



## 온도변화에 따른 하수슬러지의 열분해 특성에 관한 연구

허상안, 고현웅\*

신라대학교 환경생명공학부, 동아대학교 환경공학과\*

(2003년 6월 25일 접수, 2003년 8월 2일 채택)

### A Study on the pyrolysis characteristics of sewage sludge by the temperature conditions

Sang-An Ha, Hyun-Woong Kho\*

Dept. of Environmental Engineering, Silla University,  
Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University\*

#### ABSTRACT

Pyrolysis of maize is experimentally investigated in bench-scale rotary kiln in semi-continuous operation. The operational parameters varied are the temperature(450~800℃), the solids residence time(7~20 min). Important parameters studied include the running time, water content of sewage sludge, solids amount of sewage sludge(TS%) by the varied temperature. Also, with the increasing of temperature, how the yield of oil and char product change was observed, and the distribution of gas production components was observed. The gas of C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> yield increased and oil of C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> yield decreased along with pyrolysis temperature of 670℃ by the run time of 9 min.

The results showed the expected strong influence of pyrolysis temperature and a noticeable influence of running time.

Key Words : Pyrolysis, Disposal of sewage sludge, Pyrolysis temperature, Water content of sludge

#### 초 록

본 연구는 bench-규모의 반자동식 로타리 킬른식 열분해로를 이용하여 실험하였다. 운전매개변수는 온도를 450~800℃로 변화시켜 실험을 실행하였고, 고형물의 열분해 공정의 체류시간은 7~20min내외로 변화하여 실험을 하였다. 본 연구에서 중요한 실험매개변수는 운전시간, 슬러지 수분함량, 고형물량에 따라 온도를 변화시켜 열분해특성을 연구하였다.

운전시간 9분의 일정한 상태에서 670℃ 조건은 탄소쇄 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>의 물질의 생성은 증가하였지만, C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>를 함유한 오일성분은 감소하는 것으로 나타났다. 본 연구결과에서 온도변화에 따른 열분해 온도에 의해서는 미치는 영향은 크지만, 최적의 온도상태의 운전시간의 변화에 따라 발생 량의 차이가 무시할 정도로 나타났다.

핵심용어 : 열분해, 슬러지처분, 열분해온도, 슬러지의 수분함량

## 1. 서론

하수슬러지의 처리방향에 대한 관심이 증대되고 있다. 2003년 7월부터 하수슬러지의 육상매립이 전면 금지되고 가까운 장래에는 해양배출에 대한 규제가 점차 강화될 예정이다.

하수종말처리시설의 증가와 고도처리로 하수슬러지의 발생량은 매년 증가하고 있음에도 불구하고 육상매립과 해양배출이 어렵게 되어감에 따라 지금까지의 하수슬러지 처리정책을 재검토하고 경제적이고 효율적인 하수슬러지 처리를 위한 중장기정책 방향을 수립해야 할 상황에 직면하고 있다.

미국과 유럽의 경우 하수슬러지의 재활용을 통한 자원화 사업이 꾸준히 진행되어 왔으나, 우리나라는 관련제도 및 기술적 문제 등의 제반 여건에 따라 그간 하수 슬러지의 재활용이 활발히 진행되지 못했다. 또한 퇴비화는 농림부의 비료공정규격에 의하여 비료원료로서 도시지역 하수슬러지의 퇴비화는 원칙으로 금지하고 있어 재활용에 큰 걸림돌로 작용하고 있는 실정이다. 따라서 슬러지 처리시설인 소각, 용융 및 열분해 기술들이 관심이 고조되고 있다. 최근, 하수 처리장장의 신설 내지는 증설이 대폭 증가되고 2차 고도처리의 도입도 증가되는 추세이며, 이는 국민생활 수준의 향상이라는 측면과 국민의 환경권 보장이라는 면에서 더욱 증가할 것으로 전망되고 있다<sup>1,2,3)</sup>.

일반적으로 적용되고 있는 방법은 소각과 매립이며 매립처분 방법은 하수슬러지 첨가물에 의한 지하수의 오염, 매립지 용지부족 등 이미 한계상황에 이르고 있으며, 소각처리에 의하여 dioxine 등과 같은 유해가스 발생으로 2차적인 환경오염을 유발시키고, 연소반응시 효과적인 산소공급이 어렵기 때문에 선진국에서는 점차 규제하는 움직임을 보이고 있다<sup>4)</sup>. 이런 문제점들을 해결하기 위해서 지금까지 우리나라에서는 각종 연구조사를 통하여 하수슬러지의 처리방안에 대하여 많은 대안을 제시하고 있다. 그러나 이러한 대안들은 체계적인 현장여건의 분석 없이 진행된 관계로 많은 문제점을 야기시키고 있다<sup>5)</sup>. 이런 관점에서 보면 슬러지를 재활용하거나 슬러지량을 최대한 줄여 처리하는 방안이 가장 경제적으로

보이며 최근 이에 관한 연구 및 개발이 활발해지고 있다<sup>6,7,8)</sup>. 유기성 폐기물을 환경친화적으로 감량화합과 동시에 에너지화를 위한 기술개발이 필요하다.

