

하수슬러지의 건분화에 관한 연구

서형남* · 강승규 · 이재한 · 김남중 · 민경소

<라파즈한라시멘트 기술연구소>

1. 서 론

도시생활인구 및 하수도보급률의 급격한 증가와 하수도시설의 확충에 따라 하수슬러지의 발생량도 급격히 증가하고 있으며, 이에 따르는 하수슬러지의 처리문제가 시급한 문제로 대두되고 있다. 1999년 말 현재 우리나라에 설치된 150개소의 하수종말처리시설에서 발생하는 슬러지의 양은 1,574천톤으로 이중 매립처분된 양이 641천톤으로 전체의 40.7%를 차지하며, 해양투기 820천톤(52.1%), 재이용 80천톤(5.1%), 그 외 소각 등의 방법으로 처분되고 있다. 폐기물관리법의 개정으로 2003년 7월 이후에는 매립처리가 금지되게 되어있어 각 지자체의 경우 하수오니처리에 대한 근본 대책이 시급한 실정이다. 소각처리의 경우 시설의 입지선정에 어려움이 있고, 과도한 투자비 및 운영비의 부담이 문제점으로 대두되고 있다. 해양투기의 경우도 해양오염방지법에 따라 향후 금지될 전망이다, 기타 퇴비화나 토지개량제로 활용하는 방법이 있으나 까다로운 조건과 경제성 등이 문제점으로 지적되기 때문에 지속적인 대책이 요구되고 있다.

시멘트 공정은 원료공정, 소성공정 그리고 완성공정으로 크게 나눌 수가 있으며, 마찬가지로 시멘트 산업에서 폐기물을 재활용하는 경우도 크게 3가지로 나눌 수 있다. 불연성 폐기물의 경우 원료로, 가연성폐기물의 경우 대체원료로, 그리고 폐석고, 고로슬래그, fly ash 등은 시멘트 혼합재로 이용이 가능하다. 가연성 폐기물을 재활용 경우 장점은 기존의 석탄등의 화석연료의 사용을 줄일 수 있고, 폐기물로부터의 에너지

회수를 극대화 할 수 있으며 소각 처리하여야 될 폐기물을 이용함으로써 전체적으로 배출가스의 발생을 줄일 수 있다. 또한 일반 소각 처리시 발생하는 ash 또는 슬래그 등이 그대로 시멘트 원료로 이용되므로 2차 오염원의 배출이 없다는 장점도 있다. 폐기물 소각처리시설로써의 시멘트 kiln이 지닌 특징으로는 1) 고온에서 처리된다. 2) 체류시간이 길다. 3) 산화분위에서 처리된다. 4) 열 용량이 크다. 5) 알칼리 분위기이다. 6) Ash의 발생이 없다. 7) 다량을 연속적으로 사용할 수 있다. 는 것이다.

따라서 본 연구에서는 하수슬러지의 시멘트 원료화, 연료화 그리고 킬른에서의 소각 등이 근원적 처리 방안인 것을 전제로 하였으며, 이 중 원료화를 위한 한 방편으로써 각종 건분화물질 종류별 하수슬러지의 물성 변화에 대해 검토하였다

2. 하수슬러지의 현황

하수 종말처리장에 수집된 하수슬러지는 침전, 농축, 소화 과정을 거쳐 마지막으로 탈수처리 되어 Cake 상태로 된다. 이 하수슬러지 탈수케익은 약 80%의 수분과 약 20%의 고형분으로 이루어지며 고형분은 다시 약 60%의 가연성분 및 40%의 ash로 이루어진다. 건조된 하수슬러지의 경우 약 3,000 kcal/kg 의 발열량을 보인다. 케익상태의 하수슬러지의 경우 약취도 2~3(직접관능법)의 약취가 발생하고 있으며 이는 황화수소 및 메틸메르캡틴에 의한 것으로 보여진다. Ash의 주요화합성분은 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO 등

<표 1> 국내 하수슬러지의 발생현황

년도	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	2001
발생량(천톤)	600	612	770	962	1771	1298	1348	1500	2102

이며, Alkali, P2O5, Cl 등의 미량성분이 존재한다.

<표 1>에 국내 하수슬러지 발생현황을 나타내었고, <표 2>에는 하수슬러지 cake의 성분 분석결과를 나타내었다.

