

하수슬러지의 수열탄화를 통한 고품연료 탄화 특성

한성국^{a,b}, 김문일^{c†}

Solid Fuel Carbonization Characteristics through Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge

Seong Kuk Han^{a,b}, Moonil Kim^{c†}

(Received: Jun. 5, 2023 / Revised: Jun. 11, 2023 / Accepted: Jun. 11, 2023)

ABSTRACT: Most of the sewage sludge is organic waste containing a large amount of organic substances decomposable by microorganisms by biological treatment. As for existing sewage sludge treatment methods, reduction and fuel conversion are being carried out using technologies such as drying, incineration, torrefaction, carbonization. However, the disadvantage of high energy consumption has been pointed out as latent heat of 539 kcal/kg is consumed based on drying. Therefore, in this study, we intend to produce solid fuel through hydrothermal carbonization(HTC), which is a thermochemical treatment. To evaluate the value of solid fuel, the characteristics of carbonization and fuel ratio were analyzed. As a result, as the hydrothermal carbonization reaction temperature increased, the lower heating value also increased by about 500 kcal/kg due to the increase in the degree of carbonization. H/C, O/C, ratio showed a decreasing trend from 1.78, 0.46 to 1.57, 0.32. When the ratio of ash to combustible content (fixed carbon + volatile) of dry sludge was 0.25 or more, it was derived that the degree of carbonization and calorific value did not increase even when hydrothermal carbonization was performed.

Keywords: Hydrothermal Carbonization(HTC), Sewage Sludge, Degree of Carbonization, Fuel ratio, Solid-Fuel

초 록: 하수슬러지의 대부분은 생물학적 처리에 의한 미생물에 의해 분해 가능한 유기물질을 다량 함유하고 있는 유기성 폐기물이다. 기존의 하수슬러지 처리방법으로는 건조, 소각, 반탄화 그리고 탄화 등의 기술을 이용하여 감량화 및 연료화를 진행하고 있다. 그러나, 건조를 기반으로 하여 539kcal/kg의 잠열이 소비됨으로 에너지 소비가 높은 단점이 지적되고 있다. 따라서 본 연구에서는 열화학적 처리인 수열탄화(HTC)를 통해 고품연료를 생산하고자 한다. 고품연료의 가치를 평가하기 위하여 탄화도 및 연료비의 특성을 분석하였다. 그 결과 수열탄화 반응온도가 증가할수록 탄화도의 상승으로 저위발열량도 약 500kcal/kg 상승하였다. H/C, O/C, Ratio는 1.78, 0.46에서 1.57, 0.32로 감소하는 경향을 보였다. 건조슬러지의 가연분(고정탄소+휘발분) 대비 회분(Ash)의 비율이 0.25 이상으로 나타날 경우는 수열탄화를 진행하여도 탄화도 및 발열량의 증가되지 않는다는 것을 도출하였다.

주제어: 수열탄화, 하수슬러지, 탄화도, 연료비, 고품연료

^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

국내 유기성폐기물은 대표적으로 하수슬러지, 음식물류폐기물, 가축분뇨를 일컬어 말한다. 유기성폐기물의 대표적인 특징으로는 배출되는 수분함량이 평균 약 80%(75~85%)의 고함수 특징을 가지고 있다. 환경부 통계에 의하면 2021년 기준 연간 하수슬러지는 4,527 천톤, 음식물류 폐기물 5,113 천톤, 가축분뇨 51,940 천톤의 폐기물이 발생한다¹⁾.

그 중 하수슬러지의 대부분은 생물학적 처리에 의한 미생물에 의해 분해 가능한 유기물질을 다량 함유하고 있는 유기성 폐기물이다. 성상이 복잡하고 다량의 수분을 함유하고 있으며, 취급이 어렵고, 필터 프레스, 진공 여과기, 원심 탈수기 등의 물리적 처리방법에 의해 보다 낮은 함수율을 갖는 케이크 상태로 처리하고 있다. 또한 발생되는 슬러지는 도시 특성에 따라 도는 처리 공정과 공법에 따라서 차이가 있으나 유입수의 성상이 일정한 범위에 있어서는 거의 유사한 특징을 갖는다²⁾.

