

우분의 고형연료화를 위한 수열탄화 특성 평가

한성국^{a,b}, 김문일[†]

Evaluation of Hydrothermal Carbonization Characteristics for Solid Fuel Conversion of Cow Manure

Seong Kuk Han^{a,b}, Moonil Kim[†]

(Received: May. 29, 2023 / Revised: Jun. 11, 2023 / Accepted: Jun. 11, 2023)

ABSTRACT: As of 2020, 139,753 tons/day of livestock manure is generated. Most of the livestock manure is made of compost(75.3%) and Liquor(11.7%) and is spread on farmland. The compost and Liquor of these livestock manure are the main causes of water pollution. Therefore, it is necessary to convert livestock manure into energy. For this reason, hydrothermal carbonization technology was applied to evaluate the physical and chemical properties. Among livestock manure, cow manure was used. Through hydrothermal carbonization, it was confirmed that the HHV (Kcal/kg) of 3,101 kcal/kg of raw material rises to more than about 3,800 kcal/kg at 220°C or higher. This result was judged to be influenced by carbonization through a clear trend of decrease in O/C and H/C ratios. As a result, the value of Bio-SRF was evaluated through hydrothermal carbonization of cow manure, and All other items except for chlorine showed satisfactory results.

Keywords: HTC (Hydrothermal Carbonization), Cow manure, Bio-SRF (Bio-Solid Refuse Fuel), Degree of Carbonization

초 록: 가축분뇨는 2020년 기준 139,753톤/일 발생하였다. 가축분뇨의 대부분은 퇴비(75.3%)와 슬(11.7%)로 이루어지며 농지에 살포된다. 이러한 많은 가축분뇨의 퇴·액비는 수질오염을 일으키는 주요 원인이 된다. 따라서 가축분뇨를 자원화에서 에너지화로의 전환이 필요하다. 본 연구에서는 이러한 이유로 수열 탄화 기술을 적용하여 물리적, 화학적 특성을 평가하여 우분의 고형연료에 대한 특성을 평가하였다. 가축분뇨 중 우분을 사용하였으며, 수열 탄화를 통해 원료 3,101 kcal/kg의 LHV(Kcal/kg)가 220°C 이상에서 약 3,800 kcal/kg 이상으로 상승함을 확인하였다. 이 결과는 O/C와 H/C 비율이 감소하는 뚜렷한 경향을 통해 탄화의 영향을 받은 것으로 판단된다. 연구 결과 우분의 수열 탄화를 통해 Bio-SRF의 가치를 평가하였으며, 염소를 제외한 나머지 항목은 모두 만족스러운 결과를 보였다.

주제어: 수열탄화, 우분, 바이오 고형연료, 탄화도

^a 고등기술연구원 선임연구원(Senior Researcher, Bio-resource center, Institute for Advanced Engineering)

^b 한양대학교 에리카캠퍼스 건설환경시스템공학과 박사과정(Ph.D. student, Dept. of Civil & Environmental System Engineering, Hanyang University)

^c 한양대학교 에리카캠퍼스 건설환경시스템공학과 교수(Professor, Dept. of Civil & Environmental System Engineering, Hanyang University)

[†] Corresponding author(e-mail: moonilkim@hanyang.ac.kr)

1. 서론

가축분뇨는 한우, 젓소, 돼지, 닭, 오리를 축종으로 하는 농장에서 발생한다. 가축분뇨는 2020년도 기준으로 139,753톤/일이 발생되며, 돼지 56,270톤/일(40.3%), 한·육우 44,921톤/일(32.1%), 가금류 22,368톤/일(16.0%), 젓소 12,411톤/일(8.9%) 순으로 발생하였다. 발생한 가축분뇨 중 52.1%(26,426천 톤)는 농가에서 자가 처리하며, 자가 처리 되지 않은 가축분뇨(47.9%)는 가축분뇨 처리시설에 위탁하여 처리된다. 가축분뇨는 대부분 퇴비(75.3%)와 액비(11.7%)로 만들어져 농경지에 살포되고 있으며, 나머지는 정화처리(13%) 되고 있다¹⁾.

가축분뇨 처리 기술의 경우, 고농도 유기물 및 질소를 제거하기 위한 기술에 집중되어 있으며, 돈분 및 가금류 폐수에 많이 적용되고 있다. 우분은 함수율은 약 65%로 돈분(80% 이상)에 비해 함수율이 낮기 때문에, 퇴비화 기술을 통해 처리되고 있다²⁾.