본 연구에서는 국내의 발생 슬러지를 처리하기 위해서 소각설비의 환경부하에 대한 문제점과 공정상 소각기술에 비하여 연속처리상의 문제를 안고 있는 것으로 다른 대안으로 급부상하고 있는 열분해설비의 경제성과 초기설계에 대한 기초자료를 제공하기 위해서 열분해공정의 운전시 온도변화에 따라 발생되는 문제점과 특성을 파악하기 위한 연구이다.

## 2. 이론적 배경

열분해기술은 가연성 폐기물을 처리하여 2차오염물질의 발생을 최소화시키면서 에너지를 회수하는 기술의 하나로서 개발되고 있다. 열분해는 폐기물을 무산소 또는 저산소 상태에서 고온(500~1000℃)으로 가열하는 조작이며, 연소는 발열반응에 의하여 이루어지나 열분해는 흡열반응에 의하여 진행된다.

소각은 연소반응에 의하여 각종 유기물을 산화 분해시켜, 최종적으로 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 생성하고, 부산물로서 탄소와 불연물인 회분이라는 형태로 남기지만, 이에 비교하여 열분해는 탄소쇄가 긴 고분자화합물을 산소가 없는 상태에서 환원 분해시켜, 액상성분 및 각종 저분자유기화합물화로 생성되어 진다<sup>9)</sup>.

### 2.1 생성물의 상관관계

열분해 과정에서 생성물의 상관관계를 규명하기 필요한 인자를 무차원으로 나타내면 다음의 값으로 나타내어진다.

$$\Theta = \frac{T - T_0}{T_H - T_0} \quad \text{[식 1]}$$

여기에서  $T_H$ 는 가열온도이고,  $T_0$ 는 초기온도를 나타낸다.

회전식 열분해간의 길이에 대한 상관관계를 무차원으로 나타내면 다음과 같다<sup>10)</sup>.

$$z^* = \frac{z}{L} \quad \text{[식 2]}$$

L은 회전로의 전체길이와 z는 축방향 길이다.

열분해에서 생성되는 물질흐름의 상관관계는 다음과 같은 흐름비로 나타낼 수 있다.

$$\beta_i = \frac{m_i}{m_{BM,0}} \quad \text{[식 3]}$$

생성되는 i종이 물질량과  $m_{BM,0}$  값은 유입되는 유기성물질의 전체 량의 값이다.

### 2.2 분해 온도에 따른 반응생성물

열분해의 온도가 높으면 높을수록 고분자화합물이 더욱더 적은 탄소쇄의 저분자로 분해되고, 온도가 낮을수록 생성되는 물질의 탄소쇄는 길게 된다. 일반적으로 각종 탄화수소화합물의 탄소수가 12개(C<sub>12</sub>)이상이면 고체상이고, 탄소수가 6개에서 12개(C<sub>6-12</sub>)이면 액체상, 탄소수가 6(C<sub>6</sub>)개 이하이면 기상으로 되는 점으로부터 열분해온도에 따라 탄소쇄의 분해정도에 따라 생성되는 연료의 상이 변화하게 된다.

탄소수가 길게 잘려서 액상의 기름이 생성되는 350~450℃에서의 반응을 액상화공정이라 하며, 750℃ 전후에서 탄소수가 짧게 잘려 가스가 생성되는 반응을 가스화공정이라고 말한다.

최근에는 고온에서 용융하는 열처리시스템이 개발되면서, 수소가스 및 메탄가스가 주로 생성되는 1100℃ 이상에서 반응을 용융가스화 반응이라고 한다<sup>11,12)</sup>.

열분해에 과정의 잔류하는 것은 탄화물로서 다른 말로는 Char라고도 하고, 순탄소와 유리 금속 토사를 포함한다. 일반적으로 상용화되고 있는 열분해 장치는 크게 고온분해와 저온분해로 구분이 된다<sup>12)</sup>.

