된다. 이 용기에서는 공압에 의해 주기적으로 미분탄을 지상 15 m 높이에 위치한 분배 호퍼로 공급하고 분배 호퍼에 저장된 미분탄은 중력에 의해 락호퍼 시스템으로 구성된 미분탄 주입장치로 떨어지고, 여기서 가스화기 운전 압력까지 가압된 후 산화제와 수송용 질소와 함께 가스화기로 공급된다. 가스화기에서는 미분탄과



(1) Dryer (2) Pulverizer (3) Storage Hopper & Constant Weighing Feeder (4) Slag Quencher (5) Meting Furnace (6) SNCR (7) 2nd Combuster (8) Boiler (9) Oxygen Generator (10) Ash Storage Hopper (11) Cyclone (12) Wet Scrubber (13) ID Fan (14) Flare Stack

Fig. 3. Process flow diagram of wastewater sludge melting incinerator system.

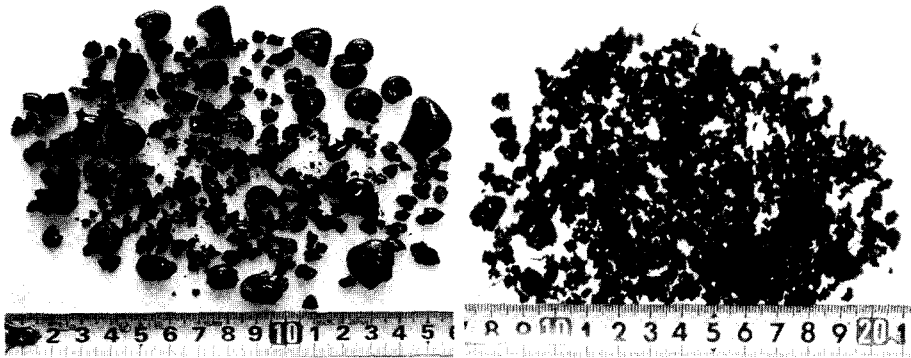


Fig. 4. Comparison of slag shape and size (left: slag from Adaro coal at 16 bar, 1450~1550°C, right: slag from wastewater sludge at 1 bar, 1430~1530°C).

산화제를 반응시켜 합성가스를 발생시키고, 회분은 용융된 슬래크로 배출시킨다. 용융된 슬래크는 가스화기 벽면을 타고 흘러 슬래킷을 통하여 냉각수로 채워진 슬래 쉘터로 떨어져 저장되어진다. 합성가스는 가스화기 상단부를 통하여 배출되어 직접 분사 방법에 의한 냉각 방식을 사용하는 가스 냉각기에서 냉각된 후 입자 제거용 사이클론과 습식 세정기를 통과한 다음 가스화기 압력 조절 밸브를 통하여 플래스택에서 소각되어 대기로 방출된다^[46].

하수 슬러지 소각 용융시스템은 Fig. 3과 같다. 하수 처리장에서 탈수 공정을 거쳐 발생되는 하수 슬러지의 수분 함량은 80% 정도로 매우 높다. 수분 함량이 높은 하수슬러지를 20% 이하로 1차 건조시키고, 1 mm 이하의 입자로 최종 건조시키고 분쇄한다. 건조 및 분쇄된 하수 슬러지와 산화제는 정량공급장치를 통하여 소각 용융로로 공급되어지는데, 소각 용융로는 하수 슬러지의 회유동점 보다 높은 온도로 예열이 되어 있어야 한다. 소각 용융로에서 용융된 슬래크는 연소 가스와 분리된 후, 소각 용융로 하단에 설치된 슬래크 냉각 및 저장조로 떨어져 냉각된 후 슬래크 배출기에 의해 외부로 배출된다. 고온의 연소가스는 슬러지 건조용 증기를 발생시키는 보일러에서 1차 열회수 된 후, 소각 용융로로 공급되는 산화제를 예열시키는 공기 예열기에서 2차 열회수가 되도록 하였다. 열회수된 연소가스는 사이클론에서 입자들이 집진된 후 습식 세정기에서 오염가스들이 세정된 후 유인송풍기를 통과하여 대기로 방출된다. 하수슬러지 소각 용융 공정에 대한 상세한 설명과 설비별 사진 및 주요 운전결과와는 다른 문헌에 발표하였다^[5].