한편 일본 시멘트 산업에서의 하수슬러지 처리 현황을 살펴보면, 태평양 시멘트와 Mitsubishi Material에서는 킬른 소성공정에의 직투입을 그리고 日本시멘트 崎玉공장과 秩夫小野田 藤原공장에서는 석회계 혼합재와 1:1로 혼합하여 건분화 한 후 원료로 활용하고 있다. 그리고 도쿠야마, 日立, 麻生 시멘트 등에서는 소각처리 후의 소각재를 원료로 활용하고 있다.

미국의 경우에도 90년대 이후 하수슬러지를 "Biosolids"라 명명하면서 매립, 해양투기 정책에서 재활용 정책으로 전환하였고, 유럽 대부분의 나라에서도 해양투기를 적극적으로 금지하고 있는 실정이다.

3. 실험 방법

하수슬러지의 경우 약 80%의 수분을 함유하고 있고 악취의 발생으로 시멘트 공정에 직투입 시 설비 등을 이용한 작업이 불가능하므로, 본 실험에서는 생석회, 시멘트, 슬래그 미분말 그리고 모래와 fly ash 등의 분말을 혼합하여 수분함유량을 낮추고 악취를 제거하기 위한 방법을 검토하였다.

생석회는 국내산의 hard burn된 것(경소생석회)과 soft burn된 것(연소생석회) 두 가지를 사용하였고, 시멘트는 당사에서 출하되는 1종 보통 포트랜드시멘트를 그리고 슬래그는 포항제철의 고로수재슬래그를 Blaine 4,000cm²/g 정도 되도록 분쇄한 제품을, 모래는 주문진 표준사, Fly ash는 하동화력 발전소에서 나오는 것을 사용하였다.

건분화를 위한 각종 재료들과 하수슬러지를 일정 비율로 시멘트물탈 믹서에서 1속으로 3분간 혼합하였고, 그 후 약 10분간 정치한 후에 신속수분측정기(Precisa HA 300)를 이용하여 수분을 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 생석회의 반응온도

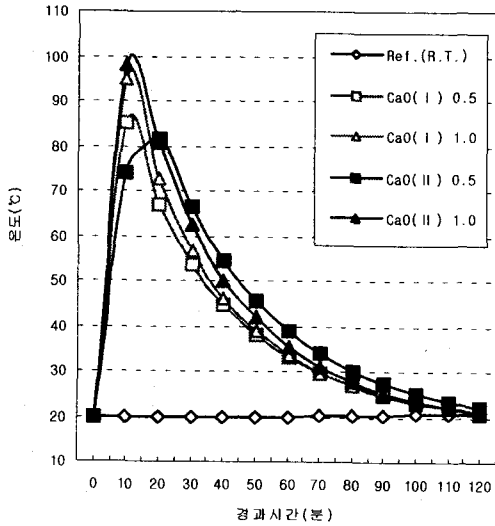
생석회는 물과 만나면 아래 식과 같이 열을 발생시키면서 발열반응을 한다. 실제로 슬러지와 혼합하여 사용할 때, 상당한 발열을 일으키므로 살균하는 작용도 있는 것으로 알려져 있다. 따라서, 생석회의 반응온도를 고찰할 필요가 있어서 실제 하수 슬러지와 1:1과 1:2로 혼합하여 반응 온도 이력을 측정하였고, 그 결과를 <그림 1>에 나타내었다.



<표 2> 하수슬러지 성분분석결과

수분 (wt.%)	발열량* (kcal/kg)	고형분 화학성분 (wt. %)											
		Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl(ppm)
78.9	3,079	57.70	18.74	11.25	3.81	4.09	0.86	1.15	0.89	0.53	0.26	1.14	6,300