하수슬러지를 연료화 하는 연구는 지속적으로 이루어지고 있으며, 대표적으로 생물학적 처리를 통한 바이오가스, 화학적 처리를 통한 바이오오일, 그리고 열처리(Thermal treatment)를 통한 연료화 등으로 있다³⁻⁵⁾. 그러나 이러면 처리방식은 소비에너지가 많이 소요되며, 에너지로의 전환에 있어서 경제성이 낮아 새로운 처리방안의 요구가 증가되고 있다.

따라서 본 연구에서는 위와 같은 문제의 해결을 위해

열화학적 처리인 수열탄화(Hydrothermal carbonization, HTC) 연구를 통하여 고함수 유기성 폐기물로부터 수분을 증발시키지 않고 고형성 유기물을 분리하여 고체연료를 생산하는 연구를 진행하였다⁶⁻⁷⁾. 그 중에서도 약 30개월 동안 월별 샘플링을 통하여 기존의 수열탄화가 가지고 있는 탄소화 특징을 통계적으로 풀어보고자 한다. 결과적으로 수열탄화를 통한 탄화도 및 연료비의 변화 특성을 일반건조와 비교하여 연료 품질의 향상화에 대한 평가를 진행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 하수슬러지(Sewage Sludge) 시료

본 연구에서는 인천시 G 하수처리장 소재의 하수슬러지를 30개월 동안 채취하여 원료와 수열탄화 생산된 고체 생성물의 물리화학적 특성을 분석하였다. Table 1은 하수슬러지는 경기도 G 하수처리장의 샘플을 활용하여 분석하고, 수열탄화 반응온도별 고행연료 특성평가에 사용하였다. 월별 폐기물 공정시험기준에 의해 분석을 진행한 결과 하수슬러지의 함수율은 약 81%로 기계적 탈수에 의한 일반적인 배출되는 수치를 나타냈으며, 원소분석 결과 주로 탄소 35.9% 산소 19.2%로 이루어져 있으며, 하수슬러지를 건조 후 량을 측정된 결과 3,654.4 kcal/kg로 나타났다. 입자사이즈는 평균적으로 약 271 μm 로 나타났다.

Table 1. Physico-chemical Characteristics of Sewage Sludge

Items	Contents	Average
Proximate analysis (wt%)	Moisture	81.45
	Volatile	12.47
	Fixed-C	4.11
	Ash	1.97
Elemental analysis (dry basis, wt%)	Carbon(%)	35.87
	Hydrogen(%)	5.51
	Oxygen(%)	19.24
	Nitrogen(%)	5.28
	Sulphur(%)	0.21
Particle size(μm)		271
High heating value (kcal/kg)		3,654.4

2.2. 수열탄화 장치의 구성 및 운전조건

하수슬러지의 수열탄화를 위하여 Fig. 1과 같이 3 L용량의 반응장치를 구성하였다. 장치는 크게 반응부(Raector), 제어부(Temperature Controller), 그리고 냉각부(Chiller)로 되어있으며, 반응기의 재질은 고온·고압에서도 운전이 가능할 수 있도록 스테인레스 스틸 재질로 제작하였으며, 반응기 내부에는 3 kW의 전기히터를 설치하여 승온이 가능하도록 하였다. 반응기 상부에는 magnetic drive를 설치하여 반응기 내부에 교반기능이 가능하도록 구축하였다.

본 수열탄화반응은 하수슬러지 1 kg을 수열탄화

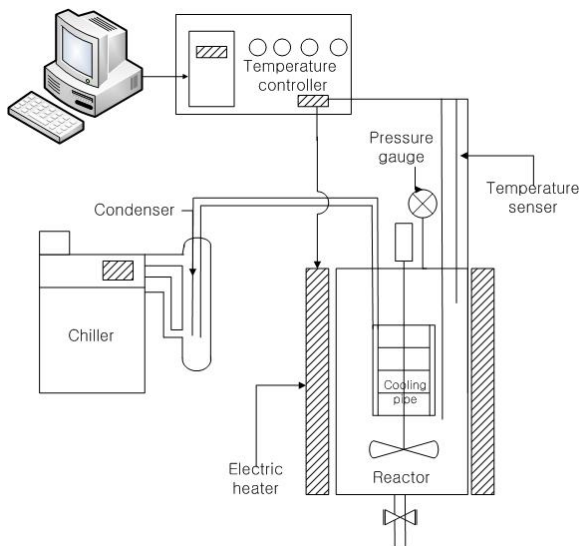


Fig. 1. Diagram of hydrothermal carbonizer reactor.

