

## 염색 슬러지의 액화공정 파일럿 플랜트 가동

이호태, 서명포\*, 정현, 박종수, 윤왕래  
한국에너지기술연구소, 갑을기술연구소\*

### Pilot Plant Operation of Dyestuff Sludge Liquefaction Process

Ho-Tae Lee, Myung-Po Seo\*, Heon Jung, Jong-Soo Park and Wang-Lai Yoon  
Korea Institute of Energy Research, Kabool Research Center\*

#### 1. 서론

국내의 전체 슬러지의 발생량은 1998년 기준으로 하루 21,000톤에 이르고 있다. 슬러지의 처리는 17% 가량이 매립으로, 26% 가량은 해양투기로 처리되고 있으며, 소각이 13%, 그리고 44%가 재활용 등으로 처리되고 있다. 그러나 환경부의 폐기물 처리 정책은 매립을 단계적으로 줄이고, 소각 및 재활용은 높이는 방향으로 추진할 예정으로 있어 매립 및 해양투기는 갈수록 어려워질 전망이다. 특히 2001년부터는 유기성 슬러지의 매립이 전면적으로 금지될 예정이기 때문에 슬러지 처리비용은 급격하게 상승할 것으로 예상된다<sup>(1-7)</sup>.

슬러지를 재활용하는 방법으로는 소각하여 열을 활용하거나, 비료화, 고체 연료화, 액체연료화 등이 있으며, 소각시 발생하는 회분은 벽돌 등의 건축자재화, 또는 하수처리장의 여과재 등으로 활용하는 연구가 진행되고 있다<sup>8)</sup>.

미생물 처리방법에 의해 발생한 유기성 슬러지는 보통 수분이 80% 가량이고, 나머지는 회분과 유기물(10~15%)로 구성되어 있다. 슬러지에 포함된 유기물은 단백질, 지방, 셀룰로오스, 탄수화물 등이 주성분으로 건조시켰을 때 발열량이 3,000 ~ 5,000 kcal/kg 정도로 국내 무연탄의 발열량과 비슷한 수준이기 때문에 에너지원으로서의 활용이 기대되고 있다. 특히 염색공단에서 발생하는 슬러지는 하루 800톤 가량 발생하여 에너지원으로서의 가능성이 매우 높으며, 슬러지의 처리비용도 높아 재활용에 대한 요구가 높아지고 있다.

따라서 본 연구에서는 염색공단에서 발생하는 슬러지를 대상으로 하여 슬러지를 안정적으로 처리함과 동시에 에너지를 회수할 수 있는 기술 개발 연구를 수행하였으며, 0.5톤/일 규모의 슬러지를 처리할 수 있는 슬러지 액화공정을 설치하여 가동하였다. 또한 슬러지의 발생 현장에 적용할 수 있도록 하루 10톤을 처리할 수 있는 용량의 플랜트 설계를 하였다.

#### 2. 이론

슬러지로부터 액체 연료를 회수하는 기술 중 슬러지 액화 기술은 고온, 고압의 조건하에서 슬러지에 포함된 단백질, 섬유질, 지방질, 탄수화물 등의 유기물을 알칼리 촉매에 의해 저분자의 반응성이 높은 물질로 분해함과 동시에 탈 산소화 반응에 의해 평균 분자량 350전후의 오일 성분으로 중합 반응이 이루어지도록 하는 것으로 알려지고 있다<sup>9)</sup>. 무산소 분위기에서 열에 의해 슬러지에 포함된 고분자 유기물을 분해하여 오일을 회수하는 열분해 기술과 비교하여 <표 1>에 나타내었는데, 표에서 보는 바와 같이 액화기술은 열분해기술보다 반응 압력이 높은 단점이 있으나, 낮은 반응 온도와 수분을 포함하고 있는 탈수 슬러지를 그대로 사용하기 때문에 건조 슬러지를 사용하는 열분해보다 에너지의 소모가 적은 것이 장점이다.

슬러지 액화에 대한 연구는 미국의 Battelle - Pacific Northwest 연구소<sup>10)</sup>와 일본의 자원총합기술연구소 및 오르가노 주식회사<sup>11)</sup>에서 수행한바 있으며, 현재 상업화를 위한 준비 단

<표 1> 슬러지 액화기술과 열분해 기술의 비교

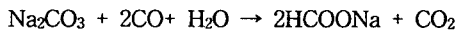
	주생성물	대상슬러지	반응온도	반응압력	반응분위기
액화	오일	탈수슬러지 (70~80% 함유율)	250~350℃	50~150 kg/cm <sup>2</sup>	환원
열분해	오일	건조슬러지 (3% 이내 함유율)	400~800℃	1 kg/cm <sup>2</sup> 이하	환원

계에 있는 것으로 알려지고 있다.

