

화학제품제조업에서 배출되는 폐 유기성슬러지의 열적 특성

김민철¹, 이강우¹, 이만식², 손병현^{3*}

Thermal Characteristics of Waste Organic Sludges Discharged from an Chemical Product Manufacturing Industry

Min-Choul Kim¹, Gang-Woo Lee¹, Man-Sig Lee² and Byung-Hyun Shon^{3*}

요약 본 연구는 산업단지의 화학제품제조업 및 석유화학제품제조업에서 발생하는 유기성슬러지에 대하여 삼성분, 원소조성, 발열량, 열중량 분석 및 연소시험을 실시하였다. 삼성분 분석 결과 “화합물 및 화학제품 제조업”의 평균값은 수분함량 75.11, 가연분 17.42, 불연분 7.45%로 나타났으며, “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”의 경우 평균값은 수분함량 77.54, 가연분 18.25, 불연분 4.22%로 나타났다. 원소분석 결과 평균값은 “화합물 및 화학제품 제조업”의 경우 C 33.06, H 4.34, O 24.81, N 5.18, S 0.72wt%로 나타났으며, “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”의 경우 C 36.58, H 4.74, O 26.79, N 5.09, S 0.49wt%로 나타났다. 열중량분석 결과, B사에서 배출되는 슬러지는 70 0℃ 이상에서 그리고 F와 N사에서 배출되는 슬러지는 600℃ 정도의 온도에서도 연소가 가능할 것으로 판단된다. 연소테스트 결과, 산화반응과 동시에 열분해 반응으로 고농도의 일산화탄소가 배출되므로 이로 인한 로의 국부과열이나 파손현상에 대한 기초자료를 얻는데 이용될 수 있을 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 sludge discharged from chemical and petrochemical product manufacturing industries in the industrial complex. The average combustible and ash content of organic sludges from chemical and petrochemical product manufacturing industries were 17.42%, 7.45%, and 18.25%, 4.22%, respectively. The C, H, O, N, and S compositions for chemical and petrochemical product manufacturing industries were 33.06, 4.34, 24.81, 5.18, and 0.72%. And those compositions for petrochemical product manufacturing industries were 36.58, 4.74, 26.79, 5.09, and 0.49%, respectively. From the TGA test, the minimum temperature for combustion of the sludge discharged from B company was 700℃ for direct use for energy and 2 sludges(F and N companies) were about 600℃. According to the basic combustion test, high concentration of CO was formed because oxidation and pyrolysis reaction take place in the batch type reactor at the same time. From this phenomena we could obtain the significant data for the overheating and breakage of furnace.

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

1. 서론

한국 환경부의 통계조사에 의하면 지정폐기물 중 오니류의 발생량이 매년 증가하는 경향을 보이고 있다[1]. 더욱이 국내외적으로 이들 물질에 대한 규제가 강화되고 있으며, 2012년부터 유기성폐기물(축산분뇨, 음식물 쓰레기,

하수 슬러지 등)의 해양투기가 금지됨에 따라 정부와 지방자치단체가 이 문제의 해결을 위해 노력을 기울이고 있다[2,3]. 지금까지의 슬러지 자원화기술은 대부분 음식물쓰레기 및 하수슬러지의 사료화, 퇴비화 기술에 집중적으로 연구가 진행되고 있었으나 최근에는 혐기성소화, 탄화, 열분해, 소각 등으로 다양화되고 있다. 그러나 대부분

본 연구는 국토해양부 지역기술혁신 연구개발사업의 연구비지원(과제번호 08 지역기술혁신 B-03)에 의해 수행되었습니다.

¹(주) 유성 중앙연구소

²한국생산기술연구원 부산연구센터

³한서대학교 환경공학과

*교신저자: 손병현(bhshon@hanseo.ac.kr)

접수일 08년 09월 02일

수정일 08년 10월 22일

계재확정일 08년 12월 16일

의 자원화시설이 유기성폐기물의 물리·화학적 특성 및 지역적 특성이 반영되지 않고 있으며 특히, 대규모의 국가 산업단지에서 발생하는 유기성폐기물은 제조업 종류에 따라 그 공정상의 특성이 반영되므로 일반적인 하폐수처리장에서 발생하는 슬러지와는 구성성분이 다르다. 그러므로 제조업 분류에 따른 유기성슬러지의 특성을 분석해야 하지만 현재까지는 자료의 축적이 만족스럽지 못한 실정이며, 이에 따라 재활용 자원으로서의 가치가 높음에도 불구하고 경제적인 이유로 많은 양이 해양투기로 처리되고 있어 이에 대한 기술개발이나 연구가 필요한 실정이다.

울산광역시 소재 2개 산업단지에서 발생하는 총 슬러지 양(2006년 기준)은 1,631 ton/day이고 그 중에서 유기성슬러지는 1,123 ton/day로서 약 70%정도이다[1,4]. 이 유기성슬러지의 발생형태에 따른 구성은 폐수슬러지가 993 ton/day로 대부분을 차지하고 있으며 다음으로 하수슬러지, 공정슬러지, 정수슬러지이며 발생량 중 786 ton/day를 개별기업이 처리하고 있다. 개별기업이 처리하고 있는 슬러지의 처분방법은 해양투기 92, 매립 4, 재활용 3, 소각 1% 등이다. 2008년 2월부터 슬러지 해양투기 중금속함량 기준 분석법이 용출분석법에서 함량분석법으로 변경되고 규제물질도 14개 항목에서 PAHs와 PCBs 등이 추가되어 25개 항목으로 확대되는 등 해양투기 기준을 대폭 강화하고 있어[3] 해양배출 유기성슬러지 중 일부가 매립 혹은 다른 처리방법으로 바뀌어 질 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 울산광역시 소재 산업단지에 입주해 있는 업체 중 “화합물 및 화학제품 제조업”과 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”에서 발생하는 유기성슬러지 배출량 및 기초적인 물리·화학적 특성을 분석하여 유기성슬러지의 최적 자원화 방안을 검토하고 장래 상용화된 유기성슬러지 처리 시스템 개발에 필요한 기초자료를 확보하고자 하였다.

