

건조 하수 슬러지 용융 소각

김성완, 박주식, 최상일
한국에너지기술연구소

Melting incineration of dried swage sludge

Sung-one Kim, Chu-sik Park, Sang-il Choi
Korea Institute of Energy Research

1. 서론

정수 및 하·폐수 처리물 함으로써 수중의 부유물이 액체로부터 분리되어 발생하는 찌꺼기를 일반적으로 슬러지(sludge)라 한다.

산업의 발달과 인구의 증가 및 생활수준이 높아짐에 따라 각종 슬러지의 발생량이 많아지고 있어 이의 처리기술 확보가 시급한 문제로 대두되고 있다.

국내의 경우 시도별 사업장 일반폐기물 발생현황에 대한 환경부의 집계에 따르면 1998년도 일반 폐기물로 지정된 슬러지의 1일 발생량은 20,400ton이었으며 이중 폐수처리 슬러지가 14,339ton으로 가장 많았고 하수처리 슬러지가 3,458ton으로 전체 일반폐기 슬러지 중 17%를 점유하였다.

하수도 처리시설의 보급율이 계속적인 증가 추세에 있어 하수처리 슬러지의 발생량 또한 증가될 전망이다. 하수 슬러지는 함수율이 높고, 유기성으로서 부패되기 쉬워 악취를 발생시킬 뿐만 아니라 단순 매립하는 경우 침출수 및 슬러지에 함유되어 있는 중금속의 용출으로 인하여 토양 및 수질을 오염시킬 우려가 있다.

슬러지 직매립에 따른 2차 오염의 발생을 방지하기 위하여 환경부에서는 '97. 7. 19 폐기물관리법 시행규칙에 의거 2001. 1. 1부로 유기성 슬러지 중 하·폐수 슬러지의 직매립을 금지하였다. 국내 하수 슬러지 매립비율이 유기성 슬러지 직매립 금지의 시행을 앞두고 '97년도 72.1%, '99년도 45.7%로 매년 점차적으로 감소되고는 있으나 슬러지의 항구적 처리가 아닌 해양투기에 의하여 소화하고 있는 실정이다.

이러한 슬러지의 해양투기 또한 국제 협약에 따라 금지될 것으로 예측되어 한시적 처리 방법일 뿐만 아니라 해양을 오염시키기 때문에 슬러지에 의한 오염을 막는 근본적인 슬러지 처리 방안일 수 없다.

하수 슬러지의 경우 여타의 유기성 슬러지와는 달리 연료화, 비료화등 재활용 처리방안이 용이하지 않기 때문에 소각에 의한 처리를 택하고 있다. 하수 슬러지의 소각을 위하여서는 슬러지의 함수율에 따른 소각시스템의 선정과 배기가스의 처리 그리고 소각재의 처리방안이 먼저 고려되어야 한다.

하수 슬러지에는 고체 화석연료와 비교하여 높은 함량의 질소성분을 함유하고 있어 소각시 고농도의 질소산화물 방출이 예측되고, 하수 슬러지의 무기물 중에는 Zn, Mn, Pb, Cr, Ni등의 중금속이 함유되어 있어 소각 처리의 경우 질소산화물 방출의 제어와 소각재의 무해화에 용이한 소각시스템의 개발이 요구된다. 이와 같은 요구에 부응하여 선진 기술국은

감량화, 무해화, 자원화를 동시에 달성할 수 있는 용융소각처리방법을 채택하는 경향을 보여 주고 있다.

본 연구에서는 슬러지의 소각처리 방법으로서 소각재의 용융 무해화처리와 NOx 방출량 제어를 위한 다단연소기술의 적용이 용이한 cyclone용융소각로의 개발을 목적으로 건조 슬러지의 기본 연료특성분석 및 연소성 그리고 소각재의 용융성 및 슬래그의 점성 고찰을 위한 기초 실험을 수행하였다. 또한 기초 실험 결과를 토대로 슬러지 소각 처리용량 20kg/hr의 cyclone용융소각로를 설계 제작하고 소각시험을 수행하여 건조 슬러지의 연소성, 질소산화물의 방출 그리고 용융 슬래그의 중금속 용출 특성등을 확인할 수 있었다.

