

화학제품제조업에서 배출되는 유기성슬러지의 화학적 특성

손병현*, 정문현*, 이주호*, 김민철**, 이재정**, 이만식***, 이강우**

*대한서대학교 환경공학과

** (주)유성 중앙연구소

*** 한국생산기술연구원

e-mail : bhshon@hanseo.ac.kr

Chemical characteristics of organic sludges generated from chemical product manufacturing industry

Byung-Hyun Shon*, Moon-Hun Jung*, Joo-Ho Lee*, Min-Choul Kim**, Jae-Jeong Lee**, Man-Sig Lee***, Gang-Woo Lee**

* Dept of Environmental Engineering, Hanseo University

** YOO SUNG Co. Ltd., R&D Center

*** Korea Institute of Industrial Technology

요 약

원소분석 결과 평균값은 “화합물 및 화학제품 제조업”의 경우 C 33.06wt%, H 4.34wt%, O 24.81wt%, N 5.18wt%, S 0.72wt%로 나타났으며, “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”의 경우 C 36.58wt%, H 4.74wt%, O 26.79wt%, N 5.09wt%, S 0.49wt%로 나타났다. 열중량분석 결과, B사에서 배출되는 슬러지는 700℃ 이상에서 그리고 F와 N사에서 배출되는 슬러지는 600℃ 정도의 온도에서도 연소가 가능할 것으로 판단된다. 연소테스트 결과, 산화반응과 동시에 열분해 반응이 일어나 고농도의 일산화탄소가 배출된다.

1. 서론

국내의 대규모 산업단지에 입주해 있는 많은 업체들로부터 다량의 유/무기성 폐기물이 배출되고 있는데, 1996년 런던의정서에 의거 2012년부터 유기성폐기물(축산분뇨, 음식물 쓰레기, 하수 슬러지 등)의 해양투기가 금지됨에 따라 각 업체는 대안을 마련하기 위해 고심하고 있다. 지금까지의 슬러지 자원화 기술은 대부분 음식물쓰레기 및 하수슬러지의 사료화, 퇴비화 기술에 집중적으로 연구가 진행되고 있었으나 최근에는 다양한 유기성폐기물의 혐기성소화, 탄화, 열분해, 소각 등으로 다양화되고 있다. 그러나 대부분의 자원화시설이 유기성폐기물의 물리·화학적 특성 및 지역적 특성이 반영되지 않아 여러 방면에서 개선해야 할 여지가 남아 있으며 특히, 대규모의 국가산업단지에서 발생하는 유기성폐기물은 제조업 종류에 따라 그 공정상의 특성이 반영되므로 일반적인 하·폐수처리장에서 발생하는 슬러지와는 구성성분이 다르다.

울산광역시 소재 2개 산업단지에서 발생하는 총 슬러지양 중 개별기업에서 처리하고 있는 786 톤/일의 처분방법은 해양투기 92%, 매립 4%, 재활용 3%, 소각 1% 등이다. 2008년 2월부터 슬러지 해양투기 중금속함량 기준 분석법이 함량분석법으로 변경되고 규제물질도 14개 항목에서 25개 항목으로 확대되는 등 해양투기 기준을 대폭 강화하고 있어[1] 해양배출 유기성슬러지 중 일부가 매립 혹은 다른 처리방법으로 바뀌어 질 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 울산광역시 소재 산업단지에 입주해 있는 업체 중 “화합물 및 화학제품 제조업”과 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”에서 발생하는 유기성슬러지의 원소분석, 발열량 분석 및 열중량분석을 실시하여 유기성슬러지의 최적 자원화 방안을 검토하고자 한다.

