

염색슬러지 탄화물 재활용 및 자원화 순환망 구축 타당성에 관한 연구

A study for the recycling of dyeing sludge and by-product exchange network

임 창 호* 김 주 청** 이 동 석***
Lim, Chang-ho Kim, Joo-cheong Rhee, Dong-Seok

Abstract

The dyeing sludge is the major waste generated in Banwol & Sihwa Industrial Complex. The Purpose of this study is to develop BAT (Best available technique) for the treatment and recycling of dyeing sludge.

The dyeing sludge was carbonized and the product was tested physical properties and chemical characterizations and also analyzed chemical compositions. From the test results we expect that the products can be used as adsorbent for the removal of order in the poultry farm and cattle shed. The feasibility of other methods such as manufacture of RDF and cement etc. were also studied.

키워드 : 염색슬러지, 탄화물, 재활용, 자원순환망

Keywords : *Dye-sludge, Carbonization, Recycling, By-product exchange network*

1. 서론

유기성 슬러지는 배출량이 많고, 재활용이 어려운 대표적인 폐기물로서 현재 발생량의 대부분을 해양투기하고 있다. 2007년에 해양 투기된 폐기물의 양은 7,451 천톤이며, 이 중 하수처리오니는 21%인 1,609 천톤, 폐수처리오니는 15 %인 1,168 천톤에 달한다. 그러나 2012년부터는 <‘96년도의정서>에 의하여 국내에서도 유기성 슬러지의 해양투기가 어려워질 전망이다. 따라서 유기성 슬러지의 해양투기 대체 방안을 찾는 것은 매우 시급한 사안이며, 이에 따라 정부에서는 ‘유기성슬러지 처리

종합대책’을 발표하는 등 그 처리 대책 확보에 노력하고 있다[1]~[3].

2006년도 안산시와 시흥시의 하,폐수 슬러지 처리현황을 아래 표1과 표2에 나타내었다. 재활용을 제외한 대부분이 해양투기 및 직매립에 의존하고 있음을 알 수 있다[4].

같은 기간에 반월·시화 산업단지에서 배출된 염색슬러지의 양은 190 톤/일로서 유기성 폐수처리 슬러지 총량의 거의 50 %에 해당하는 막대한 양이 배출된다. 염색슬러지는 복잡한 염색 공정 및 폐수 처리 과정에서 유해한 중금속 및 유분 등 환경오염물질이 완전히 제거되지 못할 수 있으므로 처리시 이를 고려하여야 하며, 적정 처리방법이 개발되어야 한다.

환경부와 해양수산부에서는 육상폐기물의 해양투기량을 2011년까지 현재의 50 %이하로 저감하는 정책목표를 수립하여, 해양 배출되는 모든 폐기물에 함량법 처리기준을 적용하여 시행을 계획하

* 강원대학교 대학원 환경공학과 박사과정, 한국 산업기술시험원 수석연구원

** 한국산업기술시험원 선임연구원

*** 강원대학교 환경공학과 교수, 교신저자

고 있다[5],[6].

본 연구에서는 다른 방법으로 처리가 어려운 염색 슬러지를 자원화 대상으로 하여, 자원화 및 순환망 구축에 연구의 목적을 두었다. 자원화 방법으로는 슬러지 탄화기술에 대한 기초기술을 확보하고, 처리된 슬러지를 복토제, 활성탄 등으로의 적용 가능성과 시멘트 원료화 및 혼합소각 등으로의 적용가능성을 검토하였다.

