

## 반 건조 하수슬러지와 폐플라스틱 혼합물의 파일럿 규모 연속식 열분해에 의한 생산물과 발생 오염물질

김용화 · 천승규<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 에너지환경대학원  
(2017년 5월 26일 접수: 2017년 6월 5일 수정: 2017년 6월 19일 채택)

### Products and pollutants of half dried sewage sludge and waste plastic co-pyrolysis in a pilot-scale continuous reactor

YongHwa Kim · Seung-Kyu Chun<sup>†</sup>

*Graduate School of Energy & Environment, Seoul National University of Science & Technology,  
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul, 01811, Korea  
(Received May 26, 2017; Revised June 5, 2017; Accepted June 19, 2017)*

**요약** : 반 건조 소화 하수슬러지와 폐플라스틱을 혼합하여 파일럿 규모(85.3kg/hr)의 연속식 저온(510°C~530°C) 열분해 실험을 하였다. 실험결과 열분해가스 발생량은 투입물 건량의 최대 68.3%, 발열량은 40.9 MJ/Nm<sup>3</sup> 이었으며, 연속식 열분해에 따른 외기 유입율이 19.6%이었다. 오일은 투입물 건량의 4.2%가 발생하였고, 저위발열량은 32.5 MJ/kg 이었으며 시설부식 등을 일으킬 수 있는 황과 염소의 함량이 각각 0.2% 이상이었다. 투입물 건량의 27.5%가 발생한 탄화물의 저위 발열량은 10.2 MJ/kg 이었고, 용출시험 결과 지정폐기물에 해당하지 않았다. 열분해가스의 연소 배가스는 일산화탄소, 황산화물, 시안화수소 등의 배출농도가 특히 높았고, 다이옥신(PCDDs/DFs)은 0.034 ng-TEQ/Sm<sup>3</sup> 로서 법적 기준치 이내였다. 건조 배가스 응축으로 발생한 폐수는 수질오염물질 47개 항목 중 총질소, n-H 추출물질, 시안 등의 고농도 항목이 많아 전처리 후 하수처리장 등에서의 병합처리 방식을 고려할 필요가 있었다.

*주제어* : 하수슬러지, 플라스틱, 저온열분해, 열분해 생산물, 오염물질

**Abstract** : A continuous low temperature (510°C~530°C) pyrolysis experiment in a pilot-scale of 85.3 kg/hr was carried out by the mixed feedstock of half dried digested sewage sludge and waste plastics. As a result, the amount of pyrolysis gas generated was maximum 68.3% of input dry mass and scored 40.9 MJ/Nm<sup>3</sup> of lower heating value (LHV), and the percentage of air inflow caused by continuous pyrolysis was 19.6%. The oil was produced 4.2% of the input dry mass, and the LHV was 32.5 MJ/kg. The sulfur and chlorine contents, which could cause corrosion of the facility, were found to be 0.2% or more respectively. The carbide generated was 27.5% of the input dry mass which shows LHV of 10.2 MJ/kg, and did not fall under designated waste from

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: skchun@seoultech.ac.kr)

the elution test. The concentration of carbon monoxide, sulfur oxides and hydrogen cyanide of emitted flu gas from pyrolysis gas combustion was especially high, and dioxin (PCDDs/DFs) was within the legal standards as 0.034 ng-TEQ/Sm<sup>3</sup>. Among the 47 water pollutant contents of waste water generated from dry flue gas condensation, several contents such as total nitrogen, n-H extract and cyanide showed high concentration. Therefore, the merge treatment in the sewage treatment plants after pre-treatment could be considered.

*Keywords : Sewage sludge, Plastic, Low-temperature pyrolysis, Pyrolysis products, Pollutants*

## 1. 서론

하수처리장의 생물학적 수 처리 과정에서 발생하는 슬러지는 전체 하수처리장 운영비용의 30~60%를 차지할 정도로 그 비중이 크다 [1]. 하수처리장 발생 슬러지는 대부분 생물 반응조에서 잉여슬러지로 발생하는 2차 슬러지이며, 대형하수처리장의 경우 슬러지 소화를 통해 바이오가스를 생산하여 자체 에너지원으로 사용하므로 슬러지는 에너지 자원으로서의 가치를 지닌다. 그러나 소화가 끝난 슬러지의 경우 바이오가스 생산 잠재력이 낮아지는 반면 [2], 높은 함수율과 낮은 탈수효율 [3]로 인해 감량 및 자원화 그리고 최종처리가 기술적·경제적으로 매우 어렵다.