반응기에 투입하고 수열탄화후 반응물의 탈수성이 원활한 190℃의 수열탄화 반응온도로 외부자켓 히팅을 통해 승온 및 반응을 30min 동안 진행하였다. 이때 압력은 슬러지 수분에 의해 포함수증기압 이상으로 자연적으로 발생하게 된다.

2.3. 하수슬러지의 탄화도 및 연료비 평가방법

탄화도 및 연료비는 석탄화 등급 즉 석탄화도를 나타내는 중요한 지표이며, 고형연료의 품질을 나타내는 특성치로 활용할 수 있다. 탄화도는 일반적으로 수분과 회분을 제외한 성분 중 탄소가 차지하는 비율을 중량 비율로 나타내며, 폐기물의 고형연료화 및 고형연료의 품질 향상을 목적으로 하는 공정에서 고상의 탄소 밀도가 증가된 정도를 나타낼 수 있다⁸⁾. 연료비는 휘발성분에 대한 고정탄소의 비율로 나타낸다. Table 2은 고체연료별 탄화도 및 연료비의 특성을 비교한 표이다.

하수슬러지의 수열탄화 반응에 따른 탄화도 및 연료비의 특성변화를 평가하기 위하여 Table 3의 장비를 활용하여 공업분석, 원소분석, 발열량을 측정하였다. 원소분석 결과를 이용하여 atomic O/C ratio와 atomic H/C ratio를 나타내 Van Krevelen diagram을 활용하여 수열탄화를 통해 슬러지의 석탄화 (Coalification) 정도를 상대적으로 평가하였다. 또한, (식1)을 활용하여 탄화도의 특성과 (식2)를 활용하여 연료비의 특성 변화를 평가하였다. 이때 샘플별 탄화도 및 연료

Table 2. Comparison of Carbonization Degree and Fuel Ratio Characteristics for Each Solid Fuel

Contents	Calorific Value (Kcal/kg)	Degree of Carbonization (daf base)	Fuel ratio (Fix-C/VM)	Usage
Antracite	A ₁ A ₂	0.9 이상	4.0 over	for general fuel for general fuel
Bituminous	B ₁ 8,400 over B ₂	0.85 ~ 0.90 0.83 ~ 0.85	1.5 over 1.5 under	cokes(for steel) City gas, for general fuel
Subbituminous	C 8,100~8400 D 7,800~8,100 E 7,300~7,800	0.80 ~ 0.83 0.78 ~ 0.80		gas generating, for fuel gas generating, for fuel for conversion fuel
Lignite	F ₁ 6,800~7,300 F ₂ 5,800~6,800	0.70 ~ 0.78		for conversion fuel
Drying Sludge	3,200~3,500	0.52	0.16	auxiliary fuel

Table 3. Experimental Methods and Instruments

Items	Methods and Instruments
Proximate analysis	LECO TGA-601
Elemental analysis	LECO CHN-1000
Caloric analysis	LECO AC-300

비 특성비교를 위하여 채취한 샘플을 일반건조한 결과와, 수열탄화 후 건조한 샘플의 결과를 비교하여 분석하였다.

$$\text{탄화도(degree of carbonization)} = \frac{\text{탄소(Carbon)}}{\text{고정탄소(Fix-C)} + \text{휘발분(VM)}} \quad (\text{식.1})$$

$$\text{연료비(fuel ratio)} = \frac{\text{고정탄소(Fix-C)}}{\text{휘발분(VM)}} \quad (\text{식.2})$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 하수슬러지의 수열탄화 반응온도별 고형연료 특성

Fig. 2은 수열탄화 반응온도에 따른 저위발열량(Kcal/kg.)과 고체수득율(%)을 나타내었다. 건조슬러지의 저위발열량은 3,325.7 Kcal/kg으로 나타났으며,

수열탄화 고형연료는 반응온도가 증가함에 따라 저위발열량이 3,547 Kcal/kg에서 3,946 kcal/kg으로 400 Kcal/kg 만큼 증가하는 경향을 나타내었다. 고체수득율의 경우 170°C 77.5%에서 220°C에서 55.4%까지 감소하는 경향을 보였으며, 200°C 이후에 급격한 감소량을 나타내었다.

