

하수슬러지 및 석유화학산업단지 폐수슬러지의 에너지화와 재활용을 위한 건조 및 탄화에 관한 연구

전관수,* 황응주,† 김형진

영남대학교 환경공학과
712-749 경북 경산시 대동 214-1

†대구대학교 환경공학과
712-714 경북 경산시 진량읍 내리리 15

(2009년 8월 10일 접수, 2009년 8월 20일 수정본 접수, 2009년 8월 24일 채택)

A Study on Drying and Carbonization of Organic Sludge from Sewage Plant and Petrochemical Industries for Energy and Resources Recovery

Kwan-Soo Jun,* Eung-Ju Hwang,† and Hyung-Jin Kim

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

†Department of Environmental Engineering, Daegu University
15 Naeri-Ri, Jinryang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-714, Korea

(Received for review August 10, 2009; Revision received August 20, 2009; Accepted August 24, 2009)

요 약

2007년을 기준으로 울산에 위치한 사업장으로부터 발생된 유기성 폐수슬러지의 94%가 해양처분되었다. 유기성 슬러지의 해양처분은 2012년에는 완전 금지될 예정이다. 그러나 아직까지 울산에 위치한 사업장으로부터의 유기성 슬러지는 소각 이외에 다른 대안이 없는 실정이며, 현재 울산석유화학산업단지의 사업장들은 슬러지의 육상처리 및 처분기술의 확보가 매우 중요한 과제이다. 본 연구에서는 울산의 석유화학사업장 슬러지와 하수처리 슬러지를 연료로 활용하기 위해 건조슬러지와 탄화슬러지의 재료적 측면에 대한 평가를 실시하였다. 연구결과 저위발열량 3,000 kcal/kg 이상을 초과하는 테레프탈산, BTX, 프로필렌, 화학섬유 등을 생산하는 사업장으로부터의 건조슬러지와 탄화슬러지는 연료로서의 가능성이 높지만 건조할 경우 2,100 kcal/kg 이하, 탄화할 경우 1,100 kcal/kg 이하인 좀 더 무기성분이 많은 펄프, 제지, 메틸아민, 아미드 등을 생산하는 사업장의 폐수슬러지는 연료로서의 가치가 적은 것으로 나타났다. 연구결과 대부분의 슬러지들이 에너지 측면에 있어서 탄화보다는 건조가 더 좋은 결과를 보여주었다.

주제어 : 슬러지, 건조, 탄화, 에너지, 석유화학슬러지

Abstract : In 2007, 94% of organic wastewater sludge from industries located in Ulsan was disposed of by ocean dump. The ocean dump of organic sludge would be totally prohibited by the year of 2012. However, there is no alternative but incinerating the sludge from the industries located in Ulsan. Securing the technology for sludge treatment and on-land disposal is very important issue among the industries in the Ulsan Petrochemical Industry Complex. In this study, the material aspects of dried and carbonized sludge as a fuel were evaluated for petrochemical and sewage sludge from Ulsan. The dried and carbonized sludges from the factories producing terephthalic acid, BTX, propylene, chemical textile, etc. of which the low heat value exceeded 3,000 kcal/kg had high potential as a fuel according to the results of thermal characteristic analysis. However, the dried sludges

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ksjun@ynu.ac.kr

with heat values lower than 2,100 kcal/kg and carbonized sludges, lower than 1,100 kcal/kg containing more inorganic material from the industries producing pulp, paper, methylamine, amide, etc. had a little potential to be used as a fuel. In most cases, drying the sludge showed better results than carbonization in the aspect of thermal characteristics of sludge.

Keywords : Sludge, Drying, Carbonization, Energy, Petrochemical sludge

1. 서 론

세계는 현재 자원의 고갈로 대변되는 고유가와 환경파괴의 대표적인 상징인 지구온난화로 경제적으로 뿐만 아니라 환경적으로도 큰 위기를 맞고 있다. 이와 같은 세계적인 위기 속에 유럽과 미국, 일본 등의 선진국은 지속가능한 국가발전의 원동력을 에너지로 규정하고 지속가능하면서 경쟁력 있는 에너지 확보를 목표로 기후변화협약과 연계한 신재생에너지 정책을 강력하게 추진하고 있다. 우리나라 역시 에너지부족과 환경파괴의 위기상황을 극복하고 세계적으로 추진되고 있는 기후변화협약 및 런던협약 등에 대처하기 위한 주요 방안으로서 폐기물을 이용한 재생에너지의 개발 및 실용화에 박차를 가하고 있다[1]. 폐기물을 이용한 에너지의 확보방안으로는 슬러지와 축분, 음식물류 폐기물 등 유기성 폐기물의 바이오가스화 그리고 바이오매스와 슬러지, 생활폐기물 등의 고형연료화 등이 있다. 그 중에서도 2012년까지만 해양처분이 가능한 슬러지와 가축분뇨의 육상처분 대안으로서 바이오가스화 및 고형연료화는 현재 매우 타당성 있는 대안으로 받아들여지고 있다. 이를 입증하듯이 정부에서는 현재 해양처분되고 있는 유기성 폐기물을 2013년까지는 24%, 2020년까지 100% 바이오가스화 또는 고형연료화 하는 것을 목표로 하고 있으며, 2013년까지 바이오가스화시설 17개소 및 하수슬러지 고형연료화 시설 4개소를 확충할 계획으로 있다[2,3].

우리나라 유기성 슬러지의 발생량은 2007년을 기준으로 하루 총 17,627 톤이 발생하는 것으로 나타나고 있으며, 이중 하수처리 슬러지가 7,482 톤으로 42.4%를 차지하며, 폐수처리 슬러지는 7,260 톤으로서 41.2%를 차지하여 유기성 슬러지의 대부분은 이들 하수처리 슬러지와 폐수처리 슬러지가 차지하는 것으로 조사되었다[4]. 이들 유기성 슬러지 중 하수처리 슬러지는 44.8%가 해양처분되는 것으로 조사되었으며, 향후 2012년에 해양처분이 금지될 것으로 공식 발표되기 이전인 2005년도의 77.3%에 비하여 크게 감소하였다. 반면에 폐수슬러지는 2007년을 기준으로 36.8%가 해양처분되고 있는데 이는 2005년도의 37.9%에 비하여 별로 감소되지 않은 결과이다. 이와 같이 유기성 폐수슬러지의 해양처분량이 감소하지 않은 이유는 하수슬러지의 경우 범정부적 차원에서 해양처분의 대안으로 다양한 처리/처분 대책을 적극적으로 강구하고 실행하였지만 유기성 폐수처리 슬러지의 경우 각 사업장의 사정으로 해양처분의 대안을 마련하지 못한 것이 주요 원인이라고 할 수 있다. 지금까지 이루어진 유기성 슬러지의 건조, 탄화 후 연료화에 대한 연구[5-8]와 슬러지 탄화물의 활용방안에

대한 연구[9-12] 역시 하수슬러지에 집중되어 있으며, 유기성 폐수슬러지의 연료화에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

이에 본 연구에서는 하수슬러지뿐만 아니라 유기성 폐수슬러지에 보다 역점을 두어 해양처분의 대안으로서 건조 및 탄화 후 이를 활용 혹은 에너지화하는 방안을 고려하였다. 건조 및 탄화된 슬러지의 에너지함량과 원소의 조성, 온도증가에 따른 열중량의 변화, 증기속 및 무기물질의 함량과 용출율 등을 파악함으로써 하수 및 폐수슬러지의 시멘트 원료로의 활용 가능성과 에너지로서의 활용 가능성을 평가하였다. 또한 고형연료로 전환하여 에너지로 활용할 경우 건조슬러지 혹은 탄화슬러지가 고형연료의 기준을 만족시킬 수 있는가에 대한 검토와 슬러지를 열분해 탄화할 경우 적절한 탄화온도 등을 규명하고자 하였다.

