

음식물류폐기물과 하수슬러지 혼합비율에 따른 반탄화 생성물의 연료적 특성비교

김현숙 · 박대원[†]

서울과학기술대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과
(2016년 2월 24일 접수; 2016년 6월 7일 수정; 2016년 6월 8일 채택)

The Characteristics of properties torrefied product according to Food waste and sewage sludge mixing ratio

Hyun Sook Kim · Dae Won Pak[†]

*Graduate School of energy and Environment, Seoul National University of Technology & Science,
Seoul 139-743, Korea*

(Received February 24, 2016; Revised June 7, 2016; Accepted June 8, 2016)

요약 : 음식물류폐기물의 에너지 잠재량은 2,206 천TOE 임에도 대부분 사료화와 퇴비화로 약 85.5%가 재활용 되고 있으며, 해당 시설에서 생산된 제품 중 사료화는 72%, 퇴비화는 61%가 무상판매 되고 있다. 이에 본 연구는 음식물류폐기물을 반탄화 반응을 이용하여 연료화하고자 한다. 하지만 음식물류폐기물만 단독으로 연료화 할 경우 연료적 가치가 낮아짐을 예방하고자 하수슬러지를 일정 비율로 혼합하여 진행하였다. 음식물류폐기물과 하수슬러지의 혼합비율은 10:0, 8:2, 6:4, 5:5로 하였다. 실험 결과 혼합 비율에 상관없이 반응온도 240°C 이상에서 함수율 10% 이하로 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 고정탄소의 경우 반응온도가 높아질수록, 하수슬러지의 비율이 높아질수록 증가하였으며, 초기 1.1%에서 최대 약 36% 로(혼합비율 6:4, 반응온도 270°C) 측정 되었으며, 발열량의 경우 반응온도 240°C부터 고형연료제품기준인 3,000Kcal/Kg 이상에 만족하는 발열량을 나타내었으며, 초기시료보다 약 6 배 정도 증가한 발열량을 얻을 수 있었다. Van krevelen Diagram이 Lignite 범위까지 이동하였으며, 슬러지 혼합비율이 높아질수록 높은 연료비와 5,500Kcal/kg 이하의 연소성지수를 얻을 수 있었다. 하수슬러지 혼합 비율이 높아질수록 발열량은 감소하지만, 고정탄소 함량 증가, 연료비 개선 등으로 음식물류폐기물만 단독 고형연료화 한 것 보다 연료로서의 품질이 좋아지는 것을 확인 할 수 있었다.

주요어 : 반탄화, 음식물류폐기물, 하수슬러지, 혼합비율, 연료비, 발열량

Abstract : This Study is to into fuel using a torrefaction reaction to food waste. When the fuel of only food waste alone, fuel value is was performed at a ratio of sewage sludge constant attempts to prevent low. Mixing ratios of food waste and sewage sludge, 10:0, 8:2, 6:4, 5:5. Regardless mixing ratio, it was possible to confirm that decreases the moisture content of 10% or less at a

[†]Corresponding author
(E-mail: daewon@seoultech.ac.kr)

reaction temperature of 240°C or higher. As the ratio of the reaction temperature and the sewage sludge is high, the fixed carbon content is increased. It was measured at up to 36%(mixing ratios 6:4, reaction temperature 270°C) from the initial 1.1%. From the reaction temperature 240°C satisfied with 3000Kcal/Kg or more is a SRF criteria shows the calorific value. It was possible to obtain a heating value that is increased from the raw sample approximately sextuple. As reaction temperature is heightened, Van krevelen Diagram moved to the range of Lignite range. It was possible to obtain high fuel ratio and 5,500Kcal/kg or less of a combustibility index as the sewage sludge mixing ratio becomes high. Increase the fixed carbon content, than those food waste alone solid fuel into and improved fuel costs, it is necessary to ensure that the quality of the fuel is improved.