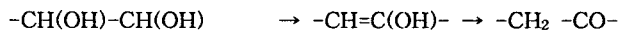
슬러지의 액화의 반응기구는 잘 알려져 있지 않지만 촉매와 수분에 의한 작용으로 슬러지의 유기물이 저분자 물질로 전환되는 것으로 알려져 있다. Molton 등<sup>11)</sup>에 의하면 슬러지의 액화는 aqueous alkaline process chemistry에 근거한 반응으로 첨가하거나 슬러지에 포함된 금속 염(metal carbonate)의 촉매작용에 의해 일어난다. 265-350℃의 온도에서 알칼리 소화 반응에 의해 슬러지가 가압 하에서 용해되면서 아세톤, acrolein, glycerol 등의 저분자 물질로 분해되고, 다시 Aldole route에 의해 방향족 구조로 재결합하는 반응경로를 거치며, 용해/재결합 과정 중에서 물과 이산화탄소가 분리되고 고발열량의 오일을 형성하는 것으로 알려지고 있다. 이에 대한 정확한 반응기구는 알려져 있지 않으나 목재의 액화반응 기구에 대한 Ogi 등의 연구 결과<sup>12)</sup>로부터 어느 정도는 예측은 할 수 있을 것으로 판단된다.

Ogi 등<sup>12)</sup>은 수용액 하에서 목재의 직접액화에서 알칼리 및 알칼리 토금속 염에 대한 촉매 실험을 하였는데 그 결과 sodium, potassium, calcium 염의 첨가에 의해 50% 이상의 전환율을 얻을 수 있음을 보였다. 이때의 반응조건은 300℃, 2.0MPa, 30min이었으며, 탄산나트륨을 사용하였을 때 다음과 같은 과정을 거친다고 보고하였다.

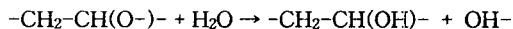
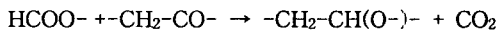
탄산나트륨, 물 및 이산화탄소는 sodium formate를 형성하고



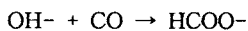
hydroxyl 기는 탈수소화반응으로 enol로, 이성화 반응으로 ketone을 형성하며,



ketone은 formate 이온 및 물과 함께 알코올과 유사한 새로운 carbonyl기로 환원된다.



이때 발생한 수산이온은 다시 formate 이온으로 전환한다.



실제 반응에서는 CO 없이도 진행이 가능하며, 수산화 염은 이산화탄소와 반응하여 탄산염으로 반응하기 때문에 촉매의 효과를 가져오는 것으로 보고하였다.

### 3. 실험

염색공단에서 발생하는 슬러지는 폐수의 처리방법에 따라 2종류로 분류되며, 화학적 처리법에 의해 폐수처리 한 후 발생한 슬러지는 화학슬러지, 미생물 처리법에 의해 발생한 슬러지를 미생물 슬러지로 분류하였으며, 그 분석결과를 <표 2>에 나타내었다. 여기서 슬러지 A~F는 염색공단에서 채취하여 실험에 사용한 슬러지이다. 이 중에서 A, B, C는 미생물 슬러지이고, D는 화학슬러지이며, 공단에서 미생물슬러지와 화학슬러지를 별도로 탈수하여 얻은 슬러지의 분석자료이다. 또한 E와 F는 같은 염색공단 슬러지인데, 1998년 말에 완공되어 가동하기 시작한 탈수기에서 탈수된 미생물과 화학 슬러지가 혼합된 슬러지의 분석 결과이다. 표에서 보는 바와 같이 미생물슬러지는 회분의 양이 적고 발열량이 4,500 kcal/kg이상으로 매우 높다. 반면에, 화학슬러지는 회분량이 미생물 슬러지보다 3배 가량 많고, 건조 발열

<표 2> Result of elemental and proximate analysis.

