

하수슬러지 케익으로부터 생산한 탄화물의 에너지 특성

이 승 희[†]

경기대학교 공과대학 환경공학과
443-760 경기도 수원시 영통구 의의동 산 94-6
(2009년 1월 20일 접수, 2009년 2월 6일 채택)

An Energy Characteristics of Carbonization Residue produced from Sewage Sludge Cake

Seung-Whee Rhee[†]

Department of Environmental Engineering, Kyonggi University, San 94-6, Iui-dong, Youngtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 443-760, Korea
(Received 20 January 2009; accepted 6 February 2009)

요 약

국내 하수슬러지는 2012년부터 런던협약에 의해 해양투기가 금지될 예정에 있어 이에 대한 처리방법이 절실한 실정이다. 본 연구에서는 하수슬러지 케익을 재활용하기 위한 방법으로 탄화공정을 이용하여 탄화물 제조 및 에너지 특성에 대한 검토를 실시하였다. 하수슬러지 케익의 기초적 특성과 조성에 의하면, 하수슬러지 케익에는 27%의 인산염이 포함되어 있으며 이는 환원제로서 유해물질 처리에 이용될 수 있다. 하수슬러지 케익의 발열량을 파악한 결과, 저위발열량은 38.7 kcal/kg으로 하수슬러지 케익을 탄화하지 않고 직접 에너지원으로 사용하는 것은 바람직하지 않다. 하수슬러지 케익의 탄화공정에서 최적 탄화온도와 최적 탄화시간은 250 °C와 15분으로 설정되었다. 이 조건에서의 탄화물의 발열량은 비교적 낮아 하수슬러지 케익 탄화물 자체는 신재생 에너지원으로서의 가능성은 크지 않다고 판단되나 인산염이 27% 정도가 포함되어 있어 다른 유기성 폐기물과 혼합하여 탄화하는 것이 적합하다고 판단되었다.

Abstract – Sewage sludge cake(SSC) is seriously concerned because ocean dumping, which is the cheapest treatment method now, will be banned in 2012. On the basis of this reason, recycling of SSC is emphasized to convert the treatment method. One of the method to recycling SSC could be carbonization process which also can be reduced greenhouse gas effectively. And carbonization residue of SSC produced by carbonization process can become a renewable energy source. However, carbonization process has not been evaluated by considering basic operating data such as heating value, yield and fuel ratio. In this study, the basic characteristics of SSC such as proximate analysis, elementary analysis and heating value are analyzed. In carbonization process, the effect of carbonization temperature and time on the residue of SSC are estimated. And the analysis is carried out to obtain basic properties of the residue of SSC. From the result of chemical composition of SSC residue, there is 27% of phosphate in SSC. Phosphate will take a role of reductant to convert from hazardous substance to non-hazardous material. As increased carbonization temperature and time, heating value and yield are decreased but fuel ratio(fixed carbon/volatile combustible) of the residue is increased. In the carbonization process, the optimum temperature and time in carbonization test for SSC can be decided by 250 °C and 15 min, respectively. However, the carbonization residue of SSC can not be deserved to use one of renewable energy sources because the heating value at the optimum condition is relatively low. Hence, it is desirable that SSC can be mixed with other organic waste to carbonize.

Key words: Carbonization, Sewage Sludge Cake, Heating Value, Fuel Ratio, Renewable Energy

1. 서 론

석유에 의한 에너지 보급이 전 세계적으로 위기를 맞고 있는 현실에서 에너지 확보를 위한 기술개발은 지속가능한 발전을 추구하기 위해 해결해야 할 가장 큰 과제중의 하나로 선정되고 있다. 불안

한 에너지시장에서 Biomass로부터 신재생 에너지를 확보하는 기술은 전 세계적으로 급속히 진행되고 있으며 석유 이외의 에너지원으로 대체될 가능성으로 높게 평가되고 있다[1-4]. Biomass 중 하나인 하수슬러지를 이용한 에너지원 확보와 해양 환경공해의 저감을 동시에 고려하는 우리나라 정부에서는 2011년 하수슬러지의 처리 전망으로 재활용 생산물 중 탄화물 18.2%를 목표로 하고 있으며, 이러한 목표를 달성할 경우 하수슬러지 탄화에 의한 재활용량은 전체 하수슬러지 발생량의 12.7%로 증가될 전망이다[5, 6].

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: swrhee@kyonggi.ac.kr

[‡]이 논문은 서울대학교 최창균 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

국내 하수슬러지 발생현황은 2007년도를 기준으로 전국에 가동 중인 하수처리시설 347개소에서 1일 평균 7,631톤이 발생하고 2011년에는 460개소의 하수처리시설에서 1일 평균 10,259톤이 발생할 것으로 전망하고 있다. 2007년도를 기준으로 하수슬러지 처리현황은 육상매립 2.1%, 소각 10.9%, 재활용 11.8%, 해양매출 68.5%이며 2003년 7월부터 하수슬러지는 직매립이 금지됨에 따라 비용이 저렴한 해양매출로 처분하고 있다[7]. 그러나 국제적으로 런던협약과 해양환경보전 및 수산물 안전을 위해 2012년부터 하수슬러지 및 가축분뇨, 2013년부터 음폐수의 해양매출이 금지될 예정이므로 환경부는 하수슬러지의 안정적인 처리와 재활용을 유도·지원하기 위하여 2008년부터 2011년까지 총 5,883억원(국고 3,074억원)을 투입하여 재활용시설 52개, 소각시설 16개 등 68개의 처리시설을 건설함으로써 하수슬러지의 육상처리기반을 완비할 계획이라고 밝혔다. 이러한 시설에 의하여 2011년도 하수슬러지 처리는 육상매립 1.5%, 소각 29.0%, 재활용 69.5%로 전망하고 있다[8, 9].