본 연구에서 사용된 연구대상 유기성 하수슬러지로 울산광역시 용연하수처리장의 최종처분 소화슬러지이며, 유기성 폐수슬러지로는 울산광역시에서 발생하는 폐수슬러지 중 발생량이 가장 많은 석유화학산업단지 폐수슬러지를 선정하였다.

2. 실험방법 및 재료

울산석유화학산업단지의 2007년도 폐수슬러지 발생현황을 살펴보면 폐수슬러지 연간 전체발생량 569,957 톤 중에서 유기성 슬러지가 연간 393,612 톤으로 69.1%를 차지하고 있고, 무기성 슬러지가 연간 176,346 톤으로 30.9%를 차지하고 있다. 주요 업종별 슬러지의 발생량을 보면 유기성 슬러지 발생량은 Figure 1에 제시된 바와 같이 화합물 및 화학제품제조업종의 슬러지 발생량이 222,652 톤/년으로 울산석유화학산업단지 전체 유기성 폐수슬러지 발생량의 57.6%를 차지하여 가

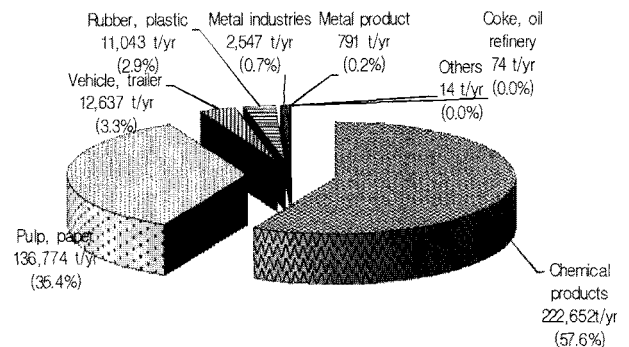


Figure 1. Organic wastewater sludge generation in the Ulsan Chemical Industrial Complex.

Table 1. Sludge generation from the representative industries in Ulsan

Types of industry	Amount of sludge generated in the same type of industry (ton/yr)	Names of company that provided samples	Amount of sludge generated (ton/yr)	Sludge generation ratio in the same type of industry (%)	Current sludge disposal method	Types of products
Chemical products	222,652	KP Chemical	68,678	30.8	Ocean dump	PTA, BTX
		Samsung Fine Chemical	42,625	19.1	Ocean dump	Methylamide, Amines
		Taekwang Industry	16,056	7.2	Ocean dump	TPA, Propylene, Textile
		Hyosung Company	9,253	4.2	Ocean dump	Textile
		SK Chemical	8,377	3.8	Ocean dump	TPA, Dimethylphthalate
Pulp and paper	136,774	Donghae Pulp	114,182	83.5	Ocean dump	Pulp
		Hankook Paper	22,592	16.5	Ocean dump	Paper
Vehicles and trailers	12,637	Hyundai Motor Company	11,956	94.6	Ocean dump	Vehicle
Sewage plant	34,607	Yongyeon Sewage Plant	23,117	66.8	Ocean dump	Sewage treatment

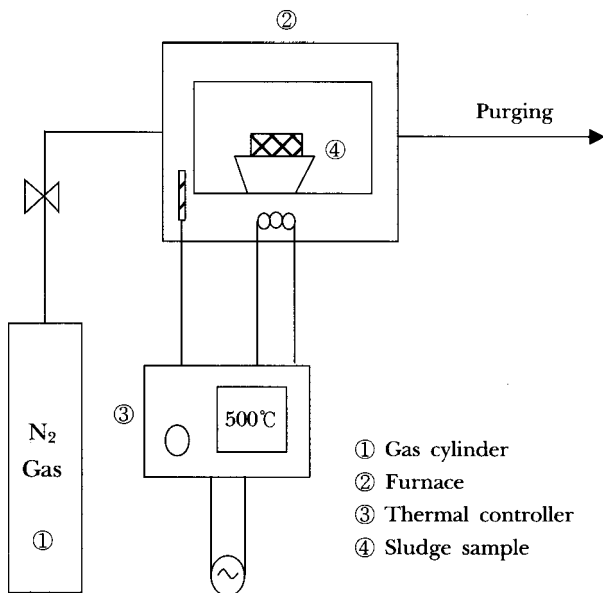


Figure 2. Schematic diagram for the sludge carbonization equipment.

중은 화합물 및 화학제품 제조업, 펄프제지제조업, 자동차 및 트레일러제조업, 환경정화업(하수처리장) 등이며, 각 업종별 총 슬러지 발생량과 시료채취된 사업장의 슬러지 발생량, 그리고 동종업종의 총 슬러지 발생량대비 시료채취사업장의 슬러지 발생비율이 Table 1에 제시되어 있다.

대표시료로 채취된 슬러지는 105±5°C에서 4시간 건조되고 건조된 슬러지는 Figure 2에서 보여주는 것처럼 전기로에 질소를 지속적으로 흘려주어 질소 분위기 하에서 시료를 넣은 후 가온을 시작하여 500±10°C에서 1시간 동안 탄화시켰다. 1시간 동안의 탄화 종료 후 전원을 차단하고, 역시 질소를 흘려보내 무산소 상태를 유지하였다. 채취된 슬러지 및 해당슬러지의 탄화물에 대하여 수분, 가연분, 회분 등의 3성분 분석과, 단일 열량계를 이용한 발열량분석, C, H, O, N, S 등의 원소분석, XRF를 이용하여 Cl과 중금속을 비롯한 무기원소의 함량분석 등을 실시하였으며, 폐기물공정시험법에 따른 유해중금속 용출 시험을 실시하였다. 열중량분석(TGA)은 50°C에서 800°C까지 20°C씩 승온하여 실시하였다. 각 실험결과는 다음과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬러지와 탄화물의 3성분

현장에서 채취된 탈수슬러지를 실험실로 이송하는 즉시 수분, 가연분, 회분에 대한 분석을 실시하였다. 3성분 분석결과는 Table 2에 제시된 바와 같다.

업종별 탈수슬러지의 수분함량을 살펴보면 화합물 및 화학제품제조업종의 폐수슬러지 함수율이 84.23~93.20%의 범위를 보이며 평균 87.07%의 함수율을 나타내는 반면, 펄프제지슬러지는 66.66~75.83%의 범위를 보이고 평균 71.23%의 함수율을 나타내어 펄프제지슬러지의 탈수효율이 월등함을 보

장 많은 양이 발생되고 있고, 그 다음으로는 펄프제지업으로 35.4%를 차지하고 있다. 그 외에 자동차 및 트레일러 제조업과 고무 및 플라스틱제품 제조업이 각각 3.2%와 2.8%의 발생량을 나타내고 있어 울산석유화학산업단지에서 발생하는 유기성 폐수슬러지의 대부분이 화합물 및 화학제품제조업으로부터 발생되고 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 유기성 폐수슬러지의 열적 특성 등을 파악하기 위하여 각 업종 중에서도 슬러지의 발생량이 가장 많은 업체의 폐수슬러지를 대표시료로 채취하였다. 채취된 업체의 업

Table 2. Water, combustibles and ash contents of sludges

Types of industry	Names of company	Water content (%)	Combustibles content (%)			Ash (%)
			Volatile	Fixed carbon	Sum	
Chemical products	KP Chemical	93.20	1.97	3.78	5.75	1.05
	Samsung Fine Chemical	84.54	4.57	5.79	10.36	5.10
	Taekwang Industry	89.05	3.10	5.61	8.71	2.24
	Hyosung Company	84.23	5.38	6.82	12.20	3.57
	SK Chemical	84.36	5.10	7.75	12.85	2.79
	Average	87.07	4.02	5.95	9.97	2.95
Pulp and paper	Donghae Pulp	75.83	2.38	10.06	12.44	11.73
	Hankook Paper	66.66	5.68	13.77	19.45	13.89
	Average	71.23	4.03	11.92	15.95	12.81
Vehicles and trailers	Hyundai Motor Company	82.71	6.40	5.61	12.01	5.28
Sewage Plant	Yongyeon Sewage Plant	81.47	5.37	8.78	14.15	4.38

여주었다.

