

어류폐기물의 탄화처리시 효율적 탄화조건에 관한 연구

정병곤[†]
군산대학교 환경공학과

Study on Efficient Carbonizing Conditions When Carbonizing Fish Offal

Byung Gon Jeong[†]

Department of Environmental Engineering, Kunsan National University Dae Hak Ro 558 (Miryong-dong),
Gunsan, Jeonbuk 573-701, Korea

요 약

어판장에서 발생하는 생선 손질 폐기물의 자원화를 목적으로 탄화실험을 실시하였다. 어류폐기물의 원소조성을 살펴본 결과 탄소함량과 수소함량이 각각 51.1%와 7.6%, 산소함량이 30.5%로 나타났다. 특히 질소와 황의 함량이 각각 9.8%와 1.0%로 높아 악취문제 등이 심각할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 어류폐기물의 원소조성을 다른 폐기물과 비교해볼 때 탄소 및 수소의 함량이 상당히 높은 것으로 나타나 생선폐기물의 최종처리는 열적처리가 적합한 것으로 나타났다. 고등어, 갈치, 조기를 대상으로 내장이나 몸통, 개별 생선이나 이들을 혼합한 시료 모두에 대하여 탄화실험을 실시한 결과 탄화되는 패턴은 시료 종류에 관계없이 유사한 경향을 나타내었다. 탄화시간에 따른 수율변화는 탄화시간 5분, 10분일 때 탄화온도 변화에 따른 수율 변화가 크게 나타났고, 탄화시간 15분 이후에는 탄화온도 변화에 따른 수율 변화가 미미한 것으로 나타났다. 또한 탄화시간 30분 이상부터는 각 온도별로 시간변화에 따른 수율 변화가 미미한 것으로 나타나 탄화시간에 따른 수율변화는 30분 이상부터는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 탄화온도에 따른 차이는 탄화온도 400 °C에서는 1차 휘발이 미미하여 2차 휘발이 일어난 500 °C와의 수율차가 크게 나타났다. 또한 탄화온도를 600 °C, 700 °C로 하여 10분 이상 탄화시킨 결과 수율차는 미미한 것으로 나타났다.

Abstract – Experiments on carbonization were conducted using fish offal generated from fish market for the purpose of resource recycling. Elemental composition of fish offal and effect of carbonation temperature on the overall yield were investigated. Carbon and hydrogen contents of fish offal were 51.1% and 7.6%, respectively in view of elemental composition. Particularly, nitrogen and sulfur contents were as high as 9.8% and 1.0%, respectively. These values suggests that odor problem of fish offal can be serious. Comparing elemental composition of fish offal with other waste materials, it is thought that carbon and hydrogen contents are considerably high. These implies that thermal disposal will be the best option for final disposal method of fish offal. As a results of carbonization experiments on Mackerel, Hairtail, Croaker and mixed sample of Mackerel, Hairtail and Croaker, carbonization patterns were quite similar irrespective of fish species. Carbonization yield was varied significantly depending on carbonization temperature at the carbonization time of 5 minutes and 10 minutes. When the carbonization time was maintained longer than 30 minutes, yield variation depending on time variation at each temperature was insignificant. Thus, it can be concluded that effect of carbonization time on overall yield was minor when the carbonization time was maintained longer than 30 minutes. Primary vaporization in carbonization conducted at the temperature of 400 °C was minor. Thus, difference of yield between temperature of 500 °C and 400 °C was appeared greatly. It can be concluded that yield difference depending on carbonization temperature can be neglected if the carbonizing temperature exceed 600 °C and carbonizing time exceed 10 minutes at the same time.

Keywords: Fish offal(어류폐기물), Carbonization(탄화), Carbonizing time(탄화시간), Yield(수율)

[†]Corresponding author: bjeong@kunsan.ac.kr

1. 서 론

어판장에서 생선판매시 생선 손질과정에서 발생하는 어류 폐기물은 냄새를 유발할 뿐만 아니라 파리 같은 해충문제나 여러 가지 심미적, 위생적 문제를 가져온다. 이러한 어류 폐기물은 종전까지는 종량제 봉투에 담겨진 채 배출되어 매립되었으나 2005년부터 시 지역에서는 젖은 쓰레기 직매립 금지로 인하여 매립 이외의 자원 재순환을 위한 여러 가지 다른 대안적 처리방안이 모색되고 있는 실정이다. 생선판매를 위한 손질과정에서 발생하는 폐기물은 단독으로는 처리되거나 재활용되지 않고 음식물류 폐기물과 함께 처리되어 있는데 주로 사용되고 있는 방식으로는 퇴비화, 메탄발효, 소각/열분해 방식이나 음식물 쓰레기를 포함한 유기성 폐기물의 자원화에는 현재 퇴비화가 가장 많이 적용되고 있다. 그러나 퇴비화는 높은 염분농도로 인하여 적용에 제한성이 있으며 기타 생물학적 방법은 장치의 설치에 경비가 많이 들며 운전이 까다롭다는 점이 문제점으로 제시되고 있다.