탄화기술은 무산소나 저산소 상태에서 열적 처리되는 기술로 소각에 비하여 배출가스가 매우 적을 뿐만 아니라 탄소분으로 구성되는 탄화물을 생성시켜 에너지원을 확보하는 중요한 기술이다[10, 11]. 국내 바이오매스의 탄화공정 기술은 중소기업에서 이용하고 있다고 하지만 학문적으로 검증되지 않고 있는 실정이다. 현재 하수슬러지 탄화물을 제조하여 토양개량제나, 흡착제로 활용하는 연구가 기초적으로 진행되고 있으나 탄화물을 에너지원으로 활용하는 연구는 소극적으로 이루어지고 있다. 하수슬러지 탄화물을 에너지원으로 이용하기 위해서는 하수슬러지와 하수슬러지 탄화물에 대한 정확한 에너지 특성을 파악하여야 적절한 활용방안을 구축할 수가 있으므로 이에 대한 연구가 절대적으로 필요한 상황이다[12-14].

본 연구에서는 하수슬러지 케익을 이용하여 탄화물을 생산하는 공정에 대한 검토를 수행하고 이 공정에 대한 최적조건을 설정하고자 한다. 이를 위하여 하수슬러지 케익의 삼성분을 포함한 기초적 특성과 조성을 평가하고 하수슬러지 케익 탄화물의 발열량을 비롯한 에너지 특성을 파악하여 하수슬러지 케익 탄화물이 에너지 원료로서의 가능성을 평가하며 하수슬러지 탄화공정의 최적화를 확립하고자 한다.

2. 이론적 고찰

최근 국가적 차원의 에너지 안보와 환경친화적 기술로서 재평가 받는 열분해는 무산소화에서 유기물을 열적 분해함으로써 최종 생성물이 열분해가스, 열분해오일, Char(탄화물) 등이 생성되는 공정을 의미한다. 탄화란 무산소상태(단 폐기물 공급 및 자체 산소 함유량으로 인해 산소농도가 2~4% 정도의 저산소분위기가 형성됨)에서 외부가열원에 의한 간접가열(흡열)로 환원반응에 의해 열분해되어 유기성분 중 정성원소가 서로 결합하여 여러 가지의 화합물을 만들며, 이들은 다시 결합되거나 분해에 의하여 복잡한 화합물로 변화되어 최종에는 탄소를 최종 생성물에 고정시키기 위해 진행되는 공정이다.

유기물의 탄화공정에서는 100~150 °C 사이에서 대부분의 수분이 증발하고, 220~260 °C에서 헤미셀룰로오스 중, 특히 펜토산이 분해되고, 240~350 °C에서 셀룰로오스, 마지막으로 리그닌은 280~500 °C 부근에서 분해된다. 이러한 유기물의 분해로 인하여 탄화공정으로부터 일산화탄소, 수소, 메탄 등의 가연성 가스가 발생한다[15].

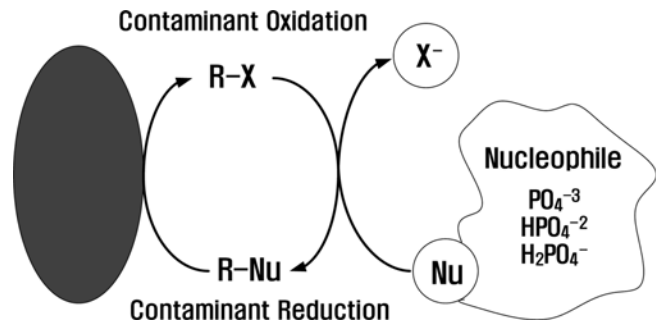


Fig. 1. A schematic diagram of nucleophile reaction.

탄화공정에 의해 결과적으로 나타나는 탄화물의 수율(Yield)은 식 (1)을 사용하여 산출할 수 있으며 이는 탄화물의 생산량에 관계된다.

$$\text{Yield}(\%) = \frac{W_f}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_o 는 탄화공정 전의 중량, W_f 는 탄화공정 후의 중량을 나타낸다.

탄화물을 연소시킬 때에는 에너지 측면에서 원료물질의 발열량이 매우 중요하지만 환경적인 측면에서는 오염물질 발생을 감소시키는 역할도 매우 중요하다. 특히, 탄화물을 제조하거나 연소시킬 때는 염소계 화합물이 생성될 가능성이 있기 때문에 이러한 물질을 감소시키는 물질을 연소 시 첨가하는 것이 일반적이다.

본 연구에서 사용하는 건조된 하수슬러지 케익에는 인산염(Phosphate)이 많이 포함되어 있으며 인산염, 질산염, 황산염 등과 같은 물질을 Nucleophile(Nu)로 나타낸다. Nucleophile 물질은 염소계 화합물에서 염소계(X^- : Cl^- , Br^- , I^-)를 Nu 물질로 치환하는 반응을 Fig. 1과 같이 유도하고 탄소화합물에서 염소계 물질을 분리함으로써 유해성을 매우 낮게 전환한다. 이 물질은 전자가 풍부한 물질로부터 전자가 부족한 물질로 전해주는 nucleus로서 산화-환원 반응의 기본에 의해 이루어지며 주로 음의 전기를 나타내기도 한다[16].