4. 결과 및 고찰

가스화 반응을 거치면서 발생된 석탄 슬래크와 소각 용

융 과정에서 발생된 하수 슬러지 슬래크의 형태는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 대부분 깨진 형태를 보여주고 있다. 이는 고온에서 용융된 슬래크가 슬래크냉각기 내의 물로 떨어지면서 급격히 냉각되고, 이때의 열수축에 의해 깨진 슬래크의 형태로 발생된 것이다. 일반적으로 강도가 높은 슬래크를 생성키 위해서는 본 플랜트에서 적용한 급냉 방식이 아닌 서냉(slow cooling) 방식을 사용하면 자갈 같이 단단한 슬래크 형태를 얻을 수 있다. 본 석탄가스화기에서 9종의 석탄 원료들을 사용하여 생산된 슬래크에 대한 자세한 분석자료와 SEM 사진 등은 이미 발표된 논문들을 참조할 수 있다^{[6][7]}.

Fig. 4의 결과에서 우선 슬래크의 크기를 살펴보면, 소각 용융과정에서 발생된 하수슬러지 슬래크는 석탄 슬래크에 비해 크기가 작게 나타났다. 이는 Table 3에 나타난 무기질 성분 조성에 의한 염기도의 영향과 반응온도에

Table 3. Mineral composition results from XRD analyses for raw feeds and produced slags by gasification and incineration melting processes.

Components	Adaro coal		Wastewater sludge	
	Raw coal	Slag	Raw sludge	Slag
SiO ₂ (%)	39.18	43.68	41.20	40.18
Al ₂ O ₃ (%)	18.78	21.45	20.93	25.71
Fe ₂ O ₃ (%)	16.57	7.44	8.54	5.74
TiO ₂ (%)	0.85	0.79	0.80	0.57
MnO (%)	0.28	0.09	0.32	0.24
CaO (%)	11.25	21.03	4.16	19.61
MgO (%)	2.59	2.52	1.79	1.39
K ₂ O (%)	1.42	0.74	2.54	1.98
Na ₂ O (%)	0.80	0.30	0.65	0.93
P ₂ O ₅ (%)	2.42	0.95	6.63	2.35
Basicity (CaO/SiO ₂)	0.29	0.48	0.10	0.49

Table 4. Comparison of elemental components in slags from gasification and incineration melting

Operating condition	Component	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Gasification melting	Coal	68.08	5.40	0.40	0.12
	Slag	0.15	N.D.	0.09	N.D.
Incineration melting	Wastewater sludge	24.82	4.21	2.71	0.94
	Slag	0.08	0.01	N.D.	0.01

Note) moisture-free-basis.

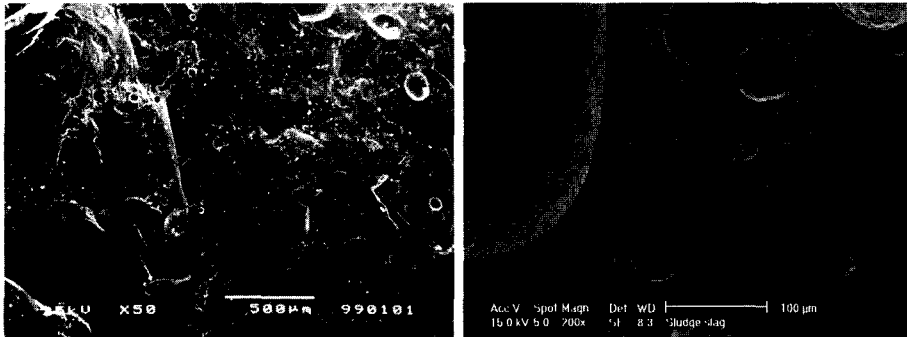


Fig. 5. Comparison of SEM pictures for enlarged slag inner surfaces (left: slag from Adaro coal (×50), right: slag from wastewater sludge (×200)).