표1. 안산시 사업장배출시설계 폐기물처리현황('04)
(단위 : 톤/일)

		매립	소각	재활용	해역 배출	합계
유기성 오니류 (가연성)	폐수처리 오니	7.8	1.4	16.9	283.7	309.8
	공정오니	3.5	2.8	4.0	1.4	11.7
	정수처리 오니	-	-	-	-	-
	하수처리 오니	-	153.0	10.0	45.0	208
	소 계	11.3	157.2	30.9	330.1	529.5
무기성 오니류 (불연성)	66.7	-	70.3	-	137	
총 계	78	157.2	101.2	330.1	666.5	

표2. 시흥시 사업장배출시설계 폐기물처리현황('04)
(단위 : 톤/일)

		매립	소각	재활용	해역 배출	합계
유기성 오니류 (가연성)	폐수처리 오니	47.5	7.5	27.3	26.9	109.2
	공정오니	-	7.5	5.4	-	12.9
	정수처리 오니	-	-	-	-	-
	하수처리 오니	-	-	-	131.4	131.4
	소 계	47.5	15	32.7	158.3	253.5
무기성 오니류 (불연성)	13.7	-	68.6	5.7	88	
총 계	61.2	15	101.3	164.0	341.5	

2. 관련 기술현황

유기성슬러지는 연료용, 비료용, 토양개량제 등의 활용 가능성이 있고, 관련 특허도 많지만 실제로 자원화 되고 활용되는 사례는 미흡한 실정이다. 하지만 최근 고유가로 인한 대체에너지와 신재생 에너지에 대한 관심이 고조되고 있고, 환경부에서 2008년 5월에 발표한 '경제 살리기와 기후변화 대응을 위한 폐기물 에너지화 종합대책(안)'에 의하면 폐기물 발생량 중 10 %를 넘는 양이 에너지원으로 활용이 가능한 것으로 산정하고 있으며, 특히 매립 대상 폐기물 중 가연성 폐기물과 해양투기 폐기물 중 유기성폐기물이 활용도가 높을 것으로 예상된다[7].

따라서 본 연구는 반월·시화 생태산업단지를 중심으로 유기성슬러지의 자원화, 순환망 구축에 대하여 고찰하였다.

선진국에서는 폐자원의 순환적 이용을 촉진하기 위한 사례로 슬러지의 자원화를 추진하고 있는데, 대표적인 자원화 사례로는 건조 슬러지의 퇴비화, 토양개량제 활용, 탈수슬러지와 소각재의 건설자재나 시멘트 연료화 등이 있다. 특히 슬러지 자원화가 가장 활발한 일본의 경우에는 하수 슬러지 처리장 중 약 60 %에서 하수슬러지를 처리하여 퇴비, 비료, 건설자재 및 에너지원 등으로 다양하게 이용하고 있다[8],[9].

국내에서는 자원순환형 폐기물 관리정책을 통하여 폐기물 발생 억제, 순환적 이용 및 적절한 처리를 위한 계획을 수립·시행하고 있으나, 슬러지의 안정적 처리 및 자원화를 위한 적절한 기술(BAT: Best Available Technology)의 개발이 아직 미흡하고, 도출된 기술에 대한 실증화가 이루어지지 않고 있는 실정이다

국내 몇몇 업체에서 관련 기술의 상용화가 추진되고 있으나, 아직까지 실험실 단계와 pilot 단계이며, 최종 자원화 제품을 대한 물리화학적 특성, 중금속 안정성 및 재활용 등에 대한 연구가 아직 미흡한 실정이다. 이에 따라서 하·폐수 슬러지의 자원화 및 재활용은 그 가능성만 제시할 뿐 아직 검증이 제대로 이루어지지 못한 실정이다. 현재까지 국내 관련 자원화 기술연구 동향 등을 살펴보면 다음과 같다[10]~[12].

