

하수슬러지의 유동층 열분해를 통한 청정 오일 생산

박은석, 강보성, 김주식*
 서울시립대 환경공학부
 (joosik@uos.ac.kr*)

Clean Oil Production by Pyrolysis of Sewage Sludge in a Fluidised-Bed

Eun-Seuk Park, Bo Sung Kang, Joo-Sik Kim*
 University of Seoul, Faculty of Environmental Engineering
 (joosik@uos.ac.kr*)

1. 서론

하수처리 시설의 증가 및 고도처리 공법 적용에 따른 현재 국내 하수슬러지 발생량은 2,500톤/일에 달하며 이중 77% 이상이 해양투기, 육상매립 처리에 의존하고 있으나 1972년 채택된 런던협약이 1996년도에 개정되면서 폐기물의 해양투기에 대한 규제 강화로 많은 규제가 따르고 있다. 또한 물리, 화학, 생물학적 과정을 통해 유기물 함량이 높고, 중금속 등의 환경 유해성 물질이 함유되어 있어 슬러지의 매립지나 농경지 사용은 토양의 중금속 농축, 병원균 발생, 냄새, 작물 오염 등의 우려가 예상되어 이러한 이유로 2003년 7월부터 하수슬러지의 육상 직매립이 법적으로 금지된 상태이다¹⁻²⁾. 이에 따라 국내의 경우, 비교적 간단한 방법인 매립과 해양투기 방법에서 슬러지 감량화가 뛰어난 소각처리와 퇴비화를 중심으로 한 자원화 방안이 대안으로 떠올랐다. 하지만 소각처리의 경우 dioxine과 같은 유해가스 발생으로 인한 2차 오염발생 등으로 국내는 물론 선진국에서도 많은 규제를 하고 있으며 퇴비화의 경우 함유된 중금속으로 인한 활용에 대한 제약, 농림부의 부산물 비료공정규격 내에서 도시지역에서의 퇴비화를 금지하고 있어 사실상 퇴비로의 재활용이 불가능한 실정이다³⁻⁵⁾. 이에 비해 무산소하에서 운전되는 열분해의 경우 소각에 비해 처리 온도가 낮고, 처리해야 할 가스의 양이 적기 때문에 장치비가 적게 소요되며, 운전조건에 따라 고부가가치인 오일을 최대량 회수 할 수 있는 장점을 가지고 있다.⁶⁾ 이러한 측면에서 여러 선진국에서는 하수슬러지를 이용한 에너지 회수 목적으로 열분해에 대한 연구개발 및 실용화에 많은 노력을 기울이고 있다.

따라서 이 실험에서는 국내 하수슬러지를 유동층을 기본으로 한 열분해 장치를 이용하여 반응온도에 따른 생성물의 회수율 및 각 성분별 특성을 알아보았다. 또한 사이클론과 hot-filter를 사용하여 고체 촉를 최대한 분리하여 생성오일의 중금속 함량 변화를 분석, 비교하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 대상 시료

이 실험에서 사용한 슬러지는 서울시 중랑하수처리장에서 최종 건조단계를 거친 건조 하수슬러지를 가지고 실험을 수행하였다. 채취한 하수슬러지는 표준체를 사용하여 입자 크기 825 μ m이하로 선별한 후 풍건시켜 실험에 사용하였다. 풍건 후 시료 내 수분함량은 6wt% 미만이었으며 휘발성 유기물질 함량은 65wt%이상이었다. 대상 시료의 물리·화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of Sewage Sludge

Property		Ave	Property		Ave
Proximate analysis(wt%)	Moisture	5.56	Ultimate analysis(wt%)	C	37.50
	Volatile matter	66.78		H	5.55
	Fixed carbon	0.84		N	5.02
	Ash	26.81		O	22.94
Heating value (MJ/kg)	15.22	S		0.75	

2.2 실험 장치

Lab. scale 규모의 하수슬러지 열분해 장치는 유동층을 기본으로 하였으며 슬러지 내 중금속 및 char 제거를 위해 사이클론과 hot-filter의 이중분리 장치를 도입하였다. 공정은 열분해 유동층 반응기와 char 제거 system, gas 및 oil 성분을 응축, 포집하는 콘덴서 및 생성 가스를 유동매체로 이용할 수 있는 가스 조절부로 구성되어 있다. 유동층 bed material로는 시멘트 몰탈 압축강도 시험용인 약 0.3 mm 직경의 주문진 표준사를 사용하였고 유동매체로는 공정 중 생성가스를 이용하였다. 공정의 구성은 아래 Fig. 1에 나와 있다.