### 2.3 물질과 에너지수지

회분공정에 대한 물질수지관계를 다음과 같은 식으로 나타내었다<sup>13)</sup>.

$$m_i + m_r = m_o + m_f \quad \text{[식 4]}$$

여기서  $m_i$  는 초기유입량,  $m_r$  는 생성량,  $m_o$  는 최종 유출량 및  $m_f$  는 소멸량이다.

에너지수지 관계는 폐쇄계에 대한 에너지수지를 계의 경계를 통한 물질의 출입이 있는지 없는지에 따라서 회분식 공정의 폐쇄계를 이용하여 나타내었다.

$$m_R = m_i - m_o \quad \text{[식 5]}$$

여기서 폐쇄된 열분해로에서 반응량  $m_R$  은 유입량과  $m_i$  과 유출량  $m_o$  차로 나타낼 수 있다.

### 2.4 열분해 속도

열분해반응은 그 구조가 매우 복잡하고 특성화하기가 어려워 일반적인 화학공학적 접근방법을 적용할 수 없는 많은 단점을 가지고 있다. 따라서 단순화한 속도론식을 적용하여 가장 기본적인 속도론만을 해석하고자 한다. 한편, Friedman 등의 연구에서는 PET의 반응차수가 1차에 가깝다고 보았으며 가열속도를 주요변수로 택하여 가열속도를 포함한 속도식을 택하여 속도론적 해석을 행하기도 하였으나, 본 연구에서는 가열속도가 그리 큰 영향을 끼치지 못한다고 판단하여 일반적인 속도식을 적용하였다<sup>4)</sup>.

일반적으로 대부분의 합성고분자 분해반응 속도식은 다음에 나타나는 [식 6]과 같이 간단한 미분식으로 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dw}{dt} = k(w_i - w_\infty)^n \quad \text{[식 6]}$$

여기서, k는 분해반응의 반응속도상수(min<sup>-1</sup>), n은 반응차수, t는 반응시간(min)을 의미한다. 그리고,  $w_i$ 는 분해가 진행되는 동안 어느 특정 시간에서의 질량(g)이며,  $w_\infty$ 는 실험이 종결되었을 때 반응기 내에 존재하는 잔사의 질량(g)을 나타낸다. 즉,  $w_i - w_\infty$  값은 열분해에 의해 분해된 슬러지의 총 질량(kg)을 의미한다.

Coats-Redfern 등은 열분해반응을 시간에 따라 초기, 중기, 말기의 3단계로 구분하여 다른 반응속도식을 적용하였고 대부분의 연구자들은 처음 n차 반응이라고 보고 모델식을 세웠으나 결론에서 1차에 가깝다고 보았다. 이와 같이 대부분의 유기물질의 분해반응은 1차로 알려져 있기에 본 실험에서도

1차로 가정하였다. 그러면 [식 6]은 다음의 [식 7]이 된다.

$$\frac{dw}{dt} = -kw \quad \text{[식 7]}$$

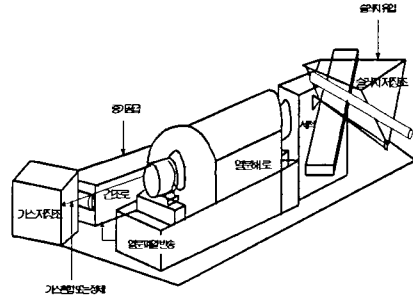
여기서,  $w$ 는 반응시간에 따른 반응기내 슬러지의 잔류량(g)이다. [식 7]는 적분과정을 거치면 최종적으로 다음의 [식 8]과 같이 된다.

$$\ln \frac{w_0}{w} = -kt \quad \text{[식 8]}$$

### 3. 실험 및 방법

본 연구에 있어서 건조/열분해 공정은 슬러지 처리용량은 50분당 2kg의 슬러지가 열분해가 일어날 수 있도록 운전을 실행하였다. 장치구성은 저장조, 세척과정을 갖춘 건조와 열분해로 및 가스저장 단계로 구분하여 설치되어 있다. 본 연구에서 실험온도는 건조단계에서 100℃ 증기공급과 열분해단계에 발생하는 폐열이 반송되도록 하여 평균 250℃가 유지되도록 하였고, 건조조건에서 수분의 함량이 85-91%까지 건조되는 운전조건에서 열분해 온도는 450~800℃ 범위에서 온도가 변화되는 동안 열분해 공정에서 발생하는 특성을 실험하였다. 본 연구에서 슬러지를 열분해 하는 공정을 건조와 열분해 단계로 구분하였으며, 슬러지가 분해되는 공정단계 중 건조로에서 40분까지 건조가 실행되도록 하였으며, 온도조건에 따라 열분해 운전시간은 7-20분 범위에서 열분해가 실행되도록 진행하였고, 열분해 조건을 변화시켜 온도와 열분해의 특성관계를 규명하였다. 본 연구의 실험이 진행되는 동안 열분해로의 압력을 일정하게 유지하고, 분해로에 환원성 분위기를 유지하기 위해서 질소가스를 동시에 공급하였다.