Keywords: Torrfaction, Food waste, Heating value, Coal band, sewage sludge, Solid Fuels

1. 서론

우리나라는 에너지 자급률 3%, 식량자급을 26%로서 에너지원, 원자재, 식량자재의 대부분을 외국에 의존하고 있으며, 그중에 에너지원의 97%를 외국에서 수입하고 있으며, 에너지원의 대부분은 석유자원이다. 국가의 지속성의 확보를 위하여 자원의 확보가 최근 사회적 이슈로 부각되고 있다.^[1] 뿐만 아니라 화석연료의 고갈 및 사용으로 인한 지구 온난화 현상을 줄이기 위한 노력의 일환으로서도 신·재생에너지를 꼽고 있다.^[2] 국내의 바이오매스의 잠재량은 27,362 천TOE^[3]으로 지속적인 수급이 가능 하며, 현재 개발 중인 수소연료전지의 보급 및 상용화까지 대체할 수 있는 자원으로 주목받고 있다. 산림·농업 부산물과 달리 유기성폐기물은 지속적으로 발생 및 수급이 가능한 바이오매스이다. 최근에는 이러한 유기성 폐기물을 처리중심에서 자원 및 에너지로 전환시키는 비중을 높이고 있다.^[3]

유기성폐기물 중 음식물류폐기물의 에너지 잠재량은 2,206 천TOE 임에도 불구하고 사료화와 퇴비화로 약 85.5%가 재활용 되고 있어 에너지로서의 활용을 못하고 있다.^[3,4] 또한 음식물류폐기물 처리시설에서 생산된 제품 중 사료화는 72%, 퇴비화는 61%가 무상판매 되고 있는 실정이다.^[5] 이러한 음식물류폐기물을 고형연료화 하여 에너지원으로 사용하고자 한다. 하지만 기존 문헌에 따르면 음식물류폐기물은 고정탄소 함량이 낮아 고형연료로서의 가치가 낮다. 이에 본 연구에서는 이러한 점을 보완하기 위하여 음식물류폐기물과 하수슬러지를 일정 비율로 혼합한 뒤 반

탄화를 이용하여 고형연료화 된 생성물의 연료 가치를 파악하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 재료 및 반탄화 장치

시료는 서울특별시 S대학교 구내식당에서 발생 음식물류폐기물과 서울특별시 소재 J 물재생센터의 혐기성 소화슬러지의 탈수케이크를 대상으로 하였다. 음식물류폐기물은 균일한 조성을 가질 수 있도록 파쇄 하였으며, 부패에 의한性状변화 방지를 위해 냉장보관을 하였다. 본 실험에 사용된 시료의 물리·화학적 특성은 다음과 같다.

Fig. 1은 실험실 규모의 회분식 반탄화 장치의 모식도를 나타낸 것으로 온도 조절 제어장치가 장착된 전기로(Electronic furnace)와 반응기(Reactor), 응축기(Condenser)로 구성되어 있으며, 테프론(Teflon)소재의 가스켓을 이용하여 반응기를 밀폐하였고, 반응기 내부 공기를 질소가스로 치환하여 실험하였다.

2.2. 실험방법

음식물류폐기물과 하수슬러지의 혼합 비율은 10:0, 8:2, 6:4, 5:5 로 중량별 혼합하였고, 반탄화 온도는 180°C, 210°C, 240°C, 270°C 충분한 반응이 일어 날 수 있도록 반응시간을 1시간으로 조절하여 실험하였다. 반응기 내부는 질소가스로 치환 한 뒤 반응기 온도는 전기로를 사용하여 승온속도 5°C/min으로 조절하였고, 최종온도에서 반응시간 동안 유지한 후 실험을 종료 하였다.