Fig. 3은 하수슬러지와 반응온도에 따라 생산된 고형연료의 C/H 및 C/O 비를 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 고형연료의 C/H 및 C/O 비가 증가함을 확인하였으며, 이는 수열탄화 반응 중 발생하는 가수분해, 탈수, 탈카르복실화 등의 일련의 반응을 거치며 CO₂와 H₂O 이탈하여 탄소의 밀도가 증가됨에 기인된다⁹⁾. 따라서 반응온도가 증가함에 따라 탄화도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 월별 하수슬러지의 수열탄화 탄화도/연료비 특성 통계분석

건조 고형연료의 탄화도는 0.49~0.54의 범위로 평

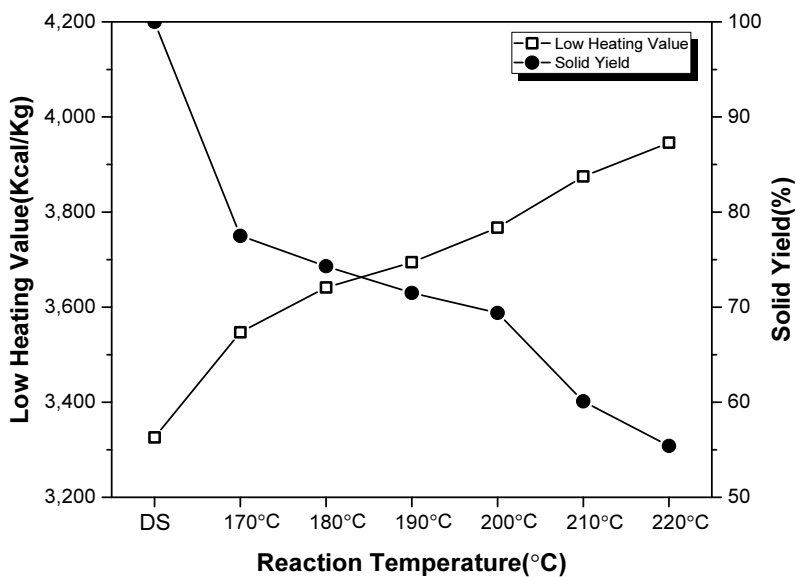


Fig. 2. Solid yield and high heating valve according to HTC temperature.

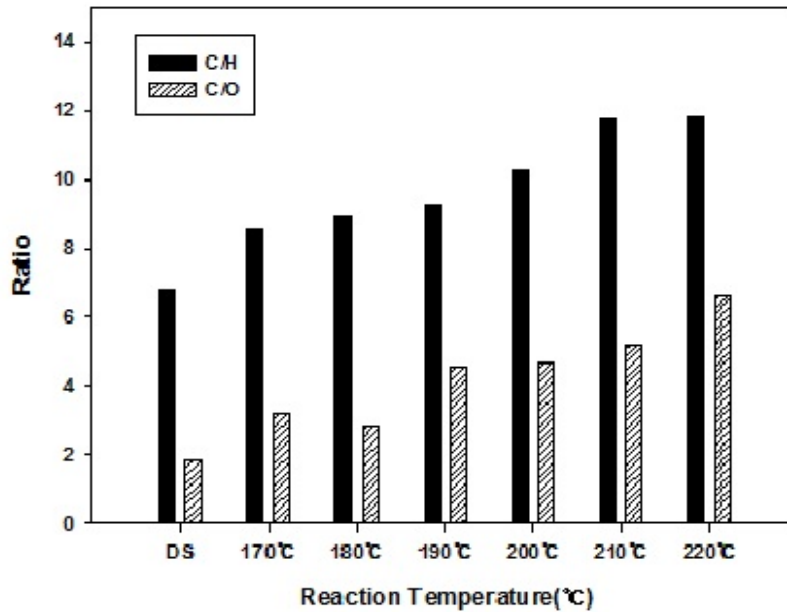


Fig. 3. Carbonization degree according to HTC temperature.