한편, 건조된 슬러지와 탄화된 슬러지의 가연분과 회분의 구성비를 살펴보면 Table 3과 같다. 화합물 및 화학제품 제조업의 폐수슬러지는 가연분이 63.00~84.56%의 범위를 보이며 평균 75.32%의 가연분을 나타내는 반면, 폐수처리공정에서 석회 응집처리를 실시하는 펄프제지 폐수슬러지는 51.47~58.34%, 평균 54.91%의 가연분을 나타내고 있다. 현대자동차 폐수슬러지 역시 업종의 특성상 무기물이 상당량 포함되어 있고 가연분이 60.44%를 차지하여 상당량이 회분임을 보여 주며, 펄프제지 폐수슬러지와 현대자동차 폐수슬러지는 소각처리 혹은 탄화처리가 최적의 처리는 아님을 보여준다. 또한 이 두 가지 슬러지를 소각처리하거나 건조 연료화할 경우 소각 후에 재가 상당량 발생될 것으로 예상된다.

화합물 및 화학제품 제조업의 폐수슬러지 중에서 테레프탈산을 주로 생산하는 업체들인 KP 케미칼, 태광산업, SK 케미칼 등의 슬러지들이 가연분의 함량이 높고 회분함량이 적게

나타나고 있다.

탄화물의 가연분과 회분의 구성을 살펴보면 펄프제지 슬러지와 자동차 및 트레일러제조업의 슬러지는 탄화물의 회분이 40% 또는 그 이상인 것을 알 수 있으며, 따라서 탄화결과물의 발열량 역시 저조할 것으로 예상된다. 탄화물 역시 화합물 및 화학제품 제조업의 폐수슬러지 중에서 테레프탈산을 주로 생산하는 업체들인 KP 케미칼, 태광산업, SK 케미칼 등의 슬러지 탄화물들이 가연분의 함량이 높고 회분함량이 적게 나타나고 있으며, 제조공정 중에 CaCl_2 를 다량 사용하는 삼성정밀화학과 폐수처리 공정에서 소석회를 사용하는 효성의 탄화물은 가연분의 함량이 평균값 67.61%에 미치지 못하였으며, 테레프탈산 등을 생산하는 다른 화합물 및 화학제품 제조업체의 폐수슬러지 탄화물은 가연분이 70%이상임을 나타내고 있다. 따라서 화합물 및 화학제품 제조업의 폐수슬러지 탄화물의 가연분 함량은 생산되는 제품과 폐수처리공정 중 사용되는 응집제 등의 종류 및 사용량에 따라 다르다는 것을 알 수 있다.

Table 3. Combustibles and ash contents of dry and carbonized sludges

Types of industry	Names of company	Dry sludge		Carbonized sludge	
		Combustibles (%)	Ash (%)	Combustibles (%)	Ash (%)
Chemical products	KP Chemical	84.56	15.44	78.26	21.74
	Samsung Fine Chemical	67.01	32.99	53.16	46.84
	Taekwang Industry	79.54	20.46	71.45	28.55
	Hyosung Company	77.36	22.64	65.65	34.35
	SK Chemical	82.16	17.84	73.53	26.47
	Average	78.13	21.87	68.41	31.59
Pulp and paper	Donghae Pulp	51.47	48.53	46.17	53.83
	Hankook Paper	58.34	41.66	49.78	50.22
	Average	54.91	45.09	47.98	52.02
Vehicles and trailers	Hyundai Motor Company	69.46	30.54	51.50	48.50
Sewage Plant	Yongyeon Sewage Plant	76.36	23.64	66.72	33.28

Table 4. Heat values of dry and carbonized sludges

Name of company	Dry sludge		Carbonized sludge	
	High heat value (kcal/kg)	Low heat value (kcal/kg)	High heat value (kcal/kg)	Low heat value (kcal/kg)
KP Chemical	3,970	3,625	3,414	3,342
Samsung Fine Chemical	2,339	2,089	1,060	1,004
Taekwang Industry	3,542	3,232	3,126	3,058
Donghae Pulp	1,211	1,038	727	717
Hyundai Motor Company	2,562	2,327	561	541
Yongyeon Sewage Plant	3,918	3,577	1,947	1,912

한편, 탄화에 따른 회분의 증가량은 5~13%로서 일반적으로 보고되고 있는 고품폐기물의 회분증가량 17%보다 비교적 적은 것으로 나타났다[9].

3.2. 슬러지와 탄화물의 발열량

슬러지와 탄화물의 발열량은 화학제품 제조업의 폐수슬러지 중에서 그 발생량이 가장 많은 KP 케미칼과 삼성정밀화학, 태광산업의 최종 처분되는 폐수슬러지를 대표시료로 선정하여 분석하였고, 펄프제지업 슬러지는 동해펄프제조업의 슬러지를 대표시료로 선정하였다.

단열열량계를 이용한 슬러지와 탄화물의 고위발열량을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 단열열량계를 이용하여 고위발열량을 분석한 결과 건조슬러지의 고위발열량은 앞에서 살펴본 3성분 분석결과로 예상한 바와 같이 테레프탈산을 생산하는 KP 케미칼 슬러지가 3,970 kcal/kg으로 가장 높았고, 용연하수슬러지가 3,918 kcal/kg으로 그 뒤를 잇는다. 반면, 회분이 많은 동해펄프슬러지는 1,211 kcal/kg으로 가장 저조한 발열량을 보여줌으로써 앞서 언급한 바와 같이 소각 혹은 탄화처리가 가장 최적한 처리방안은 아닌 것으로 보인다. 저위발열량 역시 고위발열량과 유사한 경향을 나타내어 KP 케미칼과 용연하수슬러지, 태광산업 폐수슬러지가 3,000 kcal/kg 이상의 발열량을 나타내는 반면 동해펄프슬러지는 1,038 kcal/kg에 불과하여 연료로 활용하기에는 어려움이 있다. 본 연구대상의 건조 폐수슬러지의 고위발열량은 펄프제지폐수슬러지를 제외하고는 2,340~3,970 Kcal/kg으로서 일반적인 하수처리장 소화슬러지의 고위발열량 2,930Kcal/kg과 유사하거나 더 높은 발열량을 가지고 있는 것으로 나타났다[13].

탄화물의 발열량을 살펴보면 역시 KP 케미칼 폐수슬러지의 발열량이 3,414 kcal/kg으로 나타나 가장 높은 발열량을 보여주었으며, 건조슬러지의 발열량에 비하여 불과 556 kcal/kg의 감소를 보여주었다. 이와 같은 KP 케미칼의 건조슬러지와 탄화물의 높은 발열량은 3성분 분석결과에서 보여준 높은 가연분의 함량과 Table 5에 보여주는 원소분석결과로 설명할 수 있다. KP 케미칼 건조슬러지의 수소(H)와 탄소(C)의 함량이 6.4%와 39.2%로 다른 폐수슬러지에 비하여 가장 높은 함량을 보여주며, 탄화물 역시 수소(H)와 탄소(C)의 함량이 1.3%와 28.3%로 다른 탄화물에 비하여 가장 높은 함량을 보여주고 있

다. 한편, 현대자동차와 동해펄프의 폐수슬러지 탄화물의 발열량은 와 2 kcal/kg과 727 kcal/kg에 불과하여 탄화물을 연료로 활용하기는 어려운 것으로 보여 진다.