Table 1. Physicochemical characteristics of food waste and sewage sludge

	Food waste	sewage sludge
Proximate analysis (wt %)	Moisture	77.1
	Volatile matter	20.2
	Fixed carbon	1.6
	Ash	1.1
Elemental analysis (wt %) ^[1]	C	48.3
	H	5.7
	N	2.6
	S	0.4
		1.6

Note [1] Dry basis

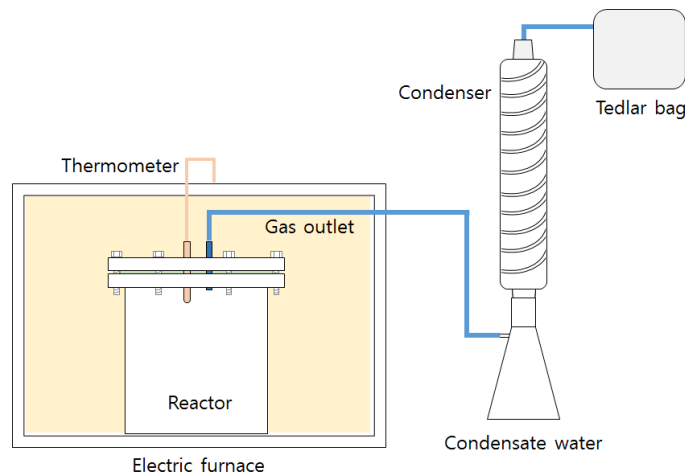


Fig. 1. Lab-scale torrefaction reactor.

2.3. 분석항목

기초적인 특성 파악을 위해 공업분석은 ASTM D3172, D3174, D3175에 의해 실시하였으며, Leco AC 500(Leco korea)을 이용하여 발열량을 측정하였다. 또한 원소분석기(MACRO, Elementar, German)에 의해 C, H, N, S를 측정하였다. 음식물류폐기물이 반탄화 반응을 통하여 화학적 구조가 변화하였는지 판단하기 위하여 FT-IR (is 10, Thermofisher scientific) 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합비율과 반응온도에 따른 수분함량 변화

음식물류폐기물과 하수슬러지의 혼합 비율별, 반응온도별 반탄화 생성물의 수분함량변화를 Fig. 2 나타내었다. 240°C이하의 온도에서 하수슬러지의 혼합 비율이 높아질수록 수분제거율이 낮은 이유는 하수슬러지가 포함하고 있는 수분은 슬러지 표면과 내부로 위치가 구분되며 대부분의 수분은 슬러지 내부의 간극수와 미생물이 포함하고 있는 결합수의 형태로 존재하는 것으로 알려져

있다. 이로 인해 낮은 온도에서는 슬러지 표면에 존재하는 미량의 자유수가 증발되어 수분 감소가 크게 나타나지 않는 것으로 보인다.^[6,7,8] 하지만 240°C 이상에서는 혼합비율에 상관없이 수분 함량이 10% 이하의 값을 보였다.

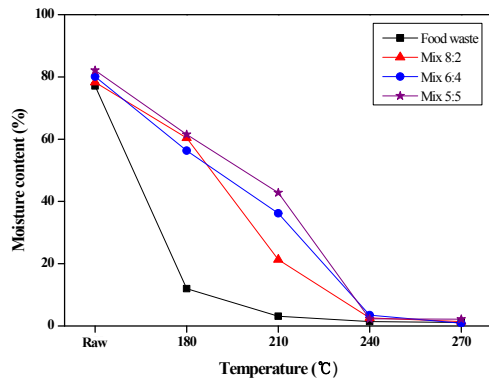


Fig. 2. Moisture content of torrefied product (Reaction time 60min, dry base)

3.2. 혼합비율과 반응온도에 따른 연료성상변화

Table 2에 혼합비율과 반탄화 반응온도에 따른 생성물의 기초특성을 나타내었다. 반응온도가 상승할수록 고정탄소와 회분의 함량이 증가하는 경향을 보였으며, 하수슬러지 비율이 높을수록 증가하는 비율이 더 높았다. 반응온도 270°C에서 고정탄소의 값이 모두 20% 이상의 값이 측정되

