ORIGINAL PAPER
http://dx.doi.org/10.17137/korrae.2015.23.3.051
원저
ISSN 1225-6498

열가수분해 반응을 이용한 가축분뇨 슬러지의 연료화에 관한 연구

송철우†, 김남찬, 류재근*, 김재민**
광운대학교 환경공학과, 한국교통대학교*, (주)부강테크**
(2015년 8월 1일 접수, 2015년 9월 3일 수정, 2015년 9월 7일 채택)

A Study on the Fuelization of Livestock Sludge Using Thermal Hydrolysis

Chul-Woo Song†, Nam-Chan Kim, Jae-Keun Ryu*, Jae-Min Kim**
Department of Environmental Engineering, University of Kwangwoon
Korea National University of Transportation*, BKT Co., Ltd.**

ABSTRACT

Livestock sludge contains high concentration of organic matter and some heavy metals. In case of discharging into the sea, it might have negative effects in the environment. In this study thermal hydrolysis reaction was applied for livestock sludge to determine the fuelization possibility and obtain the best operation conditions. Livestock sludges were thermally hydrolyzed at temperature range 170~210 ℃ in sealed high-temperature reactors. Liquid products and dewatered cakes were analyzed. The operation at 190℃ was found to be best effective condition. High heating value and low heating value were 5,050 kcal/kg and 4,740 kcal/kg, respectively. Therefore, fuelization of livestock sludge using thermal hydrolysis reactor is found to be highly effective.

Keywords : Livestock Sludge, Thermal Hydrolysis, Fuelization, Dewatered Cake, Heating Value

초 록

가축분뇨 슬러지는 유기물의 농도가 높고 일부 중금속이 높은 농도로 혼합되어 있어 해양에 배출될 경우 환경에 부정적인 영향을 끼칠 수 있다. 본 연구에서는 가축분뇨 슬러지 처리에 열가수분해 기술

†Corresponding author(chulwoosong@gmail.com)

을 적용하여 연료화 가능성을 판단하고 최적 운전조건을 도출하고자 하였다. 밀폐형 고압반응기를 사용하여 가축분뇨 슬러지를 170~210 ℃ 까지 온도변화를 주면서 열가수분해 하였고, 반응 후 생성된 액상생성물과 탈수케이크의 분석을 실시하였다. 반응온도 190 ℃로 운전하는 것이 가장 효과적인 것으로 나타났으며, 반응온도 190 ℃일 때 고체생성물의 고위발열량은 5,050 kcal/kg, 저위발열량은 4,740 kcal/kg으로 연료로서 충분히 가치가 있는 것으로 판단되었다.

주제어 : 열가수분해, 가축분뇨 슬러지, 연료화, 가용화, 탈수케이크

1. 서론

가축분뇨는 고농도의 유기성물질과 영양물질을 함유하고 있어 하천으로 유입 될 경우 수질오염 가능성이 매우 크다. 환경부(2012) 보고에 따르면, 가축분뇨의 발생량은 전체 하폐수 대비 1 %에 불과하지만 질소, 인의 농도가 매우 높아 하천에 미치는 오염부하량이 37 %에 달하는 것으로 추정되어 가축분뇨 관리의 중요성이 대두되고 있다.[1)]

가축분뇨는 지난 2013년 말 기준으로 연간 47,235천 톤이 발생하고 있으며,[2)] “가축분뇨 관리 및 이용에 관한 법률”에 의거하여 관리하고 있다. 가축분뇨 처리과정에서 발생하는 슬러지는 「폐기물관리법」 상의 규정에 따라 사업장 배출시설계 폐기물로 분류되며, 유기물의 농도가 높고 일부 중금속이 높은 농도로 혼합되어 있어 해양에 배출될 경우 환경에 부정적인 영향을 끼칠 수 있다. 그동안 국내 가축분뇨 슬러지는 해양투기, 육상 소각이나 매립방법으로 처리해왔지만, 2009년 1월 “런던협약 96 의정서”에 가입함에 따라 2012년 슬러지의 해양배출이 전면 금지되었다. 이에 따라 가축분뇨 슬러지의 감량 및 건조, 퇴비화, 탄화, 고화 등의 자원화 기술의 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