건조슬러지를 탄화함으로써 야기되는 발열량의 감소는 탄화처리 온도범위 내에서 휘발되는 유기성분의 감소에 기인한다. 발열량의 감소가 가장 큰 슬러지는 현대자동차 폐수슬러지와 용연하수처리 슬러지로서 건조슬러지에 비하여 각각 2,001 kcal/kg와 1,971 kcal/kg의 발열량 감소가 나타나 현대자동차 폐수슬러지는 78.1%, 용연하수슬러지는 50.3%의 발열량 감소를 보여주었다. 이 같은 현상은 TGA분석결과에서 현대자동차 폐수슬러지와 용연하수처리 슬러지가 다른 슬러지에 비하여 500°C에서의 감량율이 큰 것과 일맥상통한다. 한편, 동해펄프와 KP 케미칼 폐수슬러지의 경우 탄화과정을 거치면서 발생하는 발열량의 감소는 동해펄프 슬러지가 40.0%의 감소가 발생하여 484 kcal/kg의 발열량 감소를 보여주었고, KP 케미칼 슬러지가 14.0%의 감소가 발생하여 556 kcal/kg의 발열량 감소를 나타내었다.

3.3. 원소분석

슬러지와 탄화물의 원소분석 역시 발열량과 마찬가지로 화학제품 제조업의 폐수슬러지 중에서 발생량이 가장 많은 KP 케미칼과 삼성정밀화학, 태광산업 폐수슬러지를 대표시료로 선정하여 분석하였고, 펄프제지업 슬러지는 동해펄프의 폐수슬러지를 대표시료로 선정하였다. 각 슬러지와 탄화물의 원소분석 결과는 Table 5와 같다.

앞서 언급된 바와 같이 KP 케미칼 폐수슬러지의 수소(H)와 탄소(C) 함량이 6.4%와 39.2%, 용연하수슬러지의 수소(H)와 탄소(C) 함량이 6.3%와 36.4%, 태광산업 폐수슬러지의 수소(H)와 탄소(C) 함량이 5.7%와 32.8%로 다른 폐수슬러지에 비하여 높은 함량을 보여주며, KP 케미칼 폐수슬러지의 탄화물 역시 수소(H)와 탄소(C)의 함량이 1.3%와 28.3%, 태광산업 폐수슬러지의 탄화물은 수소(H)와 탄소(C)의 함량이 1.3%와 24.9%로 다른 탄화물에 비하여 높은 함량을 보여주고 있다. 이와 같이 탄소와 수소의 높은 함량은 높은 발열량을 야기한다. 한편, 용연하수슬러지의 탄화물의 경우 수소와 탄소의 함량이 건조슬러지의 10.2%와 27.3%에 불과하여 발열량의 감소가 크게 발생된다. 그 결과 앞서 살펴본 바와 같이 건조슬러

Table 5. Fractions of elements in the sludge from industry

Company	Sludge	C	H	O	N	S	Total
KP Chemical	Dry sludge	0.3921	0.0638	0.2965	0.0761	0.0129	0.8414
	Carbonized sludge	0.2830	0.0134	0.2674	0.0573	0.0243	0.6454
Samsung Fine Chemical	Dry sludge	0.2654	0.0463	0.3254	0.0541	0.0118	0.7029
	Carbonized sludge	0.1449	0.0103	0.2999	0.0255	0.0160	0.4966
Taekwang Industry	Dry sludge	0.3276	0.0574	0.2862	0.0654	0.0135	0.7501
	Carbonized sludge	0.2485	0.0125	0.2682	0.0479	0.0210	0.5981
Donhae Pulp	Dry sludge	0.2075	0.0321	0.3985	0.0064	0.0122	0.6566
	Carbonized sludge	0.1076	0.0017	0.3675	0.0025	0.0240	0.5033
Hyundai Vehicle	Dry sludge	0.2735	0.0435	0.3038	0.0327	0.0110	0.6645
	Carbonized sludge	0.1448	0.0038	0.2811	0.0094	0.0180	0.4571
Yonyeon Sewage Plant	Dry sludge	0.3635	0.0632	0.2526	0.0697	0.0175	0.7665
	Carbonized sludge	0.1994	0.0065	0.3332	0.0287	0.0085	0.5762

지에 비하여 50.3%의 발열량 감소가 나타나 1,971 kcal/kg의 발열량 감소가 초래되었다. 현대자동차 폐수슬러지 역시 탄화물의 수소함량이 건조슬러지 수소함량의 8.6%에 불과하여 탄화과정을 거치면서 발열량의 감소가 78.1%, 2,001 kcal/kg 이상으로 큰 것을 알 수 있다.

3.4. 열중량분석

열중량분석(TGA)은 50°C에서 800°C까지 20°C씩 승온하면서 이루어졌으며 그 결과는 Figure 3에서 Figure 12까지에 제시되어 있다. KP 케미칼 폐수슬러지의 경우 Figure 3에서 보여주는 바와 같이 약 220°C에서 열분해가 시작되어 550°C에서 열분해가 종결되는 특성을 보여주고 있다. 550°C에서 열분해가 종결된 후 잔존량은 17.1%로 3성분의 회분과 비교할 때 잔존물질 대부분이 회분인 것으로 보인다. KP 케미칼 슬러지 탄화물의 TGA결과는 Figure 4에서 보는 바와 같이 220°C에서 열분해되는 성분은 모두 휘발된 상태이며 380°C 전후에서 열분해되는 성분들이 잔존하고 있음을 보여준다. 탄화물은

약 380°C 정도에서 열분해가 진행되어 500°C에서 열분해가 종결된다. 따라서 본 연구에서 실시된 500°C에서의 탄화로는 완전한 열분해가 이루어 지지 않고, KP 케미칼 폐수슬러지는 500~550°C 이상에서 열분해 탄화하는 경우 탄화물의 발열량은 크게 감소됨을 알 수 있다.

삼성정밀화학의 폐수슬러지는 Figure 5에서 보여주는 바와 같이 약 230°C에서 열분해가 시작되어 600°C에서 열분해가 종결되는 특성을 보여주고 있다. 600°C에서 열분해가 종결된 후 잔존량은 43.4%로 KP 케미칼과 마찬가지로 고정탄소는 소량만이 존재하고 잔존물질 대부분은 회분인 것으로 보인다. 탄화물의 TGA결과 Figure 6에서 보여주는 바와 같이 230°C에서 열분해되는 성분은 모두 휘발된 상태이며 470°C 전후에서 열분해되는 성분들이 잔존하고 있음을 보여준다. 탄화물은 약 470°C 정도에서 열분해가 진행되어 580°C에서 열분해가 종결된다. 따라서 삼성정밀화학의 슬러지 역시 본 연구에서 실시된 500°C에서는 완전한 열분해가 이루어 지지 않고, 500~580°C 이상에서 열분해 탄화하는 경우 탄화물의 발열량은 크게 감소됨을 알 수 있다.

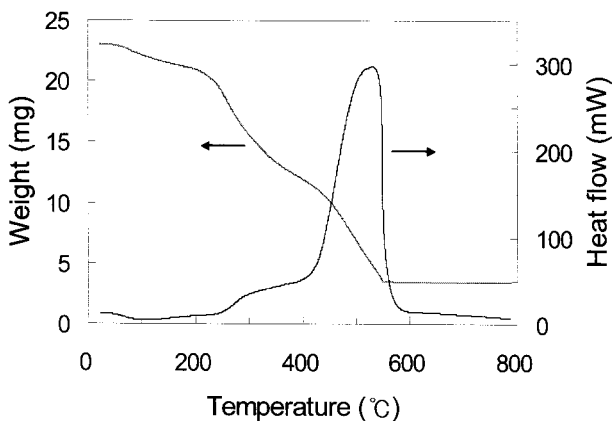


Figure 3. TGA of the dry sludge obtained from KP Chemical Company.