2. 실험

2.1. 연료특성분석

대상 슬러지로서 대전광역시 하수종말처리장(대전광역시 유성구 전민동 소재)에서 발생하는 하수 슬러지를 선정하였다. 건조 하수 슬러지의 연료로서의 특성을 알아보기 위하여 원소, 공업, 발열량분석과 같은 연료특성 기본분석을 수행하였다. 분석방법은 환경오염공정시험법, 슬러지류 분석법에 준하여 수행되었다. 원소분석에 사용된 분석기기는 CHN-1000 Elemental Analyzer, SC432DR Sulfur Analyzer(LECO Co. USA)이었다. 공업분석에 사용된 분석기기는 TGA-501 Thermogravimeter(LECO Co. USA)이었으며 발열량 분석에 사용된 분석기기는 PARR 1261 Calorimeter(Parr Ins., USA)이었다.

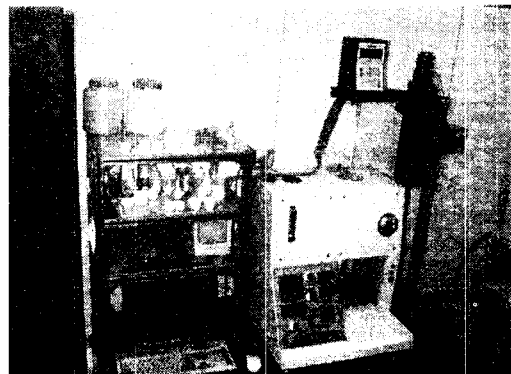
또한 건조 슬러지의 연소성을 고찰하기 위하여 열중량분석을 수행하였다. 열중량분석은 실온으로부터 10°C/min의 승온속도로 가열하는 비등온분석법으로 수행되었다. 열중량분석에 사용된 분석기기는 TGDТА-92(Setaram, France)이었다.

2.2 슬러지 소각재의 용융 및 흐름성

건조 슬러지의 용융소각처리를 위한 타당성 검토에서 무엇보다도 먼저 고찰되어야 하는 물성 중의 하나가 슬러지 회분의 용융성과 흐름성이다.

슬러지 소각재의 용융성 평가를 위하여 석탄재의 용융온도 측정법인 ASTM(D1857)방법과 고온 시차열분석법에 따른 분석을 병행하였다. ASTM분석은 온도에 의한 성형시료의 열적변형에 기준하기 때문에 ASTM분석결과에서는 시료의 용융성과 점성이 함께 작용된 특성 값을 얻을 수 있으며 시차 열분석결과에서는 점성과는 구분된 시료의 용융성을 얻을 수 있다. ASTM법에 따른 용융온도 측정에 사용된 장비는 LECO AF-600(USA)이었으며 승온속도는 8°C/min이었다. 시차 열분석에서도 동일한 승온속도가 적용되었으며 TGDТА-92(Setaram, France)가 사용되었다.

소각재의 점성 측정에는 Brookfield사의 DV-Ⅲ가 장착된 고온 점도 장치를 [그림 1]과 같이 자체 제작하여 사용하였다. Bob은 고온 내열성의 Pt/Rh 20% 합금을 직경 10mm 높이 15mm로 제작하여 사용하였다. Bob의 회전수는 20rpm이었다. 용융슬래그의 점도측정은 1000°C에서 1500°C까지 1°C

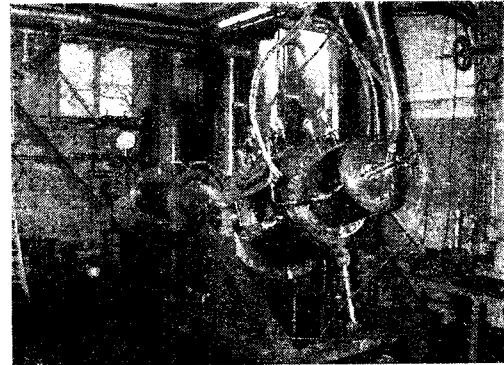


[그림 1] 고온 점도 측정 장치

/min의 속도로 가열과 냉각을 반복하며 수행되었다.

2.3 건조슬러지의 소각 시험

기초실험결과와 물질 및 에너지 수지 계산결과를 토대로 슬러지 처리용량 20kg/hr의 cyclone용융소각로[그림 2]를 설계 제작하였다. 건조슬러지 소각시스템은 연소공기 공급장치, 슬러지 공급기, cyclone용융소각로, 슬래그 포트, 보일러, 열교환기, 후처리 설비, 분석시스템 등으로 구성되어 있다. 배기가스 분석에서 분석되어진 가스성분은 O₂, CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂이었다.