균 0.52의 값을 나타냈으며, 수열탄화 고형연료의 탄화도는 0.57~0.68의 값으로 평균 0.61의 탄화도로 건조공정 대비 수열탄화 공정을 통해 탄화도가 최대 16.7% 상승하여 탄화도가 진행되었음을 확인하였다. 연료비에 대해서는 건조 고형연료의 경우 0.12~0.20의 범위로 평균 0.16의 값을 나타냈으며, 수열탄화

공정을 통해 생산된 연료의 연료비는 0.18~0.31, 평균 0.22로 최대 36.8% 상승하여 연료품질이 향상됨을 확인하였다. 연료비가 높을 경우 착화온도가 높아지고, 발열량이 증가하여 저연료비의 고형연료 대비 고온에서 안정적으로 연소될 수 있다.

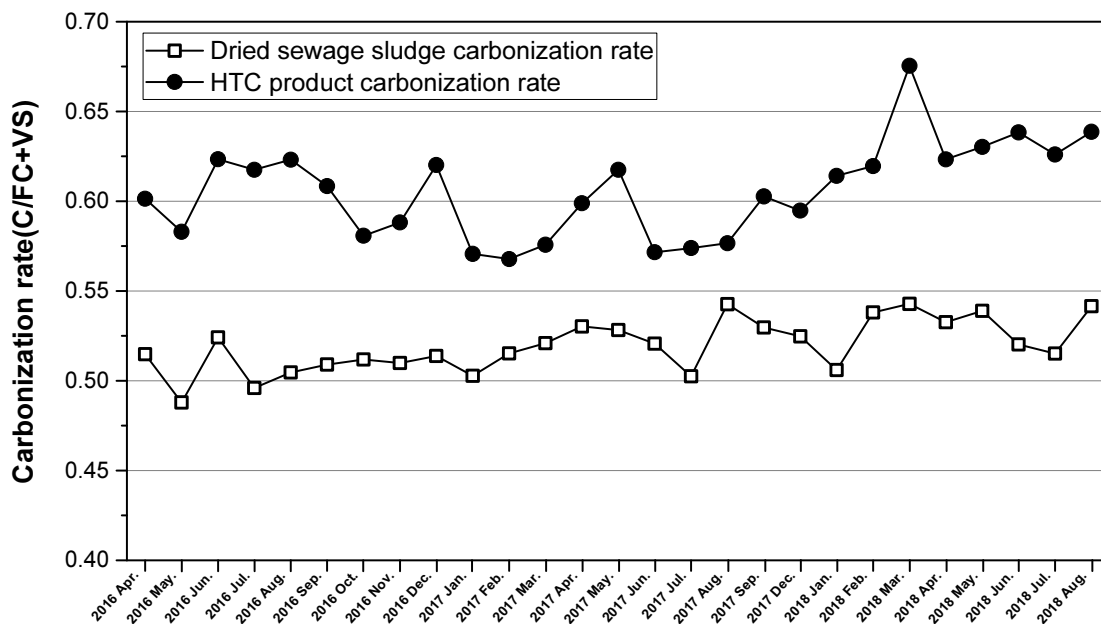


Fig. 4. Degree of carbonization after drying and hydrothermal carbonization.