하지만, 슬러지를 건조하여 고형연료화 하는 경우 슬러지 건조단계에서 에너지 소모가 크며, 악취발생으로 인해 민원이 발생하는 등 기술 적용에 어려움이 있는 상황이다[3)]. 또한, 고화, 탄화 방법의 경우 운전비가 많이 소모되어 경제성에 문제가 있으며,[4)] 퇴비화의 경우 가축분뇨 처리시설의 공정 중에 다량의 응집제를 사용하고 있어 그대로 토양에 사용할 경우 토양에 악영향을 줄 소지가 있어 문제가 있다. 아직까지 가축분뇨 슬러지를 에너지로 전환・이용하는 사례는 극히 미미하여 2012년 기준 12개소 정도의 가축분뇨 바이오가스화 시설이 운전 중에 있는 상황이다.[5)]

이에 대한 대안으로 최근 열가수분해 기술을 이용한 슬러지 처리 방법이 각광을 받고 있다. 열가수분해는 슬러지를 고온(150~200 ℃), 고압(10~20 kg/cm^2)의 증기를 사용하여 처리함으로써 슬러지에 존재하는 미생물의 세포막과 세포벽을 파괴하여 저분자 액상물질로 분해하는 기술이다. 그동안 슬러지 자원화 관련하여 하수슬러지 분야에 열가수분해 기술이 적용되어 연구되어 많은 결과를 얻었다. 미생물로 구성되어 있는 유기성 슬러지는 혐기성소화에 어려움이 있으나 열가수분해 기술을 통해 처리하면 유기물의 생분해도가 증가되어 메탄가스 발생량이 많아질 뿐 아니라 탈수성이 향상되어 감량화가 가능해지며, 고체생성물의 저위발열량은 약 4,000 kcal/kg으로 고형연료로 사용 가능한 것으로 나타났다. 또한 고온의 처리과정을 통해 슬러지 내 병원균이 제거되므로 열가수분해가 완료된 슬러지는 퇴비, 액비, 복토재 등 다양한 방법으로 자원화가 가능하다는 결과가 제시되었다. 하지만, 가축분뇨 슬러지에 열가수분해 기술을 적용한 연구는 전무한 상황이다. 따라서 가축분뇨 슬러지 처리에 열가수분해 기술을 적용하여 최적 운전조건을 도출하고 연료화 가능성을 판단하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험재료

본 실험에 사용된 슬러지는 충청남도 D 가축분뇨 처리시설에서 채취한 슬러지로 전처리 슬러지 케이크와 잉여슬러지 케이크를 처리시설에서 발생하는 비율과 동일하게 7:3으로 혼합하여 사용하였다. 혼합 슬러지의 함수율은 78 %였으며, 40 kg을 채취하여 실험 장치에 투입하였다.