본 연구에서 실험장치는 [Fig. 1]에 잘 나타내었다. 본 실험에서 생성되는 성분분석은 C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>의 탄소계열의 성분을 표준가스로 제조한 분석 값과 실제로 채취된 시료를 GC-MS(HP, US)로 분석하여 상대 값을 이용하여 정성 값과 표준가스의 조성에 따른



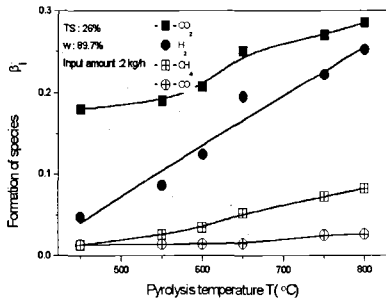
[Fig. 1] Schematic diagram of pyrolysis reactor for disposal of sewage sludge

값과 비교하여 전체 값에 따른 정량을 분석하였다. CO와 CO<sub>2</sub>는 적외선원광분석기(UR-330SG, Japan), 일부 미량의 SO<sub>2</sub>는 적외선 형광분석기(Pulse UV, fluorescence method)를 이용하여 자동 측정하였다. 중금속 분석을 위한 시료채취는 미국 EPA방법에 따라 실행하였고, 중금속 분석기는 ICP(동일 시마즈)와 AA(HP, US)를 이용하여 분석하였다. 수분함량의 측정은 수분측정기(MR-200, Japan)을 이용하여 측정하였다.

### 4. 결과 및 고찰

4. 1 온도변화에 따른 열분해물질의 상관관계  
열분해에 유입되는 유기성물질은 열분해 반응에 의해서 1차적으로 분해 가능한 40%가 2차적으로 분해하여 CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>로 최종산물 생성되고, 나머지 열분해 부산물이 60%는 2차적으로 CO, H<sub>2</sub>로 생성되어진다. 또한 생물량에서 열분해반응 K<sub>1</sub>에서 온도가 낮은 조건에서 열분해오일의 분해가 쉽게 가능한 것과 열분해가 힘든 것으로 분류되어진다. 이에 따라 분해가 쉬운 열분해오일은 CO, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 생성되어지고, 열분해오일에서 분해가 힘든 부분은 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 및 H<sub>2</sub>로 생성되어진다.

[Fig.2]의 결과에서 1차적 반응물과 부산물이 2차적인 열분해 반응하여 생성되는 주 물질인 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO 및 CH<sub>4</sub>는 온도의 증가에 따라서 비례적으로 증가함을 볼 수 있다. 분해의 최종 산물인 CO<sub>2</sub>는 450~600℃ 범위에서 발생량의 상관관계는 큰 차이



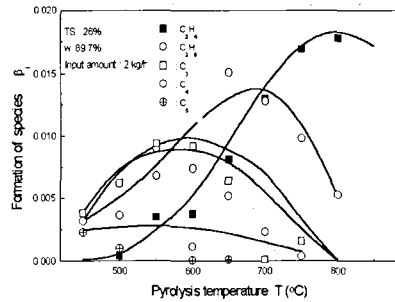
[Fig. 2] Influence of the pyrolysis temperature on the formation of single gas species

가 없었고, 600~800℃ 범위에서 650℃를 초과하는 온도조건에 발생량 증가함을 볼 수 있다. 온도변화에 따른 열분해 특성에서 슬러지를 효율적으로 분해함과 동시에 최적조건인 가스생산을 위해서 650℃ 범위가 가연성 가스인 CH<sub>4</sub>과 CO 생성이 효과적인 온도조건임을 볼 수 있었다.