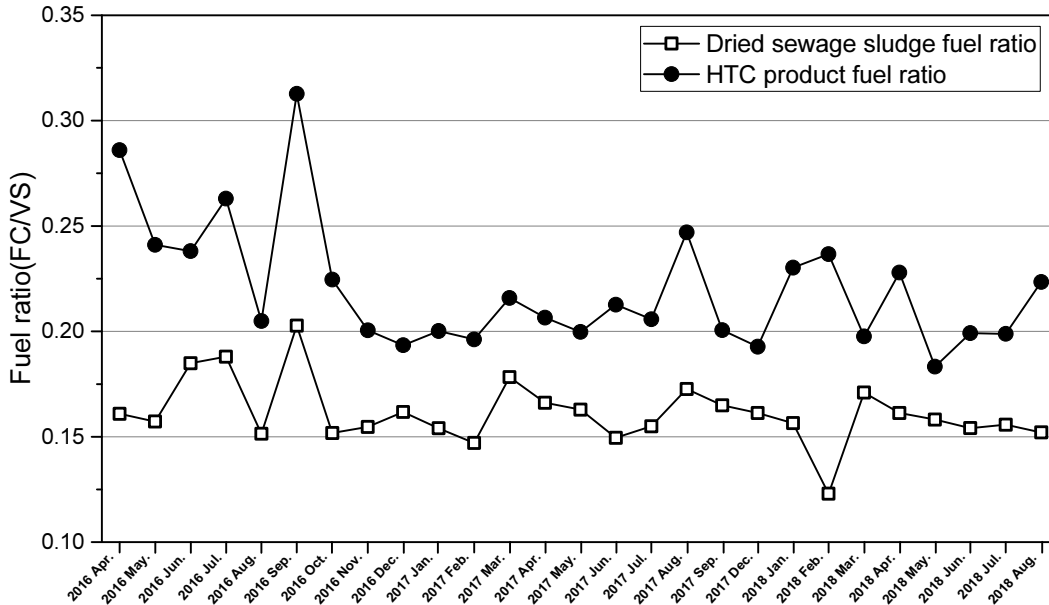


Fig. 5. Fuel ratio after drying and hydrothermal carbonization.

3.3. 월별 하수슬러지의 수열탄화 고형연료 탄화품질 분석

Fig. 6은 Van Krevelen Diagram을 통해 월별 하수슬러지와 수열탄화 고체생성물의 탄화도를 비교하여 나타내었다. 하수슬러지는 수열탄화 반응을 통해 H/C 및 O/C 비가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 건조 하수슬러지의 H/C와 O/C ratio는 각각 평균 1.78,

0.46으로 나타났으며, 반면 수열탄화 고체생성물은 각각 평균 1.57, 0.32로 감소하여 탄소밀도가 증가하였음을 확인하였다. H/C 및 O/C 비의 감소는 탄화도가 증가함을 나타내며, 총 27개월의 데이터를 통계적으로 확인한 결과 탄화도 향상에 일관된 지표를 보였다.

수열탄화 반응을 통한 고형연료로의 품질 향상을

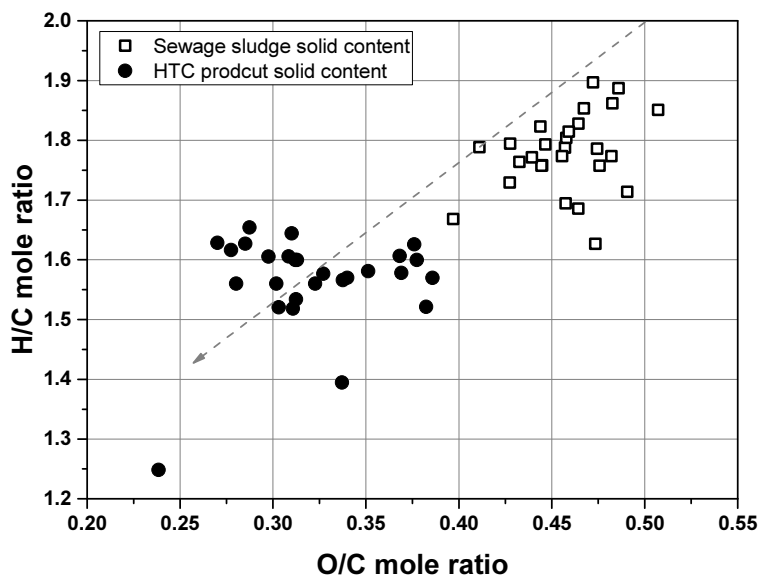


Fig. 6. The Van Krevelen diagram of monthly analyzed drying and hydrothermal carbonization.

평가하기 위해 Fig. 7과 같이 건조 하수슬러지와 수열탄화 고체생성물의 저위발열량을 비교하여 나타내었다. 전반적으로 수열탄화 고체연료의 발열량이 향상되는 결과를 확인하였다. 그러나 7, 8월 등 여름철에는 수열탄화 고형연료의 품질이 향상되지 못하고, 건조 하수슬러지에 비해 낮게 나타나는 것도 확

인 할 수 있었다.