소화슬러지에 대한 자원화 방법으로는 퇴비화, 고화 후 매립장 복토재 생산 [4], 건조 연료화 방법 등이 있다. 퇴비화는 슬러지를 토양개량제 [5] 등의 용도로 사용하여 토양으로 환원시키는 친환경 및 저에너지 자원화 방안이지만, 넓은 소요부지와 악취발생 가능성 [6] 그리고 생산품의 안정적 수요처가 있어야 하는 단점이 있다. 매립장 복토재 생산은 고화제 첨가에 따른 악취발생 뿐만 아니라, 재 분해가 이루어지지 않으려면 슬러지 건량보다 많은 양의 고화제를 사용해야하는 문제점이 있다. 건조 연료화는 슬러지를 함수율 10%이하로 건조하기 위한 과도한 에너지 소요 [7]와 소화슬러지의 낮은 발열량으로 인해 전체 에너지 수지에 있어서는 투입에너지가 생산에너지 보다 더 큰 에너지 수지상의 불합리성을 가진다. 이러한 소화슬러지의 자원화와 친환경적인 처리방안의 하나로 열분해 [9, 10] 기술을 사용할 수 있다. 그러나 소화슬러지의 낮은 발열량과 높은 함수율은 여전히 기술적, 경제적 난제이다. 따라서 소화슬러지의 함수율과 관련해서는 약 80% 수준으로 탈수된 소화슬러지를 종래와 같이 10%

이하로 건조하기 보다는 일정 수준까지만 건조하여 열분해를 하는 방안이 보다 합리적이다 [8]. 아울러, 낮은 발열량 문제는 고 열량의 폐기물을 함께 혼합열분해 하는 방안이 대안으로 검토될 수 있다. 도시고형폐기물에서 플라스틱 원료를 선별한 후 발생하는 잔재 페플라스틱은 그 조성이 다양하고 이물질이 많아 플라스틱 제품의 원료로서 사용하기에는 적절하지 않다. 이 때문에 대부분 소각처리하거나 시멘트소성로에서 보조연료로 사용되고 있다. 그러나 이러한 처리방식은 시설의 부식, 낮은 에너지회수효율 그리고 대기오염유발 등의 문제를 일으킬 수 있다. 따라서 소화슬러지와 페플라스틱을 혼합하여 열분해 하는 방안은 처리가 곤란한 두 가지 폐기물에 대한 에너지화와 최종처분이라는 장점이 있다.

하수슬러지와 다른 폐자원의 혼합열분해 관련 기존연구로는 대부분이 각종 농림업부산물, 축분 등 바이오매스와의 혼합열분해이며 [11-13], 플라스틱 폐기물에 대해서는 종이, 목재 등 셀룰로오스 계열과의 혼합 열분해 [14-16]에 대한 경우가 많고, 하수처리장 슬러지와 페플라스틱을 파일럿 규모로 실험 한 예는 없다. 이들 두 종류의 폐기물을 혼합하여 열분해처리 할 경우는 이들에 대한 개별 열분해 [17-19]나 다른 폐자원이나 바이오매스와의 혼합 열분해와는 가스, 오일, 탄화물의 발생량과 성상이 다를 수밖에 없다. 또한 열분해 시 투입물내 수분 등이 응축된 폐수와 생산된 열분해 가스를 연소하여 자체 건조 및 열분해 에너지원으로 사용하는 과정에서 발생하는 연소가스의 성분 등 역시 차이가 있게 되므로 이에 대한 사전 평가가 필요하다. 이는 향후 현장에서 이러한 처리방법의 적용시 생산연료의 정제, 오염물질에 대한 처리방안과 관련한 공법선택과 경제성을 판단하는데 필요하기 때문이다. 본 연구는 이를 위해 반 건조 하수슬러지와 공동주택에서

분리배출된 플라스틱류 폐기물에서 재활용을 위한 선별 후 발생하는 폐잔재 플라스틱을 혼합하여 투입물을 만들고, 이를 파일럿 규모의 열분해 시설을 설치하여 실험하였다. 즉, 이들 혼합폐기물의 연속식 저온 열분해시 발생하는 생산물 및 배출오염물질의 종류와 특성에 대한 연구를 수행하였고, 이를 통해 시스템 설계에 필요한 기초 정보를 제공하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 열분해 대상물질

대상 실험재료는 반 건조 하수슬러지와 폐플라스틱 잔재물의 혼합물이다. 하수슬러지는 반 건조 슬러지에 해당하도록 탈수 슬러지와 건조 슬러지를 사전에 혼합하여 제조하였다. 사용된 탈수 슬러지는 인천 서구에 위치한 수도권매립지로 반입되는 하수처리장의 소화 후 탈수 슬러지이며, 건조 슬러지는 동 매립지내 슬러지 건조연료화 시설 (1,000톤/일)에서 상기의 탈수 슬러지를 LNG를 이용하여 열 건조하여 생산한 것이다. 즉, 하수처리장 소화조에서 메탄가스 생산 후 농축 및 탈수된 하수슬러지 129.3 kg (수분 78.4%, 회분 6.8%, 가연분 17.3%)과 동 하수슬러지의 건조 슬러지 142.3 kg (수분 7.9%, 회분 34.6%, 가연분 57.5%)을 열분해 실험을 위하여 혼합하여 합수를 41.6 %인 반 건조 하수슬러지 271.6 kg을 제조하였다.

폐플라스틱은 인천광역시 서구 소재 D재활용업체에서 아파트단지의 플라스틱류 분리배출물중 PP, PE, PS 등 재활용 가능 성분에 대한 수선별

후 발생하는 폐 잔재폐기물 중 불연물을 제외한 것이다. 동 업체에서의 선별 전 플라스틱과 선별 후 잔재물의 물리적 조성은 Table 1과 같다.

