

산업단지에서 배출되는 폐 유기성 슬러지의 열적 특성 -제지업 및 음식료업을 중심으로-

손병현^{1*}, 이주호¹, 정문현¹, 김민철², 고주현², 박홍석³, 이강우²

A Study on the Thermal Characteristics of Waste Organic Sludges Generated from the Industrial Complex -Paper and Beverage Manufacturing Industries-

Byung-Hyun Shon^{1*}, Joo-Ho Lee¹, Moon-Hun Jung¹, Min-Choul Kim²,
Ju-Hyun Ko², Hung-Suck Park³ and Gang-Woo Lee²

요 약 산업단지의 제지산업 및 음식료업에서 발생하는 유기성슬러지에 대하여 삼성분, 원소조성, 발열량, 열중량 분석 및 연소시험을 실시하였다. 삼성분 분석 결과 제지업의 평균값은 수분함량이 66.07%, 가연분이 14.67%, 회분이 19.29%로 나타났으며, 음식료업의 경우 평균값은 수분함량이 54.98%, 가연분이 26.77%, 회분이 18.23%로 나타났다. 원소분석 결과 평균값은 제지산업의 경우 C 21.75%, H 3.42%, O 32.70%, N 0.63%, S 0.30%로 나타났으며, 음식료업의 경우 C 39.88%, H 4.28%, O 23.20%, N 2.65%, S 0.35%로 나타났다. Dulong식을 이용하여 계산한 저위발열량이 2,000 kcal/kg을 넘는 T사의 경우 직접 연소 처리하여 에너지화 하는 것이 가능할 것으로 판단되지만 전처리가 필요하며, A와 C업체의 경우 연소처리를 통한 에너지화에는 어려움이 있을 것으로 판단된다. TGA 분석 결과, A사에서 배출되는 슬러지는 700°C 이상에서 연소를 해야 할 것으로 판단되며, C, I, T 3개 회사에서 배출되는 슬러지는 최소 800°C 이상 연소온도를 올려야 할 것으로 판단된다.

Abstract We analyzed the physical and chemical properties such as proximate analysis, ultimate analysis, heating values, thermogravimetric analysis, and combustion test for the organic sludges generated from paper and beverage manufacturing industries in the industrial complex. The average water and combustible content of the organic sludges from paper and beverage manufacturing industries were 66.07% and 14.67%, 54.98% and 26.77%, respectively. From the ultimate analysis of the organic sludges, C, H, O, N, and S compositions were 21.75%, 3.42%, 32.70%, 0.63%, and 0.30%, respectively. For beverage manufacturing industries, C, H, O, N, and S compositions were 39.88%, 4.28%, 23.20%, 2.65%, and 0.35%, respectively. According to the results of investigating the lower heating values by Dulong's equation, 1 sludge(T company) was on the range of over 2,000 kcal/kg. This sludge could be directly applied to industries which try to use the energy by direct incineration. From the TGA test, the minimum combustion temperature of A company's sludge was about 700°C for direct use for energy and that of 3 sludges(C, I, and T company) were at least over 800°C.

Key Words : Combustion, Heating value, Organic sludge, Proximate analysis, TGA, Ultimate analysis

1. 서 론

황"(2007)에 따르면, 지정폐기물 발생량 중 오니류의 발생량이 매년 증가하는 경향을 보이고 있다[1]. 1996년 런

한국 환경부의 "2006 지정 폐기물 발생 및 처리현
본 연구는 국토해양부 지역기술혁신 연구개발사업의 연구비지원(과제번호 08 지역기술혁신 B-03)에 의해 수행되었습니다.

¹한서대학교 환경공학과

²울산대학교 건설환경공학부

접수일 08년 09월 23일 수정일 08년 10월 14일

²(주) 유성 중앙연구소

*교신저자 : 손병현(bhshon@hanseo.ac.kr)

제재확정일 08년 10월 16일

식물 쓰레기, 하수 슬러지 등)의 해양투기가 금지됨에 따라 정부와 지방자치단체가 바이오플랜트 건설에 많은 노력을 기울이고 있다[2,3]. 정부는 신재생에너지 확대 정책에 따라 유기성폐기물을 이용한 자원화 기술개발 및 시설을 크게 늘려나갈 계획이며 개별 프로젝트 규모도 크게 확대될 것으로 전망되고 있다[4,5]. 지금까지 슬러지 자원화 기술은 대부분 사료화, 퇴비화 관련 기술 등이었으나 최근에는 혼기성소화, 버섯재배, 탄화, 열분해, 소각 등으로 다양화되고 있다. 그러나 대부분의 자원화시설이 유기성 폐기물의 물리·화학적 특성 및 지역적 특성이 반영되지 않아 개선해야 할 여지가 남아 있다. 또한 산업단지 내에서 발생되는 유기성 폐기물은 재활용 자원으로서 가치가 대단히 높음에도 불구하고 각 업체별로 개별 또는 소규모 단위로 처리함으로써 그 처리 비용 및 처리 방법에 있어 비경제적, 비효율적으로 처리되고 있을 뿐만 아니라 경제적인 이유로 대부분 해양투기로 처리되고 있어 이에 대한 기술이나 연구 실적이 많지 않은 실정이다.