표 3. 슬러지 자원화 국내 연구동향

연구 제목	연구수행	비고
석탄유동층 보일러 RPF 혼소 시 운전조건 및 대기오염물질 배출 특성 변화	한국기계연구원, 부산염색공단 등	06년
열분해 기술을 이용한 하폐수 슬러지의 최적처리 및 자원화 기술	한국생산기술연구원	03년
Brush가 부착된 이축 스크류 이송식 역하트형 탄화로에서 하수슬러지 탄화특성	부경대학교, (주)월드이노텍	04년
염색폐수 슬러지의 발생특성	창원대학교	06년
유기성슬러지 습식탄화 반응성 연구	고등기술연구원	06년
제지공장 슬러지를 원료로 한 활성탄의 제조 및 흡착특성	천안공업대학	01년
도시하수처리장 폐슬러지를 이용한 활성탄 제조	전북대학교	'99년
폐하수슬러지의 처리 및 자원화 현황 및 전망	서울산업대학교	01년
염색슬러지의 용융특성에 관한 연구	부경대대학원	05년
염색폐수슬러지의 발생특성평가 및 탈수성 개량	금오공과대학원	05년
하수슬러지 고화물의 복토재 활용에 대한 타당성조사	수도권매립지관리공사	01년
염색슬러지를 재활용한 보도블록 제조에 관한 연구	영남대 환경보건대학원	05년
하수슬러지의 여과재 재활용 방안에 관한 연구	한국생산기술연구원	04년
하수슬러지 고품연료의 제조 및 이용기술 실증연구	건양대학교 산학협력단	04년
하수슬러지의 시멘트 자원화 적용기술	요업(세라믹)기술원	03년
하수슬러지의 발효,고화 후 매립장복토재로 재활용기술	홍진씨엔텍(주)	04년

제조 공정에서 발생하는 유해가스에 대해서도 분석하고, 환경성을 검토하였다.

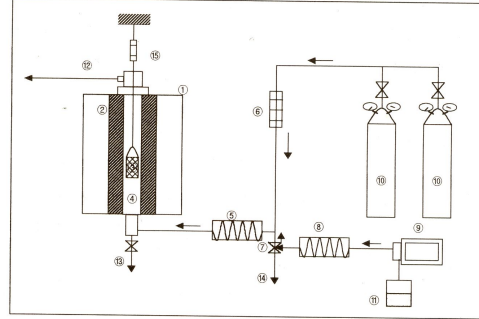


그림 1. 탄화 활성화 장치 개략도

1. Furnace, 2. Adiabatic block, 3. Sample Basket, 4. Reactor 5. Super Heater, 6. Flow meter, 7. 3Way-valve, 8. Steam generator 9. Peristaltic pump, 10. N₂ Cylinder 11. Water tank, 12,13,14. Vent, 15. Spring balance.



그림 2. 슬러지 활성탄 제작장치 사진

3. 연구 방법

반월·시화 염색단지에서 발생하는 슬러지의 자원화 가능성을 확인하기 위하여 슬러지를 채취하여 물성, 조성과 용출 특성 등을 분석하였다. 3성분 분석은 폐기물공정시험방법에 따라 분석하였으며, 중금속 분석은 X-선 형광분석기, ICP-AES 및 Spectrophotometry를 이용하여 분석하였다.

염색슬러지 탄화물의 자원화 타당성 조사를 위하여 그림 1 및 그림 2와 같은 탄화장치를 사용하여 탄화물을 제조하고, 앞과 같은 방법으로 탄화물의 물성, 조성과 용출 특성 등을 분석하였으며,

4. 결과 및 토론

4.1 염색 슬러지 특성분석

염색슬러지 탈수 Cake에 대한 이화학적 특성 분석결과는 표4~표8과 같다. 표4와 같이 함수율은 70~75 %정도이고, 가연분은 13~18 %정도이며, 회분은 11~12 % 정도이다. 표5와 같이 건조시 발열량은 3000 kcal 이하로 에너지원으로는 적

정하지 않은 것으로 사료되나, 페플라스틱 등 고열량의 다른 폐기물과 혼합하여 RDF (Refused Driven Fuel; 폐기물 고형연료)를 제조할 경우에 보조연료로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

표6과 표7에는 염색슬러지 탈수 Cake의 원소분석 결과와 함유된 중금속의 농도를 나타내었다. 중금속 함량은 펜톤 처리에 의하여 포함되는 철의 함량이 8~12 %로 가장 높고, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni 및 Zn이 함유되어 있는데, 염색공정에서 사용되는 약품 및 폐수처리공정에서 약품 등의 사용으로 인한 것으로 조사되었다. 함유된 염소농도는 800~2500 ppm 정도이며, 염색공정의 생산품목 및 생산량 등에 따라 염소농도에 변화가 있는 것으로 조사되었다. 염소농도에 가장 크게 영향을 미치는 요인으로는 폐수처리공정 응집제로 염화제이철의 사용인 것으로 조사되었다[13].

