



## 유동층 열분해를 통한 유기 폐기물로부터 청정 오일 생산

강보성, 정수화, 박은석, 김주식\*  
서울시립대 환경공학부  
(E-mail: joosik@uos.ac.kr)

### Clean Oil Production by Pyrolysis of Organic Wastes in a Fluidised-Bed System

Bo Sung Kang, Eun-Seuk Park, Soo Hwa Jeong, Joo-Sik Kim\*  
University of Seoul, Faculty of Environmental Engineering  
(E-mail: [joosik@uos.ac.kr](mailto:joosik@uos.ac.kr))

## 1. 서론

유기 폐기물로부터 활용 가능한 오일의 생산은 열분해의 고유 주제이다. 국내에서 특히 관심 있는 분야 중 하나는 하수슬러지의 처리 및 폐플라스틱의 처리이다. 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 상태이다<sup>1-2)</sup>. 폐플라스틱의 경우 국내의 산업의 발전으로 인해 그 생산량이 증가하고 이로 인한 폐기물의 양 또한 필연적으로 늘고 있는 실정이다. 이러한 플라스틱 산업의 비약적인 성장과 함께 환경 측면에서는 많은 문제점을 야기하고 있으며 세계적으로 플라스틱의 생산, 폐기물 처리에 많은 관심이 고조되고 있다.

이번 연구에서는 국내 하수슬러지를 유동층을 기본으로 한 열분해 장치를 이용하여 반응 온도에 따른 생성물의 회수율 및 각 성분별 특성을 알아보았다. 또한 이와 함께 엔지니어링 플라스틱으로 많이 이용되는 Polymethylmethacrylate (PMMA)의 열분해를 수행하였다. PMMA는 주로 엔지니어링 플라스틱으로서 그 용도가 특화되어 있어 폐기물로 존재할 시 그 수집이 용이하다는 장점이 있다. 이런 이유로 PMMA로부터 그들의 모노머인 Methylmethacrylate (MMA)를 최대 회수하면 열분해 공정의 경제성을 보장할 수 있는 새로운 지평선을 열게 할 수 있을 것이다<sup>3)</sup>.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 대상 시료

#### 2.1.1 하수슬러지

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

적 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of Sewage Sludge

Property		Average
Proximate analysis(wt%)	Moisture	5.56
	Volatile matter	66.78
	Fixed carbon	0.84
	Ash	26.81
Ultimate analysis(wt%)	Carbon	37.50
	Hydrogen	5.55
	Nitrogen	5.02
	Sulfur	0.75
	Oxygen	22.94
Mean particle diameter ( $\mu\text{m}$ )		825
Heating value (MJ/kg)		15.22

### 2.1.2 PMMA

본 실험에 사용된 PMMA는 LG MMA가 생산한 순수PMMA copolymer로서 MMA가 97.5%이고 MA가 2.5%가 포함되어있다. 원소분석에 의해 PMMA에서의 C, H, N, S, O의 함량을 조사하였다.