Table에서 보는 것처럼 실험에 사용된 폐플라스틱류는 거의 대부분이 플라스틱이며 소량의 비닐류와 고무류가 포함되어 있다. 이 폐플라스틱 112.4 kg를 상기 반 건조 하수슬러지와 혼합하여 최종적으로 수분 29.5%의 혼합 투입물 384.0 kg을 제조하였다. 탈수슬러지와 건조슬러지를 혼합하여 제조된 반 건조 슬러지, 폐플라스틱 잔재물 그리고 이 양자를 혼합한 혼합 투입물의 물리학적 조성은 Table 2와 같다.

### 2.2. 열분해 장치

Fig. 1은 연구에 사용된 연속식 열분해 장치 모식도이다. 그림에서 보듯 실험에 사용된 저온 열분해 장치의 주 공정설비는 투입물 건조장치와 건조된 투입물에 대한 열분해 장치이다. 건조장치와 열분해 장치는 직렬로 연결하였고, 열 전달 효율을 높이기 위하여 상부 건조기와 하부 열분해기의 2단으로 구성하였다. 투입물은 스크류 교반·이송 형식으로 하였으며, 건조기는 0.75 RPM으로 그리고 하부 열분해기는 0.71 RPM로 하여 시간당 85.3kg으로 정속 투입하였다. 체류시간은 건조기 25분, 열분해 35분으로 총 60분이고, 이에 따라 총 투입시간 및 실험설비 운전시간은 4.5시간이다.

건조·열분해에 필요한 에너지는 최초 가동시 예열을 위하여 등유 18.7 L를 사용하였고, 열분해 가스 생성이 이루어진 이후에는 열분해 가스를 건조 및 열분해를 위한 열원으로 사용하였다. 열분해 가스의 연소 온도는 800°C~850°C이었으

Table 1. Physical Composition of Discharged Plastic from Apartment and Waste Plastic Residues after Hand Sorting by Recycling Company (wet weight %)

Waste components	Discharged plastic	Waste plastic residues
Paper	8.50	0.00
Vinyl	69.28	1.84
Wood	3.01	0.00
Plastic	6.13	97.42
Textile	11.21	0.00
Rubber	1.25	0.74
Incombustible	0.63	0.00

Table 2. Physical and Chemical Properties of Feedstock for Sewage Sludge and Waste Plastic Co-pyrolysis

Properties		Semi-dried sludge <sup>a)</sup>	Waste plastic <sup>b)</sup>	Feedstock (a+b)
Mixing ratio (%)		70.7	29.3	100
Proximate analysis	Combustible	35.6	91.0	51.7
	Moisture	41.6	0.5	29.5
	Ash	22.8	8.5	18.7
	HHV (kJ/kg)	8,765	37,217	17,016
	LHV (kJ/kg)	6,615	34,505	14,703
Ultimate analysis	Carbon (C)	32.43	71.26	43.69
	Hydrogen (H)	4.90	11.94	6.94
	Oxygen (O)	17.87	7.53	14.87
	Nitrogen (N)	4.78	0.00	3.39
	Sulfur (S)	0.86	0.07	0.63
	Chloride (Cl)	0.17	0.21	0.18

a) Prepared by mixing dehydrated sludge and dried sludge

b) Residues after sorting resources out from discharged plastic

\* Analysis: Korea Testing & Research Institute

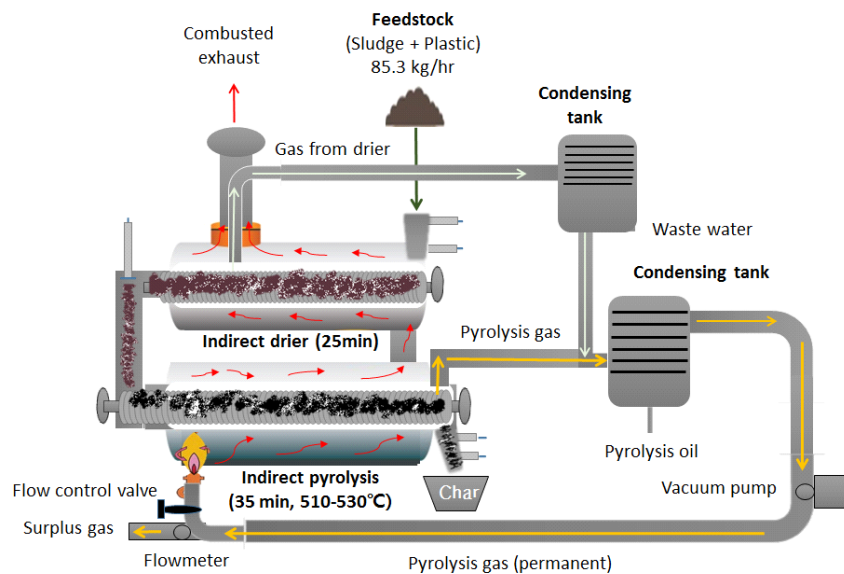


Fig. 1. The Process Schematic Diagram of Continuous Low-temperature Pyrolysis Facility.