시화 염색슬러지 탈수 Cake의 경우 염화제이철을 사용할 때와 사용하지 않을 때의 염소농도의 변화를 분석한 결과 1,000 ppm 정도의 농도차이를 확인하였다[14].

표 4. 염색슬러지 탈수케이크 3성분 분석결과

시험항목	단위	반월 염색슬러지	시화 염색슬러지
수분	wt%	75.33	71.21
가연분	wt%	12.62	18.39
회분	wt%	12.05	10.41
합계	wt%	100	100

표 5. 염색슬러지 탈수케이크 3성분 분석결과

시험항목	단위	반월 염색슬러지	시화 염색슬러지
건기준 고위발열량	(kcal/ kg)	2,752	2,938
습기준 고위발열량	(kcal/ kg)	820	742
습기준 저위발열량	(kcal/ kg)	357	241

* 분석방법 : Bomb Calorimeter 분석기

표 6. 염색슬러지 탈수케이크 원소 분석결과

시험항목	단위	반월 염색슬러지	시화 염색슬러지
질소(N)	wt%	3.37	2.01
탄소(C)	wt%	26.09	31.80
수소(H)	wt%	4.09	5.03
황(S)	wt%	1.27	1.67
산소(O)	wt%	32.67	30.26
염소(Cl)	wt%	0.09	0.04

표 7. 탈수케이크 중금속 함량 분석결과

항목	함량시험		
	단위	반월 염색슬러지	시화 염색슬러지
납	%	0.002	0.008
카드뮴	%	불검출	불검출
크롬	%	0.003	0.005
니켈	%	0.001	0.002
구리	%	0.001	0.002
비소	%	불검출	불검출
아연	%	0.002	0.014

표 8. 탈수케이크 중금속 분석결과(용출시험)

항목	용출시험				
	단위	반월 1차	반월 2차	시화 1차	시화 2차
납	mg/ kg	불검출	0.013	0.088	0.083
카드뮴	mg/ kg	불검출	불검출	불검출	불검출
크롬	mg/ kg	불검출	불검출	불검출	불검출
니켈	mg/ kg	0.05	1.803	0.228	0.21
구리	mg/ kg	0.05	0.02	0.123	0.02
비소	mg/ kg	불검출	불검출	불검출	불검출
아연	mg/ kg	0.955	4.17	3.473	17.28

4.2 슬러지 탄화물의 특성분석

O 염색슬러지의 열분해 특성을 파악한 결과 450~500 °C 전후에서 대부분 탈휘발되는 것을 확인하였다. 탄화 중 배출되는 가스의 오염도를 분석한 결과 CO가스는 250~1,200 ppm 정도이고, NO가스는 13~15 ppm이었고, H₂S가스는 1~22 ppm이었고, 총탄화수소는 190~6,042 ppm까지 배출되었다.

O 염색슬러지의 온도에 따른 감량효율을 평가하기 위해 300~900 °C까지 감량화 실험을 실시하였다. 실험결과 300 °C부터 90 %이상의 감량화를 보였다.

O 염색슬러지 탄화물의 물성, 조성 및 용출특성 분석 결과는 표 10과 같다. 탈수 슬러지에 비하여 중금속 함량은 더 농축되어 높게 나타났지만, 중금속 용출 농도는 훨씬 낮게 나타났다. 이 결과는 탄화 처리에 의하여 중금속의 안정도가 커지고, 따라서 환경적으로 안전하게 활용이 가능함을 알 수 있다.