어류 폐기물의 처리에 적용할 수 있는 비생물학적 방법으로는 매립, 소각 등이 있다. 소각방식은 매립방식에 비해 보다 효율적이고 유기성 폐기물의 감량에 효과적이기는 하나 소각방식에서 배출되는 다이옥신류는 주위에 심각한 문제를 야기할 수 있다(Hwang[2003]). 탄화는 원래 목탄화 기술을 폐기물 처리에 적용한 기술로서 최종 생성물을 매립 처분하여야 하는 문제점을 개선하기 위해 연구되어온 기술이다. 지금까지 폐기물의 열적처리는 대부분 소각처리 방식을 이용하고 있으나 최근 소각로에서의 다이옥신 발생이 큰 사회적 문제가 되어 폐기물의 소각이 제한되어 있는 상황이고 최종 매립장으로서의 투기 역시 해결책이 될 수 없다. 따라서 무산소 상태에서 열분해방식을 채택하는 탄화기술이 주목을 받고 있으며 탈소각에 따른 대응기술의 하나로 주목받고 있다(Park[2005]).

탄화란 무산소 상태(단, 폐기물 공급 및 자체 산소 함유량으로 인해 산소농도가 2-4% 정도의 저산소 분위기가 형성됨)에서 외부 가열원에 의한 간접가열로 환원반응에 의해 열분해 되어 유기성분 중 탄소를 최종 생성물에 고정시키기 위하여 진행되는 공정을 말하며 일종의 열분해공정이다. 고품폐기물을 탄화하였을 때 가장 큰 장점은 물질의 종류 및 분해조건에 따라 정도의 차이는 있지만 열을 가하면 쉽게 분해가 가능하며, 이때 생성된 탄화물은 연료로서 사용가능성이 있다(Kim *et al.*[2005]; Lee and Jo[2008]; Lee and Choi[2009]; Park and Lee[2003]).

탄화과정에 영향을 미치는 주 인자는 반응온도와 반응시간으로 본 연구에서는 수산물 판매장에서 배출되는 생선폐기물을 대상으로 효율적 탄화조건을 찾아내기 위하여 폐기물 종류별로 탄화온도와 탄화시간을 달리하여 운전하면서 수산물 폐기물의 효율적 탄화조건을 찾기 위한 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서 탄화실험에 사용한 시료는 군산시 어판장에서 주로

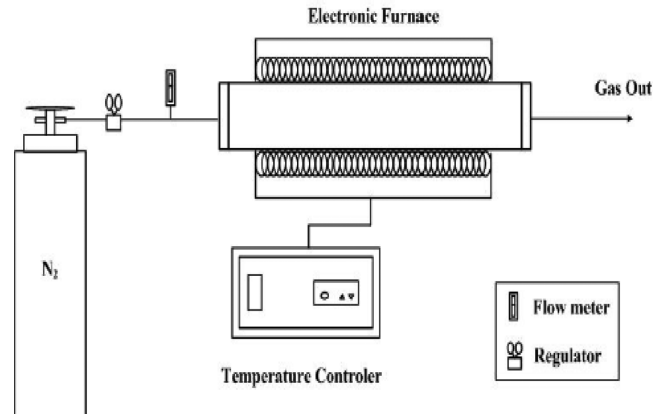


Fig. 1. Schematic diagram of carbonization apparatus for fish offal.

판매되고 있는 어종인 고등어, 갈치, 조기를 손질하면서 나온 부산물과 이 부산물을 1: 1로 혼합한 시료를 사용하였다.

유기성 폐기물인 생선손질 폐기물을 탄화하기 위한 실험 장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다. 전기로에 시료를 투입한 후 시료가 있는 유리관에 N₂ 가스를 가득 채운 다음 탄화공정이 진행되는 동안 유량계를 이용하여 약 200 cc/min의 N₂ 가스를 일정하게 유리관에 주입하여 저산소 분위기를 형성하여 실험을 수행하였다.