울산광역시 소재 2개의 산업단지에서 발생하는 총 슬러지양은 2006년 기준 1,631 ton/day이고 그 중에서 유기성 슬러지 발생량은 1,123 ton/day로서 약 70%정도이다 [1,6]. 이 유기성 슬러지의 발생형태에 따른 구성은 폐수 슬러지 993 ton/day(89%), 하수슬러지 72 ton/day(6%), 공정슬러지 57 ton/day(5%), 정수슬러지가 0.8 ton/day(1% 미만)이며, 발생량 중 Y폐수처리장으로 유입계획이 되어 있는 337 ton/day를 제외한 나머지 786 ton/day는 개별기업이 처리하고 있다. 개별기업이 처리하고 있는 786 ton/day의 처리방법은 해양투기 92%, 매립 4%, 재활용 3%, 소각 1%이다. 2008년 2월부터 슬러지 해양투기 중 금속함량 기준 분석법이 용출분석법에서 함량분석법으로 변경되고 규제물질도 수은, 납, 등 14개 항목에서 다환방향족 탄화수소류(PAHs)와 폴리클로리네이티드비페닐(PCBs)이 추가 25개 항목으로 확대되는 등 해양투기 기준을 대폭 강화하고 있어 해양배출 유기성 슬러지 중 일부가 매립 혹은 다른 처리방법으로 바뀌어 질 것으로 예상된다[3]. 따라서 본 연구에서는 울산광역시 소재 산업단지에 입주해 있는 업체에서 발생하는 유기성슬러지 배출량 및 이의 기초적인 물리·화학적 특성을 분석하여 유기성 슬러지의 최적 자원화 방안을 검토하고 장래 상용화급 유기성 슬러지 처리 시스템 개발에 필요한 기초자료를 확보하고자 하는데 있다.

2. 연구내용 및 범위

울산광역시 소재 미포 및 온산 국가산업단지에 입주

업체는 2006년 기준 786개 업체이며, 이 가운데 각종 유기성슬러지 및 폐수처리슬러지를 배출하는 업체 수는 77개 정도이다. 각 업체별로 이러한 유기성슬러지를 매립, 소각, 재활용, 해양배출 등의 방법으로 처리하고 있으나 대부분의 업체에서는 경제적인 이유로 해양배출을 이용하여 유기성슬러지를 처리하고 있다. 본 연구에서는 산업분류 코드에 따른 “펄프, 종이 및 종이제품 제조업” 및 “음식료품 제조업”중에서 유기성슬러지를 배출하고 있는 각 2개 업체를 대상으로 유기성슬러지 배출량 조사, 물리·화학적 특성 및 열적 분해 특성을 조사하였으며 그 조사항목 및 방법은 다음과 같다.

2.1 물리/화학적 특성 분석

유기성 슬러지의 수분, 가연분, 회분의 분석은 폐기물 공정시험법에 따라 분석하였으며[7] 원소분석의 경우 Elemental Analysen System사의 Vario EL 모델(이탈리아)을 이용하여 C, H, O, N, S 항목을 분석하였다.

본 실험에서 사용된 탈수된 산업단지 내 발생 유기성 슬러지는 대부분 수분함량이 높아(80~85 wt.%) 슬러지를 건조한 후 발열량을 분석하였다. 발열량은 한국산업규격(KSM2057)에 준해 발열량계(Parr 6200, Parr Instrument Company, USA)를 사용하여 분석하였다. 또한 이와 병행하여 원소분석에 의한 방법으로 전체 수소 중 유효수소를 고려한 Dulong식, 산소가 CO₂로 존재하는 것으로 가정하는 Scheurer-Kestner식 및 산소의 1/2이 H₂O 1/2이 CO로 존재하는 것으로 가정하는 Steuer식을 가지고 고위발열량과 저위발열량을 계산하였다.

2.2 TG/DTA 분석

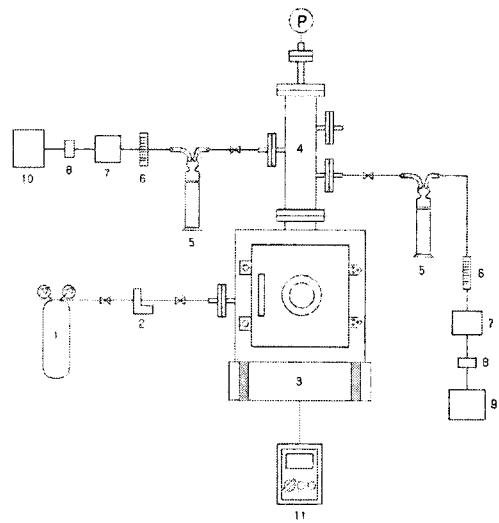
산업단지 내에 발생하는 유기성슬러지의 완전연소 온도를 판단하기 위하여 온도변화에 따른 중량변화를 확인하는 TGA(열중량분석)법과 시료에 발열 혹은 흡열과 같은 화학반응의 발생유무를 확인하는 DTA(시차열분석)법을 수행하였다. TGA 분석은 수분증발 정도와 양, 혼합물질의 개수와 양 그리고 저온에서 휘발하는 물질 포함 여부를 판단하기 위한 자료를 얻기 위한 것이며, DTA 분석은 시료가 발열하는 시점과 흡열하는 시점을 확인하여 건조 상태, 연소상태, 열분해 환원상태 여부를 알고자 하는 것이다. 시료 약 10 mg을 주입하고 승온속도 10 °C /min로 1,000 °C까지 승온하면서 온도변화에 따른 TGA 분석을 수행하였다. 분석은 Thermo Analyzer (TA5000, TA instrument Company, USA)를 이용하였다.