따른 슬래크의 점도차에 기인하는 것으로 판단된다. 가스화 반응에 사용된 아다로탄의 염기도(CaO/SiO_2)는 0.29로서 낮지 않은 수치였으므로, 플럭스 성분인 CaO 등을 첨가하지 않고 가스화용융 반응을 수행하였다. 반면에 하수 슬러지의 염기도는 0.10으로 매우 낮기 때문에 회유동점을 낮추기 위한 전처리 단계가 필요하였고, 플럭스 성분으로서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 염기도를 1.0으로 높였다. 플럭스를 첨가한 하수슬러지 슬래크의 점도는 플럭스를 첨가하지 않은 석탄 슬래크의 점도에 비해 상대적으로 낮게 된다. 이에 따라 점도가 낮은 하수슬러지 슬래크는 슬래크를 통하여 배출될 때 폭이 좁은 용융 형태로 떨어지고, 물과 접촉하여 냉각되면서 급격한 수축에 의해 쪼개진 형태로 생성되는데 이때 더 작은 크기가 될 가능성이 크다. 따라서, 가스화 반응에서 생성된 석탄 슬래크의 크기에 비해 소각 용융과정에서 발생된 하수슬러지의 슬래크 크기가 작아지는 것으로 판단된다. 참고로, 아다로탄의 슬래크는 $1,320^\circ\text{C}$ 를 경계로 하여 이 이하에서는 점도가 급격히 증가하고 있으며¹⁷⁾, 가스화에 의해 생성된 슬래크의 $1,540^\circ\text{C}$ 에서의 점도는 27 poise로서 타 석탄 슬래크에 비해서는 낮은 수치였다¹⁸⁾.

가스화 반응에서 생성된 석탄 슬래크와 소각 용융과정에서 발생된 하수슬러지 슬래크의 원소 분석 결과는 Table 4에서 보는 바와 같이 석탄 슬래크, 하수슬러지 슬래크의 미연탄소분은 각각 0.15%, 0.08%으로서 미연탄소분은 매

우 낮고, 슬래크는 대부분이 무기물 성분으로 구성되어진 것을 알 수 있다. 통상 석탄을 사용한 미분탄 연소발전의 경우에는 발생회분내의 미연탄소분이 4~7%에 달하고, 미연탄소분이 회재의 재활용에 제약조건으로 작용하고 있다.

그리고 가스화 반응에서 발생된 석탄 슬래크의 단면을 50배 확대한 SEM 결과와 연소과정을 통하여 발생된 하수슬러지 슬래크의 단면을 200배 확대한 SEM 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 석탄 슬래크와 하수슬러지 슬래크의 단면에서는 크고 작은 기포들을 볼 수 있는데, 이는 가스화 반응과 연소반응에서 배출되는 가스가 완전히 배출되지 않은 상태에서 고온의 용융 슬래크가 급격히 냉각되었기 때문에 슬래크 내부에 가스들이 포집된 상태로 냉각되어 슬래크 단면에서 크고 작은 기포들이 발생한 것으로 추정된다. 이러한 기포형태가 슬래크 내부에 존재하는 경우에는 슬래크 형성과정에서 무기물 성분들이 고온에 급격히 용융되어 발생한 것으로 판단할 수 있으므로, 원료가 용융에 필요한 고온에 충분히 노출되었다고 판단할 수 있는 근거가 될 수 있다.