었으며, 하수슬러지를 혼합한 시료 모두 30% 이상의 값을 보였다. Woody biomass 중 Beech의 종류별 고정탄화 함량을 비교하면 Eucalyptus grandis 32.3%, Eucalyptus saligna 32.8%, Sawdust 30.15% (반응온도 280°C, 반응시간 1시간)^[7,9] 으로 하수슬러지를 혼합 시료와 비슷한 값을 보였다. 휘발분 함량은 석탄등급을 분류하는 하나의 지표로서 연소성(착화온도와 연소속도)에 영향을 준다.^[10] 반응온도와 혼합비율이 증가할수록 휘발분의 함량이 낮아지는 것을 확인 할 수 있었으나, ASTM에 의한 석탄 분류기준에 따르면 역청탄의 휘발분 함량 14~31%, 갈탄 40%로 본 실험에서 측정된 생성물의 경우 Mix 6:4와 5:5는 갈탄과 비슷한 휘발분의 함량을 보이고 있다.

반응온도가 상승 할수록 탄소원자의 비율은 상승하고, 산소원자의 비율은 감소하는 경향을 보였으며, 혼합비율에 상관없이 반응온도 270°C에서 가장 높은 탄소원소 함량을 보였다. 이명석(2013, 재인용)의 발표된 연구자료에 따르면 산소원자 비율이 낮아진 것은 반탄화가 진행이 됨에 따라 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스가 CO와 CO₂의 형태로 분해되어 산소원자가 배출되기 때문이다. 수소원자의 경우 H₂O와 가벼운 탄화수소(CH₄, C₂H₄, C₂H₆ 등)로 배출되긴 하지만, 탄화수소의 경우 CO와 CO₂로의 배출보다 더 고온이 필요하기 때문에 반탄화 단계에서는 크게 줄어들지 않는 것으로 알려져 있다고 하였다.

Table 2. Proximate analysis of torrefied product (Reaction time 60min, dry base)

		wt %	180°C	210°C	240°C	270°C
Food waste	Volatile matter		83.1	81.4	78.9	72.0
	Fixed carbon		12.1	13.3	14.9	20.7
	Ash		4.8	5.3	6.2	7.3
Mix 8:2	Volatile matter		84.3	78.6	73.4	55.7
	Fixed carbon		12.1	12.3	16.6	30.9
	Ash		3.6	9.1	10.0	13.4
Mix 6:4	Volatile matter		68.6	64.5	61.0	41.7
	Fixed carbon		18.7	18.8	22.1	36.2
	Ash		12.7	16.7	16.9	22.1
Mix 5:5	Volatile matter		57.8	54.7	52.6	41.2
	Fixed carbon		22.6	24.1	25.7	33.4
	Ash		19.6	21.2	21.7	25.4

Table. 3 Proximate analysis of torrefied product (Reaction time 60min, dry base)

	reaction temperature	C	H	O	N	S
Food waste	Raw	48.26	5.68	42.02	2.55	0.39
	240°C	58.76	5.32	25.43	3.90	0.48
	270°C	63.35	5.77	19.39	3.85	0.44
Mix 8:2	Raw	43.68	6.45	45.42	2.50	0.15
	240°C	46.31	6.29	35.07	2.55	0.08
	270°C	57.39	5.67	20.05	3.63	0.08
Mix 6:4	Raw	38.59	5.90	48.86	3.44	0.18
	240°C	43.7	5.74	30.60	3.35	0.29
	270°C	49.89	5.19	18.65	4.05	0.27
Mix 5:5	Raw	40.59	6.01	44.89	4.61	0.22
	240°C	42.20	5.88	25.61	4.76	0.42
	270°C	47.17	5.50	16.66	5.40	0.40

발열량의 경우 4종류 모두 반응온도 240°C부터 고형연료제품기준인 3,000Kcal/Kg 이상에 만족하는 발열량을 나타내었다. 반응온도 270°C로 반응하였을 때 음식물류폐기물이 6,400Kcal/kg으로 가장 높은 발열량이 측정되었으며, 이는 초기 시료보다 약 6배 증가한 수준이다. 혼합시료의 경우 각각 5,600Kcal/kg, 5,000Kcal/kg, 4,400Kcal/kg의 발열량을 나타냈으며, 하수슬러지 혼합 비율이 많아질수록 발열량이 낮으나 초기발열량 대비 반탄화 후 발열량 증가를 보면 모두 약 6배 정도의 증가를 보이고 있다.