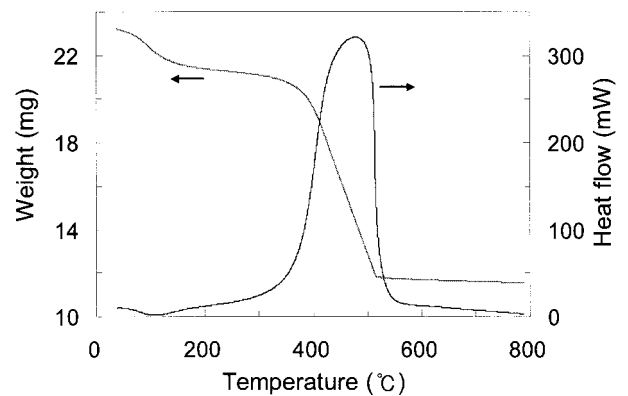


Figure 4. TGA of the carbonized sludge obtained from KP Chemical Company.

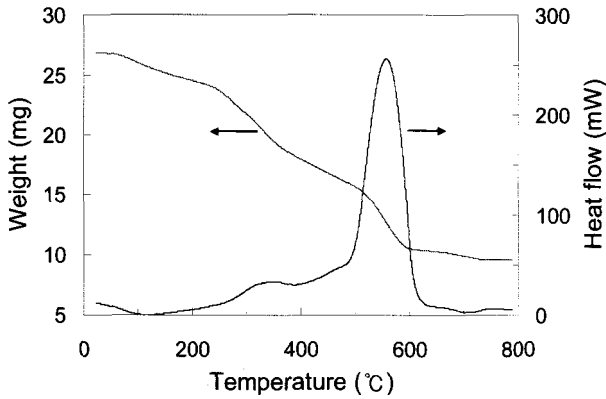


Figure 5. TGA of the dry sludge obtained from Samsung Fine Chemical Company.

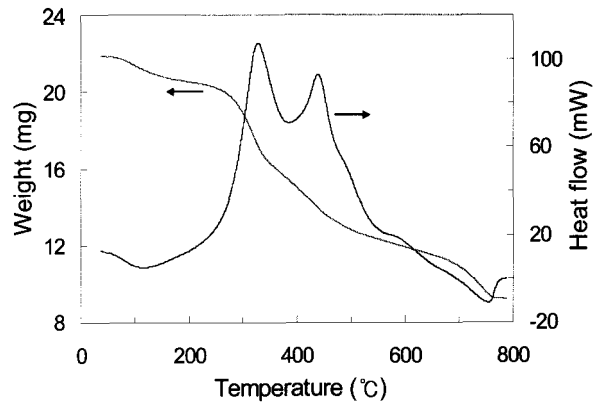


Figure 7. TGA of the dry sludge obtained from Donghae Pulp Company.

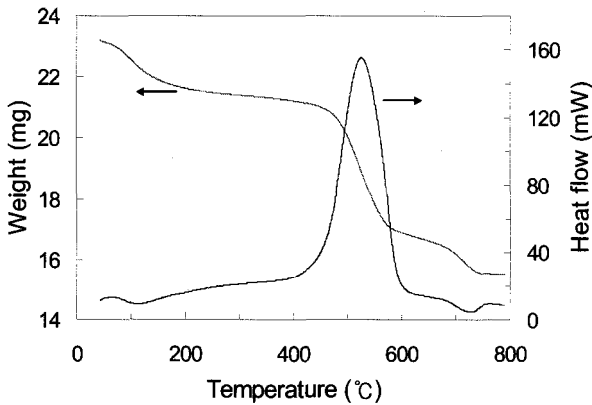


Figure 6. TGA of the carbonized sludge obtained from Samsung Fine Chemical Company.

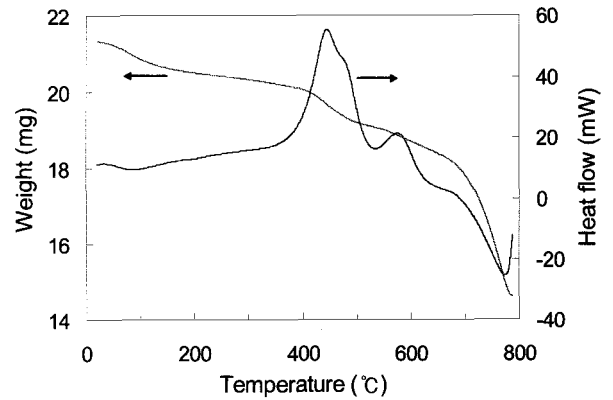


Figure 8. TGA of the carbonized sludge obtained from Donghae Pulp Company.

반면, 동해펄프의 폐수슬러지는 Figure 7에서 보여주는 바와 같이 약 270°C에서 열분해가 시작되어 495°C 정도에서 1차 열분해가 종료되고, 이후 760°C에서 열분해가 완전히 종료되는데 이때 열분해 잔존량이 47.0%로서 대부분이 회분일 가능성이 높다. 한편, 1차 열분해가 종료되는 495°C에서의 잔존량은 68.6%로서 10% 이상의 상당량이 휘발분으로 잔존하므로 탄화물을 보조연료로 활용하기 위한 목적이라면 동해펄프 폐수슬러지는 500°C 정도에서 탄화하는 것이 적당할 것으로 보인다. 탄화물의 TGA결과 Figure 8에서 보여주는 바와 같이 270°C에서 열분해되는 성분은 모두 휘발된 상태이며 400°C 전후에서 열분해되는 성분들이 소량 잔존하고, 690°C 정도에서 열분해되는 성분들은 상당량 잔존하고 있음을 보여준다. 탄화물은 약 690°C 정도에서 열분해가 진행되어 780°C에서 열분해가 종결된다. 따라서 동해펄프의 슬러지는 본 연구에서 실시된 500°C에서는 완전한 열분해가 이루어 지지 않고, 690°C 이하에서 열분해 탄화하는 것이 탄화물의 발열량을 어느 정도 유지할 수 있을 것으로 보인다.

현대자동차의 경우 Figure 9에서 보여주는 바와 같이 약 250°C 정도에서 열분해가 시작되어 약 510°C 정도에서 1차 열분해가 종료되고 그 이후 740°C에서 2차 열분해가 완전히

종료되며 최종적인 열분해 잔존량은 역시 전량 회분일 가능성이 높다. 한편, 1차 열분해가 종료되는 510°C에서의 잔존량은 60.2%로서 역시 10%이상의 상당량이 휘발분이므로 탄화물을 보조연료로 활용하기 위한 목적이라면 현대자동차 폐수슬러지 역시 500°C 정도에서 탄화하는 것이 적당할 것으로 보인다. 탄화물의 TGA결과 250°C에서 열분해되는 성분은 모두

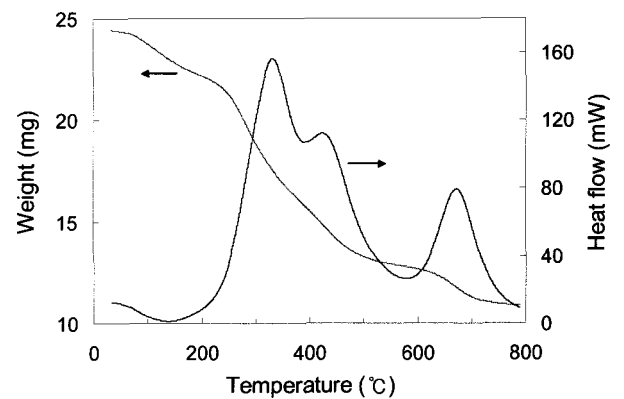


Figure 9. TGA of the dry sludge obtained from Hyundai Motor Company.