현재 국내에서는 대부분 가축분뇨를 퇴·액비로 생산하여 농가에 살포하는데 경제협력 개발기구(OECD) 국가 중 양분수지는 질소수지 1위, 인산수지는 일본에 이어 2위를 차지하는 등 양분수지 개선의 압력이 거세지고 있다. 또한, 농경지에 과량으로 뿌려진 비료는 하천수나 바닷물로 유입되어 녹조 등 심각한 수질오염의 주범이 되기도 한다.

이에 따라 정부에서도 지역단위 양분관리 시범사업을 추진하여 적정량의 비료사용에 대한 방안을 수립하고 있으며, 이를 해결하기 위하여 퇴·액비의 자원화 이외에 에너지화로 변환할 수 있는 기술 및 정책의 도입이 필요한 실정이다.

세계적으로 고유가시대의 도래와 불안한 연료시장으로 인해 바이오매스로부터 에너지를 확보하는 기술은 국가 에너지 확보에 일조를 하는 중요한 기술로 대 두되고 있으며, 이를 통해 국가 에너지 자립화 달성에도 이바지 할 수 있다³⁾.

기존의 건조공정을 수행하여 고형연료화 하는 연구도 많이 진행되고 있으나, 약취와 높은 운전비용이 단점으로 작용하고 있다⁴⁾. 이에 대한 처리방안으로 열처리에 의한 가수분해 방법이 활발히 연구되고 있다⁵⁾.

본 연구에서는 우분의 수열탄화 기술을 적용하여 수열탄화 반응온도별로 물리·화학적인 특성의 변화를 파악하여 수열탄화의 변화 특징들을 분석해 보았으며, 궁극적으로 고형연료 품질기준(제 20조의 2)의 고형연료 품질(Bio-SRF)에 대해 적용비교를 통해 Bio-SRF로서의 가치가 있는지를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

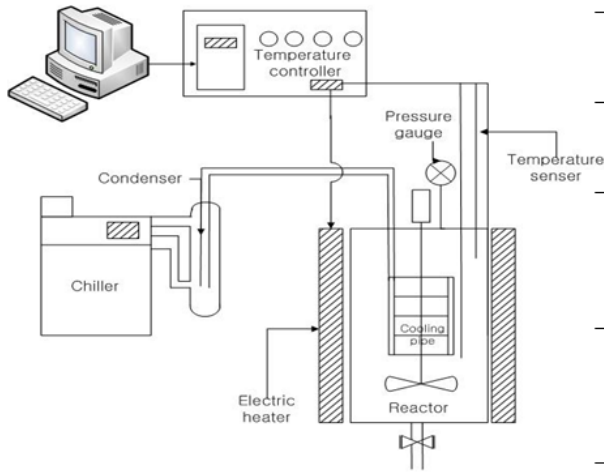
2.1. 우분(Cow manure) 시료

우분시료는 경기도 용인시에 위치한 한우축사에서 채집하였다. 당 시설은 125두의 한우를 사육하는 시설로 약 18개월의 성장단계를 거친다. 한우 1두의 평균체중은 약 459 kg에 달한다. 당 시설에서 사용되는 사료의 성상은 주로 소맥밀, 깻묵, 비육베이스, 생비지, 벧짚, 수단그라스, 보리지 등으로 구성된 조사료와 농후사료는 약 4:6의 비율로 혼합 사용되고 있다. 시료의 채집은 당 시설을 4 m × 8 m 크기의 구역으로 구분하였고, 구분된 구역에서 약 10kg씩 채집하여 혼합한 시료를 사용하였다.

2.2. 수열탄화 장치의 구성 및 운전조건

우분시료의 수열탄화를 위하여 Fig. 1과 같이 3 L의 반응용량을 갖는 반응장치를 구성하였다. 장치는 크게 반응부, 제어부, 그리고 냉각부로 되어있으며, 반응기의 재질은 고온·고압에서도 운전이 가능할 수 있도록 스테인리스 스틸 재질로 제작하였으며, 반응기 내부에는 3 kw급 전기히터를 장착하여 연속적인 가열이 가능하도록 하였다. 반응기 상부에는 magnetic drive를 설치하여 반응기 내부 임펠러를 교반할 수 있도록 하였다.