* 발열량은 Dry base



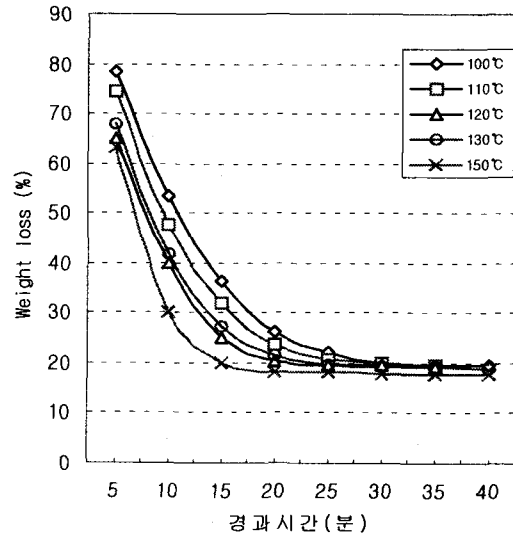
<그림 1> 생석회의 반응온도 이력

<그림 1>에서, Ref.는 room temperature이며, CaO(I)는soft burned 석회이며, CaO(II)는 hard burned 석회이다. 그리고, 0.5는 생석회와 하수슬러지의 혼합비율이 1:2인 것이며, 1.0은 생석회와 하수슬러지의 혼합비율이 1:1인 것이다.(이하, 동일함)

그림에서 알 수 있듯이 0.5의 비율로 혼합했을 경우엔 연소생석회 첨가 조성이 더 높은 발열 특성을 나타내는 것을 알 수 있으며, 1.0으로 혼합했을 경우에는 오히려 경소생석회가 더 높은 온도 특성을 나타냈다. 또한, 첨가량이 증가할수록 발열온도도 함께 상승하는 것으로 나타났다. <그림 1>의 결과로부터 혼합비율이 1:1인 경우 경소생석회와 연소생석회 모두 초기의 최대 도달 온도는 100°C 이상일 것으로 유추할 수 있다. 따라서, 생석회와 하수슬러지를 1:1로 혼합할 경우, 상당한 살균 특성 또한 부여할 수 있을 것으로 사료된다.

4.2 건조온도별 수분변화

하수슬러지의 건조온도 및 경과시간별 수분변화를 알아보기 위하여 100~150°C 사이의 단계별 온도에서 시간경과에 따른 수분 함량을 측정하였다. 170°C 이상에서는 건조 후 백연이 발생하는 것으로 보아 연소가 시작되는 것으로 판



<그림 2> 하수슬러지의 건조온도별 수분함량

단 되었다. 수분 측정은 측정하고자 하는 시료의 무게감량분(수분함량 (%) = 100 - 무게감량(%))으로 계산하였다.

수분 측정 결과를 <그림 2>에 나타내었는데 각 건조온도에 따른 차이는 크지 않았으며, 따라서 앞으로 진행되는 실험은 수분측정의 경우 모두 100°C에서 함량이 될 때 까지로 하였다.