### 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.

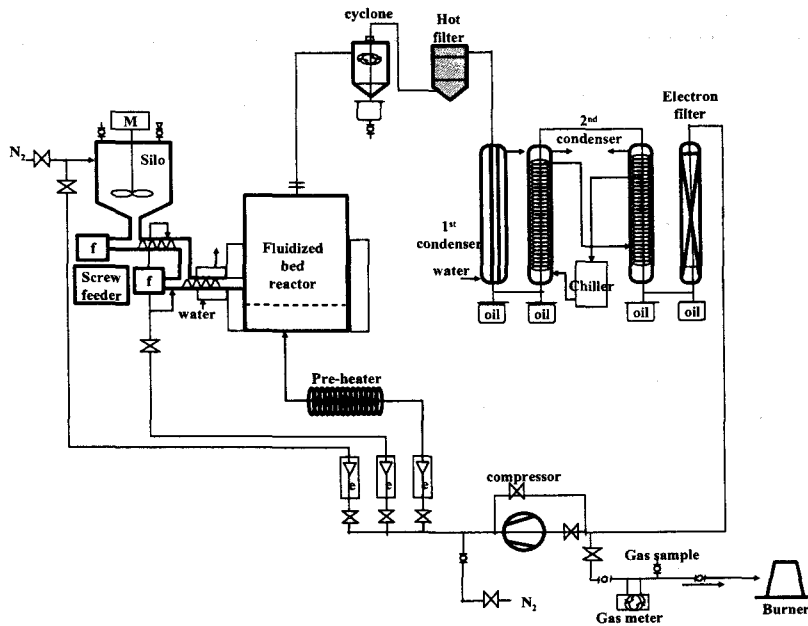


Fig. 1 열분해 장치 공정도

### 2.3 실험 조건

#### 2.3.1 하수슬러지

열전달율을 감안하여 열분해 시스템 전체를 무산소 조건으로 유지시킨 후 온도에 따른 최적 액상 생성물 회수율을 알기 위해 약 600g/hr의 슬러지 투입량과 440~490°C 반응 온도를 선정하여 열분해를 수행하였다. 유동층 bed material로는 주문진 표준사로서 시멘트 몰탈 압축강도 시험용 모래를 사용하였으며 그 입경size는 0.39mm이하 였고 사용량은 약 1.5kg였다. 각 성분(oil, gas, char) 회수율 및 성상을 살펴보았으며 GC 및 GC-MS를 통해 성분 분석을 하였다.

#### 2.3.2 PMMA

440°C~470°C사이의 온도조건에서 실험을 진행하였다. Feed material의 크기는 약 1-1.5mm 였고 feeding rate은 약200g/hr로 진행하였으며 유동화매체로는 생성가스를 이용하였다. 유동층 bed material의 사용량과 크기는 하수슬러지의 경우와 동일하였다. 생성물의 분석은 GC-MS로 행하여졌다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 반응온도 조건에 따른 생성물 분포

#### 3.1.1 하수슬러지

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

### 3.1.2 PMMA

온도변화에 따른 PMMA의 열분해 실험 결과 생성물의 분포를 Table 3에 나타내었다. 전체 생성물중 오일이 차지하는 비율이 대략 99 wt%에 달했다. 오일 생성은 실험 온도 중 낮은 온도에서 유리했으며 460 °C 이상에서는 가스 및 char의 비율이 조금씩 높아졌다.

Table 3. Mass balance of Products

Product yield (wt%)	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4
Gas	0.5	0.6	1.8	1.6
Oils	99.3	99.2	98.1	98.3
Char	0.2	0.2	0.1	0.1

## 3.2 생성 oil과 gas 특성 분석

### 3.2.1 하수슬러지

열분해로 생성된 oil을 GC-MS를 통해 성분을 조사하였다. 유기물 함량이 많은 슬러지 특성상 acid 계열의 성분들 함량이 높게 나타났으며 paraffins 및 aromatics 계열의 성분들도 측정되었다. Paraffins 및 aromatics의 생성은 주로 건조 슬러지에 포함된 탈수 고분자에 기인한 것으로 보여 진다. 생성gas의 경우 열분해 온도가 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>는 감소하며 CO와 CH<sub>4</sub>는 증가함을 볼 수가 있는데 이는 고온조건에서 CO<sub>2</sub>의 환원작용과 2차 분해로 인한 현상으로 사료된다.

### 3.2.1 PMMA

생성 오일 중 90 wt%이상이 모노머인 MMA와 MA가 차지하였다. MMA와 MA를 제외한 다른 성분도 주로 Oligomer형태로 있어 차후 재 열분해 될 시 모노머 수율이 더 높아질 수 있다.

Table 4. 생성 오일의 정성적 분석

(area%)	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4
MA	5.03	4.55	5.63	5.09
MMA	86.35	86.73	89.85	87.72
Methylisobutyrate	0.80	0.57	0.77	0.62
Unknown	7.82	8.15	3.75	6.57

## 3.3 하수슬러지 생성물의 발열량 비교

생성 oil의 경우 17~25 MJ/kg, char의 경우 5~9 MJ/kg의 발열량을 볼 수 있다. 각

생성물의 발열량을 Table 4에 나타내었다. 이는 디젤과 가솔린과 같은 상용화 연료, 갈탄과 같은 고체 연료로 사용하기에는 아직 미흡하나 목재 등에서 생산되는 일반 바이오 오일 보다는 높은 수치이다.

Table 4. 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

### 3.4 하수슬러지 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 측정 한 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.

PMMA의 열분해 결과 원료물질인 MMA와 MA의 회수율이 90 wt%이상으로 나타났다. 또한 열분해온도가 높아질수록 액상생성물의 회수율이 낮아지고 가스의 생성량이 높아지는 것은 액상생성물이 반응기내의 2차반응에 의하여 가스상 물질로 전환되기 때문인 것으로 판단된다. 이번 실험 결과 PMMA로부터 그들의 모노머 회수가 상당량 가능하여 열분해 공정의 상업화가 가능할 수 있다는 것을 보여주었다.

## 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) W. Kaminsky and C. Eger, "Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59, 781-787(2001).