탄소쇄가 큰 물질들은 [Fig.2]의 결과와 비교하면 발생량은 미량임을 볼 수 있다. [Fig.3]의 결과는 탄소쇄가 2개인 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>는 500℃이하의 온도에서 거의 발생이 없었지만 온도가 높아 질수록 증가하다가 800℃의 온도에서 생성이 감소됨을 볼 수 있었다. 또한 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>는 700℃까지 생성이 증가하다가 800℃에서 거의 생성이 없음을 볼 수 있다. 탄소쇄가 3에서 5개를 가진 물질의 온도가 500-600℃ 범위에서 효율적으로 생성되고 700-800℃ 범위에서 거의 생성이 없음을 볼 수 있었다. 이들의 결과에서 보면 CO, H<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>는 온도가 600-700℃까지 온도증가에 따라서 열분해가스의 량은 증가하였지만, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, 및 C<sub>5</sub>는 450-600℃ 범위내에서 증가함을 볼 수 있다. 따라서 탄소가 적은 물질은 고온 열분해조건에서 생성량이 많은 반면 탄소쇄가 큰 물질은 낮은 온도의 열분해조건에서 발생량이 많음을 볼 수 있었다.

열분해로에서 온도변화에 따른 물질변화를 조사한 결과는 [Fig. 3]와 같은 결과가 나타났다.

최종잔재물의 변화는 열분해 온도가 450~650℃ 범위에서는 최종적으로 발생하는 부산물은 16%에서 13%까지 유기물의 함량변화가 있었으나 650℃



[Fig. 3] Influence of the pyrolysis temperature on the formation of single gas species

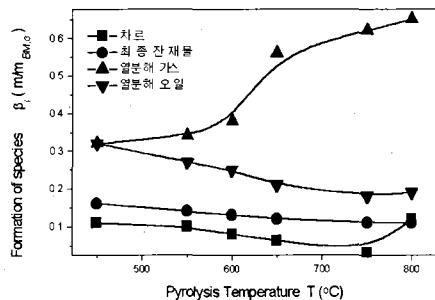
이상에서 물질의 변화량은 거의 없었고, 650℃ 이상에서 유기물의 분해는 거의 도달하는 것으로 조사되었다.

#### 4.2 열분해온도에 따른 생성물의 상관관계

열분해 온도조건에 따른 열분해 생성물의 상관관계를 나타내기 위해서 450-800℃ 범위로 온도를 변화시켜 발생량을 조사하였다.

[Fig. 4]의 결과에서 열분해가스는 450℃ 열분해 조건에서 발생량과 비교하면 차르, 오일 및 최종부산물물은 상대적으로 감소함을 볼 수 있었다.

슬러지 열분해로 인하여 발생하는 오일 및 차르 열분해가스의 변화량은 550℃ 이상의 온도에서 비례적으로 증가하고, 오일량은 상대적으로 감소하게 된다. 이 결과에서 저온 열분해 구간에서는 오일생성이 크고, 고온의 조건에서 가스발생이 크게 발생됨을 볼 수 있다. 온도조건이 650℃의 범위에서 열



[Fig. 4] Variations of Pyrolysis gas, tar and oil by the temperature

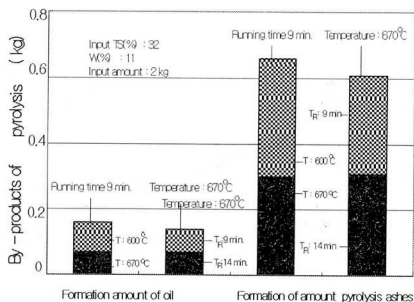
분해가스량이 최적조건으로 증가하기 시작하였으며, 차르 및 오일 최종부산물도 최적으로 감소하는 온도조건임을 볼 수 있었다.

### 4.3 온도조건과 Run time과 상관관계

본 실험에서 공정의 실행단계는 건조과정이 40min까지 실행된 후 열분해가 10min동안 실행되도록 운전이 일어나게 된다. [Fig. 5]의 결과는 동일한 run time에서 열분해 온도조건은 600~700℃에서 실험이 진행되는 동안 열분해 특성을 조사하였다. 따라서 슬러지의 열분해과정이 일어나는 체류시간은 건조과정을 포함하여 50min정도로 실행하였다. 열분해가 진행되는 시간이 길고, 열분해 온도가 높은 경우 가스생성의 증가와 슬러지 회분량과 오일 발생량의 감소에 효과적이다<sup>3)</sup>.

[Fig.5]는 슬러지 열분해의 특성연구에서 온도와 운전시간과의 상관관계를 규명하기 위해서 열분해 온도가 일정한 조건에서 운전시간을 변화시켜 부산물 생성관계와 운전시간을 9분의 일정한 조건에서 온도가 최적조건인 600℃와 670℃로 변화시켜 열분해특성을 나타내었다.