본 수열탄화반응은 우분 1 kg을 반응기에 넣고, 3 단계의 반응구간을 설정하여 온도를 조절하였다. 반응물에 대한 가온과 유지는 각각 90 min, 60 min으로 하였고, 반응이 종료된 이후에는 30 min 동안 냉각하였다. 반응은 목표온도까지 가온 이후에는 내부 열에너지에 의해 발생된 수증기압과 휘발가스 자연 발생압력만으로 포화수증기압력 이상의 조건에서



Reactor	<ul style="list-style-type: none"> Capacity: 3 L Pressure: 1,500 psig
Heater	<ul style="list-style-type: none"> Electric heater: 3 kW Max. temperature: 700°C
Agitator	<ul style="list-style-type: none"> Magnetic drive type Max. speed: 1,750 rpm Pitched blade turbine
Accessory	<ul style="list-style-type: none"> Digital Tachometer Pressure gauge & indicator Temperature controller

Fig. 1. Scheme of HTC reactor and operation condition.

우분폐기물이 가용화되도록 하였다. 반응온도에 대한 수열탄화반응물의 정상변화가 야기되는 바, 우분에 대한 실험은 180°C ~ 240°C의 범위 내에서 20°C씩 변화시키면서 운전조건을 최적화 하였다.

2.3. 우분 정상분석 및 수열탄화반응물 이화학 분석방법

우분 및 수열탄화반응물에 대한 정상분석은 4성분 분석 및 원소분석이 이루어졌다. 또한, 각 온도별 반응물에 대해서는 향후 고액분리의 용이성을 평가하기 위하여 탈수성 실험도 병행하였고, 반응물의 바이오 고품연료(Bio-Solid Refuse Fuel; Bio-SRF)로의 가능성 평가를 위해서도 발열량 분석을 수행하였다. 발열량은 단위열량계인 LECO AC-300을 이용하여 고위발열량을 측정하였다. 우분의 경우 우사에서는 시설물 바닥에 톱밥을 사용하는 바, 우분 내 이들 톱밥과 같은 식물성 성분의 함유로 우분을 구성하는 조단백, 조지방, 조섬유를 건국대학교 공동실험실습관을 통해 분석하여 우분폐기물의 구성성분에 대한 측정을 진행하였다. 입도는 레이저 회절 입도분석기 Mastersizer 2000(Malvern Instrument, England)이 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 우분 시료의 물리·화학적 특성

3.1.1. 수열탄화 반응온도별 정상 변화

Table 1은 본 실험에 이용된 우분시료의 정상분석 결과를 제시한 것이다. 평균 함수율은 약 74.1%로 나타났다. 이는 가축사육 환경의 차이 및 사용된 톱밥 등의 영향으로 인해 함수율이 다소 낮은 편이다. 건조 고품물의 저위 발열량은 3,101.0 kcal/kg으로 나타났다, 정상 분석결과 조단백 16.2%, 조섬유 24.8%, 조지방 0.6%, 조회분 31.0%로 나타났다. 우분폐기물의 톱밥의 포함에 의한 영향으로 섬유질의 함량은 평균 24.8%로 높게 나타남을 확인할 수 있었다. 섬유질의 일종인 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 리그닌 성분 분석결과, NDF(=cellulose + hemicellulose + lignin)의 함량은 평균 67.84%으로 이중 hemicellulose의 함량은 평균 8.68%로 미미한 수준이며, 셀룰로오스와 리그닌이 대부분을 차지한다.

우분은 농업폐기물로서 자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률 시행규칙에 따라 바이오 고품연료 제품 BIO-SRF 품질기준에 적용을 받는다. Table 2는 Bio-SRF 품질규격에 생산된 우분의 품질을 적용해 보았다. 저위발열량기준은 3,000 kcal/kg 이상을 제시하고 있으며, 기타 유해금속원소에 대하여 함량을 규제하고 있다. 본 연구에 이용된 우분 시료를 Bio-SRF 규격과 비교하여 보면, 염소를 제외한 회분