이러한 염소계 물질은 전형적으로 음전지로 안정화된 약염기를 나타내고 산화-환원 반응에 대한 반응속도는 염소계 물질의 염기성이 감소됨으로써 증가될 수 있으며 반응성은 다음의 순($Cl^- < Br^- < I^-$)으로 증가된다. Nucleophile 물질의 특성은 경우에 따라 반응속도에 영향을 받기도 하고 받지 않기도 하지만 무기이온이 풍부한 수용액에서 물보다 훨씬 빠른 반응을 나타내기도 한다.

Nucleophile 물질이 포함된 하수슬러지를 탄화시키면 Nucleophile 물질 중 인산염은 탄화과정 중에 변화되지 않고 그대로 탄화물에 존재한다. 이러한 인산염은 탄화물을 연소시킬 때에 발생하는 배기가스의 환경유해물질 중 염소계 화합물을 환원시켜 무해물질로 전환시키는 역할을 할 수 있다. 따라서 하수슬러지를 탄화시키면 탄화물의 에너지원으로 사용할 뿐만 아니라 유해오염물질을 저감하기 위한 환원제의 역할도 하는 이점을 가지고 있으므로 이를 이용하는 방안이 필요하다.

3. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 하수슬러지의 일정한 재료특성을 유지하기 위하여 경기도 K 하수처리장에서 발생하는 하수슬러지 케익을 시료로 사

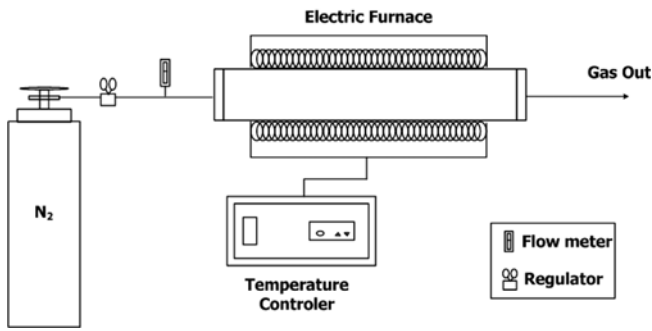


Fig. 2. A schematic diagram of carbonization apparatus for sewage sludge [17].

용하였다. 하수슬러지 케익의 특성을 검토하기 위해 삼성분, 원소분석, 발열량 등을 분석하였고 탄화공정 후의 하수슬러지 탄화물의 원소분석과 발열량 등을 분석하여 에너지원으로서의 가능성을 검토하였다.

삼성분 분석은 폐기물공정시험방법에 따라 수분, 가연분, 회분을 3회 측정하여 평균값을 나타내었다. 원소분석은 Elemental Analyzer (EA 1110)를 이용하였고, 발열량은 Bomb calorimeter(PARR 1261)를 이용하였으며 탄화물의 화학적 조성은 XRF(X-ray fluorescence spectrometer, SRS 3400)를 사용하여 분석하였다. 열적 특성은 열중량분석기(Thermal Analyzer, STA S-1500)를 이용하여 검토하였고, SEM(Scanning electron microscopy)은 FE-SEM(field emission scanning electron microscope, JSM-6500, JEOL Co., Japan)을 사용하여 촬영하였다[17].

하수슬러지 케익을 탄화하기 위한 실험 장치는 Fig. 2에서 나타낸 바와 같다. 유리관 전기로에 하수슬러지 케익을 투입한 후 시료가 있는 유리관에 N₂ 가스를 가득 채워 산소를 제거한 다음 탄화공정이 진행되는 동안 유량계를 이용하여 일정량의 N₂ 가스를 유리관에 주입하였다. 하수슬러지 케익 시료에 대한 탄화공정 실험에서 탄화온도에 따른 영향을 검토하기 위하여 탄화시간을 60분으로 고정하면서 탄화온도를 200~400 °C로 변화시켰고, 탄화온도를 300 °C로 고정하면서 탄화시간을 1~4시간으로 변화시켜 탄화시간에 따른 영향을 검토하였다.

4. 연구결과 및 고찰

4-1. 하수슬러지 케익의 기본 특성

4-1-1. 하수슬러지 케익의 삼성분, 원소분석 및 발열량

하수슬러지 케익에 대한 기본 에너지 특성 검토를 위해 삼성분, 원소분석 그리고 발열량 분석을 실시하였다. 하수슬러지 케익의 삼성분과 겉보기밀도는 Table 1과 같으며 습윤 겉보기밀도는 0.932 g/cm³ 이고, 건조 겉보기밀도는 0.653 g/cm³으로 비교적 높게 나타났다. 또

Table 1. Proximate analysis of sewage sludge cake (SSC)

Type	Sewage sludge	
	Dry basis	Wet basis
Proximate Analysis [%]		
Combustible matter	76.5	15.0
ash	23.5	4.6
Moisture	-	80.4
Bulk density [g/cm ³]	0.653	0.932

Table 2. Element analysis of sewage sludge cake (SSC)

Element	C	H	O	N	S	Ash
Content [%]	37.1	5.3	30.2	3.5	0.4	23.5

Table 3. Heating value (HV) of sewage sludge cake (SSC)

Type	High HV	Low HV
Heating Value [kcal/kg]	807.3	38.7

한 삼성분 중 가연분은 15.0%, 수분은 80.4%, 회분은 4.6%로 나타나 연소 후에는 비교적 회분함량이 높을 것으로 평가되었다.