며, 열분해기 내부 온도는 실험시간 동안 510°C~530°C 사이를 유지하였다. 연소된 열분해

가스가 열분해기를 거쳐 건조기에 도달한 온도는 300°C~400°C이었고, 건조기에서 투입물이 건조

되면서 발생하는 건조 배가스의 온도는 150°C~180°C 이었다. 그리고 열분해 가스가 건조기를 거쳐 최종 배출될 때의 배기가스 배출 온도는 225°C~275°C 이었다.

건조기에서 발생한 건조 배가스는 별도 포집라인을 통해 응축설비로 보내 응축수를 생산하였다. 응축수 설비를 거친 건조 배가스는 열분해장치에서 발생한 열분해 가스와 혼합하여 오일 생산탱크로 투입되었다. 오일 생산시설에서 열분해가스가 응축하여 오일이 생산된 후 비응축성 가스는 진공펌프를 통해 연소기로 공급하여 앞에서 설명한 대로 건조와 열분해용 연료로 사용되었다. 이때 열분해기 공급파이프에 밸브를 설치하여 열분해 온도를 유지하기 위한 가스 공급량을 조절하였다. 잉여가스는 별도라인으로 배출하여 소각처리 하였으며, 잉여 가스량에 대하여는 다이아프램식 가스미터(형식승인번호: 제MPI-H-07-83-8호)를 사용하여 그 양을 측정하였다. 한편 열분해장치에서 최종 열분해가 끝난 투입물은 스크류에 의하여 이송되어 탄화물 수집호퍼를 통해 배출되도록 하였다.

### 2.3. 생성물 등 분석

열분해 실험결과 발생하는 물질인 가스, 오일, 탄화물에 대해 공업분석과 원소분석 등을 하였다. 열분해 가스는 비응축 가스를 그리고 오일류는 오일 생산설비에서 열분해 가스의 응축으로 발생한 오일류를 대상으로 하였다. 한편 건조기에서 발생한 건조 배가스 응축수에 대하여는 47개 수질항목을 분석하였다. 또한, 자체 열원으로 사용하기 위해 열분해 가스가 연소된 후 열분해기와 건조기를 거쳐 최종 배출되는 연소 배가스에 대하여는 대기환경보전법 시행규칙 별표8 규정의 배출허용기준 항목을 분석하였다. 아울러 잔류성 유기오염물질관리법 시행규칙 별표 3 규정에 따른 다이옥신 농도를 열분해가 안정적으로 이루어지는 시점부터 열분해 실험이 종료된 이후까지 총 4시간 15분 동안 별도로 측정하였다. 열분해 생성물과 배출오염물질 등에 대한 각각의 분석항목과 분석법은 Table 3과 같다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열분해 가스

반건조 슬러지와 폐플라스틱 혼합 투입물에 대

한 열분해 결과 발생된 가스중 비응축성 가스의 구성성분은 Table 4와 같다. 열분해 가스의 저위 발열량은 40.9 MJ/Nm<sup>3</sup>로서 도시가스 중 LPG 57.8 MJ/Nm<sup>3</sup> 보다는 작았고 LNG 40.0 MJ/Nm<sup>3</sup>와 유사하였다. 또한 가스내 수분함량은 응축공정과 오일 생산공정 거치면서 제거됨에 따라 3.0 mg/L 로 매우 작았다. 열분해 가스는 이와 같이 수분함량이 낮고 저위발열량이 LNG와 유사하여 연료로의 사용 잠재력은 컸으나, 반면 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 등 불연성 기체의 함량이 30%이상으로 높았다. 이는 파일럿 실험설비가 연속식 열분해시스템이므로 투입물 공급시 불가피 하게 외기가 유입되기 때문이다. Table 4에서의 질소의 양을 기준으로 계산하면 외기의 유입율은 전체 열분해 가스량의 19.6%로 추정되었다.

열분해 가스 발생량 중 공기펌프 2대에 의한 건조 및 열분해 열원으로 사용된 가스량 측정은 전체 384.0 kg에 달하는 투입물 규모와 4.5시간에 걸친 운영시간, 열분해 온도의 변화 등 실험여건상 측정상의 오차가 컸다. 따라서 가스량에 대한 직접 측정보다는 물질수지에 의하여 추정하는 방법을 사용하였다. 총 생산된 열분해 가스량은 투입물 건조총량에서 오일류와 탄화물의 양을 제할 경우 184.8 kg으로서 투입물 건량의 68.3%이다. 그러나 열분해기 내부에 왁스와 그을음 등으로 부착된 일부 열분해 잔재물이 있기 때문에 이보다는 다소 적을 것으로 판단된다. Table 4의 조성분석은 물농도 기준으로 전체의 73.58%에 대한 것이기는 하나 동 결과로 개략적인 열분해 가스의 밀도를 계산하면, 외기 유입량을 제외하면 1.249 kg/Nm<sup>3</sup> 이고 외기유입량을 포함하면 1.259 kg/Nm<sup>3</sup> 로서 공기의 밀도인 1.293 kg/Nm<sup>3</sup>과 유사한 수준이다. 이 밀도 중 외기 제외 밀도를 기준으로 발생 가스량을 추정하면 148.0 Nm<sup>3</sup> 이다. 여기에 외기 유입율 19.6%를 감안하면 물질수지에 의한 이론상 최대 발생량은 177.0 Nm<sup>3</sup>이다. 한편 공기펌프를 통해 자체 열원으로 공급되고 남은 잉여 가스량은 측정결과 총 17.4 Nm<sup>3</sup>이었다. 이 잉여 가스량을 상기 전체 발생 열분해 가스량에서 제하면 자체 에너지 원으로 소모된 가스량은 전체 발생량의 최대 약 90.2%에 해당한다. 앞에서 언급한 대로 열분해 가스는 발열량에서는 연료로서 가치가 충분하나 외기 유입에 따라 불연성 기체의 비율이 크기 때문에 열분해 가스를 외부공급 연료로 사용되기 위해서는 별도의 정제과정 [20]이 필요할 것으로