탄화조건은 Asheville NC USA사의 반응로(Model: Tube Furnace)를 이용하여 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C에서 탄화하였으며, 반응로 Tube는 석영관(내경 480 mm, 길이 120 mm)을 사용하였다. 반응로의 온도상승은 1200 °C까지 가능하며 온도제어장치를 사용하여 실험 조건에 따라 인위적으로 온도를 설정하였으며 시료 투입속도는 2.5 g/min으로 투입하였다.

탄화물의 수율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Yield}(\%) = \frac{W_f}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

W₀: 탄화공정 전 중량

W_f: 탄화공정 후 중량

3. 결과 및 고찰

3.1 생선폐기물의 원소분석

어판장에서 발생하는 생선폐기물에 대한 원소분석은 Elemental Analyzer(EA 1110)를 이용하여 측정하였으며 그 결과는 Table 1에 나타내어 놓았다. 생선폐기물의 원소분석 결과는 탄소함량과 수소함량이 각각 51.1%와 7.6%, 산소함량이 30.5%로 나타났다. 특히 생선폐기물은 질소와 황의 함량이 각각 9.8%와 1.0%로 분석되었

Table 1. Average chemical compositions of fish offal used in this study

Elemental composition(%)						C/N ratio
C	H	O	N	S		
51.1	7.6	30.5	9.8	1.0	5.2	

는데 이는 일반적으로 악취발생의 문제점이 상당히 있다고 생각되는 하수슬러지에 대하여 보고되고 있는 값인 3.5%와 0.4%(Lee[2012])에 비하여서도 상당히 높은 값으로 이로 미루어 볼 때 생선폐기물의 경우 관리를 소홀히 하거나 발생지로부터 수거빈도 등을 정교하게 계획해서 실행하지 않는다면 NH₃, H₂S와 같은 악취물질의 발생 가능성이 있을 것으로 판단되었다.

일반적으로 화학적 원소중 탄소와 수소의 함량이 높을수록 폐기물의 성상이 고질이라고 말할 수 있다. 본 연구에서 생선폐기물의 탄소 및 수소함량은 각각 51.1%와 7.6%로 나타났다.

이는 강원지역 도시폐기물에 대하여 조사한 값인 탄소 32.03%, 수소 4.12%(Lee [2009])에 비하여 상당히 높은 값이며 Park *et al.*[2008]이 수도권 소재 시지역에 대하여 구한 값인 탄소 39.01%, 수소 6.35% 보다도 높은 값이며 도지역 어촌에서 발생하는 생활쓰레기 가연성분에서 구한 값인 탄소 46.5~48.1%, 수소 6.1~6.8%(Jeong [2010])보다도 높은 값을 나타내었다.

한편, 서울시와 경기도 시지역에서 배출되는 도시 쓰레기 중 가연성 성분을 음식류, 종이류, 비닐류, 목재류, 섬유류, 고무류, 피혁류로 7성분으로 나누어 원소조성을 연구한 남 등의 연구에 의하면 탄소의 경우 비닐류의 77% 보다는 낮았으나 나머지 성분보다는 높은 값을 나타내었고 수소 역시 비닐류의 9.3% 보다는 낮으나 나머지 성분들 보다는 높은 값을 나타내어 전체적으로 볼 때 생선폐기물의 최종처리는 열적처리가 적합한 것으로 나타났다.

3.2 탄화온도에 따른 수율변화

탄화수율에 탄화온도가 미치는 영향을 파악하기 위하여 탄화시간이 5, 10, 15, 30, 45, 60분일 때 갈치손질 폐기물, 조기손질 폐기물, 생선내장 폐기물, 혼합 생선폐기물 각각에 대하여 탄화온도를 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C로 변화시키면서 탄화온도 변화에 따른 수율변화를 관측하였다.

탄화시간 5분에서 탄화온도에 따른 생성수율을 나타낸 Fig. 2를

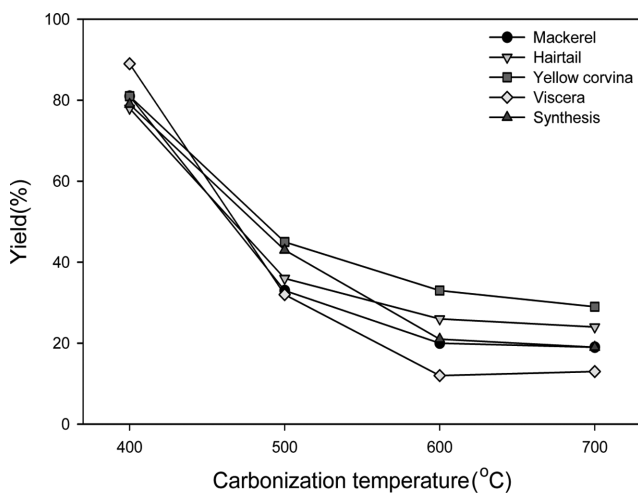


Fig. 2. Yields of fish offal carbonized at 400, 500, 600 and 700 °C for 5 min with inert N₂ gas.