건조 후 하수슬러지 케익의 원소분석 결과는 Table 2와 같이 C 37.1%, H 5.3%, O 30.2%, N 3.5%, S 0.4%로 나타났으며 하수슬러지 특성상 질소화합물의 함량이 높은 편이고 황이 존재하여 악취 발생 가능성이 있다. 하수슬러지에 대한 발열량은 Table 3에 나타낸 바와 같이 고위발열량은 807 kcal/kg으로 나타났으나 일반적인 발열량으로 취급하는 저위발열량은 수분함량이 매우 높아 39 kcal/kg으로 에너지원으로는 가치가 매우 낮은 것으로 나타났다.

4-1-2. 하수슬러지 케익의 열적 특성 검토

하수슬러지 케익의 열적 특성을 평가하기 위하여 열중량분석기(Thermal Analyzer)를 이용하여 TGA 곡선과 DTA 곡선을 분석하였다. 하수슬러지 케익 시료를 완전 건조한 뒤, 질소분위기 하에서 10 °C/min으로 탄화온도를 승온시키면서 20~800 °C의 온도범위에서 분석하였고, 분석결과는 Fig. 3에 나타내었다. TGA 곡선에 따르면 200 °C 정도부터 질량이 감소하기 시작하다가 400 °C까지 급격하게 질량이 감소하여 총중량의 60% 이하로 나타나고 550 °C 이후에서는 중량이 서서히 감소하는 것으로 나타났다.

DTA 곡선에 의하면 100 °C에서 자유수분의 증발에 의한 흡열피크와 200 °C 부근에서의 결합수분의 증발에 의한 흡열피크를 관찰하였으며 200 °C 부근에서부터 탄화과정으로 전환되는 결과로 해석된다. 그러나 350 °C 부근에서는 물질의 상변화에 따른 발열반응이 일어나는 것으로 나타나 탄화물의 에너지가 350 °C 이상부터 소비되는 것을 알 수 있으므로 탄화온도는 발열반응이 나타나기 전인 350 °C 이하가 적절할 것으로 평가되었다.

4-2. 하수슬러지 케익에 의한 탄화물의 에너지 특성 검토

4-2-1. 탄화물의 4성분과 겉보기 밀도

탄화시간을 60분으로 고정하고 탄화온도를 250~450 °C로 변화시

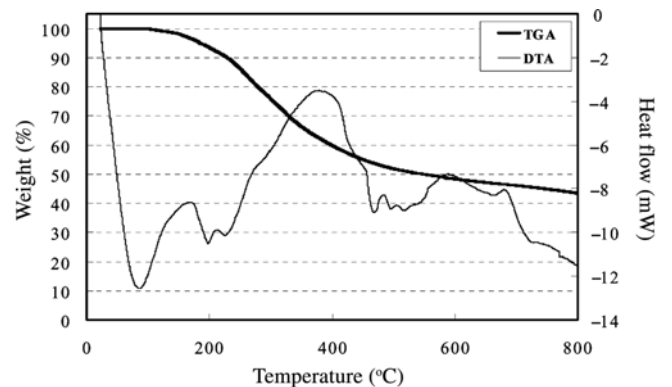


Fig. 3. Thermogravimetric analysis (TGA) curves for sewage sludge cake (SSC).

Table 4. Proximate analysis of carbonization residue from sewage sludge cake (SSC) with carbonization temperature

Carbonization temperature [°C]	Volatile combustible matter [%]	Fixed carbon [%]	Ash [%]	Fuel ratio
250	28.14	33.33	35.53	1.29
300	17.00	42.20	40.80	2.48
350	10.00	44.00	46.00	4.40
400	8.00	41.60	50.40	5.20
450	7.20	40.80	52.00	5.67

Table 5. Proximate analysis of carbonization residue from sewage sludge cake (SSC) with carbonization time

Carbonization time [min]	Volatile combustible matter [%]	Fixed carbon [%]	Ash [%]	Fuel ratio
5	34.46	31.47	34.07	0.91
15	23.80	36.80	39.40	1.55
30	21.91	38.05	40.04	1.74
60	17.00	42.20	40.80	2.48

켜 생산된 하수슬러지 케익 탄화물에 수분이 포함되어 있지 않기 때문에 4성분 중 수분을 제외한 3성분을 Table 4에 나타내었다. 이 결과에 의하면 탄화온도가 증가함에 따라 휘발분은 감소하나 고정탄소는 증가하다가 350 °C 이상에서 감소하는 것으로 나타났으며, 회분은 증가하였다.

탄화물은 전형적으로 연료비(고정탄소/휘발분)에 의해 탄화도를 평가하는데 연료비가 증가하여 탄소함량이 높아질수록 에너지원인 발열량이 증가한다. 따라서 하수슬러지 케익 탄화물은 탄화온도가 증가함에 따라 연료비가 상당히 증가하여 탄화온도 300 °C에서의 탄화물 연료비는 2.48로 나타났으며 이 연료비는 석탄과 혼소 또는 전용 연료로서의 가능성이 있음을 나타낸다.

탄화온도를 300 °C로 고정하고 탄화시간을 5~60분으로 변화시켜 생산된 하수슬러지 케익 탄화물의 4성분 중 수분을 제외한 3성분을 Table 5에 나타낸 바와 같다. 탄화시간이 증가함에 따라 휘발분 함량은 작아지며 고정탄소와 회분 함량이 증가하였다. 탄화시간이 증가함에 따라 탄화물 연료비가 증가하여 탄화시간 15분에서의 탄화물 연료비는 1.5 이상으로 나타났으며 이는 유연탄의 연료비 정도이다.