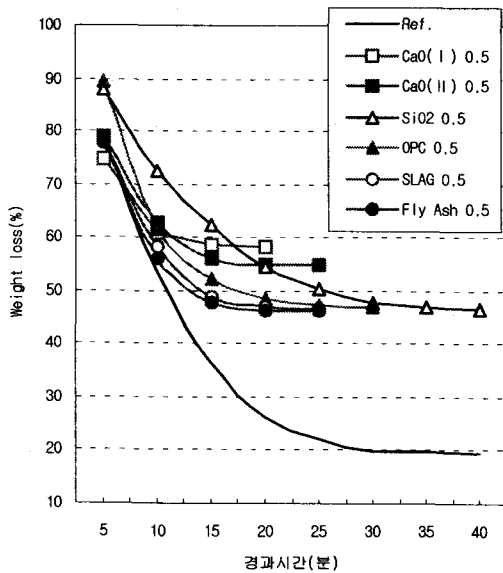
4.3 건분화재 종류별 수분함량 변화

4.3.1 건분화재 : 슬러지 = 1 : 2

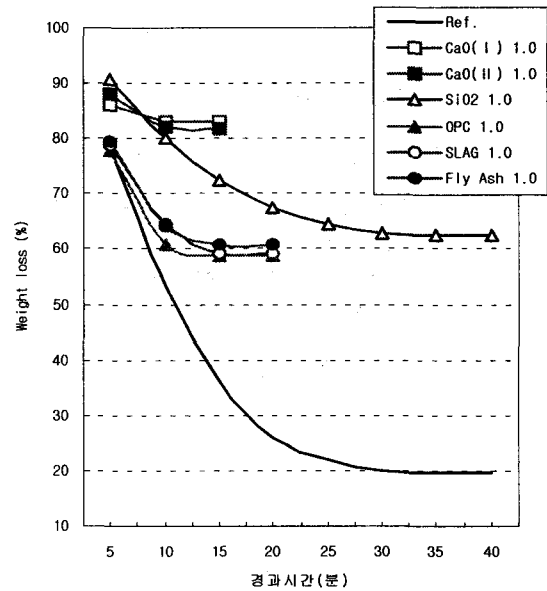
각종 건분화재와 슬러지를 1:2로 혼합하여 실험하였고, 그 결과를 <그림 3>에 나타냈다. 여기서, Ref.는 순수한 하수슬러지이다. 그림에서 처럼, 모든 건분화재에서 수분함량이 60% 이하로 감소하였다. 무게감소분(수분함량)이 제일 작은 것은 연소생석회로 42%이었으며 그 다음으로 경소생석회가 44%, OPC, 슬래그, 표준사(그림중의 SiO₂)는 53%, 플라이애쉬 54%의 순으로 나타났다. 즉, 생석회를 제외하고는 모두 53 ~ 54%의 함수율을 나타냈는데, 후자의 경우 슬러지와와의 화학반응은 거의 없고 물리적 첨가에 따른 수분의 감소가 주 원인으로 보여진다.

4.3.2 건분화재 : 슬러지 = 1 : 1

또한, 하수슬러지를 건분화하기 위한 혼합재로



<그림 3> 건분화제 종류별 수분함량 (0.5)



<그림 4> 건분화제 종류별 수분함량 (1.0)

앞에서 실험한 것과 같은 종류로 1:1로 혼합했을 때의 수분 특성을 <그림 4>에 나타냈다. <그림 4>에서 알 수 있듯이, 1:2로 혼합했을 때보다 수분 함량이 더욱 감소하는 것을 알 수 있으며, 생석회 첨가의 경우 다른 혼합재보다도 훨씬 높은 수분감량 효과를 나타내었다. 즉, 연소생석회의 경우 17%이었으며 그 다음은 경소생석회로 18%, OPC 38%, 플라이애쉬 39%, 슬래그와 표준사는 41%의 순으로 나타났다.

상기의 결과에서, 여러가지 건분화 재료 중 생석회의 경우가 가장 큰 수분감량 효과를 나타내고 또 1:1 혼합시에는 더욱 큰 효과를 발휘하는 것은 다량의 열이 발생하는 것으로 보아 혼합재 첨가에 의한 자연적인 수분 감소 이외에 활발한 소화반응(slaking), 증발등에 의한 것으로 판단된다.

4.4 생석회 첨가량별 수분함량 변화

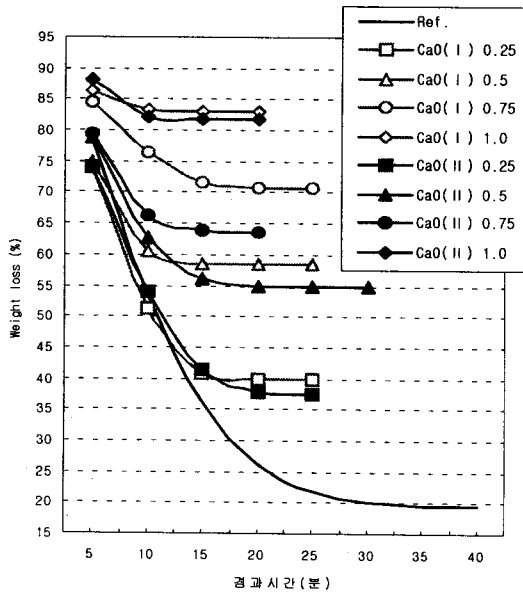
여러가지 건분화 재료 중 생석회가 가장 양호한 수분감량 특성을 나타내었기 때문에 본 항에서는 생석회 첨가량 변화를 좀더 세분화하면서 수분 감량 특성을 살펴보고 그 결과는 <그림 5>와 같다. 즉 생석회 혼합량을 0.25, 0.5, 0.75, 1.0으로 하였는데, 0.25는 생석회와 하수슬러지를 1:4, 0.5는 1:2, 0.75는 3:4, 그리고 1.0은 1:1로 혼

합한 것이다. 연소생석회의 경우가 경소생석회의 경우보다 수분함량이 약간 더 낮은 것으로 나타났다. 또한, 생석회를 가장 적게 첨가한 0.25 조성에서도 슬러지의 수분 함량은 대략 60% 이하로 나타났다.