2. 연구내용 및 범위

울산광역시 소재 미포 및 온산 국가산업단지 내 입주 업체는 2006년 기준 786개 업체이며, 이 중에서 하루 500 ton 이상의 유기성슬러지를 배출하는 “화합물 및 화학제품 제조업”군의 8개 업체 및 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군의 7개 업체를 대상으로 유기성슬러지 물리·화학적 특성 및 열적 분해 특성을 조사하였으며 그 조사항목 및 방법은 다음과 같다.

2.1 물리/화학적 특성 분석

유기성슬러지의 삼성분 분석은 폐기물공정시험법에 따라 분석하였으며[5] 원소분석의 경우 Elemental Analysen System사의 Vario EL 모델(이탈리아)을 이용하여 C, H, O, N, S 항목을 분석하였다. 본 실험에서 사용된 유기성슬러지는 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 저위발열량을 계산하였다.

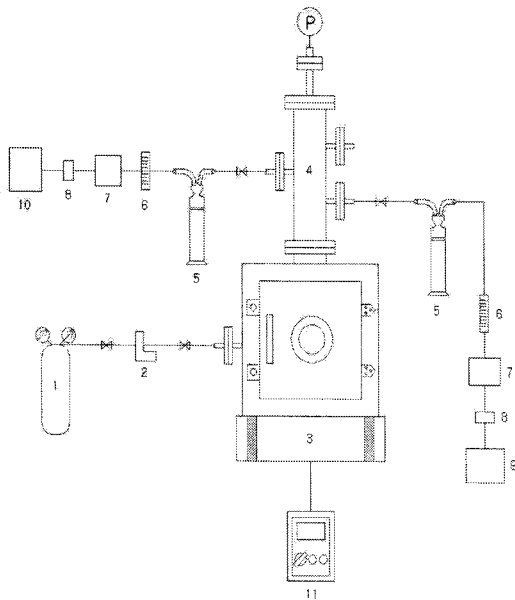
2.2 TG/DTA 분석

유기성슬러지의 완전연소 온도를 판단하기 위하여 온도변화에 따른 중량변화를 확인하는 열중량분석(TGA, Thermo Gravimetric Analysis)과 시료에 발열 혹은 흡열 등 화학반응의 발생유무를 확인하는 시차열분석(DTA, Differential Thermal Analysis)을 수행하였다. 시료 약 10 mg을 주입하고 승온속도 10 °C/min로 1,000°C까지 승온하면서 온도변화에 따른 열중량분석을 수행하였다. 분석은 열분석기(TA5000, TA instrument Company, USA)를 이용하였다.

2.3 기초 연소 시험

연소 실험장치는 그림 1과 같으며, 슬러지 주입부, 산화제 공급부, 연소 반응부, 배가스 측정부 등으로 구성된다. 슬러지 주입부는 건조기에서 전처리공정(±105°C, 12 hr 이상)을 거친 후 반응기로 주입하는 부분이며, 산화제 공급부는 슬러지 건조/연소에 필요한 산소를 공급하기 위한 설비로서 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°C의 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 먼지와 수분 제거용 trap을 장착하여 분석기에 미칠 영향을 최소화하도록 하였다. CO/CO₂/O₂는 GC(CSi 200 Series, Cambridge Scientific Instrument, England)와 분석기(ULTRAMAT23, Siemens, France)를 이용하였으며 H₂S, SO₂, NO_x, HCl은 환경오염공정시험

법에 준하여 분석하였다[8].



- 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] 연소 실험장치

슬러지 건조/연소 시 반응기 내 상태변화를 예측하여 향후 공정설계에 대한 기초자료를 확보하기 위해 산업단지 내에서 발생하는 raw 슬러지를 수분 40wt%로 전처리 한 후 전기로에 약 210 g 주입한 뒤 산화제를 반응기내에 지속적으로 주입하면서 900℃에서 발생하는 배가스 농도 변화, 산화제 배출농도 변화 및 반응기내 온도변화를 측정 및 분석하였다. 본 연구에서는 3종류(B, F, N)의 시료에 대하여 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 삼성분 분석

3회에 걸쳐 15곳의 폐수처리장에서 시료를 채취하여 유기성슬러지의 삼성분을 분석하였으며 표 1과 같다. 수분함량, 가연분, 불연분 함량이 업체별 및 실험 차수별로 차이를 보이는 것은 폐수처리 공정에 따라 성상 차이가 있고 슬러지 내에 유기물 함량이 높거나 유분이 함유된 슬러지의 경우 탈수효율이 떨어지고 또한 1차침전조에

응집제 투입 공정이 있을 경우 탈수효율이 증가하며, 불연분의 함량이 높아지는 경향이 있다.