탄화물의 겉보기 밀도는 클수록 저장 및 운반이 용이하며, 단위 부피당 발열량이 커지게 되므로 탄화물의 겉보기 밀도가 클수록 에너지원으로서의 가치가 높게 나타난다. 탄화시간을 60분으로 고정하고 탄화온도에 따른 탄화물의 겉보기 밀도는 Fig. 4에 나타낸바와 같다. 건조된 하수슬러지 케익의 초기 겉보기 밀도는 0.70 g/cm³로 나타났으나, 탄화온도가 증가할수록 겉보기 밀도는 감소하여 탄화온도 200 °C에서 0.66 g/cm³, 탄화온도 300 °C 이상에서 450 °C까지는 0.62 g/cm³ 정도로 거의 일정하게 나타났다.

4-2-2. 탄화물의 원소분석과 조성

탄화온도 변화에 따른 하수슬러지 케익 탄화물의 원소조성은 Table 6에 나타내었다. 탄화온도 250 °C와 450 °C에서의 탄소함량은 각각 40.16%와 34.18%로 탄화온도가 증가됨에 따라 탄화물의 탄소 구성비가 감소하는 것으로 나타났다. 또한 탄화물의 수소와 산소 조성도 탄화온도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 특히 탄화물의 회분은 매우 높아 탄화온도 300 °C에서 40% 이상을 나타내고 있으며, 탄화온도가 증가됨에 따라 비례하여 증가되는 것으로 나타났다. 따라서 탄화온도가 증가될수록 하수슬러지 케익 탄화물의 원소조성은 에너지원으로서 바람직하지 않은 것으로 판단되었다.

탄화온도를 300 °C로 고정하고, 탄화시간에 따른 탄화물 원소조

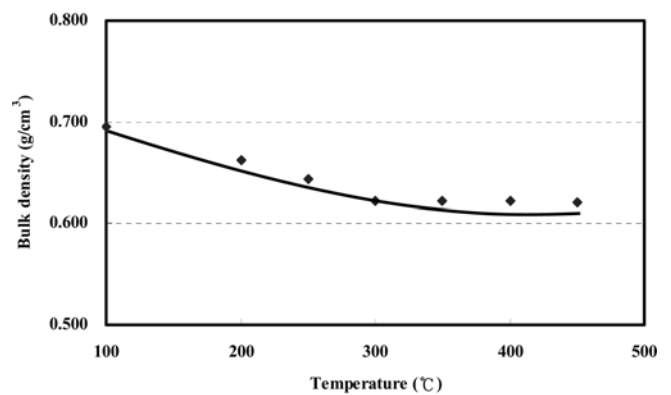


Fig. 4. Bulk density of carbonization residue from sewage sludge cake with carbonization temperature.

Table 6. Element analysis for carbonization residue from sewage sludge cake (SSC) with carbonization temperature [%]

Carbonization temp.	C	H	O	N	S	Ash
250 °C	40.16	3.95	15.71	4.50	0.15	35.53
300 °C	39.66	3.21	11.73	4.47	0.13	40.80
350 °C	36.91	2.40	10.54	4.02	0.13	46.00
400 °C	34.44	1.77	9.37	3.89	0.13	50.40
450 °C	34.18	1.47	8.60	3.74	0.01	52.00

Table 7. Element analysis for carbonization residue from sewage sludge cake (SSC) with carbonization time [%]

Carbonization time	C	H	O	N	S	Ash
5 min	39.71	4.48	16.31	5.26	0.17	34.07
10 min	37.76	4.86	13.33	4.50	0.15	39.40
30 min	40.31	3.33	11.83	4.35	0.14	40.04
60 min	39.66	3.21	11.73	4.47	0.13	40.80

성은 Table 7과 같으며 탄화물의 탄소조성은 탄화시간이 5분일 때 39.71%, 탄화시간 60분에서 39.66%로 나타나 탄화시간이 증가함에 따라 탄소함량은 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 그러나 탄화시간 증가에 따른 수소, 산소, 황의 조성은 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 감소는 황이 산소와 결합하여 황산화물로 전환되는 온도가 260 °C 정도이고 또한 수소와 쉽게 결합하여 황산화물과 황화수소가 발생되기 때문이다[18].

Table 8. Chemical composition of carbonization residue for sewage sludge cake [%]

Composition	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO	CuO	SUM
SSC residue	30.10	26.90	17.10	3.70	3.48	9.53	0.84	0.37	5.20	0.15	0.85	1.78	100

하수슬러지 케익 탄화물의 화학적 조성을 XRF 분석에 의해 Table 8에 나타내었다. 탄화물에는 규사(SiO₂)가 30%, 인 화합물(P₂O₅)이 27%, 알루미늄 화합물(Al₂O₃)이 17%로 74% 정도를 차지하고, 칼슘, 철, 마그네슘, 칼륨 성분이 3~9% 정도로 나타났다. 따라서 하수슬러지 케익 탄화물에는 인 성분이 27%나 포함되어 있기 때문에 이러한 성분은 탄화물이 연소될 때 충분히 Nucleophile 물질로서의 역할을 할 수 있다고 판단된다.