O 염색슬러지를 탄화·활성화처리 후 흡착제 등으로 자원화하기 위하여 주요 성능기준에 대하여 특성평가를 실시하였다. 요오드 흡착력은 탄화물이 144 mg/g이고, 활성화 후에는 199 mg/g~207 mg/g으로 측정되었다.

표 9. 탄화 및 활성화시 물성 분석

		요오드 흡착력 mg/g	총 활 수 율 %	T.M %	V.M %	Ash %	F.C %
탄 화 흡착제 (450°C, 1hr)		144	66.0 (19.1)	0.0	37.5	62.3	0.2
활성 화 흡착 제 (2hr)	800 °C	199	38.6 (11.2)	0.0	14.8	83.2	2.0
	850 °C	207	47.1 (13.7)	0.0	9.5	87.9	2.6
	900 °C	194	42.1 (12.2)	0.0	3.8	94.8	1.4

표 10. 슬러지 탄화물의 물성, 조성, 용출특성

시험항목	단위	분석결과	
삼성분	수분	wt%	6.76
	가연분	wt%	32.23
	회분	wt%	61.01
조성 (용출 시험*)	비소	mg/l	불검출
	아연	mg/l	2.07
	납	mg/l	0.06
	카드뮴	mg/l	불검출
	크롬	mg/l	0.22
	구리	mg/l	0.16
	수은	mg/l	불검출
	시안화물	mg/l	불검출
조성 (함량 분석)	비소	%	불검출
	아연	%	0.168
	납	%	0.003
	카드뮴	%	0.000
	니켈	%	0.006
	철	%	7.992
	망간	%	0.043
	크롬	%	0.041
	마나뎀	%	0.002
	구리	%	0.039
티타늄	%	0.159	
발열량	건기준 고위발열량	kcal/kg	2,379
	습기준 저위발열량	kcal/kg	2,067

*용출시험은 공정시험방법에 따름.

4.3 염색 슬러지 활용 타당성 검토

염색슬러지 탈수 Cake 및 염색슬러지 탄화물에 대한 이화학적 특성과 제조 공정에 대한 환경성 분석을 통하여 활용 가능성을 검토하였다. 과거 연구 사례로는 물과 혼합하여 성형, 소성과정을 거쳐 경량골재와 보도블럭을 생산하거나[15][16], 시멘트 원료로 활용한 연구가 있으며[11], 페플라스틱 등 고열량의 다른 폐기물과 혼합하여 RDF를 제조하여 보조연료로 활용한 연구도 수행되었다[17].

본 연구에서는 염색슬러지를 고온에서 소성하는 것보다 경제적이고, 보조 연료로 소각하는 것보다 환경적으로 안정할 것으로 예측되는 탄화 후 흡착제로의 활용성을 검토하였다. 표10과 같이 용출시험 결과 중금속은 거의 용출되지 않았으므로 탄화물이 환경적으로 안정함을 확인하였는데, 실제 활용을 위해서는 보다 가혹한 실험 조건인 TCLP 방법에 따른 용출시험을 실시할 필요가 있을 것으로

사료된다. 표 9와 같이 흡착력은 200 mg/g 정도로 상용화 활성탄의 요구 조건인 900 mg/g보다 많이 낮고, 숯의 흡착력인 200~300 mg/g보다도 약간 낮지만, 활성화 과정에서 50 % 정도의 흡착력이 개선된 점을 감안한다면, 건조, 탄화, 활성화 과정에서 최적 조건을 규명한다면 대세공이 발달된 저급 용도의 흡착제로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

반월·시화 산업단지에서 배출되는 폐기물 중 유기성 슬러지는 배출량이 많으면서, 재활용율이 낮아서 환경에 큰 부담을 주고 있으며, 마땅한 처리 방법이 개발되지 않은 상황이다. 현재 대부분의 슬러지는 해양투기에 의하여 처리되고 있는데, 2012년부터는 런던협약 '96의정서에 의하여 해양투기가 어려워짐으로 유기성 슬러지의 대량 처리 방법의 개발이 시급한 형편이다.