표 1에서 볼 수 있듯이, “화합물 및 화학제품 제조업” 군에 속하는 8개 업체의 가연분, 수분함량 및 불연분의 3회 분석에 대한 평균값은 17.42, 75.11, 7.45%이었으며, “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군에 속하는 7개 업체의 가연분, 수분함량 및 불연분에 대한 평균값은 18.25, 77.54, 4.22%로 나타났다. 업체별 특징을 살펴보면, 2개의 업체에서 발생하는 슬러지의 불연분은 “화합물 및 화학제품 제조업”이 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”보다 3.23% 높았고 가연분은 “화합물 및 화학제품 제조업”이 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”보다 0.83% 낮은 값을 보였다. 이는 손 등이 제시한 “음식료품 제조업” 및 “펄프, 종이 및 종이제품 제조업”의 경우보다 불연분이 훨씬 낮은 수치를 보여 연소를 이용한 에너지 회수 시 회분의 처리에 강점을 보일 것으로 판단되지만 “음식료품 제조업”의 가연분의 함량보다 약 10% 정도 낮은 수치를 보여 직접연소를 통한 에너지 재이용에는 보조연료의 사용이 필요할 것으로 판단된다[6].

3.2 원소분석

15곳의 폐수처리장에서 각각 2회에 걸쳐 시료를 채취하였으며 원소분석 결과는 표 2와 같다. “화합물 및 화학제품 제조업”군에 속하는 8개 업체의 2회 분석한 원소조성 평균값은 C 33.06, H 4.34, O 24.81, N 5.18, S 0.72wt%이었으며, “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군에 속하는 7개 업체의 2회 분석한 원소조성 평균값은 C 36.58, H 4.74, O 26.79, N 5.09, S 0.49wt%로 나타났다. 업체별 특징을 살펴보면, “화합물 및 화학제품 제조업” 및 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”에서 발생하는 슬러지의 원소조성은 모든 항목에서 거의 비슷한 결과를 보였다. 그러나 C의 경우 “음식료품 제조업”보다 약간 낮은 결과를 보였고 N과 S의 함량은 “음식료품 제조업” 및 “펄프 및 종이 및 종이제품 제조업”보다 높은 값을 보여 연소를 통한 에너지 재이용 시 배출오염물질(질소산화물, 황화화물 등)의 제어에 관해 충분한 고려를 해야 할 것으로 판단된다[6].

3.3 발열량 분석

하수슬러지의 경우 40wt% 이하의 수분을 포함한 경우 소각 시 직접이용이 가능하다는 연구결과가 있다 [7,8,9,10]. 이에 유기성슬러지의 직접소각 이용을 위한 발열량 분석과 40 wt%의 수분이 포함된 경우의 발열량 분석을 실시하였다.

[표 1] 삼성분 분석결과

업체 기호	산업분류코드 업종	가연분, VS(%)				수분함량(%)				불연분, FS(%)			
		1차	2차	3차	평균	1차	2차	3차	평균	1차	2차	3차	평균
B	화합물 및 화학제품 제조업	9.0	20.0	11.8	13.60	77	70	75.0	74.00	14	10	13.2	12.40
G		23.0	27.0	11.4	20.47	73	68	84.9	75.30	4	5	3.7	4.23
H		26.0	19.0	16.0	20.33	69	77	79.2	75.07	5	4	4.8	4.60
J		14.0	13.0	7.0	11.33	83	85	89.7	85.90	3	2	3.3	2.77
K		21.0	33.0	13.1	22.37	78	65	86.0	76.33	1	2	0.9	1.30
O		13.0	25.0	8.5	15.50	83	71	87.9	80.63	4	4	3.6	3.87
P		12.0	20.0	10.1	14.03	86	68	88.3	80.77	2	12	1.6	5.20
R		26.0	19.0	20.1	21.70	49	54	55.6	52.87	25	27	23.7	25.23
업종별 평균		-			17.42	-			75.11	-			7.45
D	코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업	15	20	13.6	16.20	83	78	84.7	81.90	2	2	1.8	1.93
E		12	20	10.4	14.13	79	70	80.4	76.47	9	10	9.2	9.40
F		15	24	7.7	15.57	83	74	88.7	81.90	2	2	3.6	2.53
M		19	47	10.8	25.60	77	51	85.1	71.03	4	2	4.1	3.37
N		25	-	9.8	17.40	71	-	86.3	78.65	4	-	3.9	3.95
Q		14	31	21.7	22.23	84	66	76.3	75.43	2	3	2.0	2.33
S		25	-	8.2	16.60	69	-	85.8	77.40	6	-	6.0	6.00
업종별 평균		-			18.25	-			77.54	-			4.22