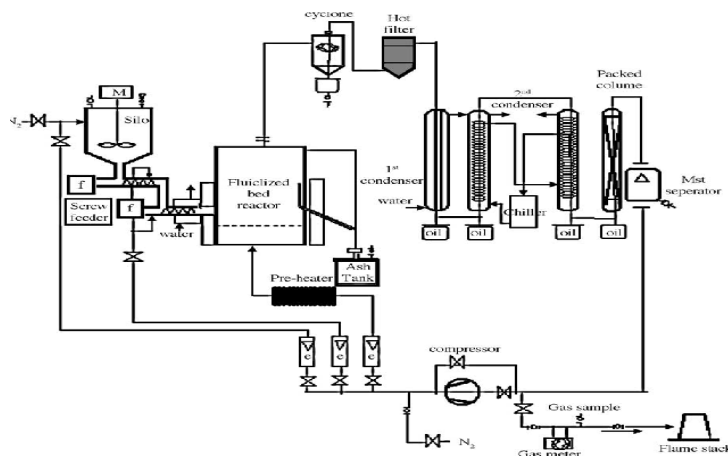


Fig. 1. Schematic diagram of simplified pyrolysis plant.

2.3 실험 조건

적정 반응온도를 알아내기 위해 TGA 실험을 실시하였다.

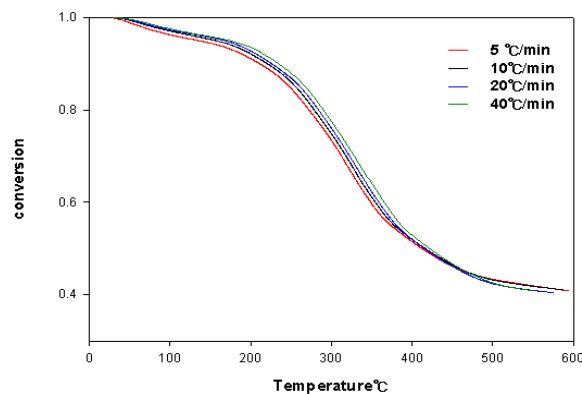


Fig. 2. Thermogravimetric Analysis of Sewage Sludge.

Fig. 2를 보면 슬러지의 열분해가 약 200 °C부근에서 시작되어 500 °C부근에서 거의 마무리되는 것을 알 수 있다. 열 전달율을 감안하여 열분해 시스템 전체를 무산소 조건으로 유지시킨 후 온도에 따른 최적 액상 생성물 회수율을 알기위해 약 600 g/hr의 슬러지 투입량과 440~490°C 반응온도를 선정하여 열분해를 수행하였다. 각 성분(oil, gas, char) 회수율 및 성상을 살펴보았으며 hot-filter전후 단계의 char와 oil성분의 중금속 함량을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응온도 조건에 따른 생성물 분포

반응온도를 달리하여 열분해를 수행한 결과 446 °C에서 52.1 wt%의 최대 수율을 얻었으며 이는 슬러지 내 유기물 함량 대비 78 wt%의 수율을 의미한다. 반응온도가 높아질수록 oil과 char의 성분이 감소하는 반면 gas 수율은 증가함을 볼 수가 있는데 이는 온도가 올라감에 따라 secondary reaction 현상인 cracking이 일어나면서 gas로의 전환이 이루어졌기 때문이다. 온도에 따른 생성물 분포를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Mass balance of products

Product (wt%)	Temperature (°C)		
	446	470	490
Oil	52.1	51.9	51.1
Gas	6.5	8.4	10.1
Char	41.4	39.7	38.7

3.2 발열량 비교

생성 oil의 경우 17~25 MJ/kg, char의 경우 5~9 MJ/kg의 발열량을 볼 수 있다. 각 생성물의 발열량을 Table 3에 나타내었다. 이는 디젤과 가솔린과 같은 상용화 연료, 갈탄과 같은 고체 연료로 사용하기에는 아직 미흡하나 목재 등에서 생산되는 일반 바이오 오일 보다는 높은 수치이다.