[Fig. 5]의 결과에서 보면 유입된 탈수슬러지는 TS 32%를 함유하고 있으며 건조한 후 함유율은 9%인 건조슬러지를 운전시간을 9분으로 동일한 조건에서 열분해온도 600와 670℃로 변화시켜 운전한 결과 오일은 0.07kg과 0.09kg가 생성되었고, 최종부산물인 고형물은 0.36kg과 0.30kg으로 온도가 670℃ 조건에서 고형부산물의 생성량 차이가 있음



[Fig. 5] By-product amount at the 600℃ and 670℃ of pyrolysis temperature by the variation of run time

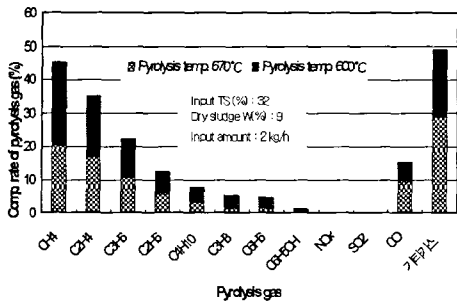
알 수 있었다. 또한 온도조건이 670℃의 동일한 조건에서 run time을 9분과 14분으로 변화시켜 실험한 결과 오일은 0.07kg과 0.68kg과 최종부산물은 0.30kg과 0.298kg으로 생성량의 변화는 큰 차이로 나타나지 않았다. 따라서 열분해 온도가 최적 조건일 때 일정 범위의 run time의 변화에서 열분해 생성의 특성에 큰 변화가 없음이 나타났다. 열분해 공정은 유기물을 산소가 없거나 희박한 상태에서 질소가스를 충전하는 조건에서 고온으로 가열하여 고분자량의 물질을 저분자화 하는 조작이다.

생성물질로는 액상, 고상, 기상으로 나뉘어 지는데, 액체 상태로는 고분자 유기물질인 오일, 방향족 물질, 저분자 물질 등이, 고체상태로는 열분해 잔류물인 char, 유기산, 방향족 물질들이 생성되며, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> 등의 기체가 발생된다. 또한 생성물 중 고상, 기상, 액상의 양이나 그 조성은 열분해온도, 가열속도, 수분함량, 시료크기 등의 운전요소에 따라 달라진다.

일반적으로 750℃ 전후의 열분해 온도가 유지될 때 유기성 고형물의 대부분은 가스로 생성되고, 가스종류는 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>계열과 탄화수소, 일산화탄소 등으로 되어 있는 가연성 가스가 발생되어진다. 따라서 열분해 과정에서 열분해로내 슬러지 혼합의 불균형과 건조과정에서 불완전 분해조건으로 인하여 로내의 열손실로 인하여 온도가 감소됨으로서 유기화합물을 포함하는 타르 또는 기름(알콜류, 벤젠류 등이 혼재) 등이 발생되어질 수 있다<sup>11,12,13)</sup>.

열분해온도 조건에 따라서 발생하는 600℃의 조건에서 열분해 결과 가스발생은 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>계열의 가스 발생량이 670℃ 일 때 보다 구성비가 낮게 나타났고, C<sub>6</sub>계열의 오일 발생량은 높게 발생하였다<sup>14)</sup>.

본 연구에서 운전시간이 9분으로 일정한 조건에서 열분해 온도가 600℃에서 가스화가 되지 않고 유입된 슬러지 2kg당 발생하는 오일류는 0.09kg이었고, 670℃의 열분해 온도에서는 0.07kg이 발생되었다. 이 결과에 의해서 열분해 온도가 높게 공급되는 경우가 저온열분해 단계에서 오일류의 생성이 낮게 발생되었다. 본 연구결과 가스생성의 조성비율을 보면 큰 차이는 없었지만 탄소쇄가 적은 가스는



(Fig. 6) By-product amount at the 600°C and 670°C of pyrolysis temperature by the run time 9 min

670°C에서는 구성비가 약간 높게 나타났고, 톨루엔 및 알킬올유는 600°C 조건에서 상대적으로 높게 나타났다.