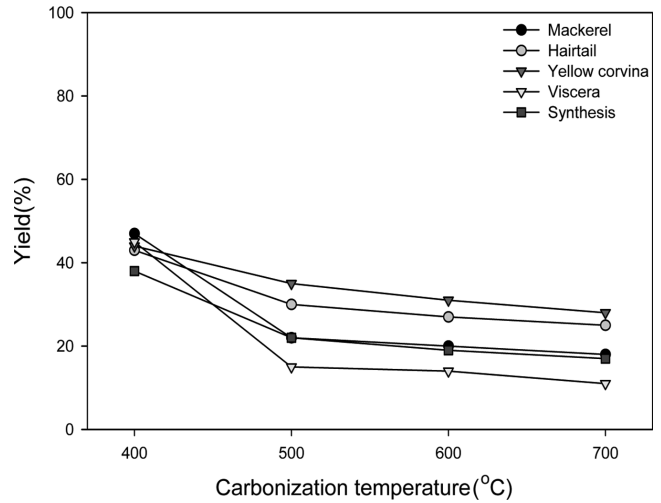


Fig. 3. Yields of fish offal carbonized at 400, 500, 600 and 700 °C for 10 min with inert N₂ gas.

보면 400 °C에서 TS 기준으로 고등어 손질 폐기물, 갈치 손질 폐기물, 조기 손질 폐기물, 생선내장 폐기물, 혼합 생선폐기물이 각각 80%, 78%, 81%, 89%, 79%를 나타내어 초기 시료에 포함되어 있던 수분과 휘발성 물질이 배가스로 방출되는 것으로 사료되나 탄화시간이 짧아 1차 휘발이 많이 이루어지지 않은 것으로 보인다.

500 °C의 경우 고등어 손질 폐기물, 갈치 손질 폐기물, 조기 손질 폐기물, 생선내장 폐기물, 혼합 생선폐기물 각각에 대하여 생성수율이 33%, 36%, 45%, 32%, 43%로 400 °C에서 500 °C 사이의 수율차가 각각 48%, 42%, 36%, 57%, 36%로 크게 나타났는데 이는 이 조건에서 2차 휘발이 일어난 것으로 판단된다. 5분간 탄화시킨 경우 재료의 종류에 관계없이 탄화온도 변화에 따른 수율변화가 크게 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 3에서는 10분간 각 온도에서 탄화후 시료의 수율변화를 나타내었는데 400 °C에서 고등어 손질 폐기물, 갈치 손질 폐기물, 조기 손질 폐기물, 생선내장 폐기물, 혼합 생선폐기물의 수율이 47%, 43%, 44%, 45%, 38%로 각각 나타났고 500 °C에서는 22%, 30%, 35%, 15%, 22%로 400 °C에서 500 °C 사이의 수율차가 25%, 13%, 9%, 30%, 16%로 조기 손질 폐기물을 제외한 생선손질 폐기물에서 10% 이상 크게 나타났다. 이 조건에서 2차 휘발이 일어난 것으로 판단된다. 탄화온도를 600 °C, 700 °C로 하여 10분간 탄화시킨 결과 수율 차는 미미한 것으로 나타났다.

Fig. 4는 탄화시간 15분에서 Fig. 5, 6, 7은 30분, 45분, 60분에서 탄화온도를 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C로 변화시키면서 실험한 결과를 각각 나타내어 놓은 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 탄화온도 변화에 따른 수율변화가 크게 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 즉, 탄화시간 5분 및 10분에서는 탄화온도 변화에 따른 수율변화가 뚜렷하게 나타났으나 탄화시간을 15분 이상으로 유지할 경우에는 온도변화에 따른 수율변화가 미미하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

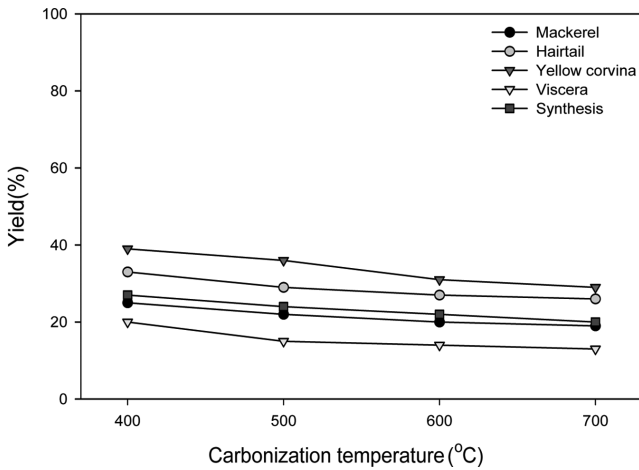


Fig. 4. Yields of fish offal carbonized at 400, 500, 600 and 700 °C for 15 min with inert N₂ gas.