생성된 슬래크의 구조 특성을 파악하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. $1,350^\circ\text{C}$ 이상에서 용융시켜 발생한 슬래크의 구조가 650°C 에서 가연분이 모두 없어질 때까지 연소시킨 회재와 구조상에서 어떻게 차별화 되는지를 비교 분석하였다. 회재는 8시간 이상 공기중에서 작열시

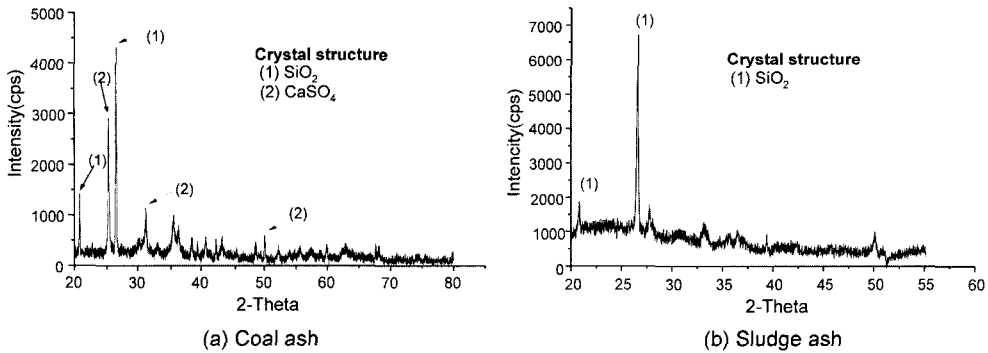


Fig. 6. Comparison of XRD patterns for ashes combusted at 650°C (left: Adaro coal, right: wastewater sludge).

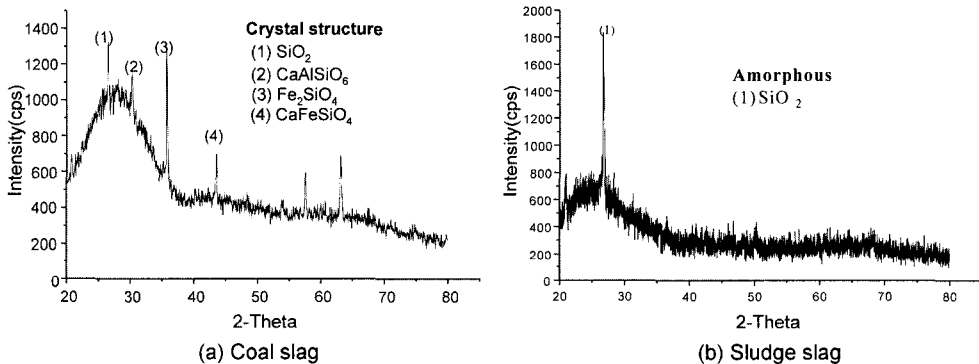


Fig. 7. Comparison of XRD patterns for slags (left: slag by gasification at 16 bar, 1450~1550°C, right: slag by incineration at 1 bar, 1430~1530°C).

켜 생성시켰으며, 고온의 용융과정을 통해 생성된 석탄과 하수슬러지 원료들의 슬래 결정구조와 비교한 결과는 Fig. 6, 7과 같다.

Fig. 6의 결과를 보면 650°C에서 연소시킨 석탄 회재의 경우에는 SiO_2 , CaSO_4 의 결정 구조를 명확히 지니고 있음을 볼 수 있고, 하수슬러지 회재에서는 SiO_2 단일 결정구조가 가장 주요한 피크로 나타나지만 석탄 회재 만큼 여러 개의 결정구조가 보이지는 않는다. Fig. 7의 가스화 용융반응에서 거쳐 생성된 석탄 슬래에서는 연소한 회재에서 볼 수 있는 결정구조보다 다양한 SiO_2 , CaAlSiO_6 , Fe_2SiO_4 , CaFeSiO_4 같은 여러 결정구조 피크를 나타낸다. 그러나, Fig. 6의 회재에 비해서는 피크 높이가 매우 낮음을 볼 수 있다. 석탄에 대한 Fig. 6의 y축 크기는 5,000인데 반해 Fig. 7의 y축 크기는 1,400으로서 3.5배의 차이가 있다. 슬래에서 대부분의 무기질 성분들은 작은 피크들이 겹쳐진 무결정 상태로 존재함을 볼 수 있고, 결정상으로 일부 존재하더라도 여러 무기물질들이 혼합된 성분의 특성을 보여주고 있다.