Table 3. Heating value of products

Item	446 °C			470 °C			490 °C		
	Oil	Char	Gas	Oil	Char	Gas	Oil	Char	Gas
HHV (MJ/kg)	20.57	9.50	5.75	24.61	8.80	8.78	17.77	7.48	16.5

3.3 생성 oil과 gas 특성 분석

열분해로 생성된 oil을 GC-MS를 통해 성분을 조사하였다. 유기물 함량이 많은 슬러지 특성상 acid 계열의 성분들 함량이 높게 나타났으며 paraffins 및 aromatics계열의 성분들도 측정되었다. Paraffins 및 aromatics의 생성은 주로 건조 슬러지에 포함된 탈수 고분자에 기인한 것으로 보여 진다. 생성gas의 경우 열분해 온도가 증가함에 따라 CO₂는 감소하며 CO와 CH₄는 증가함을 볼 수가 있는데 이는 고온조건에서 CO₂의 환원작용과 2차 분해로 인한 현상으로 사료된다. 주요 오일 성분을 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Oil analysis in GC-MS (FID)

Compound (Area %)	Temperature (°C)		
	446	470	490
Benzene	0.05	0.42	0.23
Toluene	1.21	3.17	1.6
Styrene	0.57	1.3	0.65
Phenol	0.69	0.87	0.57
1-Decene	0.26	0.83	0.62
4-methyl-Phenol	2.15	2.32	1.46
Indole	1.36	1.43	0.99
n-Hexadecanoic acid	10.38	4.25	9.09
(E)-9-Octadecenoic acid	3.72	2.95	1.68
Cyclotetradecane	0.17	0.88	-
Tetradecanoic acid	1.54	1.1	1.6

3.4 중금속 함량 비교

열분해 후 각 성분들의 중금속 함량을 분석하였다. 이 연구에서 사용한 하수 슬러지는 As, Cd, Hg, Pb의 경우 20ppm이하의 함량을 가지고 있었으며 Al, Ca, Fe, Mg의 경우 20000 ppm 이상의 매우 높은 중금속 함량을 보였다. Char의 경우 400~500 °C부근에서 열분해가 이루어짐에 따라 char표면에 중금속이 강하게 흡착되어 슬러지와 비슷한 중금속함유량을 나타냈으며, oil의 경우, 공정 중 hot-filter에서 2차적으로 중금속을 흡착시킴으로서 중금속 함량이 20 ppm 이하의 깨끗한 oil을 회수하였다.

4. 결론

하수슬러지의 반응온도에 따른 열분해 실험을 수행한 결과 446 °C의 조건에서 최대 52 wt%(유기물 함량 대: 78 wt%)의 바이오오일 수율을 얻었으며, 각 성분의 발열량을 측정한 결과 상용화 연료에 도달은 못하나 보일러유 등에 사용할 수 있는 가능성을 확인하였다. 또한 hot-filter공정 단계를 거치면서 바이오오일의 중금속 함량을 현저히 줄이며 오일의 질을 향상시킴을 확인 할 수 있었다.

참고문헌

- 1) 하수 및 분뇨 슬러지발생 및 처리 현황, 환경부(2005).
- 2) Rappaport, B. D. D., Martens, C., Reneau, R. B., and Simposn, T. W., "Metal availability in sludge-amended soils with elevated metal levels," J. Environ. Qual., 17(1), 42~47(1988).
- 3) Billigman, F.-m., "Kreislaufwirtschaft in der Praxis, V.3, Llaerschlamment sorgung : Behandlung-Verwertung Beseitigung Bundes-verband der Deutschen Ens-orgungswirtschafte. V Koeln"(1995).
- 4) 배성근, "도시쓰레기와 하수슬러지의 혼합소각기술", 한국폐기물 학회지 Vol. 18(3), pp. 39(2001).
- 5) 부산발전연구원, "하수슬러지 적정처리 및 재활용 방안", 연구보고서(2003).
- 6) 김영성, "TGA 에서의 플라스틱 혼합물의 열분해 특성", HWAHK KONGHAK, Vol. 30(2), pp. 133~138(1992).