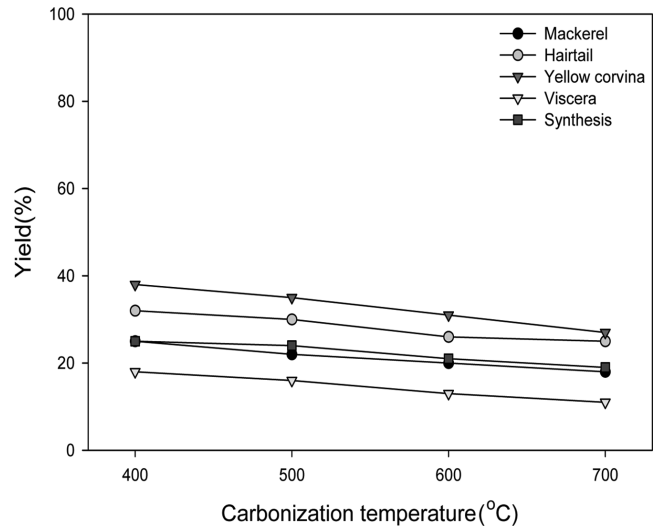


Fig. 7. Yields of fish offal carbonized at 400, 500, 600 and 700 °C for 60 min with inert N₂ gas.

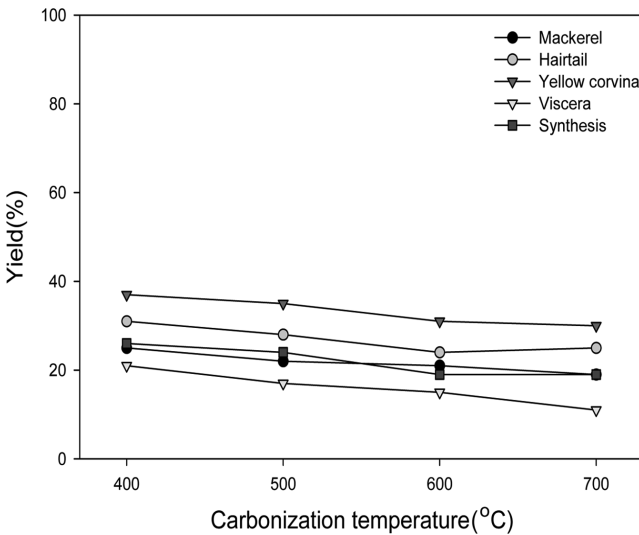


Fig. 5. Yields of fish offal carbonized at 400, 500, 600 and 700 °C for 30 min with inert N₂ gas.

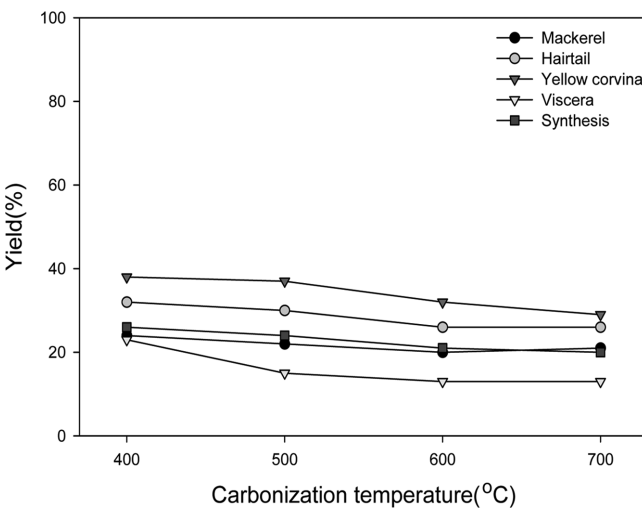


Fig. 6. Yields of fish offal carbonized at 400, 500, 600 and 700 °C for 45 min with inert N₂ gas.