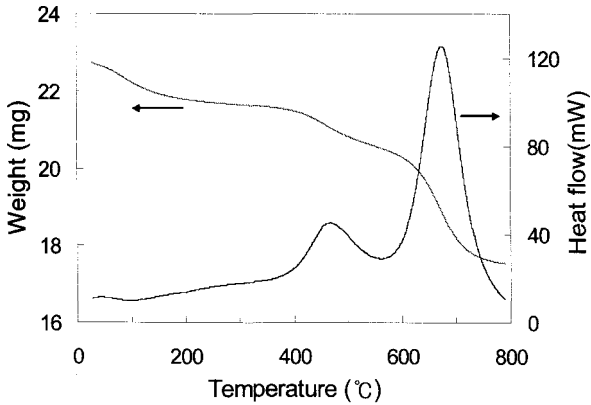


Figure 10. TGA of the carbonized sludge obtained from Hyundai Motor Company.

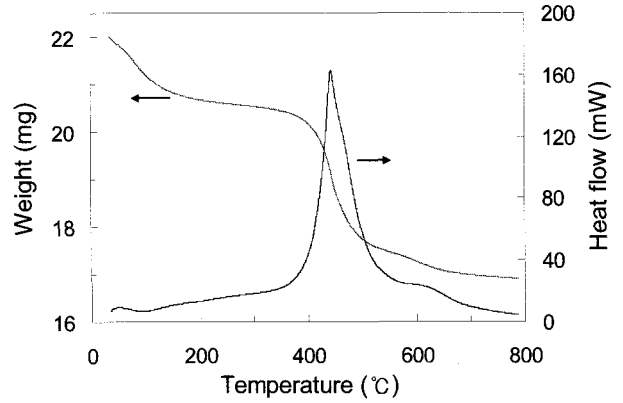


Figure 12. TGA of the carbonized sludge obtained from Yongyeon Sewage Plant.

휘발된 상태이며, 400°C 전후에서 열분해되는 성분들이 소량 잔존하고 600°C 정도에서 열분해되는 성분들은 상당량 잔존하고 있음을 보여준다. 탄화물은 Figure 10에서 보여주는 바와 같이 약 600°C 정도에서 열분해가 진행되어 720°C에서 열분해가 종결된다. 따라서 현대자동차의 슬러지는 본 연구에서 실시된 500°C에서는 완전한 열분해가 이루어지지 않았고, 600°C 이하에서 열분해 탄화하는 것이 탄화물의 발열량을 어느 정도 유지할 수 있을 것으로 보인다.

용연하수처리장의 하수슬러지는 Figure 11에서 보여주는 바와 같이 약 225°C에서 열분해가 시작되어 580°C에서 열분해가 종결되는 특성을 보여주고 있다. 580°C에서 열분해가 종결된 후 잔존량은 28.3%로 KP 케미칼 및 삼성정밀화학과 마찬가지로 잔존물질 대부분은 회분인 것으로 보인다. 화합물 및 화학제품제조업종인 KP 케미칼과 삼성정밀화학의 폐수슬러지와 용연하수슬러지는 비교적 낮은 온도에서 열분해가 시작되어 550~600°C의 낮은 온도에서 열분해가 종료되며, 종료 후 잔존물질은 소량의 고정탄소 이외에 대부분은 회분인 것으로 보인다. 따라서 탄화물을 대체연료나 보조연료로 활용할 경우 이들 슬러지는 비교적 낮은 온도에서 탄화처리 함으

로써 잔존유기물의 양을 유지시켜 탄화물의 발열량을 높일 필요가 있다. 용연하수슬러지 탄화물에 대한 TGA 결과에 따르면 Figure 12에서 보여주는 바와 같이 225°C에서 열분해되기 시작하는 유기물은 완전히 휘발된 상태를 보여주며 390°C 정도에서 열분해가 이루어지는 성분들이 잔존하고 있음을 보여준다. 용연하수슬러지의 탄화물은 약 390°C에서 열분해가 진행되어 약 500°C 정도에서 열분해가 종결되는 것을 볼 수 있다. 결국, 본 연구에서 실시된 500°C에서는 상당한 열분해가 이루어지기 때문에 발열량의 감소가 크게 일어나고 건조슬러지에 비해 탄화물의 발열량이 상당히 낮게 나타난다. 따라서 탄화물을 연료로 활용하고자 하는 경우에는 500°C 이하에서 열분해 탄화하는 것이 바람직함을 보여준다.

고정탄소와 휘발분의 비가 연료비를 나타내는 것으로 일반적으로 500°C 정도에서 탄화 운전하지만, 약 700~800°C로 온도를 상승시키면 휘발분이 가스상으로 휘발되기 때문에 고정탄소와 휘발분의 비율이 상승되어 착화성이 떨어진다. 예를 들면 코크스와 같은 것은 고정탄소 함유량이 높아야 하기 때문에 높은 탄화온도를 유지하는 것이 바람직하다. 하지만 석탄과의 혼소를 고려하면 착화성이 좋아야 하기 때문에 적절한 휘발분이 있어야 한다[14].

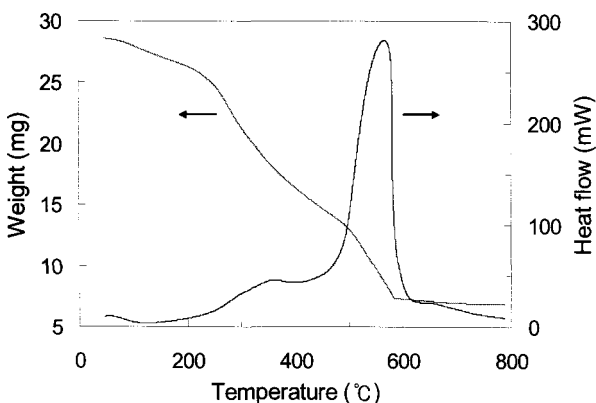


Figure 11. TGA of the dry sludge obtained from Yongyeon Sewage Plant.

3.5. 무기원소의 함량분석

XRF(X-ray fluorescence)를 이용한 무기물질의 함량측정 결과는 Table 6에 제시된 바와 같다. Table 6에서 보는 바와 같이 KP 케미칼 폐수슬러지의 경우 촉매로 사용된 망간(Mn)과 코발트(Co)의 함량이 전체 건조슬러지의 6.85%와 5.3%를 차지하고, 무기물 중에는 각각 42.9%와 33.6%를 차지하여 비교적 높은 편이다. 삼성정밀화학 폐수슬러지의 경우에는 이미 언급한 바와 같이 칼슘(Ca)과 염소(Cl)가 전체 건조슬러지의 16.8%와 6.6%를 차지하고, 무기물 중에는 56.5%와 22.1%로 높은 편이며, 염소함량이 높기 때문에 슬러지를 시멘트 제조과정의 원료로 사용하기에는 어려움이 있다. 동해펄프의 폐수슬러지는 폐수처리과정에서 사용된 소석회로 인해 칼슘(Ca)의 함량이 전체 건조슬러지 중 23.4%를 차지하고 있으며, 철(Fe)