Fig. 8은 공업분석을 통해 월별 하수슬러지의 가연분(고정탄소+휘발분) 대비 회분의 비율을 정리하여 도시하였다. 앞서 언급한 수열탄화 고체생성물이 건조 슬러지 보다 발열량이 감소되는 7, 8월에 가연분 대비 회분의 비율이 0.25 이상으로 증가하는 경향

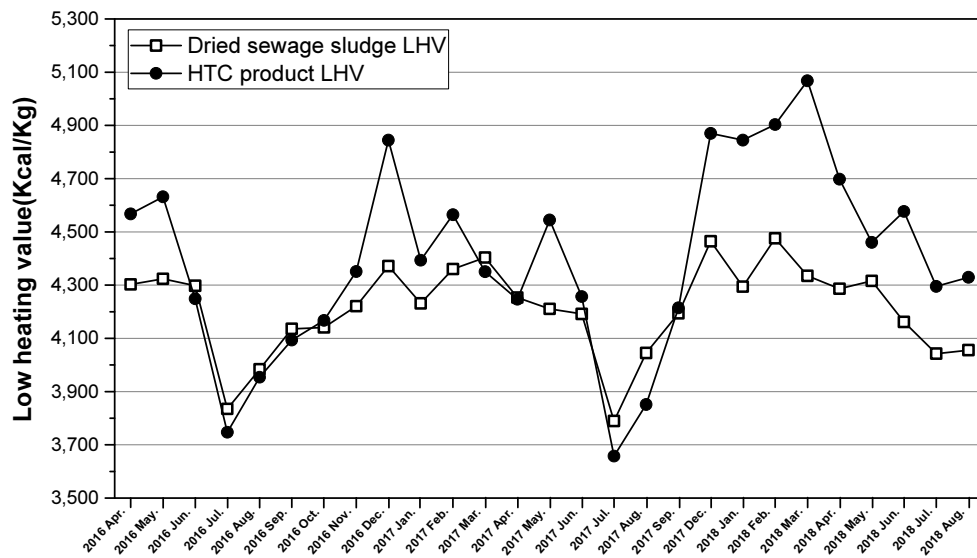


Fig. 7. Monthly lower heating values of drying and hydrothermal carbonization.

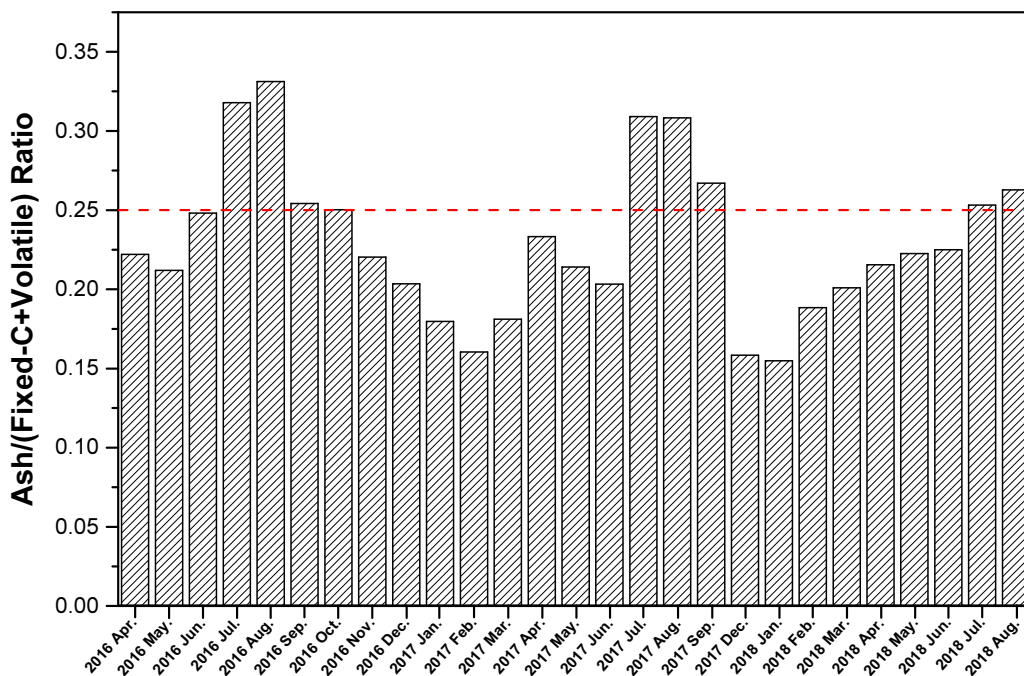


Fig. 8. Monthly ash to combustible matter ratio in sewage sludge.