[표 2] 원소분석결과

업체 기호	산업분류코드 업종	Unit : wt.%															
		C			H			O			N			S			
		1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	
B	화합물 및 화학제품 제조업	17.1	22.7	19.90	3.7	3.1	3.40	27.6	28.7	28.15	1.7	3.4	2.55	1	0	0.50	
G		37.2	39.1	38.15	4.9	4	4.45	22.2	20.4	21.30	10	9.8	9.90	0.6	0	0.30	
H		51.8	60.5	56.15	5.5	3	4.25	19.6	15.8	17.70	4.4	4.2	4.30	0.3	0	0.15	
J		28.4	29.8	29.10	4.5	4.2	4.35	27.1	26.6	26.85	4.8	4.2	4.50	0.6	0	0.30	
K		44.9	30.4	37.65	5.1	4.6	4.85	33	28.9	30.95	6.8	5.2	6.00	0.5	0	0.25	
O		29	39.2	34.10	4.9	6.1	5.50	25.8	32.7	29.25	5.5	6.5	6.00	1.3	0	0.65	
P		43.8	16.8	30.30	4.7	4.3	4.50	23.9	20.4	22.15	10.2	0.9	5.55	0.8	0	0.40	
R		20.8	17.4	19.10	4.3	2.6	3.45	23	21.3	22.15	2.5	2.8	2.65	2.6	3.9	3.25	
업종별 평균		-			33.06	-			4.34	-			24.81	-			5.18
D	코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업	44.1	40.2	42.15	4.1	6.1	5.10	30.6	31.2	30.90	5.8	6.2	6.00	0.7	0	0.35	
E		24.6	22.8	23.70	5.3	3.7	4.50	21.4	19.9	20.65	3.7	3.7	3.70	0.9	0	0.45	
F		41.2	42.4	41.80	4.8	6.2	5.50	28.1	29.4	28.75	6.5	6.8	6.65	1.3	0	0.65	
M		39.2	54.4	46.80	4.9	3.7	4.30	29.8	31.6	30.70	5.9	0.4	3.15	0.4	0	0.20	
N		35.1	-	35.10	5	-	5.00	26.3	-	26.30	5.4	-	5.40	0.4	-	0.40	
Q		41.3	38.7	40.00	5.1	5.7	5.40	26.7	30	28.35	9.7	7.6	8.65	0.8	0	0.40	
S		26.5	-	26.50	3.4	-	3.40	21.9	-	21.90	2.1	-	2.10	2.4	-	2.40	
업종별 평균		-			36.58	-			4.74	-			26.79	-			5.09

3.3.1 직접 소각이용을 위한 발열량 분석

직접 소각이용을 위한 발열량 분석은 표 3과 같이 이를 통해 업종별로 배출되는 공정탈수슬러지를 직접 이용 가능 여부를 알아보았다. 산업단지 발생 유기성슬러지의 저위발열량은 수분의 응축잠열로 인해 500 kcal/kg 이하로 나타났고 가장 낮은 값을 나타내는 Dulong식을 이용하여 계산한 J와 F사의 저위발열량이 -277과 -198 kcal/kg

을 나타내어 유기성슬러지를 직접 이용하는 것이 어려울 것으로 조사되었다. 슬러지 소각 시 안전하게 연료화 되려면 1,200 kcal/kg 정도의 열량이 필요하며 다단로나 유동상로를 이용하더라도 800 kcal/kg 정도의 열량이 필요한데, 거의 대부분의 슬러지가 이 조건을 만족하지 못하므로 전처리 없이 슬러지 연료화는 부적합한 실정이다.

3.3.2 건조 후 소각이용을 위한 발열량 분석

표 4에서 볼 수 있듯이, Dulong식을 이용하여 계산한 저위발열량이 2,000 kcal/kg이 넘는 업체는 “화합물 및 화학제품 제조업”군의 H와 K사에서 발생한 슬러지와 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군의 Q사에서 배출하는 슬러지로 나타났다. 이 3개 회사의 슬러지는 직접 연소 처리로 에너지화하는 것이 가능할 것으로 판단되지만 수분건조나 탈수시스템의 확립이 선행되어야 할 것으로 사료된다. “화합물 및 화학제품 제조업”군의 R사에서 배출하는 슬러지의 경우 원소 분석값 중 C의 함량이 19.10 wt%로 비교적 낮아 발열량이 낮게 나타난 것으로 보이며, 불연분은 25.23 wt%로 높은 값을 보여 소각 처리 후 잔류물 처리에 대한 문제도 발생할 수 있을 것으로 판단된다.

[표 3] 산업단지 내 유기성슬러지의 발열량

업체 기호	산업분류코 드 업종	Dulong	Scheurer, Kestner	Steuer	실측값 ²⁾	
		LHV ¹⁾	LHV ¹⁾	LHV ¹⁾		
B	화합물 및 화학제품 제조업	-148	10	-67	1,292	
G		19	103	62	4,097	
H		493	590	544	4,593	
J		-277	-205	-240	2,875	
K		23	142	84	4,295	
O		-185	-103	-142	2,772	
P		-142	-49	-94	3,988	
R		449	670	564	2,082	
업종별 평균		29.0	144.8	88.9	3,249.3	
D		코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업	44	164	105	4,452
E	2		101	54	2,631	
F	-198		-133	-165	4,561	
M	-62		38	-11	3,662	
N	-86		3	-40	3,354	
Q	501		674	591	4,305	
S	-186		-108	-146	2,544	
업종별 평균			2.1	105.6	55.4	3,644.1

1) 전체폐기물의 저위발열량, 2) (가연분+회분)의 저위발열량

[표 4] 40wt% 수분 슬러지의 발열량

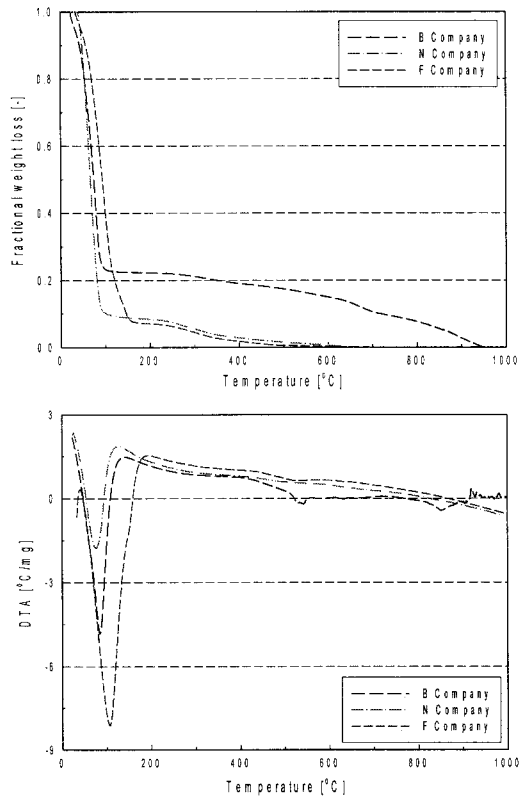
업체 기호	산업분류코 드 업종	Dulong	Scheurer, Kestner	Steuer	실측값 ²⁾
		LHV ¹⁾	LHV ¹⁾	LHV ¹⁾	
B	화합물 및 화학제품 제조업	483	861	676	1,292
G		1,861	2,196	2,036	4,097
H		2,547	2,827	2,695	4,593
J		1,278	1,698	1,493	2,875
K		2,061	2,569	2,321	4,295
O		1,462	1,869	1,673	2,772

