

SSW(Shredded Solid Waste)의 Chloride 분석 방법에 대한 고찰

구상서* · 김두일 · 이우용 · 김유신
<라파즈한라시멘트>

1. 서 론

시멘트 공정에서 Chloride 는 시멘트 제조에 사용되어지는 주부원료 및 연료에서 기인되어지며, Pre-heater 및 Kiln 내로 유입되어진 Chloride 는 휘발하여 순환하는 거동을 나타낸다. 이러한 휘발 거동을 나타내는 Chloride는 Pre-heater 에서 Coating 을 형성하는 공정 불안정 요소로 나타나고 있으며, 시멘트에서의 Chloride 함량은 콘크리트 특성에도 큰 영향을 미치고 있다. 최근 환경 친화 및 자원의 보전을 위하여 시멘트 산업에서 사용이 증가하고 있는 폐기물 원료 및 연료는 대부분 높은 Chloride 함량을 나타내고 있어, Cl-bypass system 과 같은 Chloride 감소 설비를 설치하고 있는 실정이지만 Cl-by pass system 을 통한 공정 내 Cl 함량의 감소는 근본적인 해결책이 될 수 없는 것이 사실이다. 따라서 각 시멘트 업체에서는 재활용 원료 및 연료의 투입 단계에서부터 Chloride 의 관리가 필수적이라 할 수 있으며, 이를 위하여는 Chloride 분석 방법의 선택 및 유지관리가 선행되어야 할 것이다. 금번 시험에서는 당사 실험실에서 재활용 연료에 대한 Chloride 의 함량 분석을 위하여 사용하고 있는 시험 방법에 대하여 비교 검토하여 보고, 보다 효율적인 Chloride 분석을 위한 방법에 대하여 논하고자 한다.

2. 실험 방법 및 원리

2.1 TOX

2.1.1 Combustion

Cl --Combust in O₂ Flow--> HCl
연소에 의하여 발생되어진 gas 는 탈수관에서 탈수 되어지고 적정조로 유입.

2.1.2 Titration

HCl이 적정 Cell 에 유입되어지기 전 전기분해 전류는 조절된 End Point Potential을 유지하고 있다.

$$E = E_0 + RT / nF \ln(Ag^+/Ag)$$

E₀ : 표준 산화-환원 전위

n : 전자수

R : Gas Constant (8.3144v.c/k.mole)

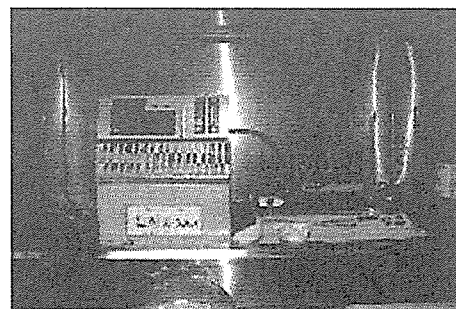
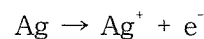
F : Faraday Constant (96.486 c/mole)

T : 절대온도

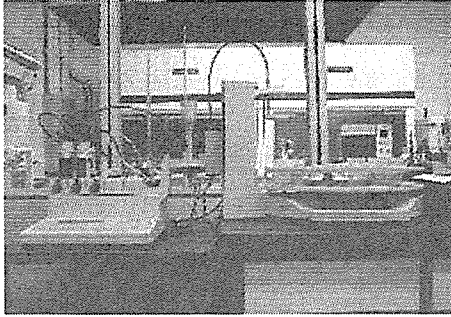
적정조 내에 HCl 이 들어오면 아래와 같은 반응이 일어나게 된다.



전위가 변하게 되면 Electrode 로부터 Ag⁺ 로 전기 분해 전류가 공급되고 적정이 이루어진다.



<그림 1> TOX 장비



<그림 2> Auto-Titrator

적정이 진행되면 Potential 은 End Point 로 돌아가고 전기분해 전류는 Blank 전류와 평형을 이루므로써 적정이 완료된다.

적정 완료시까지의 사용되어진 전기 에너지로 부터 Cl 의 함량을 계산할 수 있다.

2.2 Auto-Titrator (자동 적정기)

자동 적정기에 의한 Chloride 분석의 경우, Cement 및 주부원료는 질산을 이용하여 시료를 용해하는 것이 일반적이지만 재활용 연료의 경우, 질산에 의한 시료의 용해가 용이 하지 않아 다음의 전처리 방법에 대하여 고려하였다.