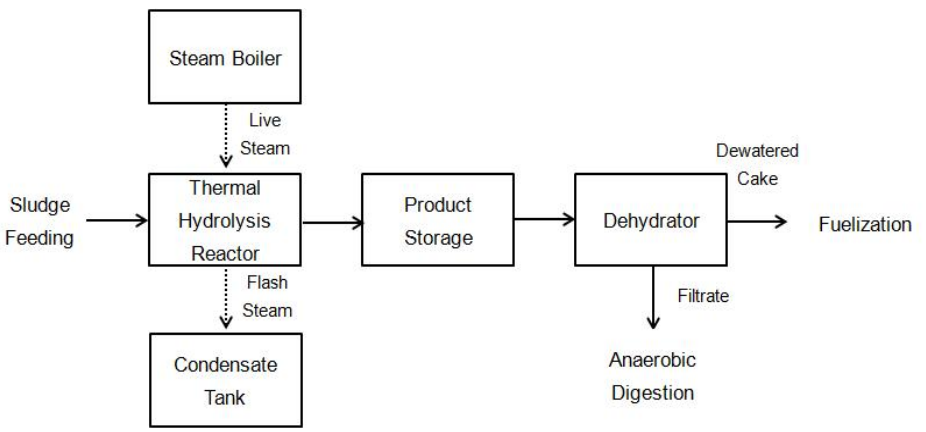
2.2 실험장치 및 방법

실험에 사용된 열가수분해 설비는 증기를 생산하기 위한 스팀 보일러와 가수분해를 진행하는 반응기, 반응 후 고온의 반응물을 배출하기 위한 응축설비, 그리고 배출된 액상생성물을 탈수하기 위한 탈수기로 구성되어 있다. 반응의 효율을 높이기 위해 교반기에서 240rpm으로 교반을 하였으며, 열가수분해 반응 후 생성된 액상생성물은 필터프레스(filter-press) 탈수기로 탈수과정을 거친 후 탈수케이크와 탈리액으로 분리된다. 최종 생성물질 중 탈수케이크는 고형연료로 이용 가능하며, 탈리액은 혐기소화 후 바이오가스로 이용 가능하다. 실험 방법은 **[Fig. 1]**과 같으며, 실험에 사용된 주요 장치 및 사양은 **[Table 1]**과 같다.

가축분뇨 슬러지는 단백질과 hemicellulose가 주성분이기 때문에 170 ℃ 이상에서 분해가 가능하며, 열가수분해 온도가 200 ℃ 이상일 경우에는 혐기성 소화 저해물질이 발생하여 메탄가스 발생이 저하되는 것으로 알려져 있다.[6] 따라서 본 실험에서는 운전온도를 170 ℃에서 210 ℃까지 10 ℃ 단위로 변화를 주면서 최적온도를 찾고자 하였으며, 운전압력은 설정 운전온도 증가에 따라 12.72 ~ 22.20 kg/cm^2 까지 증가되었다. 이때 반응기 내부의 압력은 슬러지의 부피증가로 인해 해당 온도의 포화수증기압보다 좀 더 높은 수증기압이 형성되게 된다. 운전에 총 소요된 시간은 승온시간 60분, 증기 투입시간 60분, 운전(반응)시간 30분, 감온·감압 시간 60분, 총 210분이었다. 문헌조사[7]와 전차 연구를 통해 도출해 낸 열가수분해 최적 운전시간은 30분으로 운전시간을 길게 하면 열가수분해 효율이 증가되기는 하지만, 반응 시간이 증가할수록 투입되는 에너지의 양 또한 증가되고, 30분 이상이 되면 효율 증가도 미미한 것으로 나타나 경제성을 고려했을 때 최적 운전시간인 30분간 운전을 진행하였다.

2.3 분석방법

실험 후 발생된 액상생성물 및 탈리액의 특성을 분석하기 위하여 수질오염공정시험기준에 따라 수질분석을 실시하였다. 또한, 탈수과정 후



[Fig. 1] The flow diagram of experimental.

[Table 1] Specifications of Experiment Equipment

Equipment		Specifications
Thermal Hydrolysis Reactor		·Capacity : 80 L ·Weight : 520 kg ·Material : SUS304 ·Max. Operating Pressure : 22 kg/cm^2 ·Max. Operating Temperature : 220 ℃
Steam Boiler		·Size : 650W × 1,200L × 1,200H ·Max Pressure : 30 kg/cm^2 ·Normal Pressure : 28 kg/cm^2 ·Power Consumption : 26kwh
Dehydrator		·Type : Filter-press ·Size : 600W × 1,400L × 1,347H ·Weight : 180 kg ·Squeezing Pressure : 15 kg/cm^2 ·Power Consumption : 2.2 kwh