P		1,753	2,233	1,998	3,988
R		818	1,118	975	2,082
업종별 평균		1,532.9	1,921.4	1,733.4	3,249.3
D	코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업	1,919	2,391	2,160	4,452
E		1,245	1,550	1,406	2,631
F		1,534	1,883	1,714	4,561
M		1,565	1,966	1,771	3,662
N		1,657	2,048	1,859	3,354
Q		2,182	2,618	2,408	4,305
S		1,146	1,477	1,317	2,544
업종별 평균		1,606.9	1,990.4	1,805.0	3,644.1

1) 전체폐기물의 저위발열량, 2) (가연분+회분)의 저위발열량

3.4 열중량 분석

그림 2는 “화합물 및 화학제품 제조업” 1개 회사와 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업” 2개 회사에 대한 TGA/DTA 분석 결과를 나타낸 것이다.



[그림 2] “화합물 및 화학제품 제조업” 1개사와 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업” 2개사의 TGA/DTA 그래프.

그림 2에서 볼 수 있듯이, B사 시료의 경우 108°C 부근에서 수분 및 휘발분의 증발이 일어나고 150~700°C 사이

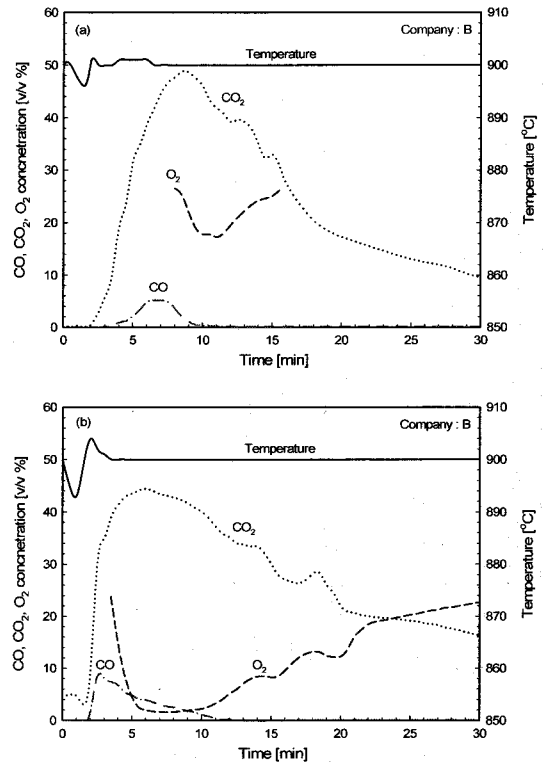
에서 1차 감량, 700~940℃사이에서 2차 감량이 일어나며 800℃ 부근에서 흡열반응이 진행되는 특징을 보인다. 연소에 의해 이루어진 중량의 변화로 생긴 변곡점은 2종류의 다른 성분이 포함된 것으로 판단되며 연소온도는 최소 700℃ 이상 유지해야 할 것으로 사료된다. N사에서 발생하는 유기성슬러지의 경우 95℃ 부근에서 수분 및 휘발분의 증발이 일어나고 150~500℃에서 감량 및 연소가 일어나며 약 825℃ 부근에서 흡열반응이 진행되는 특징을 보이는 단일종으로 구성된 슬러지인 것으로 보이며, 500℃ 이하에서도 연소가 가능할 것으로 판단된다. F사 슬러지의 경우 161℃ 부근에서 수분 및 휘발분의 증발이 일어나고 200~500℃ 사이에서 감량 및 연소가 일어나며 약 867℃ 부근에서 흡열반응이 진행되는 특징을 나타내는 단일종으로 구성된 슬러지인 것으로 판단된다. 특히 600℃ 정도에서도 연소가 가능할 것으로 판단된다. “화합물 및 화학제품 제조업”군과 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군에서 발생한 슬러지의 연소온도는 큰 차이를 보이는데 이는 수산화나트륨과 요소 등을 생산하는 “화합물 및 화학제품 제조업”에 속하는 B사에 비해 폐수에 소량의 유류가 섞여 있고 고분자화합물을 생산하는 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”에 속하는 F와 N사에서 발생하는 유기성슬러지가 더 많은 양의 휘발성 성분을 함유하고 있기 때문으로 사료된다. 그러므로 F와 N사에서 발생한 슬러지의 경우 온도에 따른 분해속도가 더 빠르고 또한 저온에서 완전히 분해가 일어나는 것을 관찰할 수 있다.