#### 4.4 온도조건에 따른 함수율과 중량변화

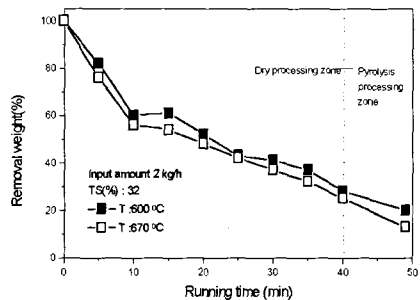
본 실험장치의 열분해과정에서 발생하는 폐열을 건조구간에 반송시켜 건조구간의 온도가 100~250°C를 유지하는 조건에서 운전시간이 40분의 구간까지는 건조, 40분에서 9분이 경과하는 구간은 열분해 구간으로 구분하여 600와 670°C의 열분해 조건에서 함수율이 변화되는 과정을 분해과정 중 건조와 열분해과정으로 구분하여 실험을 실행하였다. 건조단계에서는 증기발생기에서 100°C의 증기공급과 열분해단계에서 발생하는 폐열은 건조로로 반송시켜 평균 온도가 250°C가 유지되도록 운전하였다. 열분해온도의 증가에서 건조단계에서 유지되는 평균온도는 높게 유지하였다. (Fig. 5)의 실험결과에서 하수슬러지 분해과정 중 감량화 단계는 슬러지에 함유하고 있는 수분이 건조과정에서 90%정도까지 탈수가 일어났고, 열분해단계에서 열분해에 의하여 발생하는 열분해가스, 오일, 차르로 생성되고 최종적으로 생성되는 부산물은 10%범위내로 생성되었다. 실험에서 사용된 시료는 폐수처리장에서 소화와 탈수 후에 발생하는 32% 고형물 운전시간 40분까지는 건조단계로 600°C 경우 무게비가 32%까지 감소하였고, 열분해 후 최종 무게함량은 17%로 감소하였다.

670°C의 온도조건에서 건조/열분해를 실행한 후

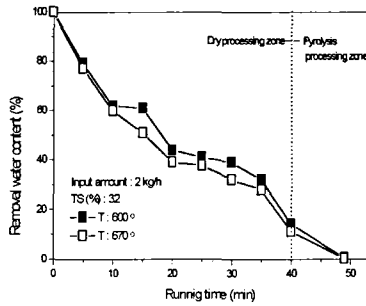
40분까지는 무게 감량율이 27%, 열분해 후 최종부산물 무게비는 13%까지 감소하였다. 무게함량의 감소는 건조단계에서 가스발생 및 대부분의 수분이 탈수된 무게함량의 비로 나타났다.

(Fig. 8)의 결과에서 운전시간 40분의 운전구간인 건조과정에서 수분은 최대로 89~91%까지 감량화가 발생하였다. 운전시간이 40분부터 열분해가 진행되는 구간으로서 수분감소량은 일정하지 않았지만, 하수슬러지 수분의 감량화는 98~99%까지 발생하였다. 건조단계에서 하수슬러지 감량화는 중량 감소율과 비슷한 패턴으로 감소하였으나 열분해단계에서 감량되는 양은 많지 않지만 탄화과정과 가스화과정으로 인하여 수분이 기화되는 과정으로 운전시간이 49분으로 될 때까지 최종부산물의 수분감소는 99%까지 감소함을 볼 수 있었고, (Fig. 7)과 (Fig. 8)의 결과에서 보면 온도가 670°C의 조건이 건조로에 반송되는 폐열의 손실이 적기 때문에 수분과 무게의 함량에서 보면 무게감소율은 수분의 감량과 비례적인 관계에 있기 때문에 건조에 반송되는 폐열 공급온도가 높은 경우가 효율적이었다.

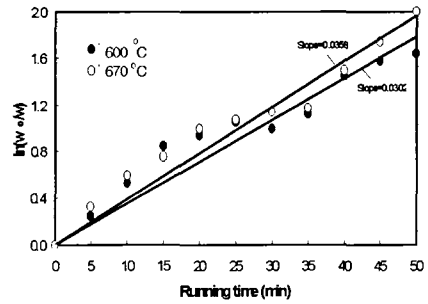
(Fig. 9)는 열분해 과정에서 건조와 열분해가 진행되는 동안 슬러지 양이 감소되는 열분해 속도식을 적용하여 나타낸 결과이다. 여기서,  $W_0$ 는 반응전 반응기내 슬러지의 질량, 즉 2kg을 나타낸다. (식 3)은 1차식을 나타냄을 알 수 있다<sup>14)</sup>. 좌변을 y축으로, 우변의 t를 x축으로 하여 plot을 하게 되면 그 기울기가 반응속도상수인 k를 나타내게 된다. 각각의 분해온도에서의 plot 결과를 (Fig. 6)에 나타내었다. Plot의 결과가 완전한 1차식의 직선을 나타내지는



(Fig. 7) Weight removal of sewage sludge by dry and pyrolysis processing



[Fig. 8] Specific gravity of sewage sludge by dry and pyrolysis processing by 600°C and 670°C



[Fig. 9] Plot for  $\ln(W_o/W)$  vs. Running time at the dry and pyrolysis processing by 600°C and 670°C

않았지만, plot 후 1차 regression을 행하여 기울기를 구했는데 어느 정도 만족할만한 결과를 얻을 수 있었고, k값은 각 온도가 670°C 일 때 0.0358, 온도가 600°C 일 때 0.0302로 나타났다. 실험결과에서 일정한 분해온도 조건에서 열분해 공정에서 운전되는 높을수록 슬러지 감량이 높게 나타났고, 반응 속도상수 k값이 증가함을 알 수 있었다.