2.3 기초 연소 시험

연소 실험 장치는 그림 1과 같으며, 슬러지 주입부, 산화제 공급부, 연소 반응부, 배가스 측정부 등으로 구성된다. 슬러지 주입부는 각 업체에서 발생되는 유기성슬러지를 건조기에서 전처리공정($\pm 105^{\circ}\text{C}$, 12 hr이상)을 거친 후 반응기로 주입하는 부분이며, 산화제 공급부는 슬러지 건조/연소에 필요한 산소를 공급하기 위한 설비로서 실린더에서 MFC(Mass Flow Controller)를 통해 전기로 내에 가스가 충분히 공급될 수 있도록 구성하였다. 연소 반응부는 전처리한 유기성슬러지를 스테인리스 스틸 재질의 boat에 일정량 담아 900°C 의 온도에서 연소 반응을 시키는 부분이다. 반응기에서 연소 반응 후 배가스는 전기로 상부에 설치된 배가스 분배기를 통해 배가스 측정부로 가스가 유입될 수 있게 설계하였으며, 분석기까지 연결된 관 내부에 면지와 수분 제거용 trap을 장착하여 분석기에 미칠 영향을 최소화하도록 하였다. CO/CO₂/O₂는 GC(CS1 200 Series, Cambridge Scientific Instrument, England)와 분석기(ULTRAMAT23, Siemens, France)를 이용하였으며 H₂S, SO₂, NOX, HCl은 환경오염공정시험법에 준하여 분석하였다[8].

2.3.1 실험재료 및 방법

슬러지 건조/연소 반응기 내 상태변화를 예측하여 향후 공정설계에 대한 기초자료를 확보하기 위해 산업단지 내에서 발생하는 raw 슬러지를 수분 40wt%로 전처리한 후 전기로에 약 210 g 주입한 뒤 산화제(과잉공기비 1.5)를 반응기내에 지속적으로 주입하면서 900°C 에서 발생하는 배가스 농도 변화, 산화제 배출농도 변화 및 반응기내 온도변화를 측정 및 분석하였다. 실제의 소각로에서 슬러지를 처리할 경우 연속적으로 슬러지와 공기를 주입하는 연속식 공정으로 구성되지만, 본 연구와 같이 실험실용 장치에서는 슬러지의 연소특성 및 배가스의 농도를 확인하기 위한 실험이므로 슬러지의 주입은 batch식이며 공기는 연속적으로 주입한다. 본 연구에서는 4종류(A, C, I, T)의 시료를 선정하여 실험을 수행하였다.



1. O₂ Cylinder, 2. Mass Flow Controller, 3. Furnace, 4. Gas Distributor, 5. Trap, 6. Flow Meter, 7. Vacuum Pump, 8. Filter, 9. Analyzer, 10. Gas Sampler, 11. Furnace Controller

[그림 1] 실험장치

3. 결과 및 고찰

3.1 삼성분 분석

3회에 걸쳐 4개의 폐수처리장에서 시료를 채취하여 유기성슬러지의 삼성분을 분석하였으며 결과는 표 1과 같다. 수분함량, 가연분 및 불연분이 업체별로 큰 차이를 보이는 것은 생산 공정, 폐수처리 공정에 따라 성상 차이가 있고, 슬러지 내에 유기물 함량이 높거나 유분이 함유된 폐수슬러지의 경우 탈수효율이 떨어지기 때문에 판단된다. 또한 폐수처리과정 중 1차침전조에 응집제를 투입하는 공정이 있을 경우 탈수효율이 증가하며, 불연분의 함량이 높아지는 경향이 있다.

[표 1] 삼성분 분석 결과

업체 번호	산업분류코드 업종	가연분, VS(%)				수분함량(%)				불연분, FS(%)			
		1차	2차	3차	평균	1차	2차	3차	평균	1차	2차	3차	평균
A	펄프, 종이 및 종이제품 제조업	13.0	9.0	11.3	11.10	76.0	75.0	74.8	75.27	11.0	16.0	14.0	13.67
		17.0	22.0	15.8	18.27	54.0	61.0	55.6	56.87	29.0	17.0	28.7	24.90
업종별 평균		-				14.69				66.07			
I	음식료품 제조업	30.0	20.0	17.2	22.40	64.0	71.0	75.4	70.13	6.0	9.0	7.3	7.43
		13.0	46.0	34.4	31.13	39.0	35.0	45.5	39.83	48.0	19.0	20.1	29.03
업종별 평균		-				26.77				54.98			

산업분류에 따른 업종별 특징을 살펴보면, ‘펄프 및 종이 및 종이제품 제조업’의 A업체의 경우 가연분, 수분함량 및 불연분의 3회 분석에 대한 평균값은 11.07, 75.27, 13.67%이었고 C업체는 각각 18.27, 56.87, 24.90%로 나타났다. ‘음식료품 제조업’의 I업체의 경우 가연분, 수분함량 및 불연분의 3회 분석에 대한 평균값은 22.40, 70.13, 7.43%이었고 T업체의 경우 각각 31.13, 39.83, 29.03%로 나타났다. 표 1에서 볼 수 있듯이, ‘펄프 및 종이 및 종이제품 제조업’ 및 ‘음식료품 제조업’ 2개 업체의 가연분, 수분함량 및 불연분의 평균값은 각각 14.67, 66.07, 19.29%와 26.77, 54.98, 18.23%로 나타났다. 이 두 개의 업종에서 발생하는 슬러지의 불연분은 비슷하였으나 가연분의 함량은 ‘음식료품 제조업’이 ‘펄프 및 종이 및 종이제품 제조업’보다 약 1.8배 이상 높아 전처리 없이도 직접 연소를 통한 재이용이 가능할 것으로 판단된다.