3.5 연소 시험

전기로 내 각 부분에 충분한 축열이 이루어지도록 충분한 승온 과정을 거친 후 각각의 경우에 대해서 투입조건(슬러지 수분 wt%)을 변화시키면서 반응기 내의 온도 및 배출가스 등의 인자를 모니터링 하여 데이터를 수집하였으며, 그래프는 폐기물을 투입 후 30분 가량을 나타낸 것이다. 그림 3은 “화합물 및 화학제품 제조업”에 속하는 B사의 raw 슬러지(a)와 40wt% 수분 함유 슬러지(b)의 연소 배가스 성상 변화를 나타낸 것으로서 실험 중 볼래한 악취와 함께 검댕이 발생하여 분석 장비로 연결된 배관이 막히거나 관내 전착되는 현상이 발생하였고 시료의 함수율이 84 wt%이상으로 폐기물 초기 투입 후 온도 저감이 발생함을 확인하였다.

그림 3(a)에서 볼 수 있듯이, 반응 후 약 2분 정도가 경과하면 급격히 산화반응이 진행되어 CO₂의 배출량이 증가하기 시작하고 약 8분 후에 최대 48.8%까지 도달한 후 점진적으로 감소한다. 이때까지 O₂ 농도는 점진적으로 감소하다가 CO₂의 농도가 감소하기 시작하면 O₂의 농도

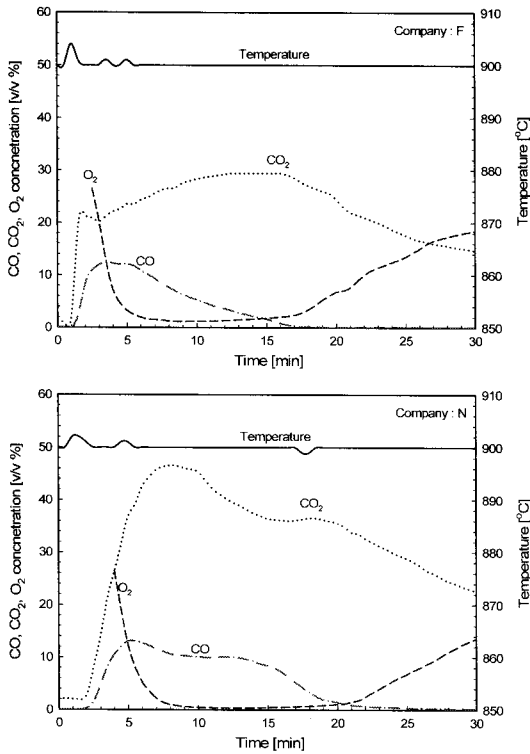
는 다시 증가하기 시작한다. 또한 반응 후 3분 정도가 지나면 CO의 배출이 시작되어 약 6분 정도에 최대 약 5.2%에 도달한 후 점진적으로 CO의 농도가 감소하는 경향을 보인다. 이와 같이 CO의 농도가 배출되는 이유는 산화반응과 동시에 열분해 반응이 진행되기 때문으로 사료된다 [11]. 이와 같은 상황은 실제로 슬러지를 스토커 소각로에서 소각하게 되면 스토커 바닥면이나 슬러지 내부에서 슬러지의 뭉침 현상에 의해 본 연구의 실험 조건과 유사한 산화반응과 열분해 반응이 동시에 일어나는 상황이 자주 발생한다. 이때 CO와 H₂가 다량 발생하여 폭발이나 국부과열로 인한 로의 파손이 발생하므로 이에 대한 기초자료를 얻는데 매우 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.



[그림 3] “화합물 및 화학제품 제조업”1개사의 raw 슬러지 (a) 및 40wt% 수분 함유 슬러지(b) 연소 시 발생하는 배가스 성상변화.

그림 3(b)에서 볼 수 있듯이, 반응 후 약 2분 정도가 경과하면 급격히 산화반응이 진행되어 CO₂의 배출량이 증가하기 시작하고 약 6분 후에 최대 44.4%까지 도달한 후 점진적으로 감소한다. 이때까지 O₂ 농도는 점점 감소하다가 CO₂의 농도가 감소하기 시작하면 O₂의 농도는 다시

증가하기 시작한다. 또한 반응 후 2분 정도가 지나면 CO의 배출이 시작되어 약 3분 정도에 최대 약 8.3%에 도달한 후 점진적으로 CO의 농도가 감소하는 경향을 보인다. 수분 함량을 40wt%로 조절한 그림 3(b)는 그림 3(a)에 비해 상대적으로 C의 함량이 높아져 CO₂와 CO의 총 배출량이 증가함을 볼 수 있으며 또한 반응시간도 증가함을 알 수 있다.



[그림 4] “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업” 2개사의 raw 슬러지 연소 시 발생하는 배가스 성상변화.