Table 6. Contents of inorganics in the sludges measured by XRF

Inorganics		Al	Si	P	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Hg	Co	As	Pb	
KP Chemical	Dry sludge	Dry base (%)	-	-	0.4	0.8	0.6	0.9	-	6.8	0.4	-	-	0.3	-	5.3	-	-
		Inorganic base (%)	-	-	2.5	5.0	3.9	6.0	-	42.9	2.7	-	-	1.8	-	33.6	-	-
	Carb. sludge	Dry base (%)	-	-	1.2	1.5	0.9	2.7	0.0	16.3	0.8	-	-	0.5	-	10.9	-	-
		Inorganic base (%)	-	-	3.4	4.2	2.5	7.6	0.0	45.9	2.2	-	-	1.5	-	30.9	-	-
Samsung Fine Chemical	Dry sludge	Dry base (%)	0.9	1.0	0.6	0.6	6.6	16.8	0.0	0.0	2.2	0.0	0.0	0.0	-	-	-	-
		Inorganic base (%)	2.9	3.5	2.1	2.0	22.1	56.5	0.1	0.1	7.5	0.0	0.2	0.1	-	-	-	-
	Carb. sludge	Dry base (%)	1.7	2.3	1.1	0.8	11.3	28.0	0.0	0.1	3.4	-	0.1	0.1	-	-	-	-
		Inorganic base (%)	3.3	4.6	2.3	1.6	22.5	55.5	0.0	0.1	6.7	-	0.1	0.1	-	-	-	-
Donghae Pulp	Dry sludge	Dry base (%)	-	-	0.3	1.3	1.8	23.4	-	0.3	6.7	-	0.0	0.0	0.0	-	-	-
		Inorganic base (%)	-	-	0.8	3.9	5.2	68.3	-	0.8	19.6	-	0.1	0.1	0.1	-	-	-
	Carb. sludge	Dry base (%)	-	-	0.4	1.7	1.9	32.1	-	0.3	8.3	-	0.0	0.1	0.0	-	-	-
		Inorganic base (%)	-	-	0.8	3.4	3.9	64.5	-	0.7	16.6	-	0.1	0.1	0.1	-	-	-
Hyundai Motor Company	Dry sludge	Dry base (%)	5.7	4.4	3.6	0.8	1.3	1.5	0.1	0.2	13.2	0.4	0.1	1.2	-	-	-	-
		Inorganic base (%)	16.9	13.0	10.6	2.3	3.7	4.6	0.2	0.6	39.4	1.3	0.2	3.7	-	-	-	-
	Carb. sludge	Dry base (%)	10.4	8.1	6.1	0.8	1.2	2.6	0.1	0.3	20.1	0.6	0.1	1.7	-	-	-	0.0
		Inorganic base (%)	19.2	14.9	11.3	1.5	2.1	4.7	0.2	0.5	37.1	1.2	0.2	3.2	-	-	-	0.1
Yongyeon SewagePlant	Dry sludge	Dry base (%)	1.7	2.3	2.6	2.1	2.2	5.2	0.0	0.1	3.6	0.1	0.3	1.3	-	-	0.2	0.0
		Inorganic base (%)	7.2	9.9	11.2	9.0	9.6	22.4	0.1	0.3	15.3	0.2	1.2	5.6	-	-	0.7	0.1
	Carb. sludge	Dry base (%)	6.5	8.4	6.9	0.5	1.4	10.9	0.0	0.1	6.5	0.1	0.4	2.1	-	-	0.2	0.1
		Inorganic base (%)	12.4	16.1	13.2	1.0	2.7	20.8	0.1	0.2	12.4	0.2	0.8	4.1	-	-	0.4	0.1

Carb.: Carbonized

이 6.7%로 높게 나타났고, 역시 염소함량이 1.8%로 비교적 높은 편이다. 현대자동차 폐수슬러지의 경우 업종의 염상 철(Fe)과 알루미늄(Al)의 함량이 전체 건조슬러지 중 13.2%와 5.7%로 높게 나왔고, 인(P)의 함량이 3.6%로 높게 나타났다. 인(P)은 연소과정 중에 P₂O₅ 등으로 산화될 수 있으며 다량의 P₂O₅는 시멘트 경화과정에 악영향을 미치기 때문에 염소(Cl)와 Al)의 함시멘트 함량기준에서 엄격히 제한하고 있다. 용연하수슬러지의 경우 상대적으로 칼슘(Ca)과 철(Fe), 인(P), 염소(Cl) 등의 함량이 높게 나왔다. 인의 함량은 전체 건조슬러지의 2.6%를 차지하며, 염소의 함량은 2.2%를 차지하고 있다. 따라서 용연하수슬러지를 시멘트의 연료 겸 원료로 사용하는 방안은 어려울 것으로 예상된다. 한편, 용연하수슬러지에는 다른 폐수슬러지에서 발견되지 않은 비소(As)가 전체 건조슬러지의 0.2% 정도 포함되어 있음을 보여주고 있다.

탄화물의 무기물질 함량을 건조슬러지와 비교하면 대체적으로 휘발성 유기물의 휘산으로 인해 농축효과가 초래되고 이로 인해 건조슬러지의 무기물질 함량보다 높게 나타났다. 특히 탄화물을 시멘트원료로 활용하려는 경우 삼상정밀화학 폐수슬러지는 염소의 함량이 탄화물의 11.3%, 현대자동차 폐수슬러지는 인의 함량이 탄화물의 6.1%, 용연하수슬러지는 인의 함량이 탄화물의 6.9%로 높게 나타나 어려움이 예상된다. 시멘트성분에서 0.5-1.2% 정도 소량의 염소는 초기경화를 증진

하고 약간의 강도증가를 가져오지만 2% 이상의 염소는 강도를 약화시킬 뿐만 아니라 철근의 부식을 가져온다[15]. 또한 인산염은 소량이라 하더라도 시멘트 제조과정에서 3CaO · SiO₂를 2CaO · SiO₂와 3CaO · P₂O₅로 분해하여 정상적인 시멘트 구성에 어려움을 주고, 강력한 시멘트 수화반응 지연물질로 작용한다[16]. 이러한 관점에서 볼 때 적절한 발열량을 갖추고 시멘트 구성에 장애를 주지 않는 구성으로 이루어진 탄화물은 테레프탈산을 생산하는 KP 케미칼의 슬러지뿐이다.

3.6. 슬러지 및 탄화물의 용출특성

각 업종별 대표슬러지의 폐기물 공정시험법에 의한 용출특성은 Table 7에 제시된 바와 같다. Table 7에 제시된 바와 같이 대부분의 슬러지가 모든 중금속항목에 대하여 낮은 농도의 용출결과를 나타냈으며, 지정폐기물의 기준을 초과하지 않았다. 용연하수처리장 슬러지의 경우 비소의 용출농도가 0.511 mg/L로 비교적 높은 결과를 보여주었으며, 특히 탄화물의 경우에는 1.481 mg/L의 용출농도를 보였다. 이는 XRF에 의한 분석결과에서 살펴본 바와 같이 건조슬러지의 비소함량이 다른 폐수슬러지에 비하여 높은 것과 연관 지을 수 있으며, 용연하수슬러지 탄화물의 비소 용출농도는 지정폐기물의 분류기준인 1.5 mg/L에 매우 근접한 결과이다. 따라서 슬러지에 중금속이 많이 포함된 경우에는 탄화과정을 통해 농축될 가능성

Table 7. Leaching test results for raw and carbonized sludges (mg/L)

Company	Sludge	Cd	Cr ⁶⁺	Cu	Pb	Zn	Hg	As
KP Chemical	Raw	ND	ND	ND	ND	0.059	ND	0.009
	Carbonized	ND	0.014	ND	ND	ND	ND	0.016
Samsung Fine Chemical	Raw	ND	ND	ND	ND	0.494	ND	0.011
	Carbonized	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	0.016
Taekwang Industry	Raw	ND	ND	ND	ND	0.186	ND	0.014
	Carbonized	ND	ND	ND	ND	0.021	ND	0.009
Hyosung Company	Raw	ND	ND	ND	ND	0.234	ND	0.012
	Carbonized	ND	0.010	ND	ND	0.010	ND	0.033
SK Chemical	Raw	ND	ND	ND	ND	0.190	ND	0.006
	Carbonized	ND	ND	ND	ND	0.064	ND	0.081
Donghae Pulp	Raw	ND	ND	ND	ND	0.016	ND	0.003
	Carbonized	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.034
Hankook Paper	Raw	ND	0.002	ND	0.036	0.364	ND	0.022
	Carbonized	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	0.012
Hyundai Motor Company	Raw	ND	0.003	ND	0.031	0.630	ND	0.010
	Carbonized	ND	ND	ND	ND	4.406	ND	0.029
Yongyeon Sewage Plant	Raw	ND	ND	ND	ND	0.199	ND	0.511
	Carbonized	0.019	ND	0.018	ND	0.064	ND	1.481

* ND: Not detected

이 있고, 경우에 따라서는 중금속을 어느 정도 함유하고는 있으나 지정폐기물로 분류되지는 않는 슬러지가 건조/탄화과정을 거치면서 얻어진 탄화물은 지정폐기물로 분류될 수도 있다. 현대자동차 폐수슬러지 탄화물은 아연이 4.406 mg/L의 농도로 비교적 높은 용출농도를 보여주었다.