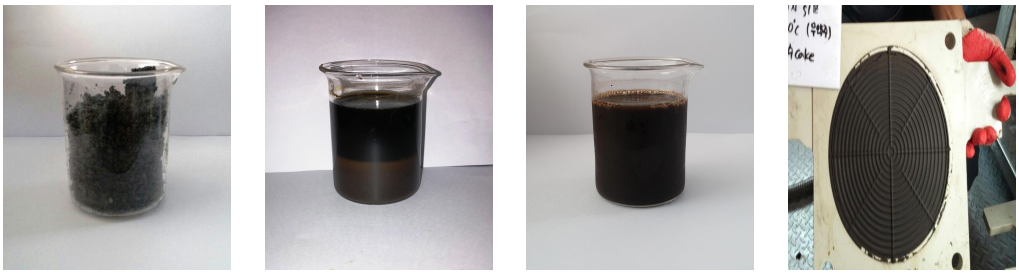
생성된 고체 생성물의 화학적 조성을 분석하기 위해 Elemental Analyzer(Flash EA 1112 series)를 이용하여 원소분석을 진행하였고, 연료로서의 가치를 평가하기 위해 KS E3709 규정에 근거하여 공업분석과 발열량을 측정하였으며, 환경 중 위해성을 평가하기 위하여 수질오염공정시험기준에 따라 중금속 함량을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 최적 운전 조건 도출

실험에 투입된 가축분뇨 슬러지와 열가수분해 반응 후 생성된 액상생성물, 탈수과정을 거친 후 생성된 탈리액과 탈수케이크의 사진을 **[Fig. 2]**에 나타내었다.

열가수분해 반응 후 생성된 액상생성물의 수질분석 결과, 운전(반응) 온도가 올라감에 따라 가용화율이 높아지는 것을 확인 할 수 있었다. 가용화란 슬러지 내 미생물의 세포벽을 파괴하여 고상물질을 용존성 물질로 변화시키는 것으로 생분해성을 높여 혐기소화 시 바이오 가스를 증가된다.[8] 일반적으로 가용화 특성을 알아보는 대표적인 지표로서 사용되는 것이 SCODcr, NH_3-N과 SCODcr/TCODcr 비율의 증가를 들 수 있다. 본 실험에서는 반응온도가 증가함에 따라 **[Table 3]**과 **[Fig. 3]**과 같이 SCODcr, NH_3-N의 농도가 높아지는 것을 확인 할 수 있었으며, NH_3-N/T-N의 비율도 증가하였는데 열가수분해 반응이 진행되면서 유기성 질소들이 암모니아성 질소로 변환된 것으로 사료된다. 또한, 반응온도

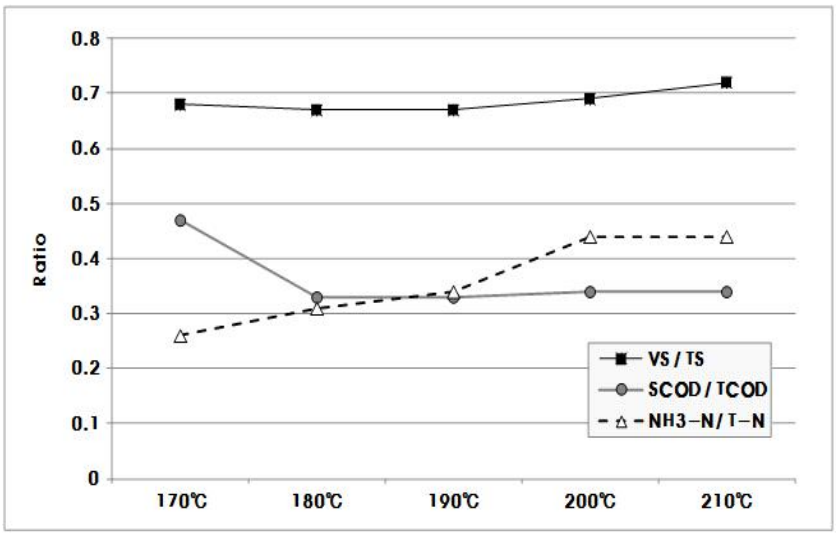


feeding sludge liquid product filtrate dewatered cake

[Fig. 2] Feeding sludge and product sample.