2.2.1 Bomb calorimeter 이용

재활용 연료의 용해를 위하여 발열량 측정 시, 사용되어지는 Calorimeter bomb 내에 Na_2CO_3 용액(20%) 10ml를 넣고 발열량 측정 후, Na_2CO_3 용액과 결합 되어진 Chloride를 수거하였다.

2.2.2 Microwave 이용

Microwave 장비는 일반적으로 시료의 성분 분석을 위하여 AAS 및 ICP를 위한 전처리 장비로 사용되어지며, 용기에 시료를 취하고 산을 가한 이후 초음파를 이용 고온 고압에서 시료를 용해한다. 재활용 연료는 위에서 언급한 것과 같이 질산을 이용한 용해가 어렵기 때문에 Microwave 장비를 사용하여 더욱 용이하게 용해하는 방법에 대하여 검토 하였으며, 시료 용해를 위하여 사용되어지는 산의 종류는 시료의 성상 및 특성에 맞게 선택하였다.

2.2.3 Titration

자동 적정기를 이용한 적정 분석은 정량하려는 성분의 용액에 적당한 시약의 알고 있는 농도의 용액을 반응시켜 당량점 (Equivalent point) 혹은 종말점 (End point)에 도달할 때까지 소비된 용액의 부피를 구하여 화학적 당량 관계를 이용하여 시료중의 목적하는 성분의 양을 산출하는 정량 방법이며 화학반응별로 아래의 여러 방법으로 분류할 수 있다.

그 첫 번째인 중화적정법 혹은 산염기 적정법은 산과 염기가 당량비로 반응하여 중화한다는 것을 이용하여 농도를 알고 있는 산 또는 염기로부터 농도를 모르는 염기 또는 산의 농도를 구하는 것이고, 두 번째는 침전 반응을 이용하여 시료 이온과 표준용액이 서로 반응하여 침전이 전부 완결된 다음 침전제인 표준용액이 과량으로 들어가게 되면 지시약 혹은 전위차를 이용하여 종말점을 결정하는 침전 적정법이다.

Table 1. 재활용 연료 분석 방법

장비명	TOX	Auto-titrator	
		Calorimeter bomb Na ₂ CO ₃	Microwave HNO ₃ , H ₂ SO ₄
시료 전처리	As received		
시료 사용량	1 mg	1000 mg	100 mg
분석 소요 시간 (1% Cl 시료/개)	30 분	1 시간	1 시간
특징	특별한 전처리 없이 분석 가능	불균질 시료에 대한 대표성 증진	시료 특성에 따른 사용 시약 선택

세 번째는 산화환원 적정법으로 산, 염기의 중화적정을 할 때와 같이 산화제의 표준용액을 이용하여 환원성을 지닌 물질을 적정 또는 환원제의 표준용액을 이용하여 산화성을 지닌 물질을 적정하는 방법이다.

이번 실험에서는 위의 여러 적정 방법 중 침전 적정방법을 사용하였으며, 시료중의 Chloride 함량은 위에서 검토한 방법으로 전처리 되어진 용액이 자동 적정기에 의하여 AgNO₃를 이용한 침전 생성 및 사용 되어진 Ag⁺ 이온의 전위차를 이용하여 적정되어지며 이때, Cl⁻의 함량은 아래 식에 의하여 결정되어진다.

$$\text{Cl} (\%) = V \cdot 0.05 \cdot 35.5 \cdot 100 / 1000 \cdot M$$

(V = 질산은 적정량, M = 시료의 무게)

3. 실험 결과

3.1 분석 장비에 따른 편차 (사전실험)

3.1.1 재현성 실험 (Repeatability)

재활용 연료의 Chloride 분석을 위한 사전 단계로 시멘트 시료를 이용 각 장비에 대한 재현성을 확인하였으며, 분석 결과는 아래 Table.2에 나타내었다.

Table 2. Cement Chloride 분석 결과

(Unit : ppm)

구 분	TOX	Auto-titrator
Cement	94	135
	74	160
	71	136
	73	137
	75	143
	86	141
	78	120
	80	145
	91	153
	84	137
AVR	81	141
STD	7.49	10.84

Table 3. HCl 표준용액 분석 결과

표준용액 농도	TOX	Auto-titrator
25%	31.6%	26.0%
15%	13.0%	15.3%
10%	9.4%	9.8%

시멘트 시료를 이용 각 장비에 대한 재현성 분석결과 Chloride의 절대 값에 대하여는 TOX 81, 자동적정기 141로 약 60ppm의 편차를 보이고 있으나, 장비 자체가 가지고 있는 편차 범위는 TOX ±7.5, 자동적정기 ±10.9로 낮은 값을 나타내고 있다.