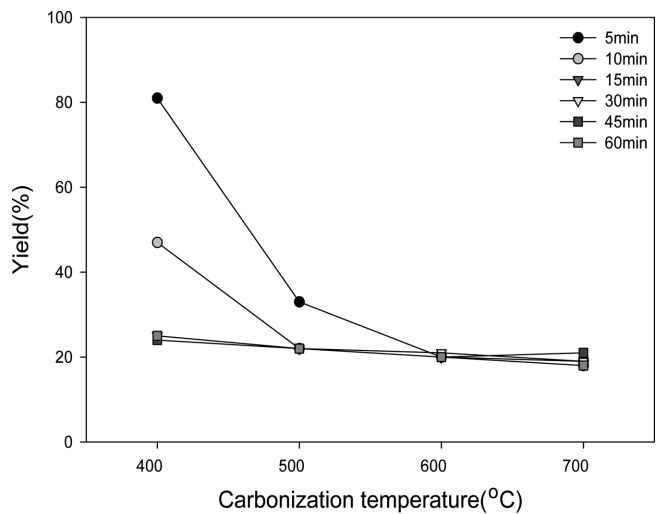


Fig. 8. Yields of Mackerel carbonized at 400, 500, 600 and 700 °C for 5, 10, 15, 30, 45 and 60 min with inert N₂ gas.

3.3 탄화시간에 따른 수율변화

주어진 탄화온도에서 탄화시간이 전체 수율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 탄화시간에 따른 영향을 실험을 통하여 살펴보았다.

Fig. 8~12는 탄화시간 5, 10, 15, 30, 45, 60분일 때 탄화온도 변화에 따른 고등어, 갈치, 조기, 내장, 혼합 fish offal 각각의 생성 수율을 TS 기준으로 나타내었다. Fig. 8은 탄화온도 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C 각각에 대하여 탄화시간을 5, 10, 15, 30, 45, 60분으로 달리하면서 각 탄화온도에서 탄화시간이 전체 수율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 시료는 고등어 손질시 발생하는 폐기물이었고 불활성 가스로는 질소를 사용하였다. Fig. 9는 갈치를 시료로 사용하였을 때이며 Fig. 10은 조기, Fig. 11은 생선손질시 발생하는 폐내장을 대상으로 하였고 Fig. 12는 실험에 사용된 여러 가지 생선폐기물들을 동량씩 혼합하여 만든 혼합시료를 사용하였을 때의

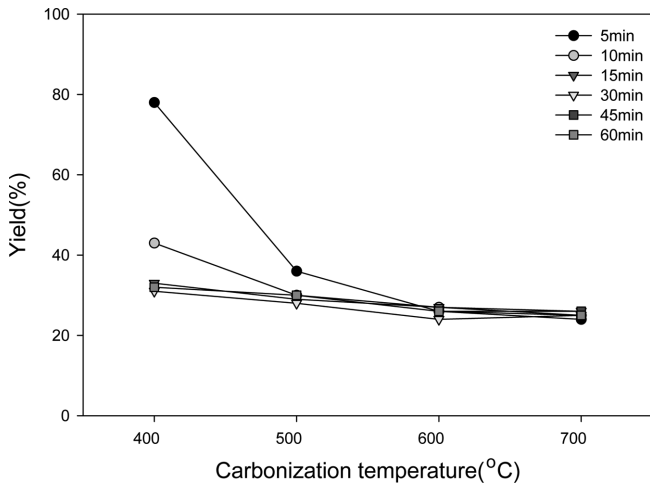


Fig. 9. Yields of Hairtail carbonized at 400, 500, 600 and 700 °C for 5, 10, 15, 30, 45 and 60 min with inert N₂ gas.

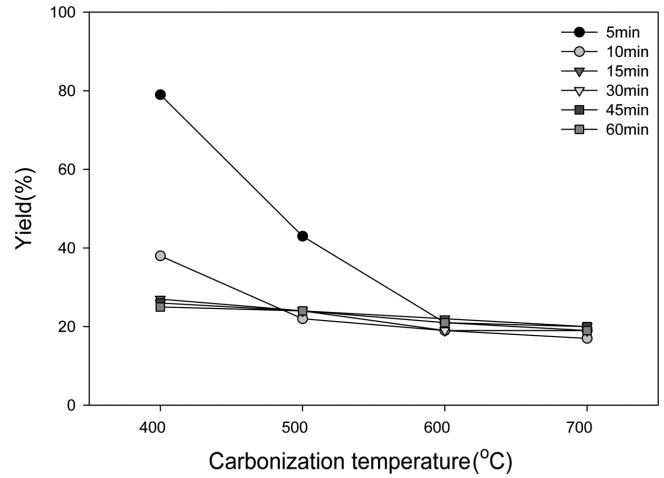


Fig. 12. Yields of Synthesis carbonized at 400, 500, 600 and 700 °C for 5, 10, 15, 30, 45 and 60 min with inert N₂ gas.