고온의 소각용융 과정을 거쳐서 발생한 하수슬러지의

슬래에서는 SiO_2 가 결정상태로 일부 존재하나, 피크 높이는 슬래의 경우에 4배 이하임을 볼 수 있다. 그리고, 대부분의 무기질 성분들은 피크들이 서로 겹쳐 무수히 작은 여러 피크들로서 나타나는 무결정한 상태임을 보여주고 있다.

이렇게 슬래의 내부구조 형태가 낮은 온도에서 생성된 회재에 비해 결정구조가 대부분 나타나지 않고 서로 결합된 여러 작은 피크로 XRD 결과에 나타나는 이유는, 고온에서 용융되면서 대부분의 무기질 성분들이 서로 구조상 엉기게(intertwined) 되어 결정구조가 무결정구조로 변화되었기 때문으로 보인다. 또한, Fig. 6과 7에 나타난 석탄 회재와 석탄 슬래의 결정구조가 석탄슬래의 경우 더욱 다양해진 형태로 나타나고 있는데, 이는 회재가 만들어진 연소온도에 비해 상대적으로 고온의 가스화 용융반응을 거쳤고 16 bar에 의하여 여러 무기물질들이 서로 반응하여 650°C에서 작열시킨 회재에서는 볼 수 없었던 일부 결정구조들을 가스화 반응에서 발생된 슬래에서 볼 수 있는 것으로 추정된다.

가스화 및 소각·용융과정에서 발생한 최종 산물인 슬

Table 5. Heavy metal concentrations in raw feed, slag, and extracted water from slag.

Component	Adaro coal			Wastewater sludge			Korean environmental standards
	Raw coal	Slag	Extracted water from slag	Sludge	Slag	Extracted water from slag	
Cr (ppm)	<5	9470	0.037	645.5	541.8	<0.05	1.5
Zn (ppm)	36.39	12.60	0.035	2221	828.7	<0.05	-
Cd (ppm)	<5	<5	0.011	<5	<5	<0.05	0.3
Pb (ppm)	1.479	<5	<0.005	111.5	<5	<0.05	3.0
Ni (ppm)	4.733	471.8	<0.005	356.2	263.4	<0.05	-
Fe (ppm)	2960	55930	0.209	10210	12000	<0.05	-
Cu (ppm)	<5	32.1	<0.005	2081	1143	<0.05	3.0
Ca (ppm)	-	-	-	4105	33530	3.28	-
Ba (ppm)	44.67	1431	0.108	1752	1365	<0.05	-
Na (ppm)	-	-	-	371.4	301.8	<0.05	-

랙의 처리에 있어서 안정성을 알아보기 위하여 원시료, 슬래크 그리고 슬래크의 용출수내의 Cr을 포함한 10종의 중금속을 측정하였는데, 그 결과는 Table 5와 같다. Table에서 이하(<) 표시와 함께 나타난 수치는 분석기기의 분석 가능한 하한선 이하임을 의미한다. 아다로탄에는 Ni, Fe, Ba 등이 포함되어 있는데, 가스화 반응에서 생성된 슬래크에는 이들 중금속들이 수십배에서 수백배까지 농축되어 존재하고 있음을 볼 수 있다. 슬래크 용출수의 경우에는 중금속이 거의 용출이 안 되나, 용출이 되어도 국내의 용출수에 대한 환경기준치에 훨씬 못 미치는 양이 존재하고 있다. 일본은 현재 국내용출수 기준보다 1/10의 양을 기준으로 적용시키고 있다. 이러한 10배 강화된 기준을 적용시켜도 발생한 슬래크는 환경규제를 만족하는데 문제가 없음을 알 수 있다.