3.2 원소분석

원소조성을 조사하기 위해 4개 폐수처리장에서 각각 2회에 걸쳐 시료를 채취하였으며 원소분석 결과는 표 2와 같다. ‘펄프, 종이 및 종이제품 제조업’의 2개 업체에 대한 원소조성 평균값은 C 21.75wt%, H 3.42wt%, O 32.70wt%, N 0.63wt% 그리고 S 0.30wt%이었으며, ‘음식료품 제조업’의 경우 C 39.88wt%, H 4.28wt%, O 23.20wt%, N 2.65wt% 그리고 S 0.35wt%로 나타났다. 산

업분류에 따른 업종별 특징을 살펴보면, 2개의 업종에서 발생하는 슬러지의 H와 S성분은 비슷하였으나 C와 N의 경우 ‘음식료품 제조업’이 ‘펄프 및 종이 및 종이제품 제조업’보다 각각 1.8배와 4.2배 이상 높았으며 O의 경우 ‘펄프 및 종이 및 종이제품 제조업’이 ‘음식료품 제조업’보다 약 1.4배 이상 높은 결과치를 보였다.

3.3 발열량 분석

일반 하수슬러지의 경우 40 wt% 이하의 수분을 포함한 경우 소각처리 시 직접이용이 가능하다는 연구결과가 있다[9,10,11,12]. 이에 본 조사에서는 산업단지 내 유기성슬러지의 직접 소각 이용을 위한 발열량 분석과 40 wt%의 수분이 포함된 경우의 발열량 분석을 통해 직접 소각처리가 가능한지 여부를 알아보고자 하였으며 또한 유기성슬러지의 전처리(건조, 탈수)의 필요성도 확인하고자 한다. 본 연구에서는 Dulong식, Scheurer & Kestner식, Steuer식 및 실측값 등 4종류의 발열량을 동시에 계산, 측정하여 비교 분석하였다.

3.3.1 직접 소각이용을 위한 발열량 분석

표 2의 조사된 원소분석결과 값을 이용해 전체폐기물 기준 저위발열량과 유기성슬러지 내 가연분을 기준으로 한 고위발열량을 표 3과 같이 조사하였고, 이를 통해 산업단지 내에서 업종별로 배출되는 공정탈수슬러지를 직접 이용 가능한지 여부를 알아보았다. 산업단지 내에서

[표 2] 원소 분석 결과

업체 번호	산업분류코드 업종	Unit : wt.%														
		C			H			O			N					
		1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균			
A	펄프, 종이 및 종이제품 제조업	18.9	17.7	18.30	4.8	2	3.40	34.2	32.1	33.15	0.4	0.4	0.40	0.9	0	0.45
C	종이제품 제조업	22.7	27.7	25.20	3.7	3.2	3.45	31.6	32.9	32.25	0.5	1.2	0.85	0.3	0	0.15
업종별 평균		-	-	21.75	-	-	3.42	-	32.70	-	-	0.63	-	-	0.30	
I	음식료품 제조업	30.2	34.1	32.15	4.3	5.1	4.70	27.3	27.1	27.20	4.1	5.3	4.70	1.2	0	0.60
T	음식료품 제조업	50	45.2	47.60	4.3	3.4	3.85	18.1	20.3	19.20	0.5	0.7	0.60	0.2	0	0.10
업종별 평균		-	-	39.88	-	-	4.28	-	23.20	-	-	2.65	-	-	0.35	

[표 3] 산업단지 내 유기성슬러지의 발열량 (Dulong식, Scheurer & Kestner식, Steuer식 및 실측값)

구분	Dulong		Scheurer, Kestner		Steuer		실측값 ³⁾
	HHV ¹⁾	LHV ²⁾	HHV ¹⁾	LHV ²⁾	HHV ¹⁾	LHV ²⁾	
A	2,897	-171	4,330	-10	3,628	-89	1,304
C	2,996	85	4,331	296	3,671	192	1,444
I	4,135	201	5,144	375	4,653	290	2,868
T	6,473	1,844	7,095	2,058	6,798	1,956	4,250

1) 가연분 만의 고위발열량, 2) 전체폐기물 기준 저위발열량, 3) (가연분+회분)만의 저위발열량[Parr 6200 실측치]