음식물류폐기물을 반탄화 반응온도 조건에 따라 반탄화 생성물의 화학적 구조(작용기) 변화를 Fig. 3에 나타내었다. FT-IR 분석을 통하여 bond의 종류나 functional group을 확인할 수 있다.

Fig. 3에서 나타난 바와 같이, 반탄화 온도조건이 상승함에 따라 특정 주파수에서 Peak의 변화가 일어남을 확인 할 수 있었다. 주요 변화가 나타난 peak는 O-H결합을 나타내는 3,400~3,200cm⁻¹의 파장과 C-O결합을 나타내는 1,200~1,000cm⁻¹의 파장에서 가장 큰 변화를 보이고 있다. 반탄화과정을 통하여 수산기가 감소하였음을 확인 할 수 있었고 수산기의 감소는 바이오매스를 소수성 상태로 만들어 운반이나 저장에서 발생하는 문제점을 해결하게 한다.^[12] FT-IR 그래프를 통하여 반탄화 반응이 단순한 수분 제거 반응이 아니라, 열적 반응에 의해 일부 화학

적인 반응도 동시에 일어나는 것으로 판단된다.^[13]

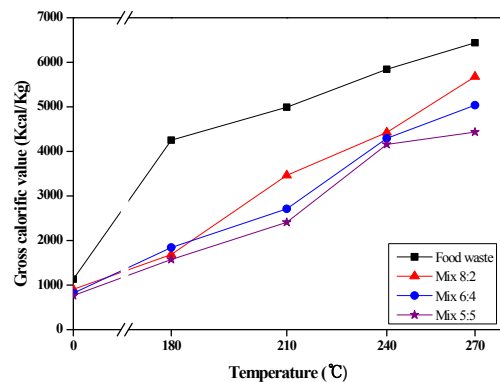


Fig. 3. Heating value of torrefied product (Reaction time 60min, dry base).

3.3. 연료특성

반탄화 반응온도에 따른 생성물의 O/C와 H/C의 원자수비 관계를 Van krevelen Diagram으로 나타내었다. 반탄화가 진행이 될수록 생성물의 석탄 밴드가 개선되어 초기 biomass그룹에서 Lignite 범위까지 탈수이동경로를 따라 이동하는 것을 확인 할 수 있었다. 일반적으로 저등급 석탄의 H/C범위가 0.8~1.3, O/C 범위가 0.2~0.38으로^[14,15] 반응온도 270°C 생성물은 모두 해당 범위로 나타났으며, 음식물류폐기물의 경우

반응온도 240°C 생성물역시 해당 범위에 포함 되었다.

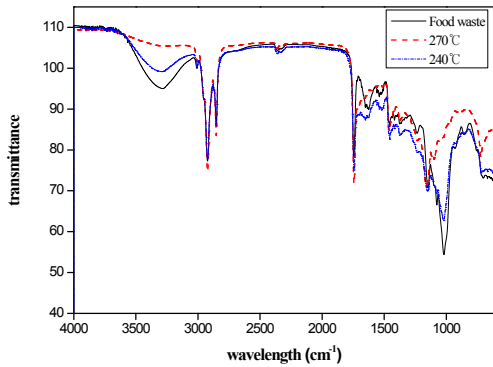


Fig. 4. FT-IR graph of torrefied product by food waste (dry base).