지금까지의 실험결과를 종합하면 <그림 6>과 같다. 생석회를 혼합재로 사용했을 때가 타 재료에 비해 수분 감량 효과가 가장 좋은 것으로 나타나고 있으며, 혼합량이 많아질수록 함수율 또한 낮아지는 것을 알 수 있다.

한편, 하수슬러지에 각종 혼합재를 첨가해 혼합했을 때의 악취는 모든 시료에서 발생했으며, 그 정도의 차이는 미미한 것으로 나타났다. 하지만, CaO를 과량 첨가한 경우 그 악취 정도가 상대적으로 다른 것들에 비해 적은 것으로 나타났다.

또한, 시멘트 원료로서 시멘트 제조 공정에 투입하기 위해서는 각 공정조건에 맞는 원료로서 handling 할 수 있도록 수분이 조절되어야 할 것으로 판단되는데, 즉 bucket 벽면에서의 부착현상이나 각종 bin에서의 clogging 현상을 방지하기 위해서는 공정 조건별로 수분 함량을 조절할 필요가 있을 것으로 사료된다. 상기의 결과로부터 대략적인 건분화제 혼합량을 판단해 볼 때, 생석회 첨가의 경우에는 하수슬러지와 약 1:2 이



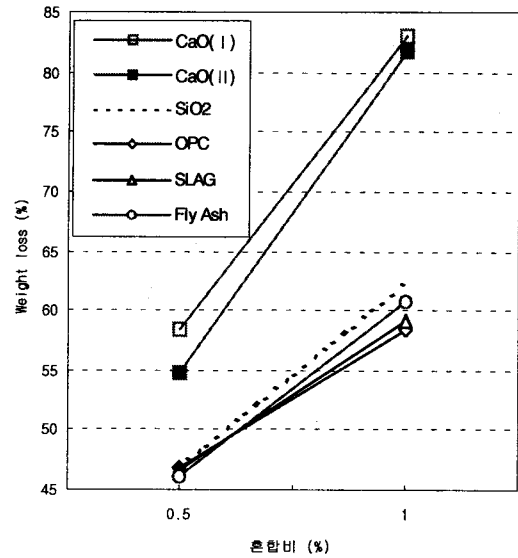
<그림 5> 생석회 첨가량별 수분함량

상 그리고 슬래그 미분말, 시멘트, fly ash, 모래 등의 경우에는 1:1 이상은 되어야 할 것으로 판단 되어진다.

5. 결 론

본 실험을 통하여 얻은 결론은 아래와 같다.

- 1) 여러가지의 혼합재를 하수슬러지에 사용했을 때, 함수율을 가장 낮게 낮출 수 있는 재료로는 생석회이었으며, 그 중에서도 연소생석회의 효과가 더 우수하였다.
(생석회와 슬러지 1:4 혼합의 경우 함수율은 약 60%, 1:2일 때 약 40%를 나타냄)
- 2) 생석회 1:1 혼합의 경우 단순혼합에 의한 수분 감소 이외에 소화반응(slaking), 증발등에 의해 수분 함유율 17-18%인 분말이 얻어졌으며, 다량의 열이 발생하여 시료의 온도가 약 100℃ 까지 상승하였다.
- 3) 생석회를 제외한 다른 혼합재 즉, 슬래그, 플라이애쉬, 표준사, OPC의 경우 1:2로 혼합할



<그림 6> 건분화재 종류별 수분함량

경우 함수율이 약 54%, 1:1로 혼합할 경우 함수율이 약 40% 정도를 나타내었다.

- 4) 이상과 같은 결론에 의하여 하수슬러지를 실제 시멘트 원료로서 시멘트 제조 공정에 투입하기 위해서는 보다 구체적으로 검토가 진행되어야 하겠지만, 원료handling의 입장에서 고려한다면 생석회는 하수슬러지와 최소한 1:2 그리고 기타 다른 혼합재는 1:1 이상으로 혼합해서 사용해야 할 것으로 판단된다.

<참고 문헌>

1. Yukinori yamazaki 등, "下水汚泥の セメント原料への有効利用"セメント.콘크리트論文集, No. 48, (1994)
2. 廣田洋二 등, "セメント製造と下水汚泥" セメント.콘크리트, No. 621, (1998)
3. 木次恭一 등, "セメントなどによる下水汚泥の砂狀化と處理物の有効利用, せ技年報, XXXI.