2. 연구내용 및 방법

유기성슬러지 원소분석의 경우 Vario EL 모델

(Elemental Analysen System사, Italia)을 이용하여 C, H, O, N, S 항목을 분석하였다. 발열량은 한국산업규격(KSM2057)에 준해 발열량계(Parr 6200, Parr Instrument Company, USA)를 사용하여 분석하였다. 또한 이와 병행하여 전체 수소 중 유효수소를 고려한 Dulong식, 산소가 CO₂로 존재하는 것으로 가정하는 Scheurer-Kestner식 및 산소의 1/2이 H₂O 1/2이 CO로 존재하는 것으로 가정하는 Steuer식을 가지고 고위발열량과 저위발열량을 계산하였다. 또한 유기성슬러지의 완전연소 온도를 판단하기 위하여 온도 변화에 따른 중량변화를 확인하는 열중량분석법(TGA)과 시료에 발열 혹은 흡열과 같은 화학반응의 발생유무를 확인하는 시차열분석법(DTA)을 수행하였다. 시료 약 10 mg을 주입하고 승온속도 10 °C/min로 1,000°C까지 승온하면서 온도변화에 따른 열중량분석을 수행하였다. 분석은 Thermo Analyzer(TA5000, TA instrument Company, USA)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 원소 분석

유기성폐기물의 원소조성을 조사하기 위해 15곳의 폐수처리장에서 각각 2회에 걸쳐 시료를 채취하였으며 원소분석 결과는 표 1과 같다. “화합물 및 화학제품 제조업”군에 속하는 8개 업체의 2회 분석한 원소 조성 평균값은 C 33.06wt%, H 4.34wt%, O

24.81wt%, N 5.18wt%, S 0.72wt%이었으며, “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군에 속하는 7개 업체의 2회 분석한 원소조성 평균값은 C 36.58wt%, H 4.74wt%, O 26.79wt%, N 5.09wt% 그리고 S 0.49wt%로 나타났다. 산업분류에 따른 업종별 특징을 살펴보면, “화합물 및 화학제품 제조업” 및 “코크, 석유 정제품 및 핵연료 제조업” 두개의 업종에서 발생하는 슬러지의 원소조성은 모든 항목에서 거의 비슷한 결과를 보였다.

3.2 발열량 분석

일반 하수슬러지의 경우 40wt% 이하의 수분을 포함한 경우 소각 시 직접이용이 가능하다는 연구결과가 있다[2,3,4,5]. 이에 본 연구에서는 유기성슬러지의 직접소각 이용을 위한 40 wt% 수분이 슬러지의 발열량 분석을 통해 직접 소각처리 가능 여부를 알아보고자 하였으며 또한 유기성슬러지의 전처리의 필요성도 확인하였다.

3.2.1 40wt% 수분 함유 슬러지

표 2에서 볼 수 있듯이, 3가지 발열량 계산식 중에서 가장 낮은 값을 나타내는 Dulong식을 이용하여 계산한 저위발열량이 2,000 kcal/kg이 넘는 업체는 “화합물 및 화학제품 제조업”군의 H와 K사에서 발생하는 슬러지와 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군의 Q사에서 배출하는 슬러지로 나타났다. Dulong식