4-2-3. 탄화물의 SEM 분석

탄화시간 60분으로 고정하고 탄화온도에 따른 하수슬러지 케익 탄화물의 SEM 사진(3,000배)을 Fig. 5에 도시하였다. 탄화온도가 증가함에 따라 탄화물의 결합과 조밀한 구조에 의해 탄화공정이 진행되는 것을 사진에서 확인할 수 있다. 탄화온도 250 °C에서는 탄화 시작 과정으로 탄화물이 서로 결합되지 않는 것으로 나타나나 탄화온도 300 °C에서는 탄화물의 입자가 작아지고 탄화물이 서로 결합되어 조밀해져 탄화물이 형성된 것을 알 수 있었다. 그러나 탄화온도 350 °C에서는 탄화물의 입자가 균일하지 않고 공극이 커지는 것을 알 수 있고 탄화온도 400 °C에서는 탄화물의 공극이 매우 커지고 입자크기가 불규칙하여 탄화물의 일부가 연소되었다고 평가할 수 있다. 따라서 SEM 분석에 의하면, 하수슬러지 케익 탄화물의 안정성을 확보하기 위하여 탄화온도를 300 °C 이하에서 실시하

도록 하는 것이 바람직하다.

4-2-4. 탄화물의 발열량과 수율

탄화온도 변화에 대한 탄화물의 발열량을 검토하기 위하여 탄화시간을 60분으로 고정하고, 탄화온도를 250~450 °C로 변화시켰다. 탄화물의 발열량은 에너지원으로서 가장 중요한 인자로 나타나며 탄화물의 발열량은 Fig. 6에서와 같이 250 °C의 4,377 kcal/kg에서 450 °C의 3,158 kcal/kg으로 탄화온도가 증가함에 따라 지속적으로 감소하였다. 탄화온도 증가에 따라 발열량이 감소하는 이유는 하수슬러지 케익이 탄화가 되지 않고 연소가 되기 때문이다. 이러한 이유는 Table 6에 나타나며, 탄화온도가 증가함에 따라 탄소, 수소, 산소 함량이 감소되어 탄소와 산소, 수소와 산소의 결합에 의해 탄화물의 발열량이 감소되는 것으로 판단된다.

그리고 탄화온도 변화에 대한 하수슬러지 케익 탄화물의 수율을 Fig. 6에 발열량과 같이 나타내었다. 탄화물의 수율 또한 250 °C의 66.2%에서 450 °C의 45.1%로 탄화온도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 탄화공정의 최적 탄화온도를 선정하기 위하여는 탄화물의 발열량과 회수율을 곱한 탄화물 전체열량으로 평가하는 것이 바람직하다. Fig. 6에 의하면 탄화물 전체열량은 탄화온도 250 °C에서 가장 높고 탄화온도 250 °C에서 탄화물의 연료비가 1.3 정도로 나타나나 최적 탄화온도는 250 °C 정도로 평가되었다. 그러

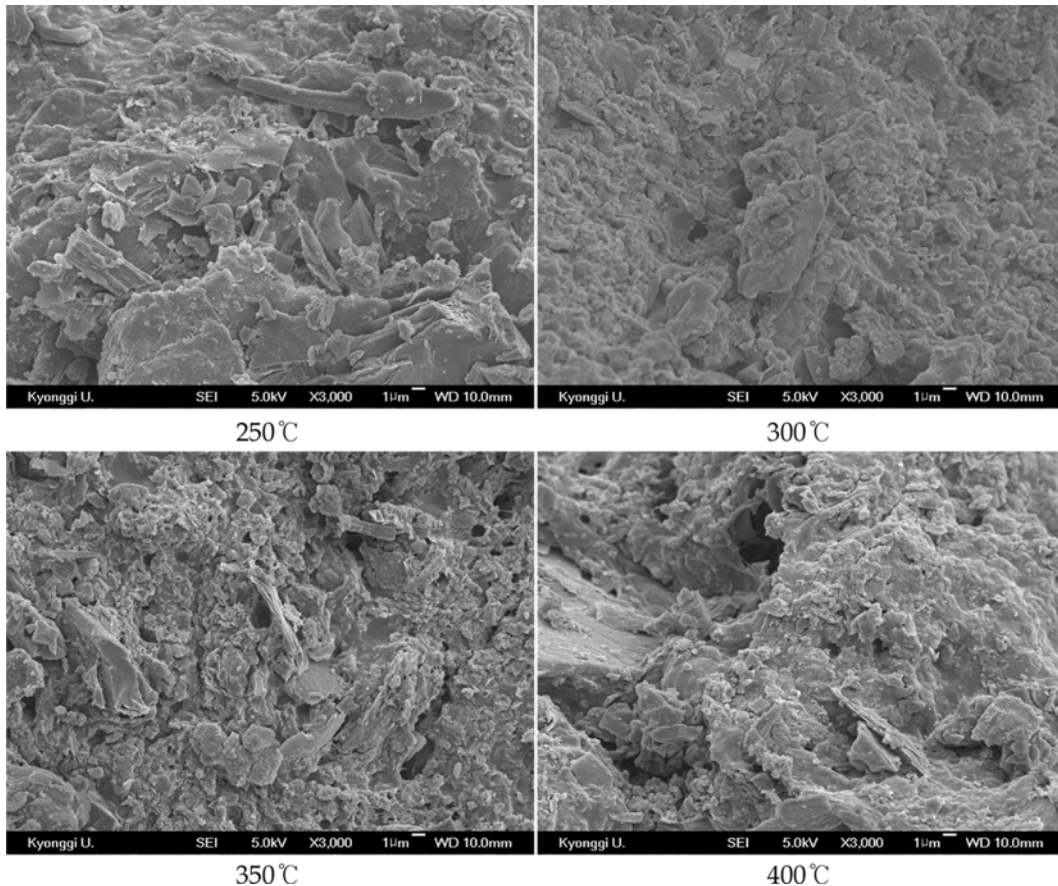


Fig. 5. SEM pictures of carbonization residue from sewage sludge with carbonization temperature.