[Table 3] Characteristics of Liquid Product According to Reaction Temperature

Temp.	TS (mg/L)	VS (mg/L)	SS (mg/L)	TCODcr (mg/L)	SCODcr (mg/L)	T-N (mg/L)	NH_3-N (mg/L)	VS/ TS	SCOD/ TCOD	NH_3-N/ T-N
170℃	125,331	85,119	97,950	139,800	66,000	9,550	2,500	0.68	0.47	0.26
180℃	153,486	102,810	95,300	221,400	74,000	9,300	2,920	0.67	0.33	0.31
190℃	151,443	100,782	105,400	235,900	78,600	9,500	3,200	0.67	0.33	0.34
200℃	166,151	111,823	60,050	222,600	74,800	7,650	3,400	0.69	0.34	0.44
210℃	187,442	135,484	72,650	253,800	85,800	8,400	3,720	0.72	0.34	0.44



[Fig. 3] Variations of liquid product of reaction temperature.

가 높아짐에 따라 TS와 TCODcr은 증가하고 SS가 감소하는 것을 확인 할 수 있었는데 이는 열가수분해 반응을 통해 고형물의 액상화가 진행되고 용존성 물질이 증가한 것으로 판단된다.

액상생성물을 탈수기로 탈수한 후 분리된 탈리액의 수질분석 결과를 **[Table 4]**와 **[Fig. 4]**에 나타내었다. 반응온도가 170 ℃, 180 ℃인 탈리액의 SS가 다른 온도보다 높은데, 이는 탈수가 원활하게 되지 않았기 때문이다. 열가수분해 반응은 슬러지의 플록과 세포벽을 파괴하여 탈수성을 높이는 방법이지만, 반응온도 190 ℃ 미만에서는 슬러지의 플록과 세포벽 파괴에 의한 아미노산, 단백질, 핵산 등으로 구성된 EPS(Extracellular Polymeric Substances, 과세포질중합물질)의 배출에 의한 점성 증가로 탈수성능을 저하하는 것으로 사료된다.[9)]

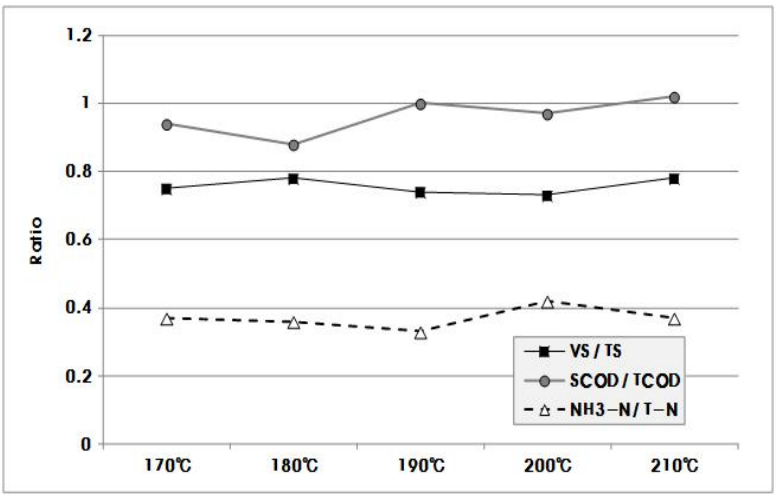
[Fig. 5]에 나타낸 것과 같이 반응온도 170 ℃, 180 ℃, 190 ℃의 액상반응물과 반응온도 200 ℃, 210 ℃의 액상반응물을 비교해보면 상징액 색깔이 확연하게 차이가 난다. 190 ℃부터 EPS 물질이 파괴되기 시작하여 200 ℃부터는 EPS 물질이 대부분 파괴된 것으로 판단된다. 상기 결과를 종합하여 판단하면, 190 ℃가 탈수에 필요한 최소온도인 것으로 사료되며, 가용화율을 나타내는 지표인 SCODcr/TCODcr 비율 또한 190 ℃부터 1에 수렴하는 것을 봤을 때 경제성까지 고려한 열가수분해 반응 최적온도는 190 ℃인 것으로 판단된다.