Table 3. The Analysis Items for Products and Pollutants from Sewage Sludge and Waste Plastic Co-pyrolysis

Sample name	Analysis items	Analysis methods
Pyrolysis gas	Moisture (mg/L)	GV-100S, GASTEC Co., Japan
	LHV (kJ/kg) <sup>a)</sup>	KS I ISO 6976(2007)
	Permanent gas, Hydrocarbon compounds <sup>a)</sup> (mole %)	KS I ISO 6974-6(2008)
Pyrolysis <sup>a)</sup> oil	LHV (kJ/kg)	Solid fuel product quality analysis test
	Ultimate analysis (%)	C, H, O, N, S, Cl Official test method of waste
Pyrolysis char <sup>a)</sup>	LHV (kJ/kg)	Solid fuel product quality analysis test
	Proximate analysis (%)	Moisture, Combustible, Ash
	Ultimate analysis (%)	C, H, O, N, S, Cl
	Heavy metals & others (mg/kg)	Hg, Cd, Pb, As, Cr Official test method of waste Pb, Cu, Cd, Cr+6, As, Hg, CN, TCE, waste PCE, Organophosphorus compounds, Oil (%)
Air pollutants <sup>b)</sup>	Gaseous material (ppm)	Total 18 items such as O(%), Br & Br compound, CO, NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> S, HCl Official test method of air pollution
	Granular material (mg/Sm <sup>3</sup> )	Total 9 items such as dust, Hg & compounds, Pb & compounds
	Dioxane <sup>c)</sup> (ng-TEQ/Sm <sup>3</sup> )	PCDDs/DFs Official test of persistent organic pollutants
Condensate water (47 items)	Basic water quality items (mg/L)	BOD, COD <sub>Mn</sub> , SS, (pH), TN, TP Official test method of water pollution
	Normal-hexane extract (mg/L)	Mineral oils, Animals and plants oils
	Trace components (mg/L)	Total 39 items such as Phenol, CN, Cr, Fe (dissolved), Zn, Cu, Cd, Hg

a) Korea Testing &amp; Research Institute

b) KOREA SYNTHESIS POLLUTION INSTITUTE OF TESTING CO., LTD,

c) LABFRONTIER Inc. Sampling: Stack sampler (AST-MC, ASTECK, Korea)

Table 4. The Analysis Results of Sludge and Waste Plastic Co-pyrolysis Gas

Total	Total	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Methane	Ethylene	Ethane	Propane
Mole (%)	73.58	16.68	1.61	15.32	5.11	7.27	11.57	6.39	7.07	2.56
Weight (g/mol)		44.01	28.01	28.02	32.00	2.016	16.04	28.05	30.07	44.09
Weight* (%)	100.0	35.3	2.2	20.7	7.9	0.7	8.9	8.6	10.2	5.4

\* Weight percentage when 73.58 mol is set to 100%

판단된다. 그러나 자체 열분해 에너지원으로서의 소모율이 크고 또한 막분리 등 정제비용이 크기 때문에 잉여 가스는 시설의 규모에 따라 발전, 온수생산 등의 방법을 선택하는 것이 합리적인 것으로 판단된다.

### 3.2. 오일

오일 생산설비에서는 다량의 물과 오일의 혼합 물이 27.7 kg 발생하였는데, 이는 건조 배가스에 대한 응축수 생산이후에도 아직 상당량의 수분이 포함된 상태로 열분해 가스와 혼합되었기 때문이

다. 이중 수분을 제외한 순수한 오일류는 투입물 건량의 4.2%인 11.5 kg 이었고, 성분분석 결과는 Table 5와 같다. 생산된 오일의 저위발열량은 32.5 MJ/kg 로서 열량이 높아 연료로서의 가치가 있었으나 연소시 대기오염물질 배출과 함께 시설의 부식 등을 일으킬 수 있는 황과 염소의 함량이 각각 0.2 % 이상이였다. 오일의 활용을 위해서는 응축수 생산시설에서 최대한 수분을 분리해야하며, 이후 오일과 수분의 별도 분리장치도 필요하다. 오일을 외부 공급용으로 활용하려면 수분분리 외에도 연료기준에 맞추기 위한 정제가 필요하다. 이는 오일의 생산량과 정제비용 등을 감안하면 비경제적일 것으로 판단되므로 열분해 가스와 마찬가지로 자체 연소에 의한 열 이용방식이 보다 현실적일 것이다.