### 5. 결론

하수슬러지를 감량화하고 분해하기 위해서 열분해 기술을 적용한 결과 다음과 같은 결론이 도출되었다.

열분해 온도조건에 따른 부산물의 생성관계는 열분해 최종산물인 CO<sub>2</sub>는 450~600°C 범위에서 발생량은 큰 차이가 없었고, 600~800°C 범위에서 650°C를 초과하는 온도조건에서 발생량이 증가함을 볼 수 있다. 온도변화에 따른 열분해 특성에서 슬러지를 효율적으로 분해함과 동시에 최적조건인 가스생산을 위해서 650°C 범위가 가연성 가스인 CH<sub>4</sub>과 CO 생성에 효과적인 온도조건임을 볼 수 있었다.

탄소체의 크기별 생성물의 생성관계를 보면 2개 인 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>는 500°C 이하의 온도에서 거의 발생이 없었지만 온도가 높아질 수록 증가하다가 800°C의 온도에서 생성이 감소됨을 볼 수 있었다. 탄소체가 3에서 5개를 가진 물질의 온도가 500~600°C 범위에서 효율적으로 생성되고 700~800°C 범위에서 거의 생성 없음을 볼 수 있었다.

열분해온도와 운전시간의 상관관계에서는 일정한

운전조건에서 열분해 온도가 600°C에 유입된 슬러지 2kg당 발생하는 오일류는 0.09kg이었고, 670°C의 열분해 온도에서는 0.07kg이 발생되었다. 이 결과에 의해서 열분해 온도가 높게 공급되는 경우가 저온열분해 단계에서 오일류의 생성이 낮게 발생되었다.

열분해 과정을 열분해 속도식 이용하여 k값을 구한 결과에서 온도가 600°C일 때 0.0358, 온도가 670°C일 때 0.0302로 나타났다. 실험결과에서 일정한 슬러지 함유량의 조건에서 열분해 온도가 높을수록 반응속도상수 k값이 증가함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. 환경부, “96년 하수처리장 슬러지 발생 및 처리현황”, (1997).
2. 환경처, “하수종말처리장 슬러지 광역처리 방안에 대한 타당성조사 연구”, (1994).
3. 삼성중공업, “다단식 열풍건조 이용한 하수 슬러지 지원화시설”, 폐기물자원화, 8권 3호, pp. 60~71, (2000).
4. Billigman, F.-m., “Kreislaufwirtschaft in der Praxis, V. 3, Llaerschlamment-sorgung: Behandlung-Verwertung Beseitigung Bundes-verband der Deutschen Entsorgungswirtschaft, V Koeln (1995).
5. 배재근, “하수슬러지 자원화 현황 및 전망”,



- 폐기물자원화, 8권 3호, pp. 7~29 (2000).
6. Laguna, O. and Collar, E.P., "Reuse of Plastics Recovered From Solid Wastes. Modification of Properties in PE Blends". *J. Polym. Eng.*, 7(3), pp. 169, (1987).
  7. 한국에너지기술연구소, "폐플라스틱 유동 층 열분해시험", 과제 최종보고서, (1995).
  8. 환경부, "하수슬러지 처리 정책방향", 일간건설신문, pp. 11-4~11-7, (2003).
  9. 정재춘 외 다수, "폐기물의 열분해 및 쓰레기 전화연료", 폐기물처리, pp. 289~290, (1998).
  10. Wolfgang, K., and Wolfgang W., "Experiments and mathematical modeling of maize pyrolysis in a rotary kiln" *Fuel* 78, pp. 65~72(2000).
  11. Poller, R. C., "Reclamation of Waste Plastics and Rubber : Recovery of Materials and Energy". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 30, pp. 152, (1980).
  12. Kaminsky, W. and Janning, J., "Processing of Plastic Waste and Scrap Tires into Chemical Raw Materials, Especially by Pyrolysis.", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15, pp. 660, (1976).
  13. Kummer, A., "Pyrolyse von ausgefaulten Klaerschlamm in der Wirbelschicht. Eine Entsorgungsalternative." Dissertation, University Hamburg, (1989).
  14. Gehardt, "Thermische Nutzung von Klarschlamm in Kraftwerksfeuerungen entsorgungspraxis", 3, pp. 50~58, (1996).