[표 1] 원소분석결과

업체번호	산업분류 코드 업종	Unit : wt.%														
		C			H			O			N			S		
		1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균
B	화합물 및 화학 제품 제조업	17.1	22.7	19.90	3.7	3.1	3.40	27.6	28.7	28.15	1.7	3.4	2.55	1	0	0.50
G		37.2	39.1	38.15	4.9	4	4.45	22.2	20.4	21.30	10	9.8	9.90	0.6	0	0.30
H		51.8	60.5	56.15	5.5	3	4.25	19.6	15.8	17.70	4.4	4.2	4.30	0.3	0	0.15
J		28.4	29.8	29.10	4.5	4.2	4.35	27.1	26.6	26.85	4.8	4.2	4.50	0.6	0	0.30
K		44.9	30.4	37.65	5.1	4.6	4.85	33	28.9	30.95	6.8	5.2	6.00	0.5	0	0.25
O		29	39.2	34.10	4.9	6.1	5.50	25.8	32.7	29.25	5.5	6.5	6.00	1.3	0	0.65
P		43.8	16.8	30.30	4.7	4.3	4.50	23.9	20.4	22.15	10.2	0.9	5.55	0.8	0	0.40
R		20.8	17.4	19.10	4.3	2.6	3.45	23	21.3	22.15	2.5	2.8	2.65	2.6	3.9	3.25
업종별 평균		-	-	33.06	-	-	4.34	-	-	24.81	-	-	5.18	-	-	0.72
D	코크스, 석유 정 제품 및 핵연료 제조업	44.1	40.2	42.15	4.1	6.1	5.10	30.6	31.2	30.90	5.8	6.2	6.00	0.7	0	0.35
E		24.6	22.8	23.70	5.3	3.7	4.50	21.4	19.9	20.65	3.7	3.7	3.70	0.9	0	0.45
F		41.2	42.4	41.80	4.8	6.2	5.50	28.1	29.4	28.75	6.5	6.8	6.65	1.3	0	0.65
M		39.2	54.4	46.80	4.9	3.7	4.30	29.8	31.6	30.70	5.9	0.4	3.15	0.4	0	0.20
N		35.1	-	35.10	5	-	5.00	26.3	-	26.30	5.4	-	5.40	0.4	-	0.40
Q		41.3	38.7	40.00	5.1	5.7	5.40	26.7	30	28.35	9.7	7.6	8.65	0.8	0	0.40
S		26.5	-	26.50	3.4	-	3.40	21.9	-	21.90	2.1	-	2.10	2.4	-	2.40
업종별 평균		-	-	36.58	-	-	4.74	-	-	26.79	-	-	5.09	-	-	0.69

[표 2] 40wt% 수분 슬러지의 발열량

업체 번호	산업분류코드 업종	Dulong		Scheurer, Kestner		Steuer		실측값 ³⁾
		HHV ¹⁾	LHV ²⁾	HHV ¹⁾	LHV ²⁾	HHV ¹⁾	LHV ²⁾	
B	화합물 및 화학제품 제조업	2,950	483	4,284	861	3,630	676	1,292
G		4,994	1,861	5,735	2,196	5,381	2,036	4,097
H		6,399	2,547	7,004	2,827	6,719	2,695	4,593
J		4,105	1,278	5,138	1,698	4,635	1,493	2,875
K		4,413	2,061	5,321	2,569	4,878	2,321	4,295
O		4,436	1,462	5,401	1,869	4,937	1,673	2,772
P		4,122	1,753	5,044	2,233	4,593	1,998	3,988
R		4,218	818	5,287	1,118	4,776	975	2,082
D	코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업	4,323	1,919	5,212	2,391	4,775	2,160	4,452
E		5,181	1,245	6,141	1,550	5,686	1,406	2,631
F		4,653	1,534	5,504	1,883	5,092	1,714	4,561
M		4,483	1,565	5,406	1,966	4,957	1,771	3,662
N		4,778	1,657	5,686	2,048	5,247	1,859	3,354
Q		4,744	2,182	5,540	2,618	5,156	2,408	4,305
S		4,323	1,146	5,279	1,477	4,817	1,317	2,544

1) 가연분 만의 고위발열량, 2) 전체폐기물 기준 저위발열량[소각로 설계 시 사용], 3) (가연분+회분)만의 저위발열량[실측치]

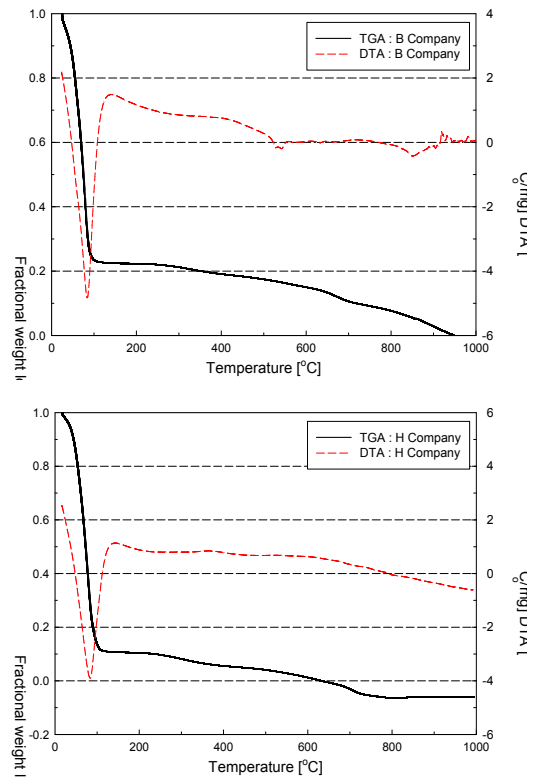
을 이용하여 계산한 저위발열량이 2,000 kcal/kg을 넘는 3개 회사의 슬러지는 직접 연소 처리로 에너지화하는 것이 가능할 것으로 판단되지만 자체 이용하거나 에너지화하기 위해서는 수분건조나 탈수시스템의 확립이 선행되어야 할 것으로 사료된다.