### 3.3. 탄화물

탄화물은 투입물 건량의 27.5%인 74.3 kg이 발생하였으며, 성분분석 결과는 Table 6과 같다. 탄화물의 저위 발열량은 10.2 MJ/kg으로서 열분

해 가스나 오일류가 기존 연료제품과 유사한 발열량을 보이는 것과는 달리 국내 무연탄 19.3 MJ/kg, 유연탄(연료용) 24.9 MJ/kg, 아역청탄 20.9 MJ/kg 대비 절반정도에 불과하였다. 또한 원소분석 결과 납성분이 225 mg/kg이었다. 동탄화물은 폐기물관리법 시행규칙 별표 5의 3 재 활용기준 중 유기성오니를 가공하여 연료로 제조하는 경우의 납 항목을 충족하지 못하는 것으로 나타났다. 따라서 탄화물의 경우 열분해 장치의 내부 소요에너지 등으로 자체 활용하는 것이 바람직할 것으로 판단되었다. 아울러 탄화물을 폐기물로 반출처리 할 경우 지정폐기물 여부가 시설 운영비에 큰 영향을 줄 수 있다. 탄화물에 대해 폐기물관리법 시행규칙 별표 1에서 규정하는 유해물질을 용출시험을 통해 분석한 결과 11개 항목 중 구리 및 그 화합물만 0.009 mg/kg이었고 나머지는 불검출로 나타나 지정폐기물에 해당하지는 않았다.

Table 5. Ultimate Analysis Results of Oil from Sewage Sludge and Waste Plastic Co-pyrolysis

LHV (MJ/kg)	Elements (weight %)						
	Total	C	H	O	N	S	Cl
32.5	100	64.16	11.46	22.56	1.36	0.25	0.21

Table 6. The Analysis Results of Char from Sludge and Waste Plastic Co-pyrolysis

	Items	%	Items <sup>a)</sup>	mg/L
Proximate analysis	Moisture	0.00	Pb	ND
	Combustible	68.33	Cu	0.009
	Ash	31.67	Cd	ND
Ultimate analysis (%)	LHV (MJ/kg)	10.2	Cr <sup>6+</sup>	ND
	C	36.17	As	ND
	H	2.07	Hg	ND
	O	27.28	CN	ND
	N	1.63	TCE	ND
	S	0.58	PCE	ND
	Cl	0.6	OPC <sup>b)</sup>	ND
	Oil (%)			ND
Heavy metals (mg/kg)	Hg	0.1		
	Cd	8.41		
	Pb	225		
	As	5.43		
	Cr	280		

a) Wastes Control Act Enforcement Rule Attached Table 1

b) Organophosphorus compounds

### 3.4. 연소배가스

열분해가스를 연소하여 자체 건조 및 열분해 열원으로 사용한 후 최종 배출되는 배가스에 대한 성분분석 결과는 Table 7과 같다. Table에서 보는 바와 같이 특히 일산화탄소, 황산화물, 시안화수소의 배출농도가 높은 수준이었다. 따라서 향후 동 실험과 같이 슬러지와 폐플라스틱을 혼합하여 열분해를 할 경우 완전연소에 필요한 연소실 온도 유지, 2초 이상의 체류시간 그리고 SO<sub>x</sub>, HCl 과 같은 산성가스를 제거 할 수 있는 세정 시설 [21] 등의 설치가 필요할 것으로 판단되었다. 다이옥신에 대한 분석결과는 기준인 0.1 ng-TEQ/Sm<sup>3</sup> 보다 작아 실제 운영에서 문제가 되지 않을 것으로 보였다.

### 3.5. 응축수

건조 배가스를 응축하여 발생한 폐수에 대하여 수질오염물질 47개 항목을 분석한 결과는 Table 8과 같다. Table에서 보는 바와 같이 건조시설에서의 가열에 의한 유기질과 질소화합물의 휘산으로 BOD와 총질소가 높은 수준이었다. 생물학적 처리를 위한 BOD와 질소의 비율을 고려할 때 질소의 높은 농도는 수 처리 공법 선정에서 유의해야 할 부분으로 판단되었다. 또한 n-H 추출물질, 시안, 음이온계면활성제, 기타 유기화합물질 등 미생물 활동에 영향을 주는 항목들에 대한 처리가 필요한 것으로 판단되었다. 열분해 후 발생하는 건조 배가스와 열분해 가스에서 발생하는

응축수 일부는 투입물내 산소와 수소에 의하여 생성되기도 하나 대부분은 투입물에서 공급된다.