발생된 유기성 슬러지의 저위발열량은 유기성슬러지 내 포함된 수분의 응축열로 인해 500 kcal/kg 이하로 나타났고 3가지 발열량 계산식 중에서 가장 낮은 값을 나타내는 Dulong식을 이용하여 계산한 A사의 저위발열량이 -171 kcal/kg을 나타내어 직접 연소 처리 시 많은 양의 보조연료 주입이 필요한 것으로 나타나 대부분의 산업단지 내에서 발생하는 유기성슬러지를 직접 이용하는 것이 어려울 것으로 조사되었다. 슬러지 소각 시 안전하게 연료화 되려면 적어도 1,200 kcal/kg 정도의 열량이 필요하며 다단로나 유동상로를 이용하더라도 800kcal/kg 정도의 열량이 필요한데, 거의 대부분의 슬러지가 이 조건을 만족하지 못하므로 전처리 없이 슬러지 연료화는 부적합한 실정이다. 그러나 ‘음식료품 제조업’에 속하는 T사의 경우 저위발열량이 1,844 kcal/kg으로 탈수 후 직접 소각처리가 가능한 발열량을 보였으나, 이 시료의 경우 회분이 29.03 wt%로 높은 값을 나타내어 소각처리 후 바닥재의 발생량이 커 잔류물에 대한 충분한 고려가 필요할 것으로 판단된다.

3.3.2 건조 후 소각이용을 위한 발열량 분석

표 4에서 볼 수 있듯이, 3가지 발열량 계산식 중에서 가장 낮은 값을 나타내는 Dulong식을 이용하여 계산한 저위발열량이 2,000 kcal/kg을 넘는 업체는 T사에서 배출하는 슬러지로 나타났다. 2,000 kcal/kg 이상의 발열량을 가지는 T사의 경우 직접 연소 처리하여 에너지화하는 것이 가능할 것으로 판단되지만 자체 이용하거나 에너지화하기 위해서는 수분건조나 탈수 시스템의 확립이 선행되어야 할 것으로 사료된다. ‘펄프, 종이 및 종이제품 제조업’에 속하는 A와 C업체의 경우 탄소(C)의 함량이 18.30 wt%, 25.20 wt%로 비교적 낮아 발열량이 낮게 분석된 것으로 판단되었으며, 회분은 각각 13.67 wt%, 24.90 wt%로 높은 값을 보여 소각처리 후 잔류물 처리에 대한 문제도 있어 연소처리를 통한 에너지화에는 많은 문제를 내포하고 있다.

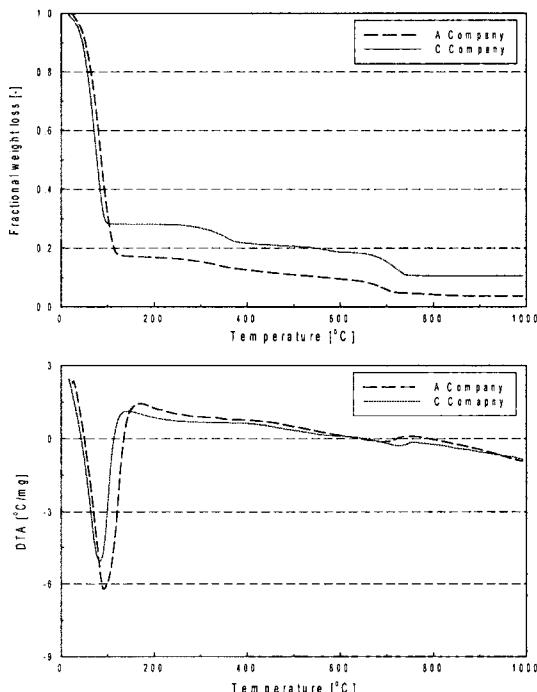
[표 4] 40wt% 수분 슬러지의 발열량 (Dulong식, Scheurer & Kestner식, Steuer식 및 실측값)

구분	Dulong		Scheurer &, Kestner		Steuer		실측값 ³⁾
	HHV ¹⁾	LHV ²⁾	HHV ¹⁾	LHV ²⁾	HHV ¹⁾	LHV ²⁾	
A	2,897	419	4,330	803	3,628	615	1,304
C	2,996	326	4,331	610	3,671	469	1,444
I	4,135	1,354	5,144	1,779	4,653	1,572	2,868
T	6,473	2,093	7,095	2,328	6,798	2,216	4,250

1) 가연분 만의 고위발열량, 2) 전체폐기물 기준 저위발열량, 3) (가연분+회분)만의 저위발열량[Parr 6200 실측치]

3.4 열중량 분석

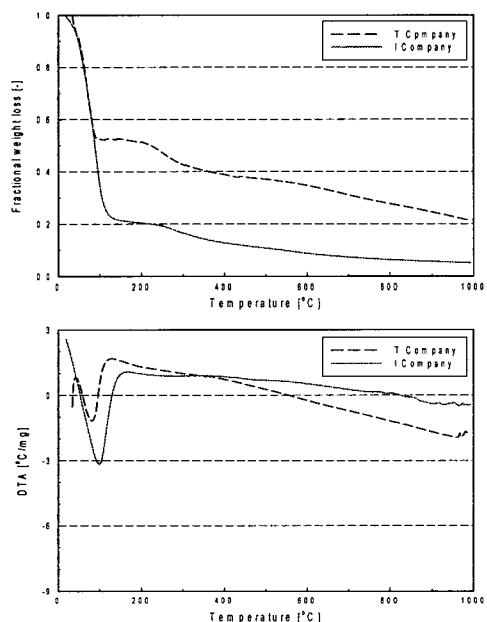
그림 2는 “펄프, 종이 및 종이제품 제조업”의 2개 회사에 대한 TGA/DTA 분석 결과를 나타낸 것이다.