을 발견하였다. 이러한 특성은 하절기에 폭우로 인해 토사 유입으로 하수슬러지내 회분의 함량이 높아지는 것에 기인되는 것으로 판단된다. 실제로 본 하수슬러지를 샘플링한 G 하수처리장의 경우 합류식 하수관거방식으로 운영이 되어 여름철 토사 유입의 판단에 높은 신뢰도를 가진다. 따라서 원료 하수슬러지의 가연분 대비 회분의 비율이 0.25 이상으로 분석되는 경우 수열탄화에 의한 연료 품질 향상은 기대하기 어려울 것으로 판단된다.

4. 결론

하수슬러지의 수열탄화를 이용한 고형연료로의 탄화도 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 건조슬러지와 수열탄화 반응온도별 고형연료의 특성을 평가한 결과 저위발열량(Kcal/kg)의 상승과 고체수득율(%)의 감소 경향을 확인 하였으며, 저위발열량 증가범위는 건조 고형물대비 약 500 Kcal/kg로 나타났다. 이는 반응온도별 C/H, C/O 비율의 상승에 따른 탄화도 향상에 기인된 것을 확인할 수 있었다. 또한 고체수득율은 200°C 이상에서 급격하게 감소하는 것을 확인하였다.
2. 월별 샘플링을 통하여 총 27개월간의 하수슬러지 건조고형연료와 수열탄화 고형연료를 비교 분석한 결과 건조 고형연료 탄화도는 0.52, 수열탄화 고형연료는 0.61로 최대 16.7% 상승하였다. 또한 연료비의 경우 건조 고형연료 0.16, 열탄화 고형연료는 0.22로 최대 36.8% 상승함을 확인하였다.
3. 수열탄화 고형연료의 탄화품질 향상에 대한 평가로 Van Krevelen diagram을 활용하여 H/C, O/C ratio의 비교 결과 건조시 평균 1.78, 0.46에서 수열탄화시 평균 1.57, 0.32로 감소하여 탄화도 증가 명확하게 나타났다.
4. 탄화도의 결과는 고형연료 품질 중 저위발열량(Kcal/kg)에 큰 영향을 미친다. 계절별 특징으로

여름철 샘플링한 하수슬러지에서는 토사유입으로 인한 회분(Ash)의 비율 증가 원인으로 연료의 품질 향상은 어려웠으며, 이를 가연분(고정탄소+휘발분) 대비 회분(Ash)의 비율 0.25 값을 도출하여 이상의 값이 도출될 경우는 수열탄화를 통한 탄화도 및 고형연료의 품질 향상은 기대하기 어렵다는 결론을 내렸다.

사 사

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음(과제번호 22UGCP-B157945-04).

References

1. 2020 National waste generation and treatment status, Ministry of Environment&Korea Environment Corporation, (2021).
2. Lee, Y. K. and Park, D. W., "A study on the fuel of sewage sludge by torrefaction process", Journal of Energy Engineering, 22, pp. 355~361. (2013).
3. Bougrier, C., Delgenes, J. P. and Carrère, H., "Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion", Chem Eng J., 139(2), pp. 236~244. (2008).
4. Cho, J. B., Kim, W. G. and Jang, H., "A study on Quantitative Supply of Sewage Sludge for Co-incineration of Municipal Solid Waste and Sewage Sludge(II)-Based on Actual Incineration Plant", J. kor. Soc. Environ. Eng., 35(12), pp. 960~966. (2013).
5. Rulkens, W., "Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options", Energy & Fuels, 22(1), pp. 9~15. (2007).
6. Kim, D., Lee, K. and Park, K. Y., "Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for

- solid fuel production and energy recovery”, *Fuel*, 130, pp. 120~125. (2014).
7. Manara, P. and Zabaniotou, A., “Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion-a review”, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 16(5), pp. 2566~2582. (2012).
 8. Park, K. B., Hydrothermal treatments of low rank Coals for CWM applications, degree of Master, Korea Advanced Institute of Science and Technology, (1999).
 9. Funke, A. and Ziegler, F., “Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering”, *Biofuels, Bioprod.*, 4(2), pp. 160~177. (2010).