3.2 고형 연료화 가능성 평가

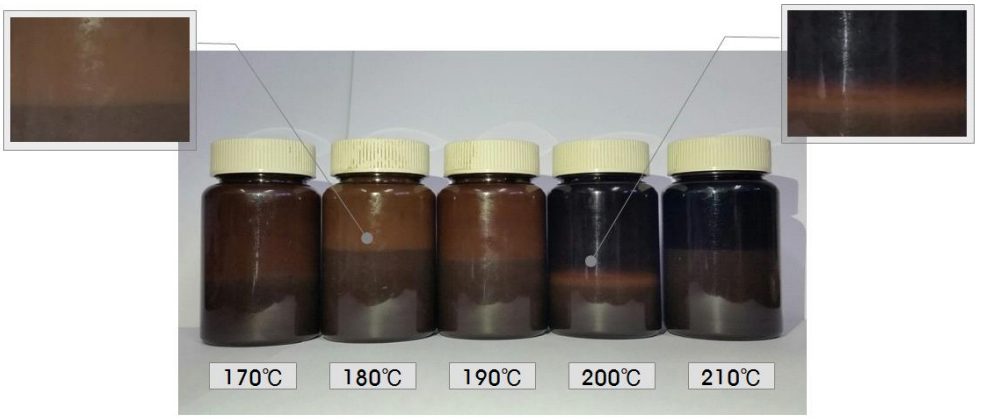
열가수분해 반응은 슬러지의 탈수능을 향상시켜 수분을 제거하는 감량화 목적 외에 발생되는

[Table 4] Characteristics of Filtrate According to Reaction Temperature

Temp.	TS (mg/L)	VS (mg/L)	SS (mg/L)	TCODcr (mg/L)	SCODcr (mg/L)	T-N (mg/L)	NH_3-N (mg/L)	VS/ TS	SCOD/ TCOD	NH_3-N/ T-N
170℃	36,695	29,786	3,760	52,600	49,200	5,300	1,940	0.75	0.94	0.37
180℃	42,292	32,926	2,720	57,800	50,600	5,050	1,840	0.78	0.88	0.36
190℃	43,430	32,014	320	52,300	52,200	5,650	1,860	0.74	1.00	0.33
200℃	42,962	31,318	580	54,300	52,800	5,450	2,300	0.73	0.97	0.42
210℃	44,538	34,763	420	57,100	58,000	6,450	2,380	0.78	1.02	0.37



[Fig. 4] Variations of filtrate of reaction temperature.



[Fig. 5] Image of liquid product according to reaction temperature.

고체생생물을 고형연료로 이용할 수 있는 에너지화 효과가 있으며, 이에 관한 중요인자는 열가수분해 반응 후 생성되는 고체생성물의 발열량이다.[10] 고체생성물의 특성과 연료화 가능성을 평가하기 위해 탈수가 가능한 반응온도 190 ℃ 이상의 탈수케이크에 대해 공업분석과 원소분석, 발열량 분석을 실시하였고, **[Table 5]**와 **[Table 6]**에 그 결과를 나타내었다.