한편, 탄화물의 용출시험결과 슬러지의 용출시험과 마찬가지로 모든 중금속 항목에 대하여 지정폐기물 기준 이하로 나타났으며, 항목에 따라서는 슬러지의 용출농도보다 낮게 나타나기도 하였으나, 일부 항목 또는 일부 슬러지의 경우 슬러지의 용출농도보다 높은 용출결과를 보여주었다. 그 예로서 납과 아연은 대체적으로 슬러지의 용출농도에 비하여 탄화물의 용출농도가 낮게 나타나는 경향을 보이고, 비소는 탄화물의 용출농도가 더 높게 나타나는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 연구결과는 Choi[17]의 연구결과와 비교되는 것으로 열분해 온도가 증가할수록 탄화물 단위질량당 중금속의 함유량은 증가하지만 용출농도는 오히려 감소하는 것으로 보고된 바 있다.

4. 결 론

발생된 슬러지의 대부분을 해양처분에 의존하고 있는 석유 화학산업단지 사업장들은 런던협약의 발효에 대비하여 해양처분의 대안이 시급한 실정이지만, 아직까지도 그 대안이 부족한 실정이다. 이에 본 연구에서는 해양처분의 대안으로서 건조슬러지와 탄화물의 열적 특성을 파악하여 에너지로서 활

용하는 방안에 대한 타당성을 평가하였다. 본 연구에서 얻어진 결과 및 결론은 다음과 같다.

1. 울산석유화학단지로부터 발생하는 유기성 폐수슬러지는 화합물 및 화학제품제조업종으로부터 발생하는 양이 전체 유기성 슬러지의 57.6%로 가장 많은 양을 차지하고 그 다음으로 펄프제조업종이 35.4%를 차지하여 이 두 업종이 전체 유기성 폐수슬러지 발생량의 93.0%를 차지하고 있다. 따라서 이 두 가지 업종의 폐수슬러지를 집중 관리하거나 재활용하는 것이 매우 중요하다.
2. 화합물 및 화학제품 제조업종으로부터 발생하는 건조 폐수슬러지는 평균 70.22%의 가연분을 나타내는 반면 펄프제조 폐수슬러지와 자동차제조업의 건조 폐수슬러지는 60% 이하의 가연분을 나타내어 펄프제조 폐수슬러지와 자동차제조업의 폐수슬러지는 소각 혹은 탄화처리가 최적의 방법이 아님을 보여준다.
3. 테레프탈산을 제조하는 KP 케미칼 슬러지의 탄화물이 3,400 kcal/kg 이상, 용연하수슬러지 탄화물이 1,900 kcal/kg 이상의 발열량을 보여준 반면, 삼성정밀화학 폐수슬러지 탄화물은 1,060 kcal/kg, 자동차와 펄프 폐수슬러지의 탄화물은 730 kcal/kg 미만의 저조한 발열량을 보여주어 이 세 가지 슬러지의 탄화물은 연료로서의 활용성이 낮은 것으로 조사되었다.
4. 열중량분석(TGA) 결과 화합물 및 화학제품제조업종 폐수슬러지와 폐수슬러지는 550~600°C의 낮은 온도에서 열분

해가 종결되며, 펄프 폐수슬러지와 자동차제조업 폐수슬러지는 740~760°C의 온도에서 열분해가 종결되는 것으로 조사되었다. 따라서 탄화물을 보조연료로 활용하기 위한 목적이라면 화합물 및 화학제품제조업중 폐수슬러지와 폐수슬러지는 500°C 이하에서, 펄프 폐수슬러지와 자동차제조업 폐수슬러지는 600°C 이하에서 탄화하는 것이 바람직한 반면, 감량화를 목적으로 한 경우에는 열분해 종료점 이상의 온도에서 탄화하는 것이 바람직하다.

5. 무기원소에 대한 분석결과 삼성정밀화학의 폐수슬러지는 염소함량이 6.6%로 높게 나타났고, 현대자동차 폐수슬러지와 용연하수슬러지는 인의 함량이 3.6%와 2.6%로 비교적 높게 나타났다. 그러나 KP 케미칼 폐수슬러지의 경우 인의 함량이 0.4%, 염소는 0.6%, 동해펄프 폐수슬러지의 경우 인은 0.3%, 염소는 1.8%로 비교적 적은 것으로 나타났다. 따라서 시멘트의 원료 및 연료로 활용하기에는 KP 케미칼 폐수슬러지와 동해펄프 폐수슬러지가 적합한 것으로 판단된다. 다만, 동해펄프 폐수슬러지의 경우 발열량이 낮아 그 효용성은 낮은 것으로 보인다.

참고문헌

1. "Long and Medium Range Road Map for Environmental Energy Development," Environment Management Corporation, Seoul, 2007.
2. "Road Map for Energy Recovery and On-land Treatment of Food Waste," Ministry of Environment, Seoul, 2007.
3. Lee, J.-Y., and Kang, S.-J., "Strategies for Energy Recovery from Waste Resources and Biomass," *J. Korea Org. Resour. Recy. Assoc.*, **17**(2), 26-35 (2009).
4. National Institute of Environmental Research, and Korea Environment & Resources Corporation, "2007 Waste generation, treatment and disposal in Korea," National Institute of Environmental Research, Seoul, 2009.
5. Caballero, J. A., "Characterization of Sewage Sludges by Primary and Secondary Pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **40**, 433-450 (1997).
6. Storm, C., Rüdiger, H., Spliethoff, H., and Hein, K. R. G., "Co-pyrolysis of Coal/biomass and Coal/sewage Sludge Mixtures," *J. Eng. Gas Turb. Power*, **121**, 55-63, (1999).
7. Lee, H.-J., "Waste Organic Material Carbonization," 2005 Symposium on Waste Management and Treatment, Sudokwon Landfill Site Management Corp., 386-397 (2005).
8. Choi, B. S., "A Study on the Gas Production Behavior by Sewage Sludge Gasification," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **25**(5), 461-469 (2008).
9. Park, S.-W., "Carbonization Technology for Recycling Wastes as Fuel," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **22**(3), 226-235 (2005).
10. Park, S.-W., Jang, C.-H., and Kim, N.-J., "Recycling Technology of Sewage Sludge by Carbonization," *J. of the Environ. Sci.*, **13**(2), 161-165 (2004).
11. Yang, M.-W., Kim, Y.-J., and Lee, D.-H., "Assessment on Leaching Reduction of Heavy Metals by Carbonization Residue of Sewage Sludge as Covering Soil in Landfill," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **25**(6), 560-568 (2008).
12. Kim, D.-Y., Jung, B.-G., and Sung, N.-C., "Evaluation of Absorbent with Sewage Sludge Carbide and Incinerator Ash," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **26**(3), 285-290 (2009).
13. Cheremisinoff, P. N., Sludge Management and Disposal, PTR Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1994.
14. Park, S.-W., and Chang, C.-H., "Carbonization for Alternatives of Waste Incineration," *J. Environ. Hi-technol.*, **12**(3), 110-120 (2004).
15. Taylor, H. F. W., Cement Chemistry, Academic Press Inc., New York, 1990, pp. 358-362.
16. Lea, F. M., The Chemistry of Cement and Concrete, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1971, pp. 79-81.
17. Choi, B. S., "A Study on the Surface Area Variation and Heavy Metals Behavior of Char by Sewage Sludge Gasification," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **25**(5), 454-460 (2008).