	Analysis	A	B	C	D	E	F	G	H
Proximate analysis (%)	Moisture	5.64	7.30	3.71	3.53	2.07	12.54	4.41	1.60
	Volatile	71.90	73.72	75.42	62.73	64.06	57.06	67.74	45.14
	Fixed carbon	8.12	8.75	11.58	0.54	1.19	-	13.43	0.07
	Ash	14.34	10.23	9.29	33.2	32.68	30.40	14.43	53.10
Elemental analysis (%)	C	42.28	47.19	47.26	37.08	37.83	37.67	44.15	15.30
	H	6.13	6.33	6.33	4.85	5.23	5.25	6.24	2.60
	N	8.94	10.22	10.32	3.36	3.12	2.38	4.76	1.47
	O	26.05	24.40	25.17	19.89	19.65	23.06	30.39	26.85
	S	2.26	1.63	1.63	1.62	1.49	1.24	1.41	0.68
	Ash	14.34	10.23	9.29	33.2	32.68	30.40	13.05	53.10
Heating value (kcal/kg)		4,540	5,050	4,980	3,700	3,900	3,950	5,960	1,180
Moisture content(%)		89.3	87.5	86.8	84.2	86.2	82.0	87.5	80.0

량은 37,000 kcal/kg 정도로 낮은 수준을 보이고 있다. 따라서 혼합 탈수 슬러지 E와 F는 미생물 슬러지보다는 화학슬러지에 가깝다고 할 수 있다.

슬러지 G는 구미에 있는 D방적의 폐수처리 슬러지로 슬러지의 건조발열량이 6,000 kcal/kg에 달해 국내에서 발생하는 슬러지 중에서 가장 높은 발열량을 보이는 것으로 판단된다. 또한 슬러지 H는 참여기업의 폐수처리장에서 발생하는 슬러지로 유기물이 거의 포함되어 있지 않아 매우 낮은 건조발열량을 보이고 있다.

슬러지는 회분의 양이 적고, 발열량이 높은 슬러지가 액화반응에 적합하며, 공단의 미생물 처리 슬러지인 A, B, C와 D방적의 슬러지 G가 가장 적합한 것으로 보인다.

연속공정의 생성물은 다음과 같은 순서로 분석하였다. ①먼저 시료를 잘 흔들어 혼합한 후 일정량(200 ml 정도)을 채취하고, 무게를 측정한다. ②methylene chloride 300 ml와 혼합한 후 교반하여(5분간) 분류관에 넣는다. ③분류관에서 층 분리하여 오일층과 물층의 분리하고, ④물층을 회전 증발기에서 수분을 증발시켜 잔류 고형분의 무게를 측정하고 잔류 고형분을 600℃에서 연소 후 잔류 회분 무게 측정하여 총 고형분, 유기물 및 회분 양을 계산한다. ⑤앞서 언급한 가압 여과법에 의해 오일 층의 고형분을 분리하여 50℃에서 감압건조의 방식으로 24시간 건조 후 무게를 측정한다. ⑥그 후 회전증발기에서 20℃로 methylene chloride 증발후 잔류물 무게 측정 (오일의 무게)한다.

연속실험은 대구 현장에 설치한 0.5톤/일 규모의 연속공정을 가동하였다. 연속공정의 점도가 높은 슬러지를 고압으로 수송할 수 있는 슬러지 공급시스템, 고온, 고압에서 슬러지를 오일로 전환시키는 반응 시스템, 그리고 생성된 생성물을 감압하여 분리하는 감압-분리 시스템으로 구성되어 있다.

Pilot plant 는 총 8회의 정상가동을 통하여 슬러지의 오일화에 대한 실험을 완료하였다. 공정의 가동온도는 280~300℃ 범위에서, 반응압력은 65~80 bar 범위에서 가동하였으며, 이때 얻은 생성물은 물, 오일, 미반응 슬러지 고형분 및 회분으로 분리되어 분석하였다. 분석 결과는 <표 3>에 나타낸 바와 같다. 공정의 가동 결과를 살펴보면 슬러지의 전환율은 74% ~ 85% 정도로 나타났으며, 오일의 회수율은 1.1%에서 7% 가량으로 분포됨을 볼 수 있었다. 특히 염색 슬러지의 경우 오일 회수율이 매우 낮게 나타나고 있는데, 미생물 슬러지와 화학슬러지가 혼합된 슬러지이기 때문에 오일 회수율이 낮아진 것으로 판단된다. 반면에 D방적의 슬러지의 경우 앞서 <표 2>에서 살펴본 바와 같이 슬러지의 발열량이 높고, 회분