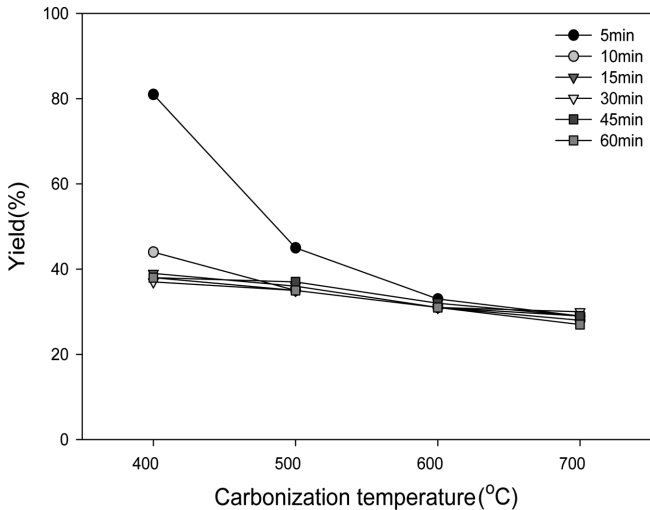


Fig. 10. Yields of Yellow corvina carbonized at 400, 500, 600 and 700 °C for 5, 10, 15, 30, 45 and 60 min with inert N₂ gas.

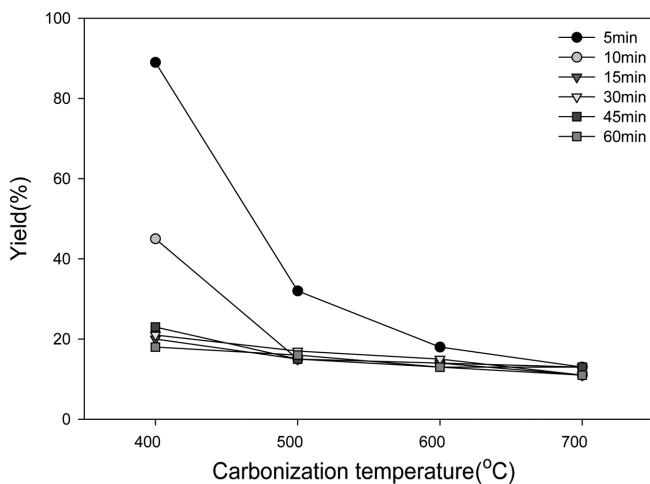


Fig. 11. Yields of Viscera carbonized at 400, 500, 600 and 700 °C for 5, 10, 15, 30, 45 and 60 min with inert N₂ gas.

실험결과이다.

그림에서 보는바와 같이 각 fish offal 공히 탄화시간 5분, 10분 일 때 탄화온도 변화에 따른 수율 변화가 크게 나타났고, 탄화시간 15분 이후에는 탄화온도 변화에 따른 수율 변화가 미미한 것으로 나타났다. 또한 탄화시간 5분, 10분일 때 탄화온도 400 °C, 500 °C에서 모두 수율 변화가 크게 나타났는데 이는 탄화에 필요한 시간과 온도가 모두 적절하지 못하여 발생한 것으로 사료된다.

탄화시간에 따른 수율변화는 400 °C, 500 °C에서 5분, 10분 탄화했을 경우 각 fish offal 공히 수율 변화 폭이 크게 나타났다. 그러나 30분 이상부터는 각 온도별로 시간변화에 따른 수율 변화가 미미한 것으로 나타나 탄화시간에 따른 수율변화는 30분 이상부터는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 600 °C, 700 °C에서 시간 변화에 따른 수율변화를 보면 탄화시간을 5분에서 60분으로 늘려도 수율변화가 미미한 것으로 나타났다. 이는 600 °C 이상에서는 짧은 탄화시간에도 1차 휘발로 거의 모든 수분과 휘발성 물질이 배가스로 방출되는 것으로 사료된다.

한편, 고등어, 갈치, 조기, 내장, 혼합 fish offal 모두 400 °C에서는 15분까지 수율 변화가 크게 나타났으나 그 이후에는 수율 변화가 미미한 것으로 나타났다. 즉, 갈치, 조기, 폐내장류, 실험에 사용한 생선폐기물을 동일중량으로 혼합시킨 혼합시료 모두 시료에 따라 정도의 차이는 있으나 전반적으로 보면 공히 15분 이상의 반응시간에서는 반응온도에 따른 수율차이가 미미하게 나타나는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

어관장에서 발생하는 생선 손질 폐기물의 자원화를 목적으로 탄화실험을 실시하였다. 그 중 생선폐기물의 원소조성과 탄화시 탄화온도가 수율에 미치는 영향을 살펴보았다.