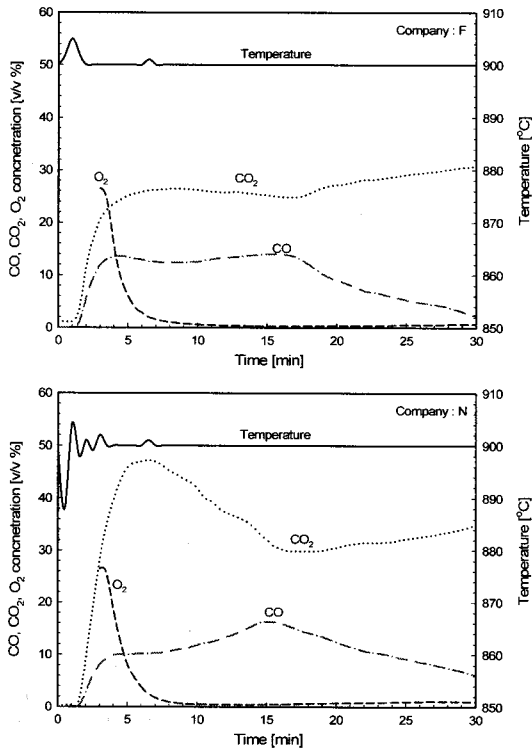
그림 4는 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업” 2개사(F사, N사)의 raw 슬러지의 연소 배가스 성상변화를 나타낸 것이다. 그림 4(a) F사의 raw 슬러지 연소테스트에서 볼 수 있듯이, 반응 후 약 1분 정도가 경과하면 급격히 산화반응이 진행되어 CO₂의 배출량이 증가하기 시작하고 약 12분 후에 최대 29.4%까지 도달한 다음 점진적으로 감소한다. 이때까지 산소 농도는 점진적으로 감소하다가 CO₂의 농도가 감소하기 시작하면 O₂의 농도는 다시 증가하기 시작한다. 또한 반응 후 1분 정도가 지나면 CO의 배출이 시작되어 약 3분 정도에 최대 약 12.5%에 도달한 후 점진적으로 CO의 농도가 감소하는 경향을 보인다. 그림 4(b) N사의 raw 슬러지 연소테스트의 경우 반응 후 약 2분 정도가 경과하면 급격히 산화반응이 진행되

어 CO₂의 배출량이 증가하기 시작하고 약 8분 후에 최대 46.8%까지 도달한 후 점진적으로 감소한다. 또한 반응 후 2분 정도가 지나면 CO의 배출이 시작되어 약 5분 정도에 최대 약 13%에 도달한 후 점진적으로 CO의 농도가 감소하는 경향을 보인다. 반응 후 약 18분경에 온도의 변화와 함께 CO₂의 농도가 다시 증가하는 경향을 보이는데 이는 흡열반응인 탄소와 물의 반응에 의해 생성된 CO가 기-기 반응을 통해 소모되며 결과적으로 CO₂가 증가되는 것으로 판단된다[11]. 또한 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”의 F와 N사의 raw 슬러지가 “화합물 및 화학제품 제조업” B사의 raw 슬러지(그림 3(a))에 비해 CO의 배출량이 훨씬 많은데 이는 표 2의 원소 분석 결과에서 볼 수 있듯이 C함량이 훨씬 높기 때문으로 판단된다.

그림 5는 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업” 2개사의 40wt% 수분 함유 슬러지의 연소 배가스 성상변화를 나타낸 것이다. 그림 5(b) N사의 40wt% 수분 함유 슬러지 연소테스트에서 볼 수 있듯이, 반응 후 약 1.5분 정도가 경과하면 급격히 산화반응이 진행되어 CO₂의 배출량이 증가하기 시작하고 약 6분 후에 최대 47.2%까지 도달한 후 점진적으로 감소한다. 이때까지 O₂ 농도는 점진적으로 감소하다가 CO₂의 농도가 감소하기 시작하면 O₂의 농도는 다시 증가하기 시작한다. 또한 반응 후 2분 정도가 지나면 CO의 배출이 시작되어 약 15분 정도에 최대 약 16.33%에 도달한 후 점진적으로 CO의 농도가 감소하는 경향을 보인다. 반응 후 약 15분경에 CO₂의 농도가 다시 증가하는 경향을 보이는데 이는 흡열반응인 탄소와 물의 반응에 의해 생성된 CO가 기-기 반응을 통해 소모되며 결과적으로 CO₂가 증가되는 것으로 판단된다[11]. 수분 함량을 40wt%로 조절한 그림 5는 그림 4에 비해 상대적으로 C의 함량이 높아져 CO₂와 CO의 총 배출량이 증가함을 볼 수 있으며 또한 반응시간도 증가함을 알 수 있다. “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업” 시료의 경우도 “화합물 및 화학제품 제조업” 시료와 마찬가지로 실험 중 불쾌한 악취와 함께 검댕이 발생하여 분석 장비로 이어지는 tube 배관이 막히거나 관내 점착되는 현상이 발생하였다.

대기오염물질의 배출 특성을 파악하고자 연소 조건에 따른 배가스 중의 SO_x, NO_x, H₂S, HCl 농도를 분석하였으며 표 5와 같다. Raw 시료 및 수분함량을 40 wt%로 조절한 시료의 연소실험 결과, NO_x의 경우 가연분 중의 N 성분이 모두 Fuel NO_x가 된다는 가정하에 계산한 값보다 적은 양의 NO_x가 검출되어 대부분의 N 성분이 질소가스로 배출되는 것으로 사료된다. SO₂의 경우 시료내의 S 함량이 낮아 매우 낮은 농도를 보였으며 또한 실험값이 계산한 값보다 훨씬 적은 양이 검출되었다. 이는 2회의 실

험결과를 가지고 분석한 것이기 때문에 실험적 오차인 것으로 판단되며 더 많은 자료의 축적을 필요로 한다. H₂S와 같은 악취 가스는 로 출구온도가 800℃ 이상이 되면 대부분 열분해 되기 때문에 배출가스 중에 비교적 적은 농도가 검출되고 있는 것으로 판단된다. HCl은 소각 대상물 중의 Cl 함유량에 의해 영향을 받는데 특히, “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”과 “화합물 및 화학제품 제조업”의 경우 유기성슬러지 내에는 Cl의 자체 함유량이 높아 도시쓰레기 전용소각로와 슬러지 전용소각로에서 배출되는 200~600 ppm에 비해 높은 500~4,000 ppm을 나타내고 있으므로 다이옥신류 및 HCl과 같은 오염물질 저감을 위한 운전방법 및 공정선정 검토가 반드시 필요한 것으로 사료된다.