함량이 낮기 때문에 일본의 경우와 비슷한 7%정도의 오일 회수율을 얻을 수 있었다. 특히 가동 번호 6보다 가동번호 7의 경우가 높은 오일 회수율을 보인 것은 가동온도가 10℃ 가량 높게 유지된 결과이다. 또한 염색공단의 슬러지보다 슬러지의 전환율은 낮지만 높은 오일 회수율을 보인 것은 슬러지의 유기물 함량이 높고 건조 발열량이 높기 때문으로 보인다.

또한 가동번호 1-6까지의 경우 가동 시간은 길었지만 가동의 막판에 대부분 압력 조절에 어려움을 겪었는데, 그 원인은 30% 이상의 회분 함량에 있는 것으로 판단된다. 이 결과는 가동 후 감압 밸브를 점검하였을 때 밸브의 트립이 마모되어 있는 것을 육안으로 확인할 수 있었으며, 반대로 D방적 슬러지의 경우 15% 이하의 적은 회분 함량으로 인하여 공정의 가동 안정성이 뛰어났으며, 가동 후에도 밸브의 마모가 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다.

<표 3> 연속공정의 가동 결과

Run No.	가동 시간	대상 슬러지	오일 회수율	슬러지 함유율	고형분	회분량	전환율	특기사항
1	20	염색공단	1.25%	86.2%	6.3%	3.32%	80.7%	슬러지의 회분의 양이 30% 이상이 되어 감압 밸브의 마모현상이 있어 공정의 안정성이 떨어짐
2	40	"	1.38%	86.2%	6.1%	2.96%	80.8%	
3	40	"	1.12%	86.2%	6.4%	3.33%	77.2%	
4	35	"	1.63%	86.2%	5.9%	3.74%	84.9%	
5	120	"	1.63%	86.2%	6.0%	2.18%	84.3%	
6	41	"	1.95%	82%	7.4%	2.70%	84.7%	
7	50	D방적	5.19%	87.5%	4.2%	3.03%	77.3%	공정 안정
8	50	D방적	6.93%	87.5%	4.6%	3.16%	74.1%	

#### 4. 공정 설계

공정의 설계 용량은 국내 폐수처리장의 슬러지 발생 규모를 감안하여 10톤/일 규모로 설계하였으며, 공정은 하루 24시간, 한달 25일 가동을 기준으로 하여 연간 7,200 시간 가동하는 것을 기준으로 설계하였다.

공정의 원료물질은 폐수처리장에서 발생하는 슬러지로 모래, 나무 조각, 종이, 금속조각, 고분자 물질 등이 혼입될 가능성이 있기 때문에 이러한 물질이 최소화 될 수 있도록 하여야 하며, 슬러지의 물성은 폐수 처리장의 조업 환경에 따라 수분의 함량, 유기물 및 회분의 함량이 변동이 있을 수 있으나, 대구 염색공단에서 발생하는 슬러지를 기준으로 하였다. 슬러지의 물성 기준은 <표 4>에 나타낸 바와 같다.

<표 4> 슬러지의 물성 기준

Moisture content(wet sludge basis)	87.4 wt%
Supply temperature	15℃
Supply Condition	Dumping
Viscosity at room temperature	30,000 cP
Bulk density	1,000 kg/m <sup>3</sup>
Dry sludge content	12.6 wt%
Ash content(wet sludge basis)	1.9 wt%
Sieve test (40 mesh)	100% passed
Heating value(dry sludge basis)	4,500 kcal/kg

슬러지 액화반응에 의해 전환된 생성물은 물과 같은 형태로 전환되며, 오일성분이 함유되어 있다. 생성물의 물성은 다음 <표5>와 같다.

<표 5> 생성물의 물성

Moisture content(wet oil basis)	87.4 wt%	
Viscosity at room temperature	1.3 cP	
Density	1,000 kg/m <sup>3</sup>	
Oil content	6.5 wt%	
Solid(Ash+ unconverted organic solid) content	6.1 wt%	
Oil Properties		
ASTM D86-96 Data	IBP	80℃
	10%	196℃
	30%	266℃
	50%	312℃
	70%	355℃
	90%	428℃
	EP	540℃
Volumetric average Boiling point	311℃	
Heating Value	9,160 kcal/kg	

공정에 필요한 냉각수, 전기 및 열 매체의 특성은 다음의 <표 6>과 같다.