연료비는 고체연료의 성질을 나타내는 특성치이며, 고정탄소를 휘발분으로 나눈 값으로 Fig. 6에 나타내었다. 반탄화 온도 및 하수슬러지 혼합비율이 높아짐에 따라 연료비가 상승하는 것을 확인할 수 있다. 석탄은 산지에 따라 연료비가 다르지만 일반적으로 아역청탄 0.7~1.0, 역청탄 1.0~2.0이 많다.^[10] 혼합비율 6:4와 5:5, 반응온도 270°C에서 아역청탄에 해당되는 약 0.9로 가장 높은 연료비를 얻을 수 있었다.

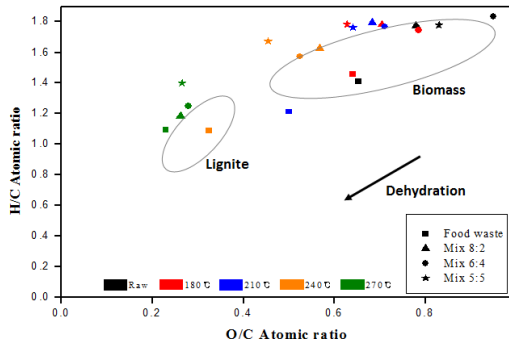


Fig. 5. Van krevelen Diagram of torrefied product (dry base)

연소성지수는 석탄 화력발전소에서 혼탄 시 고려사항 중 하나로서 3,000Kcal/kg 이하 또는 5,500Kcal/kg 이상인 경우 불량한 것으로 판정하고 있다. 연소성지수를 파악하기 위한 수식은

$$\frac{\text{전식고위발열량}}{\text{연료비}} \times (115 - \text{회분\%}) \times \frac{1}{105} \text{이다.}^{[10]}$$

음식물류폐기물의 경우 반응온도에 상관없이 그 값이 20,000Kcal/kg의 값을 보였고, 하수슬러지의 혼합비율이 높을수록 그 값이 5,000Kcal/kg에 근접한 값을 보였다. 반응온도 270°C, 혼합비율 5:5에서 약 4,700Kcal/kg, 혼합비율 6:4는 5,100Kcal/kg로 나타났다. 연소성지수뿐만 아니라 혼합비율 5:5의 반탄화 생성물만 석탄화력발전소에서 혼소가 가능한 것으로 파악된다.

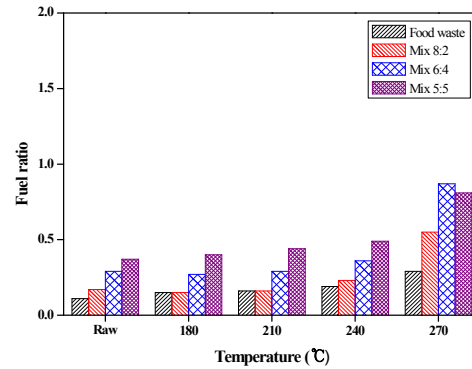


Fig. 6. fuel ratio of torrefied product.

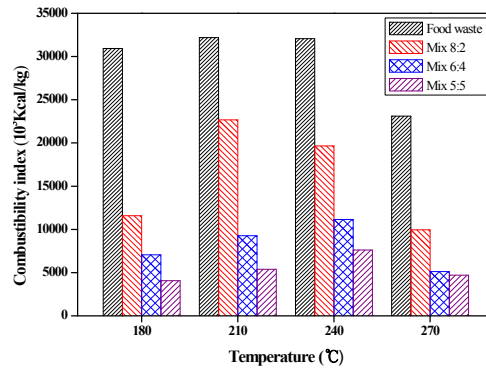


Fig. 7. Volatile matter of torrefied product.

5. 결론

음식물류폐기물, 음식물류폐기물과 하수슬러지를 8:2, 6:4, 5:5로 비율로 혼합한 뒤 반탄화 반응온도에 따른 생성물의 연료 가치를 파악하였으며 다음과 같은 연구결과를 얻을 수 있었다.