어류폐기물의 원소조성을 살펴본 결과 탄소함량과 수소함량이

각각 51.1%와 7.6%, 산소함량이 30.5%로 나타났다. 특히 생선폐기물은 질소와 황의 함량이 각각 9.8%와 1.0%로 높아 악취문제 등이 심각할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

어류폐기물의 원소조성을 다른 폐기물과 비교해볼 때 탄소 및 수소의 함량이 상당히 높은 것으로 나타나 전체적으로 볼 때 생선폐기물의 최종처리는 열적처리가 적합한 것으로 나타났다.

고등어, 갈치, 조기를 대상으로 내장이나 몸통, 개별 생선이나 이들을 혼합한 시료 모두에 대하여 개별적으로 탄화실험을 실시한 결과 탄화되는 패턴은 시료종류에 관계없이 유사한 경향을 나타내었다.

탄화온도 400 °C에서는 1차 휘발이 미미하여 2차 휘발이 일어난 500 °C와의 수율차가 크게 나타났으며 탄화온도를 600 °C, 700 °C로 하여 10분 이상 탄화시킨 결과 수율차이는 미미한 것으로 나타났다.

탄화시간 5분, 10분일 때 탄화온도 변화에 따른 수율 변화가 크게 나타났고, 탄화시간 15분 이후에는 탄화온도 변화에 따른 수율 변화가 미미한 것으로 나타났다. 탄화시간 30분 이상부터는 각 온도 별로 시간변화에 따른 수율 변화가 미미한 것으로 나타나 탄화시간에 따른 수율변화는 30분 이상부터는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

후 기

이 논문은 2014년 군산대학교 수산과학연구소 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

- [1] Hwang, S. S., 2003, "Trends in development of organic waste carbonizing technology : Feasibility study and summary of wet carbonizing technology", J. of Kowrec, Vol. 11, No. 3, pp. 9-15.
- [2] Jeong, B. G., 2010, "Characteristics of household wastes from fishing village in small island", Journal of The Korean Society for Marine Environment and Energy, Vol. 13, No. 3, pp. 181-186.
- [3] Kim, J. H., Ryu, S. K. and Kim, D. K., 2005, "Kinetics on the microwave carbonization of rice chaff", Journal of The Korean Institute of Chemical Engineers, Vol. 43, No. 6, pp. 683-690.
- [4] Lee, S. W. and Jo, Y. H., 2008, "A study on characteristics of carbonization residue produced from woody biomass", Journal of Korean Solid Wastes Engineering Society, Vol. 25, No. 6, pp. 533-539.
- [5] Lee, K. J., 2009, "The study of physico- chemical characteristics of municipal solid waste (MSW) in gangwon area", Journal of Korea Organic Resource Recycling Association, Vol. 17, No. 2, pp. 101-111.
- [6] Lee, S. W. and Choi, H. H., 2009, "Energy characteristics of carbonization residue produced from food waste", Journal of Korean Solid Wastes Engineering Society, Vol. 26, No. 1, pp. 36-43.
- [7] Lee, S. W., 2012, "A study on the reaction kinetics of sewage sludge in carbonization process", Journal of Korean Solid Wastes Engineering Society, Vol. 29, No. 1, pp. 86-92.
- [8] Namkoong, W., Kim, J. D., In, B. H., Park, J. S. and Lee, N. S., 1998, "An evaluation on the elemental composition in combustible components of municipal solid waste generated in korea", Journal of Korean Solid Wastes Engineering Society, Vol. 15, No. 6, pp. 678-684.
- [9] Park, J. K., Song, S. H., Jeong, S. R., Jung, M. S., Lee, N. H. and Lee, B. C., 2008, "Size distribution and physicochemical characteristics of MSW for design of its mechanical biological treatment process", Journal of Korea Organic Resource Recycling Association, Vol. 16, No. 1, pp. 62-69.
- [10] Park, S. W., 2005, "Carbonization technology for recycling wastes as fuel", Journal of Korean Solid Wastes Engineering Society, Vol. 22, No. 3, pp. 226-235.
- [11] Park, Y. C. and Lee, S. S., 2003, "Thermal analysis study on kinetics and heats of carbonization reaction for the imported coking coals", Journal of The Korean Institute of Chemical Engineers, Vol. 41, No. 4, pp. 530-536.

Received 6 January 2014

1st Revised 17 February 2014, 2nd Revised 7 November 2014

Accepted 10 November 2014