본 연구와 같은 경우 투입물량의 30% 정도가 폐수로 발생하는 점을 감안하면 발생 응축수의 농도와 특성 그리고 이들을 경제적으로 처리하기 위한 방안이 필수적이다. 따라서 열분해 시설은 가능하면 하수처리장, 폐수종말처리장을 갖춘 공단이나 침출수처리시설이 있는 매립장 부지내가 유리하며, 발생폐수를 이들 수 처리시설에서 병합 처리 하는 방안이 가장 합리적이다. 다만, 하수처리장 등에서 요구하는 병합처리 기준을 감안하여 특정항목에 대하여 일정수준의 전처리가 필요할 수 있다.

## 4. 결론

함수율 41.6%의 반 건조 하수처리장 소화슬러지 271.6 kg를 자원회수 선별 후의 폐플라스틱 잔재물 112.4 kg과 혼합하여 함수율 29.5%의 파일럿 규모 연속식 저온 (85.3kg/hr, 510°C~530°C) 열분해 실험을 하였다. 실험결과 열분해가스 발생량은 투입물 건량의 최대 68.3%이고 발열량은 40.9 MJ/Nm<sup>3</sup>로서 연료로서의 가치가 충분하였다. 그러나 연속식 열분해 방식에 따른 외기 유입율이 19.6%이므로 잉여가스는 정제 후 외부 공급보다는 발전, 온수생산 등 자체 활용하는 것이 기술·경제성 면에서 합리적일 것으로 판단되었

Table 7. Analysis Results of Exhaust Gas from Sewage Sludge and Waste Plastic Co-pyrolysis

Items		Value	Items		Value
Gaseous material (ppm)	H <sub>2</sub> O (vol %)	3.77	Gaseous material (ppm)	F compounds	0.327
	O <sub>2</sub> (%)	14.00		Chlorinate vinyl	ND
	Br & compounds	ND		Phenol & compounds	ND
	CO	411.43		Formaldehyde	0.047
	NH <sub>3</sub>	1,568	Dichloromethane	0.013	
	NO <sub>x</sub>	30.86	Granular material (mg/Sm <sup>3</sup> )	Dust	8.07
	SO <sub>x</sub>	84.86		Hg & compounds	0.0003
	H <sub>2</sub> S	0.141		Zn & compounds	0.135
	CS <sub>2</sub>	2.019		Cd & compounds	ND
	HC	24.00		Pb & compounds	0.124
Benzene	0.015	Cr & compounds		0.04	
HCN	22.96	Cu & compounds	0.026		
As & compounds	ND	Ni & compounds	0.023		
HCl	0.313	Dioxane (PCDDs/DFs) (ng-TEQ/Sm <sup>3</sup> )		0.034	



Table 8. Water Quality of Condensed Waste Water from Sewage Sludge and Waste Plastic Co-pyrolysis

	Items	Value (mg/L)		Items	Value (mg/L)
Basic water quality items	BOD	6,797	Com- pounds	PCB	ND
	COD <sub>Mn</sub>	4,795		Phenol	388
	SS	267		Trichloroethylene (CHCl=CCl <sub>2</sub> )	ND
	TN	3,982		Tetrachloroethylene (CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub> )	ND
	TP	0.252		Anionic surfactant	10.80
	Organic phosphorus	0.025		Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	5.047
	pH	(9.0)		Dichloromethane (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.015
Normal-hexane extract	Mineral oils	573	Tetrachlorocarbon (CCl <sub>4</sub> )	ND	
	Animals & plants oils	277	1,1-Dichloroethylene	ND	
Heavy metal	CN	334	1,2-Dichloroethane	ND	
	Cr	0.088	Chloroform (CHCl <sub>3</sub> )	ND	
	Fe (dissolved)	6.36	1,4-Dioxane	19.733	
	Zn	7.731	Di-EthylHexyl Phthalate (DEHP)	1.27	
	Cu	0.471	Vinyl chloride (CH <sub>2</sub> =CHCl)	ND	
	Cd	0.023	Acrylonitrile (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N)	132.24	
	Hg	0.0038	bromoform (CHBr <sub>3</sub> )	ND	
	As	ND	Acrylamide (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO)	ND	
	Pb	0.27	Naphthalene (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	180.53	
	Cr <sup>6+</sup>	ND	Formaldehyde (CH <sub>2</sub> O)	34.59	
	Mn (dissolved)	ND	Epichlorohydrin (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ClO)	3.611	
	F	2.84	toluene (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	4.405	
	Se	ND	xylene (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	2.954	
	Ni	0.2			
	Ba	0.179			

다. 오일은 투입물 건량의 4.2% 발생하였고, 저위발열량은 32.5 MJ/kg 수준으로서 휘발유, 경유 등과 유사한 수준이나 연소시 시설부식 등을 일으킬 수 있는 황과 염소의 함량이 각각 0.2% 이상이었다. 탄화물은 투입물 건량의 27.5%가 발생하였고, 저위 발열량은 10.2 MJ/kg으로서 무연탄, 유연탄(연료용)의 절반정도에 불과하였으며 용출시험 결과 지정폐기물에는 해당하지 않았다. 열분해 가스를 연소하여 자체 열원으로 사용한 후 최종 배출되는 배가스는 특히 일산화탄소, 황산화물, 시안화수소의 배출농도가 높았고, 다이옥신(PCDDs/DFs)은 0.034 ng-TEQ/Sm<sup>3</sup> 로서 기준치 이내로 분석되었다. 건조 배가스를 응축하여

발생한 폐수는 수질오염물질 47개 항목 중 상대적으로 총 질소의 농도가 높았고, 이외에도 n-H 추출물질, 시안 등이 높기 때문에 총 발생량과 수질을 감안하여 전처리 후 하수처리장 등에서의 병합처리 방식을 고려할 필요가 있었다.