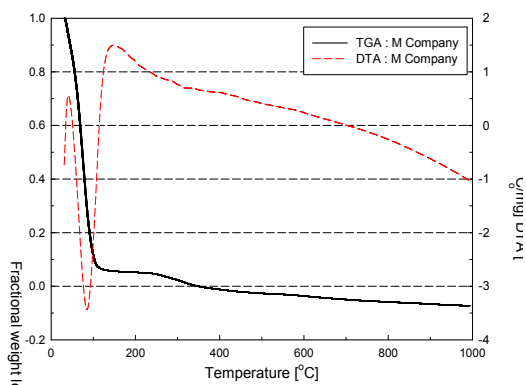
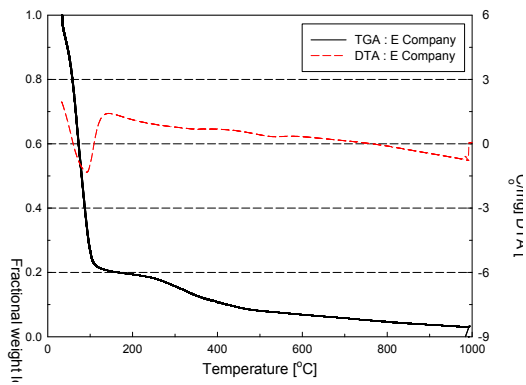
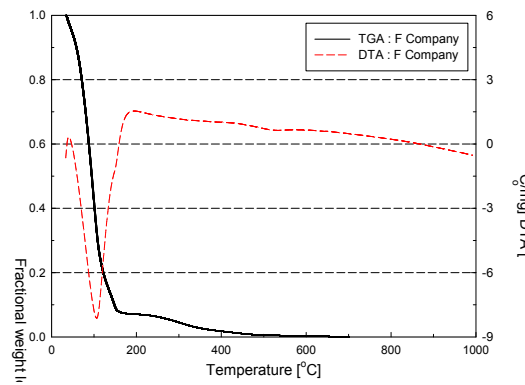
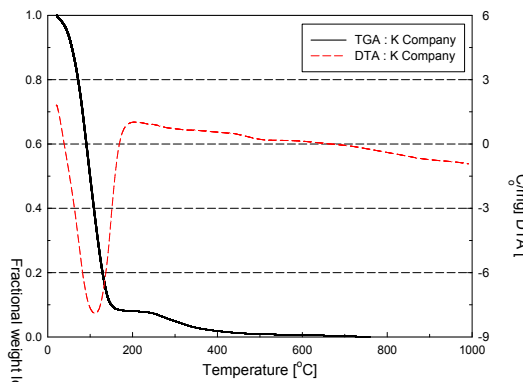
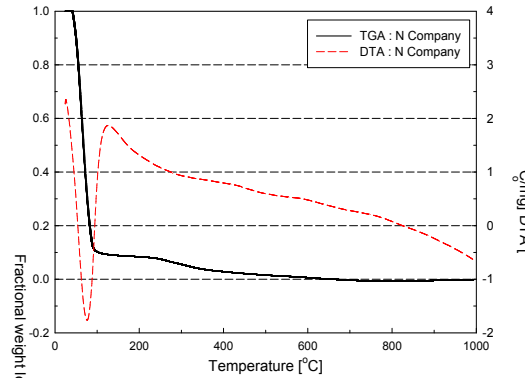
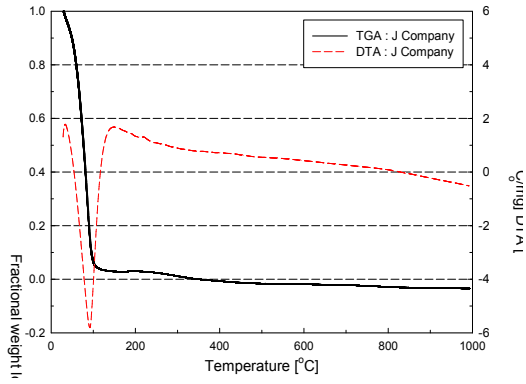
3.3 열중량 분석