Table 1. Physico-chemical Properties according to HTC Reaction Temperature

Items	Contents	Caw manure	180°C	200°C	220°C	240°C
Proximate analysis* (wt%)	Moisture	74.1	0.9	0.41	1.54	0.16
	Volatile	16.9	84.6	85.40	87.10	85.02
	Fixed-C	4.3	9.4	5.03	6.06	8.22
	Ash	4.7	5.1	9.16	5.30	6.61
Elemental analysis (dry basis, wt%)	Carbon	35.1	36.2	37.9	46.9	50.4
	Hydrogen	3.95	4.0	3.99	4.72	4.43
	Oxygen	31.3	31.3	22.7	23.1	15.7
	Nitrogen	3.58	3.6	2.64	3.55	4.24
	Sulphur	0.12	0.1	0.04	0.06	0.00
NDF		67.8	59.7	57.0	52.7	49.8
ADF		59.2	56.4	54.2	48.3	45.4
LHV (kcal/kg)		3,101.0	3,341.4	3,424.5	3,804.4	3,794.1

NDF = cellulose + hemicellulose + lignin, ADF = cellulose + lignin

HHV = Higher Heating Value

Table 2. Comparison of Caw Manure with Quality Standards for Bio-SRF

시험항목	Standard for Bio-SRF	Bio-SRF of HTC(220°C)	
Moisture (wt %)	< 10	1.54	
Lower Heating Value (kcal/kg)	> 3,000	3,804.4	
Ash (wt %)	< 15	5.3	
Chlorine (wt %)	< 0.5	0.9	
Sulfur (wt %)	< 0.6	0.4	
heavy metals (mg/kg)	Hg	< 0.6	0
	Cd	< 5.0	0.5
	Pb	< 100	4.4
	As	< 5.0	1.2
	Cr	< 70.0	17.8

및 황분의 함량모두 품질규격 이내의 수치를 보였다. 그러나 염소의 함량은 0.9%로 품질규격에 제시된 0.5%보다 약 1.8배 가량 높게 나타났다. 금속원소의 경우, Cr이 17.8 mg/kg으로 다소 높은 농도를 보이긴 하나 기준치(70 mg/kg)에 비하여 여전히 4배 가량 낮은 수치이고, 그 외 다른 금속원소들에서도 모두 품질기준 이내의 수치를 보였다. 특히, 연료로써의 품위를 결정할 수 있는 발열량은 우분 원 시료에서 3,101.0 kcal/kg으로 Bio-SRF 품질규격에 제시된 기준(3,000 kcal/kg)을 상회하는 것으로 고품질연료로써의 가치가 있는 것으로 판단된다.

3.1.2. 수열탄화 반응온도별 입경 분포 변화

Fig. 2에서 보는 바와 같이 수열탄화 반응의 온도 조건이 상승함에 따라 입경크기가 작아진다. 우분 시료의 입경은 전체적으로 600~800 μm 의 범위에서 분포한다. 입도는 9 μm (D(0.1)), 188 μm (D(0.5)), 그리고 897 μm (D(0.9))으로 입도의 크기가 큰쪽에 분포하는 것이 특징이다. 한편, 수열탄화반응에 의해서는 반응온도의 상승에 따라 입자 크기는 점차 감소하는 양상을 보이며 온도조건에 따라 10~100 μm 에 수렴하는 것으로 나타났다. 240°C 온도조건에서 D(0.1), D(0.5), 그리고 D(0.9)는 각각 6.91 μm , 41.5 μm , 460.3 μm 으로 Fig. 2에서 보인 것처럼 입도분포가 세립화되