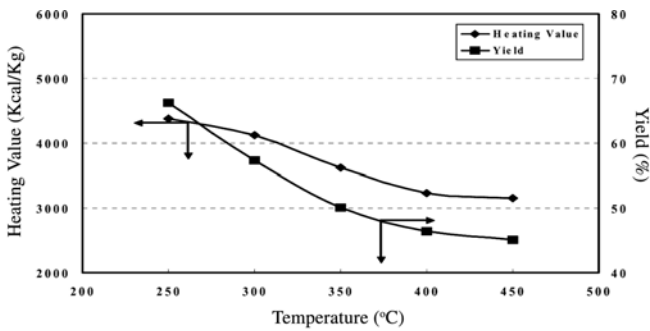


Fig. 6. Heating value and yield for carbonization residue from SSC with carbonization temperature.

나 탄화온도가 낮으면 탄화물의 색상이 짙지 않아 탄화가 완벽하지 않을 수도 있다. 하수슬러지 케익 탄화물의 발열량은 4,185 kcal/kg로 목질계 Biomass나 음식폐기물의 탄화물보다 매우 낮고 일반 장작의 발열량인 4,400~4,800 kcal/kg보다 약간 낮았다.

탄화시간 변화에 따른 탄화물의 에너지원을 평가하기 위하여 탄화온도를 300 °C로 고정하고 탄화시간을 5~60분 사이로 변화시켜 발열량과 수율을 검토하여 Fig. 7에 나타내었다. 탄화시간 변화에 의한 탄화물의 발열량은 탄화시간 5분일 때 약 4,405 kcal/kg에서 점차 감소하여 탄화시간 15분일 때 4,185 kcal/kg으로 감소하였다가 탄화시간 60분까지 거의 비슷한 것으로 나타났다. Table 7에 의하면, 탄화시간이 증가함에 따라 탄소와 수소의 감소가 매우 미미하므로 탄소와 산소, 수소와 산소의 결합이 적어 탄화물의 발열량에 변화가 적은 것으로 판단된다. 탄화물의 수율은 탄화시간 5분에서 70.6%, 탄화시간 15분에서 63.3%, 30분에서 59.4%로 나타났고 이후에도 감소하였으나 변화폭은 작게 나타났다.

발열량과 수율을 모두 고려한 전체열량은 탄화시간 5분의 3,111 kcal/kg에서 탄화시간 15분의 2,649 kcal/kg로 감소되었고 탄화시간 60분에서 2,362 kcal/kg으로 나타나 탄화시간이 증가함에 따라 전체열량은 감소되는 것으로 나타났다. 그러나 탄화시간 5분에서 연료비가 1 이하로 매우 낮게 나타나 연료로 적합하지 않는 것으로 평가되어 하수슬러지 케익의 최적 탄화시간은 15분 정도로 하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

그러나 하수슬러지 케익의 탄화과정에서 탄화온도가 낮으면 탄화가 원활하게 이루어지지 않고 탄화온도가 높으면 발열량이 낮으며, 탄화시간도 적으면 탄화가 적정하게 되지 않고 탄화시간이 길면 발열량이 낮으므로 최적 탄화온도와 최적 탄화시간을 선정하기는 하였어도 그 선정기준이 명확하지가 않았다. 또한, 최적 탄화온도

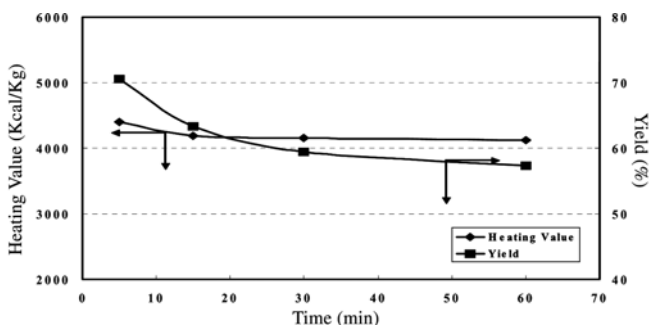


Fig. 7. Heating value and yield for carbonization residue from SSC with carbonization time.

250 °C와 탄화시간 15분에서의 하수슬러지 탄화물의 발열량과 수율은 4,446 kcal/kg과 72.3%로 나타났으나 숲의 발열량인 6,000~8,000 kcal/kg보다 발열량이 매우 낮아 에너지원으로서의 가능성이 높지 않다고 판단되었다. 다만 하수슬러지 케익에는 인산염이 27% 정도가 포함되어 있어 이를 Nucleophile 물질로 이용하기 위해서는 다른 유기성 폐기물의 탄화공정에 혼합원료로 사용하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