<표 6> Utility Specification

Cooling Water		
Supply Temperature	30℃	
Return Temperature	38℃	
Supply Pressure	3.5 bar g.	
Return Pressure	1.5 var g.	
Fouling Factor for Heat Exchangers	0.0004	
Electricity		
Phase & No. of Wire	3 phase with ground	
Voltage & Current	440 V AC	
Frequency	60 Hz	
Hot Oil		
Oil type	Mineral Oil, Dowtherm G of Equiv.	
	Supply	Return
Temperature to/from Process	300 ℃	295 ℃
Pressure	2 kg/cm <sup>2</sup> g.	1 kg/cm <sup>2</sup> g.

공정에서 발생하는 폐수는 오일과 고형분을 제거한 후 폐수처리장으로 반송하게 된다. 폐수의 특성은 다음의 <표 7>에 나타내었다.

<표 7> Waste Water Specification

COD <sub>mn</sub>	3,000 ppm
BOD <sub>15</sub>	3,000 ppm
PH @ 20 ℃	6.5 ~ 7.5
Disolved solids	10 wt ppm as Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Suspended Solids	50 wt ppm as SiO <sub>2</sub>
Color	Dark Transparent Brown

## 5. 결론

염색공단에서 발생하는 슬러지로부터 오일을 회수하여 슬러지의 처리 및 에너지 회수를 위한 공정을 Pilot plant를 설계 제작하여 가동하였으며, 그 결과를 기초로 하여 하루에 10톤의 슬러지를 처리할 수 있는 시범플랜트의 설계를 하였다.

연속공정의 가동 결과 오일 회수율이 7% 가량 얻을 수 있어 일본의 결과와 비슷한 수준을 얻을 수 있었다.

슬러지 액화반응에 의한 오일 회수공정은 대상 슬러지로 회분의 함량이 10% 근방으로 비교적 낮고, 건조 발열량은 4,000 kcal/kg 이상의 슬러지가 적합한 것으로 보이며, 특히 미생물 처리 슬러지가 오일 회수율이 높음을 알 수 있었다.

슬러지 액화공정의 경제성은 하루 14톤 규모로 발생하는 폐수처리장을 기준으로 계산할 경우 슬러지의 소각비용보다 높은 톤당 70,000 원 가량 소요되지만 공정의 규모가 커지면 경제성이 좋아질 것으로 판단된다. 따라서 일본의 남부슬러지 종합처리장치처럼 농축 슬러지를 한곳으로 모아 탈수한 후 처리하는 대단위 사업장에 적용할 경우 슬러지 액화에 의한 에너지 회수 시스템은 소각과 대등한 경제성을 갖게 될 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. "99년 상하수도정책목표", 환경부 (1999)
2. "환경통계연감", 환경부 (1999)
3. "환경백서", 환경부 (1999)
4. "환경통계연감", 환경부 (1998)
5. "전국 폐기물 발생 및 처리현황", 환경부(1998)
6. "98년 하수도 통계", 환경부 (1999)
7. "'96 하수종말처리시설 운영결과검토", 환경부 상하수도국 하수도과 (1997)
8. Yasuda, Y., "Sewage sludge utilization technology in Tokyo", Wat. Sci. Tech., 23, 1743-1752 (1991)
8. 佐藤 治, 富澤 千里, "下水汚泥のもつ エネルギー"-利用の 技術開發の 動向" 月刊下水道, 16(9), 14-18 (1993)
10. Molton, P.M., Fassbender, A.G. and Brown, M.D., "STORS: The sludge to oil reactor system" US Report, EPA/600/2-86/034, NTIS PB86-175684 (1986)
11. Suzuki, A., Nakamura, T., Itoh, S., Yokoyama, S., Ogi, T. and Minowa, T., "Continuous Thermochemical Liquefaction Of Sewage Sludge", Internation Chem. Congress Of Pacific Basic Soc., At Hawaii Dec. 17 - 22 (1989)
12. Ogi, T., Yokoyama, S. and Koguchi, K., "Direct liquefaction of wood by alkali and alkaline earth salt in an aqueous phase", Chemistry Letters(Chem. Soc. of Japan), 1199-1202 (1985)