하수슬러지의 경우에는 아다로탄과 달리 Cr, Zn, Pb, Ni, Fe, Cu, Ca, Ba, Na 등 많은 중금속들을 포함하고 있으며, 하수슬러지 슬래크에도 또한 이들 중금속들이 다량으로 농축되어 있다. 폐수가 하수처리장을 거치면서 대부분의 중금속 성분들이 슬러지에 농축되기 때문에 하수슬러지내에 포함된 중금속 수치가 석탄에 비해 높다. 그러므로, 하수슬러지의 경우에는 중금속 성분들이 용출되지 않도록 보다 확실한 처리 방법이 요구된다. 시멘트 고화 등 여러 방법들이 있으나, 고온 용융시켜 슬래크로 처리하는 방법이 가장 확실한 방법이다. 그러나, 비용이 높아지는 단점이 있다. 다량의 중금속이 농축되어 함유된 하수슬러지 슬래크의 용출수에서는 Ca 성분이 3.3 ppm 정도 용출되었고, 나머지 중금속들은 모두 분석기 측정가능한 아래에 존재하여 검출되지 않는 것으로 판단할 수 있다.

가스화 반응 및 소각·용융과정을 통해 생성된 석탄 슬래크와 하수 슬러지 슬래크에는 다량의 중금속들이 농축되어 있지만 중금속들이 거의 용출이 안되며 용출이 일부 되더라도 환경기준치 보다 낮은 양만이 존재하고 있

다. 따라서, 석탄과 하수슬러지를 원료로 하여 고온에서 용융시켜 생성된 슬래크들은 함유된 중금속 농도는 크게 다르나, 재활용을 할 때 기준이 되는 용출 측면에서 보면 석탄 슬래크와 하수슬러지 슬래크 모두 도로 기반재나 골재 등으로 활용하는 것이 가능한 것으로 판단된다.

원료 중의 가연성 성분은 가스화나 소각 등을 통하여 합성가스나 고온가스로 발생시켜 활용하는 것이 여러 공정의 목적이고, 원료 중에 포함된 무기질 성분들은 환경적으로 적합하게 처리하여 재활용하는 것이 다른 최종 목표이다. 무기질 성분들은 저온에서 처리할 경우에는 일반적으로 중금속 성분들이 용출되어 지하수 오염 등의 2차 오염을 유발시킨다. 고온용융을 거친 슬래크를 만드는 것이 타당한 방법 중의 하나로 인식되기 시작하고 있으나 아직은 경제성이 맞지 않는 상황이다. 하수슬러지 같은 경우만 보아도 대부분은 해양투기에 의해 버려지고 있어서, 소각이나 용융 같은 외부열원 비용이 투입되는 공정의 경제성은 아직없는 형편이다.

슬래크를 재활용하여 도로기반재나 골재로 사용하는 기준 중에서 가장 중요한 항목은 중금속의 용출여부인데, 석탄이나 하수슬러지에서 출발한 슬래크 모두가 용출 측면에서 환경규제를 만족하고 있으므로 혼합하여 사용하는 것도 가능할 것으로 판단된다. 폐기물 재활용 품목의 상용화를 위해서는 충분한 원료의 확보가 중요한데, 위에서 살펴본 바대로 석탄과 하수슬러지 슬래크는 함유된 중금속 농도는 큰 차이가 있으나 용출 특성 면에서는 큰 차이가 없으므로 필요한 경우에는 혼합사용이 가능할 것이다. 그러나, 향후에는 중금속 함량기준으로 환경규제가 추진될 가능성이 높으므로 하수슬러지 슬래크의 활용시 규제되는 중금속 함량치가 너무 높은 경우에는 석탄 슬래크를 혼합하던가 아니면 반대로 석탄 슬래크에 하수슬러지 슬래크를 혼합하여 전체 중금속 농도를 낮추어 재활용하는 것도 한 방안이 될 수 있을 것이다.