분석 결과 반응 온도별로 수분량과 회분량, 원소조성, 발열량에 큰 차이가 없었다. 수분은 0.7~1.0 %, 가연분은 60.1~60.5 % 회분은 29.4~29.8 %, 고정탄소는 9.0~9.5로 나타났고 원소분석 결과 탄소(C)함량은 40 % 이상으로 다른 원소보다 높게 분석되었다. 회분함량이 비교적 높아 연료화 특성은 좋은 편은 아니지만, 반응온도 190 ℃일 때의 고위발열량은 5,050 kcal/kg, 저위발열량은 4,740 kcal/kg으로 연료로서 충분히 가치가 있는 것으로 판단되었다. 열가수분해 설비의 자체 열원으로 사용이 가능하며, 발전설비에 공급하는 등 활용 가치가 높을 것으

[Table 5] Proximate Analysis Result of Dewatered Cake(dry basis)

Temp.	Moisture(%)	Volatile(%)	Ash(%)	Fixed-C(%)
190℃	0.9	60.4	29.5	9.2
200℃	1.0	60.1	29.4	9.5
210℃	0.7	60.5	29.8	9.0

[Table 6] Element and Heating Value Analysis Result of Dewatered Cake(dry basis)

Temp.	Element Composition					Higher Heating Value(kcal/kg)	Lower Heating Value(kcal/kg)
	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	S(%)		
190℃	42.9	6.2	3.4	12.9	1.1	5,050	4,740
200℃	40.6	5.7	2.5	13.5	1.0	5,105	4,795
210℃	40.2	6.0	2.3	13.5	1.1	4,725	4.400

로 사료된다.

경제성을 고려했을 때 190 ℃로 운전하는 것이 가장 효과적인 것으로 판단되며, 고형연료로 사용하기 위해서는 중금속 함량이 기준치 이상을 초과하지 않아야 하기 때문에 반응온도가 190 ℃인 탈수케이크에 대해 중금속 분석을 실시하였고, 그 결과를 **[Table 7]**에 나타내었다. 환경부가 2015년 중 입법 예고한 "가축분뇨 고체연료 시설의 설치 등에 관한 고시(안)"에 따르면, 가축분뇨 고체연료 기준은 저위발열량 3,000 kcal/kg 이상, 수분 함유량 20 % 이하, 회분 함유량 30 % 이하, 황분 함유량 2 % 이하, 수은 12.0 mg/kg, 카드뮴 9.0 mg/kg, 납 200.0 mg/kg 이하, 크롬 70.0 mg/kg 이하여야 하는데 이 기준을 모두 만족하는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 가축분뇨 슬러지 처리에 열가수분해 기술을 적용하여 최적 운전조건을 도출하였으며, 고형연료화가 가능하다는 결론을 얻었다. 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 밀폐형 고압반응기를 사용하여 가축분뇨 슬러지를 열가수분해 한 후 생성된 액상생성물의 수질분석 결과, 반응온도가 올라감에 따라 가용화율을 나타내는 대표적인 지표인 SCODcr, NH_3-N의 농도가 각각 30 %, 49 %까지 증가하였으며, SS는 61 %까지 감소하는 등 용존성 물질이 증가하는 것을 확인하였다.
2. 열가수분해 반응온도 170 ℃, 180 ℃에서는 액상생성물이 탈수가 되지 않았으며, 190 ℃부터 탈수능을 저하시키는 EPS가 파괴되어 탈수가 가능하였다. 190 ℃가 탈수에 필요한 최소 반응온도인 것으로 판단되었다.
3. 탈수케이크의 물리·화학적 특성 분석 결과 반응 온도별로 수분량과 회분량, 원소조성, 발열량에 큰 차이가 없었다. 반응온도 190 ℃일 때의 고위발열량은 5,050 kcal/kg, 저위발열량은 4,740 kcal/kg이었으며, 구리와 아연을 제외한 대부분의 중금속이 검출되지 않았다. 고형연료로 사용할 수 있는 법적 기준을 모두 만족하는 것으로 나타났으며, 연료로서 충분히 가치가 있는 것으로 판단되었다.
4. 가축분뇨 슬러지의 열가수분해 최적운전 조건을 도출한 결과, 반응온도 190 ℃에서 운전하는 것이 가장 경제적이고 양질의 고형연료를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