## References

1. G. Bertanza, P. Baroni, M. Canato, Ranking sewage sludge management strategies by means of DecisionSupport Systems: A case study, *Resour., Conserv.*

- Recycl.*, **110**, 2 (2016).
2. L. Zhang, C. Xu, P. Champagne, Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment, *Bioresour. Technol.*, **101**, 2715 (2010).
  3. W. Yu, J. Yang, X. Wu, Y. Gu, J. Xiao, Jiangwei Yu, Yafei Shi, J. Wang, S. Liang, B. Liu, H. Hou, J. Hu, Study on dewaterability limit and energy consumption in sewage sludge electro-dewatering by in-situ linear sweep voltammetry analysis, *Chem. Eng. J.*, **317**, 981 (2017).
  4. E.H. Kim, J.K. Cho, S.B. Yim, Digested sewage sludge solidification by converter slag for landfill cover, *Chemosphere*, **59**, 388 (2005).
  5. Aránzazu Peña, Maria Dolores Mingorance, Sabina Rossini-Oliva, Soil quality improvement by the establishment of a vegetative cover in a mine soil added with composted municipal sewage sludge, *J. Geochem. Explor.*, **157**, 182 (2015).
  6. Caterina Maulini-Duran, A. Artola, X. Font, A. Sánchez, A systematic study of the gaseous emissions from biosolids composting: Raw sludge versus anaerobically digested sludge, *Bioresour. Technol.*, **147**, 50 (2013).
  7. M. Tańczuk, W. Kostowski, M. Karaś, Applying waste heat recovery system in a sewage sludge dryer - A technical and economic optimization, *Energy Convers. Manag.*, **125**, 127 (2016).
  8. I. Fonts, G. Gea, M. Azuara, J. Abrego, J. Arauzo, Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16**, 2784-2785 (2012).
  9. Y. Cao, A. Pawłowski, Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobi, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16**, 1659-1660 (2012).
  10. B. Bratina, A. Šorgo, J. Kramberger, U. Ajdnik, L.F. Zemljič, J. Ekart, R. Šafarič, From municipal/industrial wastewater sludge and FOG to fertilizer: A proposal for economic sustainable sludge management, *J. Environ. Manag.*, **183**, 1013 (2016).
  11. H.J. Huang, T. Yang, F.Y. Lai, G.Q. Wu, Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.04.018> (2017).
  12. X. Wang, B. Zhao, X. Yang, Co-pyrolysis of microalgae and sewage sludge: Biocrude assessment and char yield prediction, *Energy Convers. Manag.*, **117**, 326-334 (2016).
  13. Nadia Ruiz-Gómez, V. Quispe, J. Ábrego, María Atienza-Martínez, M.B. Murillo, G. Gea, Co-pyrolysis of sewage sludge and manure, *Waste Manag.*, **59**, 211-221 (2017).
  14. L. Chen, S. Wang, H. Meng, Z. Wu, J. Zhao, Synergistic effect on thermal behavior and char morphology analysis during co-pyrolysis of paulownia wood blended with different plastics waste, *Appl. Therm. Eng.*, **111**, 834-846 (2017).
  15. X. Zhang, H. Lei, L. Zhu, X. Zhu, M. Qian, G. Yadavalli, J. Wu, S. Chen, Thermal behavior and kinetic study for catalytic co-pyrolysis of biomass with plastics, *Bioresour. Technol.*, **220**, 233-238 (2016).
  16. J. Chattopadhyay, T.S. Pathak, R. Srivastava, A.C. Singh, Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE(high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET(polyethylene terephthalate)) and product analysis, *Energy*, **103**, 513-521 (2016).
  17. Alejandro Jaramillo-Arango, I. Fonts, F. Chejne, J. Arauzo, Product compositions from sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed and correlations with temperature, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **121**, 290-292 (2016).
  18. Shafferina Dayana Anuar Sharuddin, Faisal

- Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohamed Kheireddine Aroua, A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Convers. Manag.*, **115**, 324 (2016).
19. J.G. Park, J.K. Kim, B.H. Lee, The Study on Characteristics of Polystyrene by Low Temperature Pyrolysis by using Co and Mo Dispersed Catalysts, *J Korean Oil Chem. Soc.*, **33(4)**, 681-684 (2016).
20. L. Yang, X. Ge, C. Wan, F. Yuc, Y. Li, Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **40**, 1135-1139 (2014).
21. C.H. Ting, H.H. Chen, C.C. Yen, A PID ratio control for removal of HCl=SOX in flue gas from refuse municipal incinerators, *Control Eng. Pract.*, **16**, 287-291 (2008).