5. 결 론

저급 원료에 포함되어 있는 회분을 친환경적으로 처리하는 방안으로서 고온용융 방식을 채택하였고, 주요 반응 형태인 가스화와 소각 조건에서 생성된 슬래크의 특성을 비교하였다. 가스화 반응에서 생성된 석탄 슬래크와 소각·용융과정에서 생성된 슬래크의 형태는 수냉 방식으로 냉각시켰을 때 대부분 수 mm 크기로 잘게 부서진 형태를 보이며, 이들 슬래크 내에 잔존되어 있는 미연탄소분은 각각 0.15%, 0.08%로서 단순 소각이나 연소 후 발생하는 회재 중에 포함된 미연탄소분 값보다 낮았다.

가스화 반응에서 발생된 석탄 슬래크는 고온 이외에 압력의 영향도 받아 슬래크의 결정구조가 회재에서는 볼 수 없었던 여러 가지 무기물질들이 복합되어진 SiO_2 , $CaAlSiO_6$, Fe_2SiO_4 , $CaFeSiO_4$ 등의 결정구조를 가지고 있었으며, 대부분의 무기물질들은 무결정형의 특징을 보여주었다. 반면 소각·용융과정에서 발생된 하수슬러지 슬래크의 경우에는 회재에서 볼 수 있던 SiO_2 의 결정구조가 미세하게 존재하고 있는 무결정형 상태를 보여주고 있다.

가스화 반응과 소각·용융과정에서 생성된 슬래크에는 다량의 중금속들이 농축되어 있으나, 슬래크의 용출수에는 중금속이 거의 용출되지 않거나 용출이 되더라도 국내 환경기준치에 훨씬 못 미치는 양이 용출되어 안정한 물질이었다. 10배 강화된 일본 환경규제치를 적용하더라도 용출되는 양은 그 이하였다. 따라서, 가스화 및 소각·용융과정에서 발생된 석탄 슬래크, 하수 슬러지 슬래크는 열적으로 안정된 물질로서 다량의 중금속이 농축되어 있지만 중금속 용출이 거의 없기 때문에 2차적인 환경오염문제가 발생되지 않는 것으로 판단할 수 있고 도로 기반재나 골재 및 보도블록 등에 활용이 가능할 것이다. 또한, 향후 중금속 함량규제가 도입될 경우에는 중금속 함량이 높은 하수슬러지 슬래크를 그대로 재활용하는데 문제가 있을 수 있으므로, 이 경우 중금속 함량이 상대적으로 낮은 석탄 슬래크를 혼합하여 활용하는 것도 대안이

될 수 있다.

감 사

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단 대체에너지개발보급센터의 “석탄가스화 합성가스 제조공정 및 발전시스템 기술개발” 연구와 KISTEP의 NRL과제에서 지원되었습니다. 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Shaffer, F. and Chan, M.: “Forecasting the Benefits of DOE Programs for Advanced Fossil-Fuel Electricity Generating Technologies”, NREL Report (2002).
2. Wetherold, B., Orr, D. and Maxwell, D.: “A Comparison of Gasification and Incineration of Hazardous Wastes”, DOE Report DCN 99.803931.02 (2000).
3. 윤용승, 정석우, 김원배: “건식가스화기 시료의 선정 인자 및 변화에 따른 가스화 특성과 주요 운전상 문제점”, 에너지공학, 10(2), 90 (2001).
4. 윤용승, 이계봉, 정석우: “건식 석탄가스화기에서 생성된 미량가스과 비산재의 특성”, J. Korean Ind. Eng. Chem., 14(4), 511 (2003).
5. 윤용승, 유영돈, 김원배, 정석우: “하수슬러지 열분해 용융기술”, 소각재 처리 및 이용기술 워크샵, 한국소각기술협의회, pp. 95-117 (2001).
6. 정봉진, 이중용, 이계봉, 윤용승: “Bench Scale급 기류층 석탄가스화기에서 회분의 용융 특성”, 에너지공학, 8(1), 127 (1999).
7. 문인식, 조철범, 오명숙: “가스화 조건에서 탄종에 따른 석탄 슬래그 점도 거동”, 에너지공학, 11(2), 149 (2002).
8. 김한봄, 오명숙: “석탄슬래그 점도가 크롬계 내화물의 침식에 미치는 영향”, Applied Chemistry, 5(2), 168 (2001).