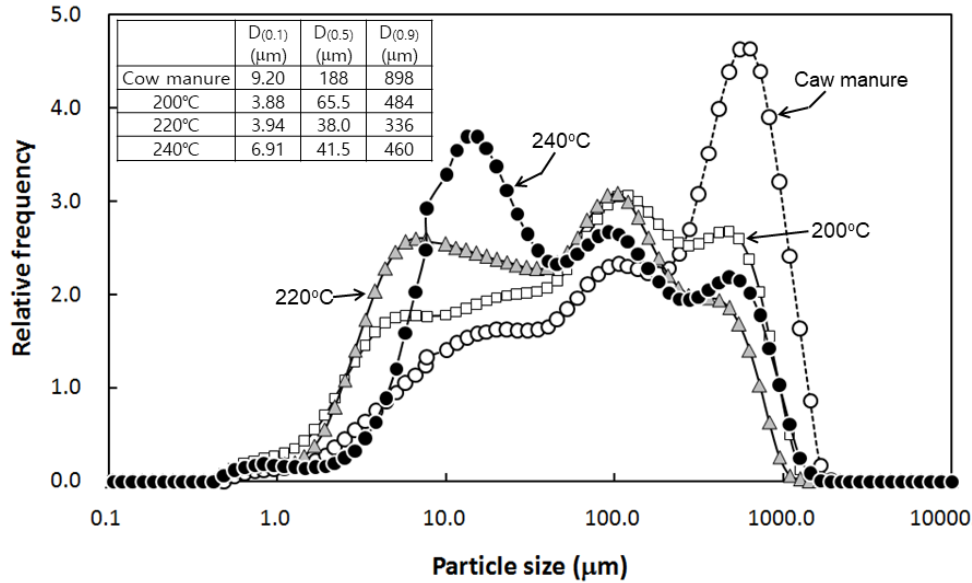


Fig. 2. Particle size distribution according to HTC reaction temperature.

는 특성을 보인다. 이러면 수열탄화 반응온도에 따른 입도분포의 변화를 통해 수열탄화 반응을 통해 우분을 구성하고 있는 세포벽이 파괴되어 총 부유 고형물(TSS, Total Suspended Solids) 이 총 용존 고형물(TDS, Total Dissolved Solids)로 변환되어 진다는 것을 유추 할 수 있으며, 고형물의 분해는 곧 최종생산되는 고형연료의 수득율(%) 감소에 영향을 미친다.

3.2. 우분의 수열탄화 고형연료 품질평가

3.2.1. 탄화도(Carbonization)

수열탄화반응에 따른 성분변화를 온도변화를 달리하여 관찰한 결과, 반응물 내 탄소의 함량은 온도가 높을수록 높게 나타났다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 200°C에서 탄소의 함량은 37.9%으로 우분 원료(35.1%)와 큰 차이를 보이지는 않았다. 하지만, 240°C의 조건에서는 50.4%의 함량으로 200°C와 비교하여 약 1.3배가량 증가 되었다. 반면, 휘발분은 반응온도가 증가 됨에 따라 일부 증가되긴 하나, 200°C, 240°C의 조건에서 각각 85.4%, 85.0%으로 뚜렷한 감소 경향을 보이지는 않았다. 일반적으로 고정탄소/휘발분의 비는 고형물에 대한 탄화도가 증가 될수록 그 값이 증가되는 경향을 보인다. 본 연구의 반응온도에

따라 우분 시료의 고정탄소/휘발분의 비는 0.066에서 0.097로 뚜렷하게 증가하였다. 이처럼, 반응온도에 따른 탄화도의 증가현상은 원소분석 결과에서도 잘 설명된다. 탄소함량을 고려해보면, 200°C에서 탄소함량은 35.1%이었으나, 반응온도가 증가함에 따라 증가하여 240°C에서는 탄소의 함량이 50%까지 상승하였다.

개별원소들의 상대적인 함량비 역시 고형물의 탄화도를 예측해볼 수 있는 지표로 활용된다. 사실, 폐기물내 같은 탄소함량을 함유하더라도 열분해반응에 따라 유기물 중 화학결합에너지가 상대적으로 낮은 관능기(C-H, C-C, C-N, C-O)가 분해됨으로써 고형물내 탄소의 밀도는 증가되는 것으로 알려져 있다. 산소(Oxygen) 및 수소(Hydrogen)는 H₂O로 제거되기 때문에, 탄소화 반응이 더욱 진행되는 경우, 초기에 갖는 O/C 및 H/C ratio와 비교하여 상대적으로 낮은 값을 보인다. 본 실험에서도 반응온도에 따라, 이들 원소의 비 감소 역시 뚜렷한 경향성을 보인다(Fig. 4). 각각 계산된 O/C, H/C, N/C ratio는 우분시료와 비교하여 240°C에서 각각 22%(O/C ratio), 65%(H/C ratio), 그리고 17%(N/C ratio) 가량 감소하였다. 이러한 결과는 반응이 진행됨에 따라 탄화도가 증가 됨을 의미한다고 볼 수 있다. 이러한 경향성은 O/C, H/C ratio의 변화에서 매우 뚜렷하게 나타난다. 이는 각 원소들의