사사

이 논문은 2013년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. [어성욱, "가축분뇨 비료의 농지유출 특성," 수질보전 한국물환경학회지] Oa, S. W., "Runoff Characteristics of the Livestock Manure as Fertilizer at Farmland", Korean Society on Water Quality, 26(5), pp.775~780. (2010).
2. [정광화, 김중곤, 한덕우, 곽정훈, "가축분뇨 처리시설 형태별 특성조사 분석", 유기성자원학회지] Jeong, K. H., Kim, J. K., Khan, M. A., Han, D. W, Kwag, J. H., "A Study on the Characteristics of Livestock Manure Treatment Facility in Korea", J. of KORRA,

[Table 7] Heavy Metal Analysis Result of Dewatered Cake

Temp.	Heavy Metal Composition(mg/kg)							
	As	Cd	Hg	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni
190℃	ND	ND	ND	ND	ND	353	40	ND

ND : Not Detected

22(4), pp. 28~44. (2014).
3. [박경석, 서진원, 최윤호, 김호, "원통형 열가수분해 반응기의 최적설계를 위한 수치해석적 연구" , 한국전산유체공학회 2012년도 춘계학술대회] Park, K. S., Seo, J. W., Choi, Y. H., Kim, H., "Study for Optimal Design of Cylindrical Reactor for Thermal Hydrolysis Process", KSCFE(Korean Society of Computational Fluids Engineering) Spring Conference, pp. 287~291. (2012).
4. [김남찬, 김익현, 엄민섭, "Alec 반응을 이용한 하수슬러지의 고화처리에 관한 기초 연구", 한국환경분석학회지] Kim, N. C., Kim, E. H., Eom, M. S., "A Basic Study on the Solidification Treatment of Sewage Sludge Using a Alec Reaction", J. of the Korean Society for Environment Analysis, 10(4), pp. 185~190. (2007).
5. [한국환경공단, 가축분뇨 고형연료 제품의 품질·등급 기준 마련 연구] Korea Environment Corporation, A Study on the Standard Preparation for Quality · Rating of Livestock Solid Fuel, pp. 2~57. (2013).
6. [최창식, "가압열가수분해 반응에 의한 하수슬러지의 고액분리 및 생성물 특성", 아주대학교 대학원 박사학위 논문] Choi, C. S., "Characteristics of solid-liquid separation and products by pressurized thermal hydrolysis reaction of sewage sludge", Ajou University, pp. 28~31. (2008).
7. Neyens, E., Baeyens, J., "A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability", Journal of Hazardous Materials, B98, pp. 51~67. (2003).
8. Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenès, J.P. and Ferre, S.., "Pretreatment Methods to Improve Sludge Anaerobic Degradability: A Review Review," J. Hazard. Mater., 183(1-3), pp. 1~15. (2010).
9. [장은석, 안현철, 어명철, 김호, 최창식 정윤진, "열수가압반응에 따른 하수슬러지의 가용화 특성 및 탈수효율 향상 연구", 한국폐기물자원순환학회지] Jang, E. S., Ahn, M. C., Kim, H., Choi, C. s., Chung, Y. J., "Enhanced Dewaterability and Solubilization Characteristics of Dewatered Sewage Sludge by Thermal Hydrolysis", Journal of Korea society of waste management, 25(5), pp. 470~4770. (2008).
10. [한성국, 송형운, 최창식, 김호, 이상은, "열가수분해 반응온도에 따른 하수슬러지의 물리·화학적 특성변화", 한국폐기물자원순환학회지] Han, S. K., Song, H. W., Choi, C. s., Kim, H., Lee, S. E., "Physicochemical Properties of Sewage Sludge according to Thermal Hydrolysis Reaction Temperature", Journal of Korea society of waste management, 29(4), pp. 412~420. (2012).