[그림 2] 펄프, 종이 및 종이제품 제조업 2개사의 TGA/DTA 그래프.

그림 2에서 볼 수 있듯이, A사 시료의 경우 135°C 부근에서 수분 및 휘발분의 증발이 일어나고 150~380°C 사이에서 1차 감량, 380~750°C 사이에서 2차 감량이 일어나며 약 790°C 부근에서 흡열반응이 진행되는 특징을 보이고 있다. 중량의 변화로 생긴 변곡점은 2종류의 다른 성분이 포함된 것으로 판단되며 연소온도는 최소 700°C 이상 유지되어야 할 것으로 사료된다. C사에서 발생하는 유기성슬러지의 경우 114°C부근에서 수분 및 휘발분의 증발이 일어나고 200~400°C에서 1차 감량, 400~630°C

에서 2차 감량 그리고 650~750°C 부근에서 3차 감량이 일어나며 약 654°C 부근에서 흡열반응이 진행되는 특징을 보이는 3종의 성분이 포함된 슬러지로 판단되며, 80°C 까지 지속적인 감량이 이루어지므로 연소온도를 80°C 까지 올릴 필요가 있다.

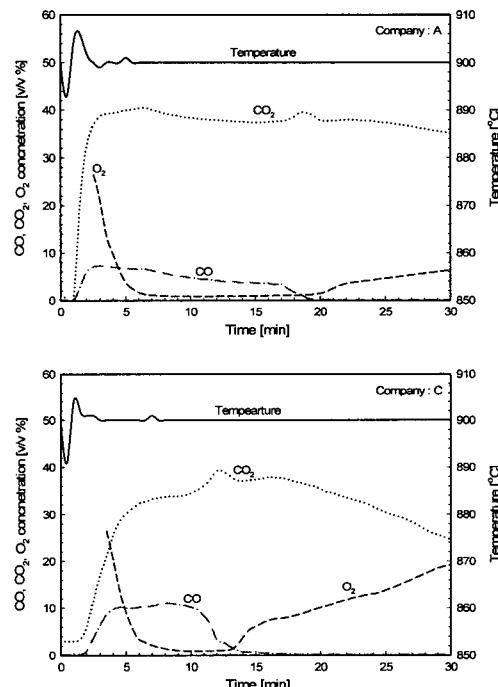


[그림 3] 음식료품 제조업 2개사의 TGA/DTA 그래프.

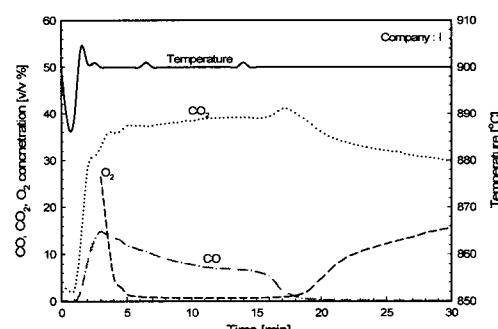
그림 3은 “음식료품 제조업“의 2개 회사에 대한 TGA/DTA 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이, T사 슬러지의 경우 폐수처리 슬러지가 아닌 공정 오너로서 수분함량이 40~50% 가량으로 매우 낮고 96°C 전후에서 수분 및 휘발분의 증발이 일어나며, 150~400°C 사이에서 1차 감량 400°C 이상에서 2차 감량이 일어나며 약 545°C 부근에서 흡열반응이 진행되는 특징을 나타내는 2종류의 다른 성분이 포함된 슬러지인 것으로 판단된다. 또한 이 슬러지의 경우 1,000°C 까지 지속적인 감량이 이루어지므로 고온 휘발 물질에 대한 특성조사를 통해 연소처리(온도 1,000°C 이상)에 따른 후처리설비의 재질 및 type 선정에 대한 검토가 필요할 것으로 판단된다. 1사에서 발생하는 유기성슬러지의 경우 130°C 부근에서 수분 및 휘발분의 증발이 일어나고 170~350°C에서 1차 감량, 350~700°C에서 2차 감량이 일어나며 약 812°C 부근에서 흡열반응이 진행되는 특징을 보이는 2종의 성분이 포함된 슬러지인 것으로 판단된다. 또한 잔류물 중 일부가 500°C 이후에도 지속적인 감량을 가지므로 800~900°C 부근에서의 연소도 고려해야 할 것으로 판단된다.

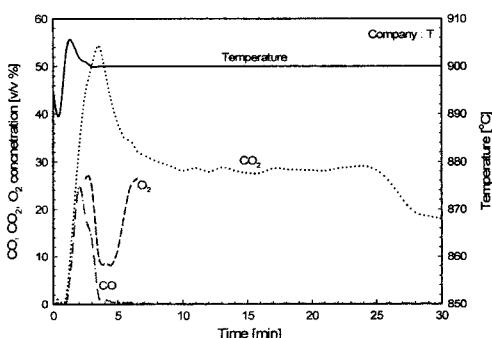
3.5 연소 시험

전기로 내 각 부분에 충분한 축열이 이루어지도록 충분한 승온 과정을 거쳤으며, 각각의 경우에 대해서 투입 조건(슬러지 수분 wt%)이 변화된 뒤 반응기내 온도 및 배출가스 등의 인자를 모니터링 하여 데이터를 수집하였으며, 그림 4는 “펄프, 종이 및 종이제품 제조업”의 2가지 슬러지 시료의 연소 배가스 성상변화를 나타낸 것이고 그림 5는 “음식료품 제조업” 2개사의 슬러지의 연소 배가스 성상 변화를 나타낸 것이다.