5. 결 론

하수슬러지 케익을 이용하여 탄화물을 제조하는 탄화공정의 최적조건과 탄화물에 대한 에너지원으로서의 평가를 위하여 하수슬러지 케익의 삼성분을 포함한 기초적 특성과 하수슬러지 케익 탄화물의 발열량을 비롯한 에너지 특성을 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 하수슬러지 케익의 가연분 함량은 15.0%, 수분은 80.4%이며 고위발열량은 807.3 kcal/kg이고, 저위발열량은 38.7 kcal/kg으로 하수슬러지 케익을 에너지원으로 직접 사용하는 것은 바람직하지 않다.
- (2) 탄화온도 증가에 따라 하수슬러지 케익 탄화물의 겉보기 밀도는 감소되나 300 °C부터 약 0.62 g/cm³로 거의 일정하게 나타나며 겉보기밀도가 비교적 높아 탄화물의 무기성 물질 함량이 높은 것으로 평가되었다.
- (3) 탄화온도와 탄화시간이 증가함에 따라 탄화물의 연료비는 증가하였으며 탄화물의 회분함량도 증가하였다.
- (4) 탄화온도가 증가됨에 따라 탄화물의 탄소와 수소 조성이 감소되어 발열량이 감소되는 것으로 나타났으며 탄화시간이 증가됨에 따라 탄소 조성은 거의 일정하나 수소, 산소, 황 조성은 감소하는 것으로 나타나 황산화물로 전환되는 것으로 평가되었다.
- (5) 탄화온도 250~300 °C에서는 탄화물의 입자가 조밀해지며 탄화온도 350 °C 이상에서는 탄화물의 입자가 불규칙하게 나타나 탄화물의 일부가 산화된 것으로 나타났다. 탄화온도 250 °C에서 발열량은 4,377 kcal/kg로 가장 높았다가 감소하는 경향을 나타내었으며 탄화물 전체열량도 250 °C에서 가장 높으므로 250 °C를 최적 탄화온도로 선정하였다.
- (6) 탄화시간이 증가됨에 따라 탄화물의 탄소 함량은 증가되나 수소함량이 감소하여 탄화물의 발열량은 감소하였으며 탄화물의 발열량은 탄화시간 5분에서 4,405 kcal/kg로 가장 높았고 탄화물의 전체열량도 탄화시간 5분에서 가장 높았으나 탄화시간 5분에서 연료비가 1 이하로 매우 낮으므로 최적 탄화시간은 15분으로 선정하였다.
- (7) 최적조건에서 생성된 하수슬러지 탄화물에 대한 에너지 특성을 검토한 결과, 하수슬러지 케익 탄화물은 발열량이 낮아 에너지원으로서의 가능성이 높지 않다고 판단되나 하수슬러지 케익에는 인산염이 27% 정도가 포함되어 있어 다른 유기성물질과 혼합하여 사용하는 것이 적합하다고 판단되었다.

참고문헌

1. Lee, H. S., Lee, J. Y., Bae, S. K., Kang, S. H. and Yoon, O. S., "Renewable Energy of Organic Wastes by Carbonization," *J. Korea*

- Society of Waste Management*, **11**(1), 31-33(2006).
2. Park, S. W., Jang, C. H. and Kim, S. S., "Study on Adsorption Property of Sewage Sludge after Carbonization," *J. Korea Society of Waste Management*, **19**(4), 418-425(2002).
 3. Najla, G., Kamel, H., Andre, Z. and Foued, H., "Experimental Study of Thermal Effect on Olive Wood Pore Structure During Carbonization," *Maderas Ciencia Tecnologia*, **9**(1), 15-28(2007).
 4. Kazuhiro, M., Lloyd, S. P. and Michael, A. A. J., "Flash Carbonization of Biomass," *AIChE Annual Meeting, Indianapolis*, Nov., IN(2002).
 5. Jung, D. H., Song, J. S., Lee, J. H. and Chun, Y. N., "The Study on the Optimum Carbonized Characteristics for Preparation of Absorbent with Sewage Sludge," *J. Korea Society of Waste Management*, **24**(5), 448-453(2007).
 6. Lee, H. Y. and Kim, Y. J., "Characteristics and Utilization of Carbonization Residue Produced from Sewage Sludge," **24**(7), 581-590 (2007).
 7. Ministry of Environment: A Current Status of National Waste Generation and Treatment 2006(2007).
 8. Ministry of Environment: A National Plan on Waste Management 2nd Edition(2002).
 9. Ministry of Environment: A National Plan on Sewage Sludge Management(2007).
 10. Park, S. W., "Carbonization Technology for Recycling Wastes as Fuel," *J. Korea Society of Waste Management*, **22**(3), 226-235(2005).
 11. Mun, S. P., Ku, C. S. and Park, S. B., "Physicochemical Characterization of Pyrolyzates Produced from Carbonization of Lignocellulosic Biomass in a Batch-type Mechanical Kiln," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **13**(1), 127-132(2007).
 12. Su, C. I. and Wang, C. L., "Optimum Manufacturing Conditions of Activated Carbon Fiber Absorbents. II. Effect of Carbonization and Activation Conditions," *Fibers and Polymers*, **8**(5), 482-486(2007).
 13. Lee, O. K., Jo, T. S. and Choi, J. W., "Changes in Properties and Surface FT-IR Spectra of Wood Charcoal at Different Carbonization Temperatures," *Wood Science and Technology*, **35**(4), 21-28 (2007).
 14. Park, N. S., "A Study on the Physico-Chemical and Adsorption Characteristic of Carbonized Sludge," Graduate School of Industry, University of Incheon(2007).
 15. Hwang, B. H., Woodbiomass, Sunjin, **45-50**, 70-87(1998).
 16. McMurry, John., Organic Chemistry, Thomson-Brooks/Cole(1992).
 17. Rhee, S. W. and Cho, Y. H., "A Study on Characteristics of Carbonization Residue Produced from Woody Biomass," *J. Korea Society of Waste Management*, **25**(6), 533-539(2008).
 18. The Merck Index, 12th Ed., Merck & Co., Inc., Whitehouse Station(1996).