[그림 5] “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업” 2개사의 40wt% 수분 함유 슬러지 연소 시 발생하는 배가스 성분변화.

4. 결론

본 연구는 산업단지의 “화합물 및 화학제품 제조업”과 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”에서 발생하는 유기성슬러지에 대하여 물리화학적 특성 분석과 기초 연소테스트를 실시하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 삼성분 분석 결과 “화합물 및 화학제품 제조업” 8개 업체의 가연분, 수분함량 및 불연분의 평균값은 17.42, 75.11 및 7.45%이었으며 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군에 속하는 7개 업체의 가연분, 수분함량 및 불연분의 평균값은 18.25, 77.54 및 4.22%로 나타났다.
- 2) 원소 분석 결과 “화합물 및 화학제품 제조업”군에 속하는 8개 업체의 원소조성 평균값은 C 33.06, H 4.34, O 24.81, N 5.18, S 0.72%이었으며, “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군에 속하는 7개 업체의 원소 조성 평균값은 C 36.58, H 4.74, O 26.79, N 5.09, S 0.49%로 나타났다.
- 3) Dulong식을 이용하여 계산한 저위발열량이 2,000 kcal/kg을 넘는 “화합물 및 화학제품 제조업”군의 H와 K사에서 발생한 슬러지와 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군의 Q사에서 배출하는 슬러지는 직접 연소 처리로 에너지화하는 것이 가능할 것으로 판단되지만 자체 이용하거나 에너지화하기 위해서는 수분건조나 탈수시스템의 확립이 선행되어야 할 것으로 사료된다.
- 4) TGA 분석 결과, “화합물 및 화학제품 제조업”군 B사에서 배출되는 슬러지는 700℃ 이상에서 연소해야 할 것으로 판단되며, “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군의 F와 N사에서 배출되는 슬러지는 600℃ 정도의 온도에서도 연소가 가능 할 것으로 판단된다.
- 5) 연소테스트 결과, 산화반응과 동시에 열분해 반응이 일어나 고농도의 일산화탄소가 배출된다. 이는 슬러지를 스토커소각로에서 소각 시 스토커 바닥이나 슬러지 뭉침 현상에 의해 CO와 H₂가 다량 발생하여 폭

[표 5] 유기성슬러지의 연소실험에 따른 대기오염물질 배출 특성.

슬러지 종류	항목 및 수분함량	SOx(ppm)		NOx(ppm)		H2S(ppm)		HCl(ppm)	
		raw	40wt%	raw	40wt%	raw	40wt%	raw	40wt%
B		1.84	1.84	128.9	101.7	0.091	0.026	230.08	526.83
N		7.98	1.84	83.8	114.6	1.210	1.170	1061.10	2453.72
F		0.61	18.20	216.9	353.0	0.760	12.280	165.35	4726.07

밭이나 국부과열로 인한 로의 파손이 발생하므로 이와 같은 현상에 대한 기초자료를 얻는데 매우 유용하게 이용될 수 있을 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] 산업단지공단, 국가산업단지산업동향, 2007.
- [5] 환경부, 폐기물공정시험법, 환경부 고시 제2007-151호, 2007.
- [6] 손병현, 이주호, 정문헌, 김민철, 고주현, 박흥석, 이강우, “산업단지에서 배출되는 폐 유기성슬러지의 열적 특성-제지업 및 음식료업을 중심으로-“, 한국산학기술학회논문지, 제9권, 제5호, pp. 1359-1367, 2008.
- [7] 환경부, “저온건조기술에 의한 슬러지 감량화 및 연료화에 관한 연구”, 2006.
- [8] 김유성, “보조연료가 필요없는 하수 슬러지 자체 소각 방법“, 대한환경공학회 98년 춘계학술연구발표회 논문초록집, pp. 653-656, 1998.
- [9] 환경부, “생활폐기물 소각시설에서의 하수슬러지 혼합소각 지침“, 2007.
- [10] 황진우, “하수슬러지성상에 따른 건조-소각을 위한 슬러지 성분분석 연구“, 한국폐기물학회지, 제19권, 제3호, pp. 283-291, 2002.
- [11] 김재호, 최영찬, 이재구, 김기선, 윤오섭, “부분산화에 의한 정유 산업 부산물의 가스화 연구“, 한국폐기물학회지, 제18권, 제3호, pp. 294-301, 2001.

김민철(Min-Choul Kim)

[정회원]



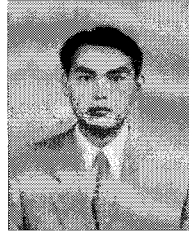
- 2003년 2월 : 동아대학교 환경공학과(공학사)
- 2005년 2월 : 부산대학교 환경공학과(공학석사)
- 2005년 2월 ~ 현재 : (주) 유성 중앙연구소 주임연구원

<관심분야>

산업폐기물처리, 소각로 해석 및 설계, 유해가스처리

이강우(Gang-Woo Lee)

[정회원]



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

<관심분야>

산업폐기물처리, 소각로 해석 및 설계, 유해가스처리

이만식(Man-Sig Lee)

[정회원]



- 1994년 8월 : 동아대학교 화학공학과(공학석사)
- 2003년 8월 : 부산대학교 화학공학과(공학박사)
- 2005년 9월 ~ 현재 : 한국생산기술연구원 선임연구원

<관심분야>

수질 및 가스 처리, 나노물질 합성, 가스하이드레이트 응용기술

손병현(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