[그림 4] 펄프, 종이 및 종이제품 제조업 2개사의 40wt% 수분 함유 슬러지의 연소 시 발생하는 배가스 성상변화.





[그림 5] “음식료품 제조업” 2개사의 40wt% 수분 함유 슬러지의 연소 시 발생하는 배가스 성상변화.

그림 4와 5의 A, C, I사 슬러지에 대한 연소테스트의 경우, 반응 후 약 2분 후부터 급격히 산화반응이 진행되어 CO_2 의 배출량이 증가하고 O_2 의 농도는 급격히 감소한다. 그러나 본 실험의 경우 슬러지를 로의 내부에 쌓아놓고 실험을 하였기 때문에 실험초기에 슬러지 내부로의 산소 공급이 부족하여 산화가 아닌 부분산화 일부분에 반응이 진행되어 CO의 농도가 증가하고 약 20분 정도가 경과하면 슬러지 내부에도 충분히 산소가 공급되어 CO의 농도가 감소하고 대부분의 탄소 성분이 산화가 진행되어 CO_2 로 배출되는 경향을 보이고 있다. 그러나 T사의 유기성슬러지의 경우, 약 7분정도 까지 급격히 산화반응이 진행되는 특징을 보이고 있는데, 이는 C의 함량이 50.03 wt%, 가연분 함량 34.38 wt%로 가연성분의 양이 다른 슬러지에 비해 높고, 다른 유기성슬러지에 비해 수분함량도 낮아 전체 폐기물 기준 저위발열량이 1,844 kcal/kg으로 자체발열량이 높기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 T사의 삼성분 분석결과 회분이 20.09 wt%로 폐기물 소각로 소각재 중 완전연소 가능 량이 10 wt% 이내 임을 고려해 볼 때 상당히 높은 값이며, 소각처리 후 법적 기준 준수 문제와 잔류물 처리문제에 대한 검토가 선행되어야 할 것으로 판단된다. 이와 같은 실험 결과는 실제로 슬러지를 스토커 소각로에서 소각하게 되면 스토커 바닥면이나 슬러지 내부에서 슬러지의 둥침 현상에 의해 본 연구의 실험 조건과 유사한 상황이 자주 발생한다. 이때 CO와

H_2 가 다량 발생하여 폭발이나 국부과열로 인한 로의 파손이 발생하므로 이에 대한 기초자료를 얻는데 매우 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

대기오염물질의 배출 특성을 파악하고자 배가스 중의 SO_x , NO_x , H_2S , HCl 농도를 분석하였으며 표 5와 같다. 실험대상 시료를 각 raw 시료, 수분함량 40 wt% 시료로서 연소실험을 해 본 결과, NO_x 의 경우 가연분 중의 N 성분이 모두 Fuel NO_x 가 된다는 가정하에 계산한 값보다 적은 양의 NO_x 가 검출되어 대부분의 N 성분이 질소가스로 배출되는 것으로 사료된다. SO_2 의 경우 실험값이 계산한 값보다 훨씬 적은 양이 검출되었다. 황 함량은 슬러지의 종류에 따라 다르고 특히, “펄프, 종이 및 종이제품 제조업”的 경우에는 많은 양의 칼슘성분이 포함되어 있어 연소 시 많은 양의 SO_2 가 탈황이 이루어진 것으로 판단된다. H_2S 와 같은 악취 가스는 로 출구온도가 800°C 이상이 되면 대부분 열분해 되기 때문에 배출가스 중에 비교적 적은 농도가 검출되고 있는 것으로 판단된다. HCl 은 소각대상물 중의 Cl 함유량에 의하여 영향을 받는데 배출가스 농도 분석 값을 비교해보면 일반적으로 도시쓰레기 전용소각로와 슬러지 전용소각로에서 배출되는 20~600 ppm과 비슷한 약 90~400 ppm을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 산업단지의 제지업과 음식료업에서 발생하는 유기성슬러지에 대하여 삼성분, 원소조성, 밸열량, 열중량 분석, 기초연소테스트를 실시하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 삼성분 분석 결과 ‘펄프, 종이 및 종이제품 제조업’ 2개 업체의 가연분, 수분함량 및 불연분의 평균값은 14.67, 66.07, 19.29%이었고, ‘음식료품 제조업’ 2개 업체의 가연분, 수분함량 및 불연분의 평균값은 26.77, 54.98, 18.23%이었다.
- 2) 원소분석 결과 ‘펄프, 종이 및 종이제품 제조업’의 2개 업체에 대한 원소조성 평균값은 C 21.75wt%,

[표 5] 유기성슬러지 연소실험에 따른 대기오염물질 배출 특성.