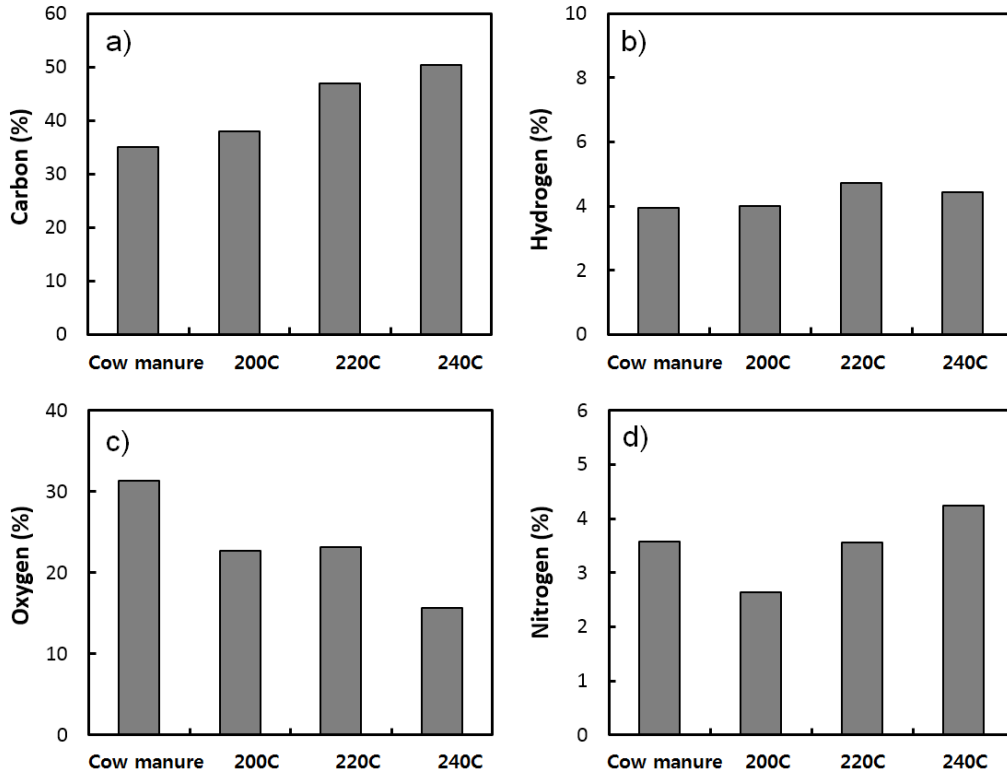


Fig. 3. Elemental contents of solid sample reacted according to HTC reaction temperature.

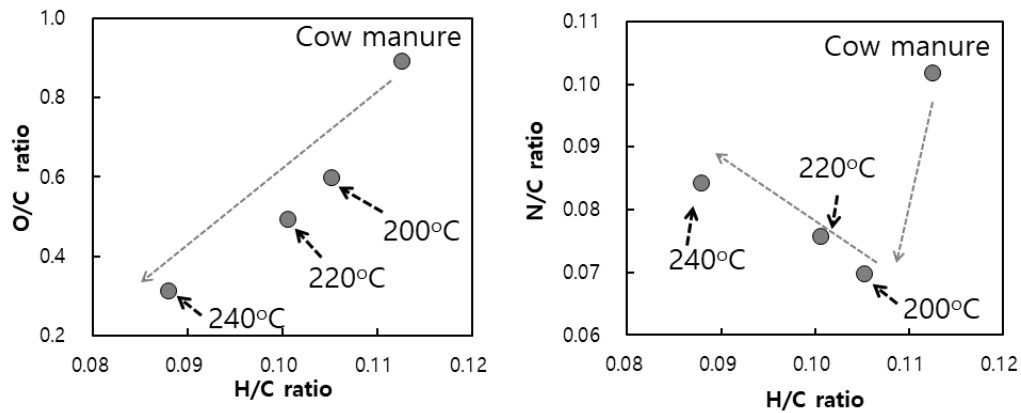


Fig. 4. Relation among elemental ratios according to HTC conditions.

상대적인 분해속도를 반영하는 것으로 보인다. 실제로, 유기물이 분해될 때, 질소의 분해속도는 탄소와 비교하여 상대적으로 빠른 것으로 보고되고 있다⁶⁻⁸⁾.