1. 하수슬러지 혼합비율이 높을수록 낮은 온도에서 수분제거율이 낮았지만 반응온도 240°C 이상에서는 혼합비율에 상관없이 수분함량이 10% 미만을 나타내었다. 이결과 하수슬러지를 혼합하여 반탄화 할 경우 최저 반응온도가 240°C임을 확인 할 수 있었다.
2. 고정탄소의 경우 반응온도가 높을수록 함량이 높았으며 음식물류폐기물은 20%, 하수슬러지를 혼합하였을 경우 36%까지 증가하였으며, biomass 중 Beech와 비슷한 값을 보였다. 원소분석 결과 반응온도가 높아질수록 탄소원소의 함량은 약 1.1~1.3배 증가하였으며, 산소원소의 경우 약 2.2~2.7배 감소하였다.
3. 발열량의 경우 반응온도 240°C부터 고형연료제품기준인 3,000Kcal/Kg 이상에 만족하는 발열량을 나타내었으며, 초기시료보다 약 6배 정도 증가 한 6,400Kcal/kg, 5,600Kcal/kg, 5,000Kcal/kg, 4,400Kcal/kg의 값이 측정되었다.
4. 반탄화가 진행이 될수록 생성물의 석탄 벤드가 개선되어 초기 biomass그룹에서 Lignite 범위까지 탈수이동경로를 따라 이동하는 것을 확인할 수 있었으며, 혼합비율 6:4와 5:5, 반응온도 270°C에서 아역청탄에 해당되는 약 0.9의 연료비를 얻었을 수 있었다. 하수슬러지 혼합 비율이 높아질수록 발열량은 감소하지만, 고정탄소 함량 증가, 연료비 개선 등으로 음식물류폐기물만 단독 고형연료화 한 것 보다 연료로써의 품질이 좋아지는 것을 확인 할 수 있었다.
4. The 4th (2011~2012) National waste statistics survey, Ministry of environment (2013).
5. 2013 Food waste treatment facilities installed operating status, Ministry of Environment (2014).
6. Chae gun Phae, Current status and prospect on resources utilization of organic wastes, Korean journal of environmental health, 3-20 (2001).
7. yoon kyung Lee, A study on the fuel of sewage sludge by torrefaction process, Journal of Energy Engineering, 355-361 (2013).
8. Min suk Park, Study on the Optimum Conditions for Sewage Sludge Carbonization, Hanbat National University Master's Thesis (2012).
9. J.J Chew; V. Doshi, Recent advances in biomass pretreatment-Torrefaction fundamentals and technology, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4212-4222, (2011).
10. Sang woo Park, Fuel ration and combustion characteristics of torrefied biomass, J. of Korea society of waste management, 376-382 (2013).
11. Myung suk Lee, The Fuelization Study on the Oil Palm Frond Through Torrefaction, Korean Chem. Eng. Res. 465-469 (2013).
12. Jae won Lee, Torrefaction Characteristics of Wood Chip for the Production of High Energy Density Wood Pellet, Korean Chem. Eng. Res. 385-389 (2012).
13. yoon kyung Lee, The solid Fuel Production for Sewage Sludge by Torrefaction, Seoul National University of Science and Technology Master's Thesis (2014).
14. Dong young Lee, Analysis of Charcoal from Korean Quercus acuta, J. Agr. Sci. chungbuk Nat'l Univ, 213-214 (2012).
15. Jae hyun Ku, A Study of Fly Ash Resistivity Characteristics Generated from the Coal Fired Power Plant as a Function of Water Concentration and Temperature, Journal of the KSME, 526-532 (2000).

References

1. Kwon hyuksoo, Cho sangmins, FTA responding strategy throug promoting bio energy industry, Korea energy economics institute (2010).
2. Korea Energy Agency, Renewable Energy Resources Trends, 29-34 (2014).
3. Institute for advanced engineering, The installation of corroborative bio-energy plant using the animal wastes, Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, 1-3 (2015).