항목 및 수분함량 슬러지 종류	SOx(ppm)		NOx(ppm)		H ₂ S(ppm)		HCl(ppm)	
	raw	40wt%	raw	40wt%	raw	40wt%	raw	40wt%
A	15.34	12.27	38.8	117.5	0.006	0.010	21.69	261.08
C	2.45	1.84	202.0	138.7	0.280	1.620	527.27	391.68
I	22.09	5.52	114.3	178.3	0.243	0.012	94.43	93.43
T	170.57	692.08	299.4	325.6	0.008	0.014	71.86	230.56

- H 3.42wt%, O 32.70wt%, N 0.63wt% 그리고 S 0.30wt%이었으며, ‘음식료품 제조업’의 경우 C 39.88wt%, H 4.28wt%, O 23.20wt%, N 2.65wt% 그리고 S 0.35wt%로 나타났다.
- 3) Dulong식을 이용하여 계산한 저위발열량이 2,000 kcal/kg을 넘는 T사의 경우 직접 연소 처리하여 에너지화하는 것이 가능할 것으로 보이지만 A와 C업체의 경우 원소 분석값 중 탄소의 함량은 낮고 회분은 높아 연소처리를 통한 에너지화에는 많은 문제가 있을 것으로 판단된다.
- 4) TGA 분석 결과, A사에서 배출되는 슬러지는 700°C 이상에서 연소를 해야 할 것으로 판단되며, C, I, T 3개 회사에서 배출되는 슬러지는 최소 800°C 이상 온도를 올려야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] 환경부, “2006 전국 지정폐기물 발생 및 처리현황”, 2007.
- [2] 환경부, “유기성오니 처리 종합대책”, 2006
- [3] 한국자원공사 폐기물시설설치실, “국내 폐기물 에너지화 현황 및 활성화 방안”, 제6회 환경정책 설명회 및 신기술 발표·전시회, pp 591~605, 2008.
- [4] 환경부 폐기물에너지팀, “폐기물 에너지화 종합대책”, 제6회 환경정책 설명회 및 신기술 발표·전시회, pp 555~574, 2008.
- [5] 환경관리공단 환경에너지처, “국내 환경에너지 사업 추진방안”, 제6회 환경정책 설명회 및 신기술 발표·전시회, pp 661~679, 2008.
- [6] 산업단지공단, 국가산업단지산업동향, 2007.
- [7] 환경부, 폐기물공정시험법, 환경부 고시 제2007-151호, 2007.
- [8] 환경부, 대기오염공정시험법, 환경부 고시 제2007-145호, 2007.
- [9] 환경부, “저온건조기술에 의한 슬러지 감량화 및 연료화에 관한 연구”, 2006.
- [10] 김유성, “보조연료가 필요없는 하수 슬러지 자체소각 방법”, 대한환경공학회, pp.653~656, 1998.
- [11] 환경부, “생활폐기물 소각시설에서의 하수슬러지 혼합소각 지침”, 2007.
- [12] 황진우, “하수슬러지성상에 따른 전조-소각을 위한 슬러지 성상분석 연구”, 한국폐기물학회지, 제19권, 제3호, pp. .283~291, 2002.

손 병 현(Byung-Hyun Shon)

[정회원]



- 1994년 2월 : 부산대학교 환경공학과 (공학석사)
- 1997년 2월 : 부산대학교 환경공학과 (공학박사)
- 1997년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 환경공학과 정교수

<관심분야>

대기오염제어(탈황 및 탈질), 폐기물처리, 이산화탄소 흡수, 대기화학

이 주 호(Joo-Ho Lee)

[정회원]



- 2008년 2월 : 한서대학교 환경공학과 (공학사)
- 2008년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 환경공학과 석사과정

<관심분야>

유해가스처리, 산업폐기물처리

정 문 현(Moon-Hun Jung)

[정회원]



- 2008년 2월 : 한서대학교 환경공학과 (공학사)
- 2008년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 환경공학과 석사과정

<관심분야>

유해가스처리, 산업폐기물처리

김 민 철(Min-Choul Kim)



[정회원]

- 2003년 2월 : 동아대학교 환경 공학과 (공학사)
- 2005년 2월 : 부산대학교 환경 공학과 (공학석사)
- 2005년 2월 ~ 현재 : (주) 유성 중앙연구소 주임연구원

<관심분야>

산업폐기물처리, 소각로 해석 및 설계, 유해가스처리

박 흥 석(Hung-Suck Park)



[정회원]

- 1986년 2월 : 한국과학기술원 (KAIST) 토목공학과 (공학석사)
- 1990년 2월 : 한국과학기술원 (KAIST) 토목공학과 (공학박사)
- 1993년 3월 ~ 현재 : 울산대학교 토목환경공학부 정교수

<관심분야>

산업폐기물 에너지 자원화, 생태산업단지, 폐기물 관리, LCA(전과정평가)

고 주 현(Ju-Hyun Ko)



[정회원]

- 2003년 2월 : 동의대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2006년 2월 : 부산대학교 환경 공학과 (공학석사)
- 2006년 5월 ~ 현재 : (주) 유성 중앙연구소 주임연구원

<관심분야>

산업폐기물처리, 소각로 해석 및 설계, 유해가스처리

이 강 우(Gang-Woo Lee)



[정회원]

- 1995년 8월 : 부산대학교 환경 공학과 (공학석사)
- 2002년 8월 : 부산대학교 환경 공학과 (공학박사)
- 2004년 7월 ~ 현재 : (주) 유성 중앙연구소 소장

<관심분야>

산업폐기물처리, 소각로 해석 및 설계, 유해가스처리