3.2.2. 발열량(Heating capacity)

앞서 언급된 것처럼, 우분 시료자체의 저위발열량: 3,101 kcal/kg-dry이다. Bio-SRF의 품질기준으로서의

저위발열량이 3,000 kcal/kg임을 고려해볼 때, 우분 시료는 자원으로 재활용 가치가 충분하다고 할 수 있다. 염소를 제외한 유해금속성분 역시 품질기준을 만족하는 바, 수열탄화 반응을 거친 우분시료를 고액분리 한다면, 고품연료로 효과적으로 활용할 수 있을 것으로 보인다. Bomb calorimeter(LECO AC-300)를 이용한 결과, 발열량은 수열탄화 반응온도가 증

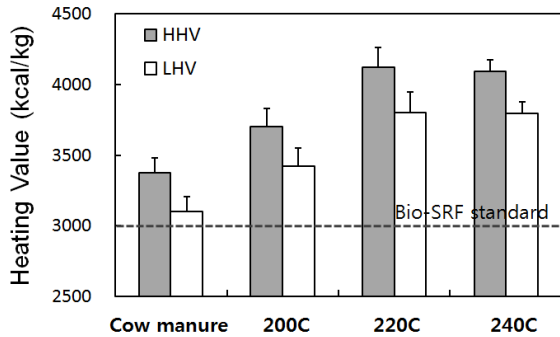


Fig. 5. Heating values for cow manure and HTC products.

가함에 따라 증가되는 경향성을 보인다(Fig. 5). 저위발열량의 경우, 220°C와 240°C의 조건에서는 각각 3,804.4 kcal/kg, 3,794.1 kcal/kg으로 우분 원시료에 비하여 20% 이상 증가하였다. 수열탄화 반응 이후에도 발열량은 모두 3,000 kcal/kg 이상으로 Bio-SRF 품질기준을 만족한다. 이러한 결과는 반응온도에 따른 탄화도증가에 따른 결론으로 판단해 볼 수 있다.

4. 결론

우분을 이용하여 수열탄화를 통한 고품연료로 활용 가능성을 검토하기 위해 수열탄화 반응을 통한 물리·화학적 특성 변화를 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 우분은 조단백 16.2%, 조섬유 24.8%, 조지방 0.6%, 조회분 31.0%로 구성되어 있었으며, 축산환경의 톱밥등의 영향으로 조섬유 즉, cellulose + lignin의 함량이 높게 나타났다. 수열탄화를 통해 원료 3,101kcal/kg의 LHV(Kcal/kg)는 220°C 이상에서 3,800 kcal/kg 이상까지 상승하는 것을 확인하였으며, 이러한 결과는 원소분석에 의한 O/C, H/C ratio의 경향으로 탄화도 상승에 의한 영향으로 평가할 수 있었다.
2. 수열탄화 반응을 통한 물리·화학적 특성변화에 대한 평가를 통하여 우분을 이용한 고품연료 품질기준(제 20조의 2)의 고품연료 품질(Bio-SRF)에 대해 적용비교한 결과 염소를 제외한 모든 항

목에서 만족한 결과를 나타내었다. 그러나 염소(CI)은 소각 발전시 부식을 일으키는 원소로 우분을 고품연료 하여 소각 발전 분야에 활용하고자 할 경우는 염소 제거에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

사 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20183010092750)

References

1. 2020 National waste generation and treatment status, Ministry of Environment&Korea Environment Corporation, (2021).
2. Vaishnav, S., Saini, T., Chauhan, A., Gaur, G. K., Tiwari, R., Dutt, T. and Tarafdar, A., "Livestock and poultry farm wastewater treatment and its valorization for generating value-added products: Recent updates and way forward", *Bioresource Technology*, 382(2023). (2023). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129170>
3. Cho, Y. H., "A study on characteristics of carbonization residue derived from woody biomass", Master dissertation, Kyonggi University, Korea, (2008).
4. Vaxelaire, J. and Cezac, P., "Moisture distribution in activated sludge: a review", *Water Research*, 38, pp. 2215~2230. (2004).
5. Vesilind, P. A. and Hsu, C.-C., "Limits of sludge dewaterability", *Wat. Sci. Tech.*, 36(11), pp. 87~91. (1997).
6. Ingall, E. D. and Van Cappellen, P., "Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, pp. 373~386. (1990).

7. Lehmann, M. F., Bernasconi, S. M., Barbieri, A. and McKenzie, J. A., "Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, pp. 3573~3584. (2002).
8. Gälman, V., Rydberg, J., de-Luna, S. S., Bindler, R. and Renberg, I., "Carbon and nitrogen loss rates during aging of lake sediment: Changes over 27 years studied in varved lake sediment", *Limnology and Oceanography*, 53, pp. 1076~1082. (2008).