이는 두 장비가 가지고 있는 측정 방법 및 원리에 따른 편차로 판단되며, Cl 분석기의 일반적인 오차 범위가 ± 200 ppm임을 감안 하였을 때, 장비의 재현성은 매우 우수한 것으로 판단된다.

3.1.2 정확성 실험 (Accuracy)

재활용 연료의 Chloride 분석을 위한 사전 단계 두 번째로 HCl 용액을 이용하여 Cl 농도별 표준용액을 제조하고 장비의 정확성을 확인 하였다. 이에 따른 분석 결과는 Table. 3에 나타내었다.

표준용액을 이용한 장비의 정확성 시험 결과 TOX의 경우, Chloride 함량이 높은 영역으로 갈수록 정확도가 현저히 떨어지는 경향을 보였으며, Auto-titrator의 경우 Chloride 함량이 높은 영역에서도 표준값과 ± 4% 범위 내의 결과를 나타내었다.

3.2 재활용 연료 시료 분석

3.2.1 Wood chip 분석 결과

실험 방법에 따른 재활용 연료 내 Chloride 함량 분석을 위한 초기 단계로서 시료 자체의 성상이 단순하고 시료에 의한 편차를 최소화 할 수 있는 Wood chip을 검토 하였으며, 실험에 사용되어진 Wood chip은 국내 J업체로부터 수거 되어진 시료를 사용하였다. 시료의 대표성을 증가시키기 위하여 시료를 2 mm under로 파쇄 후 분석을 시행하였으며, 분석 결과는 Table. 4에 나타내었다.

Table. 4 Wood chip Chloride 분석 결과

(Unit : ppm)

Description	TOX	Auto-titrator	
		Calorimeter bomb	Microwave
Wood chip	819	1,108	1,496
	607	1,380	2,046
	1,800	1,421	1,100
	726	1,290	950
	1,200	1,321	461
Average	1,030	1,304	1,211
STD	484	121	596

Table. 5 Shredded Solid Waste 의 Chloride 분석 결과

(Unit : ppm)

Description	TOX				Auto-titrator	
	1	2	3	평균	Calorimeter bomb	Microwave
SSW 1	1,800	152,200	2,300	52,100	14,465	13,622
SSW 2	2,400	14,800	1,600	6,267	13,584	13,477
SSW 3	1,200	1,500	200,820	67,840	32,928	28,750
SSW 4	128	292	59	160	8,680	6,231
SSW 5	967	338	862	722	12,074	2,902

Table.4 에서 보여 지는 것과 같이 동일 시료 이용 5회의 반복 실험 결과, Microwave를 이용하여 전처리 한 후, 자동 적정기에 의하여 Chloride를 측정하였을 때의 표준편차 값이 ± 596 ppm 으로 재현성이 가장 낮게 나타났으며, TOX 분석기 사용 시 ± 484 ppm, Calorimeter bomb를 사용했을 경우 ± 121 ppm 으로 가장 양호한 표준편차를 나타내었다. 이는 분석에 사용되는 시료가 2mm under 로 파쇄 되었다 하더라도 사용되어지는 시료의 양이 상대적으로 적은 Microwave 전처리법과 TOX 장비 사용의 경우, 시료의 대표성 결여에서 기인한 것으로 판단 된다.

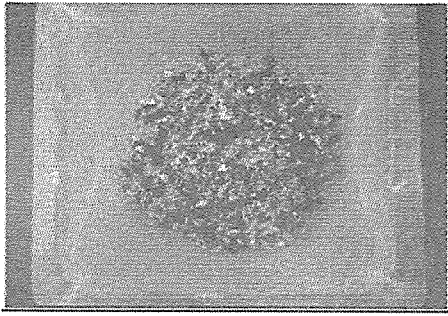
또한, 분석 결과 값을 비교 하였을때, TOX < Microwave < Calorimeter bomb 범 순으로 Chloride 함량이 나타났으며, 시험 방법 간의 차이에 의하여 약 300 ppm 정도의 차이를 나타남을 확인 할 수 있었다.