○ 염색슬러지의 탄화에 의한 중량감량은 90 % 이상으로 확인되었다. 염색슬러지를 탄화·활성화 처리 후 요오드 흡착력은 숯 수준의 흡착력을 나타내었다. 그러나 건조, 탄화, 활성화 최적 조건을 규명한다면 대세공이 발달된 저급 용도의 흡착제로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

○ 염색슬러지 탄화물에 대한 함량 실험에서 확인된 중금속 함량은 용출시험에서는 용출되지 않음이 확인되었다. 이 결과를 고려할 때 슬러지 탄화물의 사용 환경이 강산성 등과 같이 열악한 조건이 아니라면 저급 흡착제로 재활용이 가능할 것으로 예측된다. 이 경우에 화력발전소나 석유 정제공장의 탈황제, 대규모 폐수처리장이나 축산농가 탈취제, 농작물 토양개량제로 사용할 수 있을 것으로 예상된다.

○ 탄화, 활성화공정에서 발생된 폐열을 건조용으로 공정에 재투입하는 등 제조 공정에서 연료 비용을 절감한다면 기존의 활성탄을 대체할 저렴한 흡착제로 경제성이 확보될 수 있을 것으로 보인다. 세공조절만 잘 조정하면 수율을 10 % 이상으로 높이고 대세공과 미세공이 골고루 발달된 흡착제를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

○ 탄화 이외에 여러가지 염색슬러지 자원화 기술 중 시멘트 원료화, 고형연료화, 혼합소각 하여 처리하는 방법 등이 현재 적법하게 처리할 수 있는 방법인 것으로 조사되었다. 슬러지의 건조 혹은 소각 후 잔재물을 시멘트 원료화 하는 방법은 염색 슬러지에 철 함량이 다량 함유되어 있으므로

고강도 시멘트의 원료로 활용될 수 있다. 그러나 이 방법이 실용화되기 위해서는 염소 함량을 줄이기 위한 폐수 처리 공정의 개선이 필요함도 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] 환경부, 환경백서, 2008.
- [2] 환경부, 환경통계연감, 2008.
- [3] 환경부, 유기성오니 처리 종합대책, 2006.
- [4] 안산환경기술개발센터, 반월·시화공단의 사업장폐기물과 산업폐수의 발생, 관리 및 처리 현황의 Database화, 2001.
- [5] 환경부, 하수슬러지처리 종합계획, 환경부, 2002
- [6] 환경부, 런던협약 '96의정서 발효에 따른 하수슬러지관리 종합대책, 2007.
- [7] 환경부, 경제 살리기와 기후변화 대응을 위한 폐기물 에너지화 종합대책(안), 2008.
- [8] 환경관리공단, 하수 슬러지 처리 및 자원화 방안, 2005.
- [9] (사)일본하수도협회, 하수오니 유효이용 조사 결과, 2004.
- [10] 환경관리공단, 하수슬러지 처리 및 자원화 방안 2005.
- [11] 한국기술거래소 기술자료 MDB03068, '슬러지 처리' 한국기술거래소, 2006.
- [12] 박영태, 활성탄 기술, 2007.
- [13] 이호수 외 4인, 염색폐수 슬러지의 발생 특성, 2006.
- [14] 산업자원부, 반월·시화 생태산업단지 구축 보고서(염색폐수 슬러지 자원화 순환망 구축, 2007.
- [15] 권기홍 외 4인, "유기물을 다량 함유한 염색 슬러지의 경량골재 제조기술에 관한 연구", 2007년도 추계학술연구발표회 논문집, pp.368~370, 2007.
- [16] 권기홍 외 4인, "염색폐수처리 슬러지를 이용한 보도블럭 제조에 관한 연구", *ibid.* pp.373~376, 2007.
- [17] 산업자원부, 고분자폐기물 고형연료 제조 및 산업용연료이용 기술개발에 관한 연구, 2004.