그림 1은 “화합물 및 화학제품 제조업”과 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”군에 속하는 업체에서 발생하는 유기성슬러지에 대한 TGA/DTA 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 1에서 볼 수 있듯이, B사 시료의 경우 108℃ 부근에서 수분 및 휘발분의 증발이 일어나고 150~700℃ 사이에서 1차 감량, 700~940℃ 사이에서 2차 감량이 일어나며 약 800℃ 부근에서 흡열반응이 진행되는 특징을 보이고 있다. 연소에 의해 이루어진 중량의 변화로 생긴 변곡점은 2종류의 다른 성분이 포함된 것으로 판단되며 연소온도는 최소 700℃ 이상 유지되어야 할 것으로 사료된다. N사에서 발생하는 유기성슬러지의 경우 95℃ 부근에서 수분 및 휘발분의 증발이 일어나고 150~500℃에서 감량 및 연소가 일어나며 약 825℃ 부근에서 흡열반응이 진행되는 특징을 보이는 단일종으로 구성된 슬러지인 것으로 보이며 500℃ 이하에서도 연소가 가능할 것으로 판단된다.

F사 슬러지의 경우 161℃ 부근에서 수분 및 휘발분의 증발이 일어나고 200~500℃ 사이에서 감량 및 연소가 일어나며 약 867℃ 부근에서 흡열반응이 진행되는 특징을 나타내는 단일종으로 구성된 슬러지인

것으로 판단된다. 특히 600℃ 정도에서도 연소가 가능할 것으로 판단된다. “화합물 및 화학제품 제조업”과 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”은 연소온도에서 큰 차이를 보이고 있는데 이는 수산화나트륨과 요소 등을 생산하는 “화합물 및 화학제품 제조업”에 속하는 B사에 비해 폐수에 소량의 유류가 섞여 있고 고분자화합물을 생산하는 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”에 속하는 F와 N사에서 발생하는 유기성슬러지가 더 많은 양의 휘발성 성분을 함유하고 있기 때문으로 사료된다.





[그림 1] “화합물 및 화학제품 제조업”의 4개 업체와 “코크스, 석유 정제품 및 핵연료 제조업”의 4개 업체의 TGA/DTA 그래프.

사사

본 연구는 국토해양부 지역기술혁신 연구개발사업의 연구비지원(과제번호 08지역기술혁신B-03)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] 한국자원공사 폐기물시설설치실, “국내 폐기물 에너지화 현황 및 활성화 방안”, 제6회 환경정책 설명회 및 신기술 발표·전시회, pp. 591~605, 2008.
- [2] 환경부, “저온건조기술에 의한 슬러지 감량화 및 연료화에 관한 연구”, 2006.
- [3] 김유성, “보조연료가 필요없는 하수 슬러지 자체 소각 방법”, 대한환경공학회 98년 춘계학술연구발표회 논문초록집, pp. 653~656, 1998.
- [4] 환경부, “생활폐기물 소각시설에서의 하수슬러지 혼합소각 지침”, 2007.
- [5] 황진우, “하수슬러지성상에 따른 건조-소각을 위한 슬러지 성분분석 연구”, 한국폐기물학회지, 제 19권, 제3호, pp. 283~291, 2002.