3.2.2 SSW 분석 결과

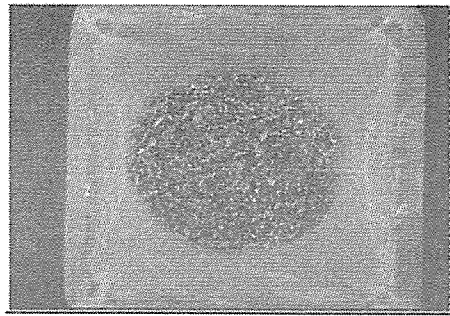
다소 성상이 단순하고 단일 재료로 구성된 Wood chip 분석 결과, 실험 방법에 따른 편차 범위를 어느 정도 확인 할 수 있었다. 실험방법에 따른 분석 두 번째 단계로 공정에서 실질적으로 사용되어지고 있는 혼합되어진 재활용 연료에 대한 분석을 시행 하였으며, 분석 결과는 Table 5 에 나타내었다.

TOX 분석의 경우, 앞에서 언급한 것과 같이 분석에 사용되어지는 시료가 1mg으로 매우 낮기 때문에 혼합되어진 재활용 시료 중 육안으로 구분하여 3 개의 성상으로 구분하고 각각의 분석 결과에 대한 평균값을 분석 시료의 Chloride 값으로 취하였다.

분석 결과에서 보여 지는 것과 같이 혼합된 재활용 연료는 성상에 따라 매우 상이한 Chloride 함량을 나타내고 있으며, 이로 인하여 TOX 장비로의 분석 시, 매우 큰 편차가 발생하였다. 또한 시료 중 전체 시료에 대한 성상별 부



<그림 3> Shredded Solid Waste



<그림 4> Wood chip

분에 대한 분율 산출에 어려움 있어 평균값을 취하였을 경우, Chloride 함량에 대한 신뢰도를 유지할 수 없는 것으로 보여 진다. 분석결과를 실험 방법에 따라 비교하여 보면 Calorimeter Bomb > Microwave > TOX 순으로 나타났으며, 재활용 연료 중 Chloride 함량이 높아짐에 따라, 분석 시료의 성상이 복잡해짐에 따라 실험 방법에 따른 Chloride 결과치에 대한 편차도 크게 나타났다.

Calorimeter와 Microwave 사용시의 결과 값을 비교하였을 경우, 비교적 근접한 결과 값을 보이고 있으나, SSW4와 SSW5의 경우와 같이 편차를 나타남을 볼 수 있으며, 이는 Microwave에서 사용되는 시료의 양이 Calorimeter 에 비하여 작아 시료의 대표성 및 실험방법 자체가 가지고 있는 재현성이 다소 떨어지는 것에서 기인한 것으로 보인다.

4. 결 론

재활용 연료 Chloride 분석 방법을 검토한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 1) TOX를 이용한 재활용 연료의 Chloride 분석
 - 장비 자체의 재현성은 양호하나, Chloride 함량이 높은 영역에서의 장비 정확성이 다소 떨어지는 것으로 나타났으며,
 - 분석에 사용되어지는 시료의 양이 1mg 으로 매우 낮아 시료의 대표성을 얻기 어렵고, 재활용 연료와 같이 성상이 다양한 재료에 대한 분석에서는 높은 편차를 나타내고 있어,
 - 재활용 연료의 Chloride 분석에의 이용을 위하여는 입자 Size를 μm 이하로의 분쇄를 통하여 시료의 대표성을 높이기 위한 사전 전처리 공

정이 검토되어야 할 것으로 판단된다.

2) Calorimeter bomb 에 의한 재활용 연료 Chloride 분석

- 적정에 사용되어지는 자동적정기의 장비 재현성 및 정확성이 양호하게 나타나고 있으며,
- 재활용 연료의 재현성 분석결과, 편차 범위가 $\pm 120\text{ppm}$ 정도의 범위로 양호하게 나타나고 있다.
- 기화되어진 Chloride 의 포집 방식 및 오차 원인에 대한 추가적인 검토가 필요할 것으로 판단된다.

3) Microwave에 의한 재활용 연료의 Chloride 분석

- 재활용 연료를 이용 재현성 분석 결과, 가장 낮은 재현성을 보이고 있어,
- Microwave 이용 시료 용해 시의 Chloride 포집에 대한 효율 적인 방법에 대한 검토가 필요하며,
- 시료의 대표성 확보를 위하여 파쇄 및 분쇄를 통한 시료 전처리 공정에 대한 검토가 필요할 것으로 판단된다.

< 참 고 문 헌 >

1. Philip A Alsop, "Cement Plant Operation Hand book" (1998)
2. "Instrument Operation Manual", Mitsubish chemical
3. "Instrument Operation Manual", Mettler Toledo