[그림 2] Cyclone 용융 소각 시스템

건조슬러지의 용융소각시 공기비는 1.2로 설정하였으며 보조연료(등유)에 의하여 소각로 내부를 1300℃ 이상으로 충분히 예열시킨 후 건조 슬러지를 투입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 건조 슬러지 연료특성

슬러지의 탄소원소는 23.45wt%로서 석탄에 비하여 매우 적게 측정되었다. 수소성분의 경우 4.0wt%로서 준 역청탄의 수소함량과 유사한 분석결과를 보여주었다. 그러나 회분의 함량을 고려하여 수소함량을 유기성분 중의 백분율로 나타내면 준역청탄 보다도 높은 비율로 함유되어있음을 보여준다. 질소성분은 3.24wt%로 분석되어 건조슬러지의 소각시 고농도의 fuel NO_x가 생성될 수 있음을 보여준다. 유황성분 또한 준역청탄 보다도 높은 1.55wt%로 분석되어 아황산가스 저감을 위한 처리방안이 요구되어짐을 알 수 있다.

공업분석 및 발열량 분석결과는 오른쪽에서 건조된 슬러지를 대상으로 한 결과로서 수분함량은 중요한 의미가 없다. 수분 함량이 6.14wt%인 슬러지의 회분조성이 47.78wt%로 분석되어 회분의 높은 함량으로 인하여 소각로의 설계시 슬러지의 연소성 뿐만 아니라 소각재의 용융 처리능이 주요한 변수중의 하나임을 보여준다. 건조된 슬러지의 발열량은 3,240kcal/kg으로서 에너지 수지 계산 결과 자체 소각에 충분한 열량임을 확인하였다.

<표 1> 기본분석 결과

	원소분석(wt%)					공업분석(wt%)				발열량
	C	H	N	S	O	수분	휘발분	회분	고정탄소 (kcal/kg)	
슬러지	23.45	4.00	3.24	1.55	19.98	6.14	40.56	47.78	5.52	3,240
Alaska	57.5	4.4	0.7	0.2	28.2	10.1	42.7	9.1	36.8	4,982

[그림 3]은 건조 슬러지의 비등온 열중량분석결과를 알라스카탄과 비교하여 나타낸 것이다. 그림에는 연료의 연소특성온도인 개시온도(IT)와 종료온도(BT)를 함께 나타내었다. 건조 슬러지의 열중량분석 곡선은 알라스카 석탄과는 달리 두 단계로 뚜렷하게 구분된 곡선을 보여주고 있다. 이와 같은 현상은 기본분석결과에서 기술한 바와 같이 고정탄소에 비교하여 상대적으로 많은 함량을 보이는 휘발분의 연소에 영향을 받은 결과로 보여진다. 건조 슬러지의 IT는 203.8℃로서 알라스카 석탄에 비교하여 약 60℃정도 낮았으며 BT는 약간의

tailing 현상이 발생하여 548.5℃로 측정되어 알래스카 석탄과 유사한 결과를 보여주었다.

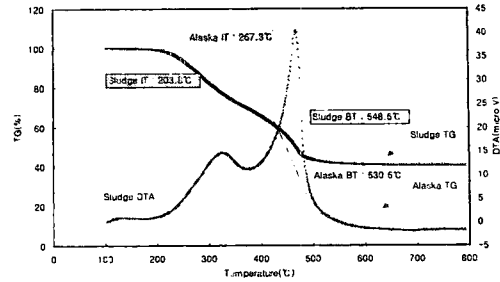
3.2 슬러지 소각재의 용융 및 흐름성

슬러지 회분의 초기변형온도(IDT), 연화온도(ST), 반구온도(HT), 유동온도(FT)등 산화성분위기에서 모든 특성용융온도의 분석결과가 용융연소에 사용되어지는 탄종 보다는 낮은 값을 보여주었다. 특성용융온도 중 연화온도이상의 온도에서 시료가 완전히 용융되어지기 때문에 연화온도와 유동온도간 온도차는 시료의 점성과 밀접한 연관이 있다. 슬러지회분의 온도차(FT-ST)는 95℃로서 용융연소에 사용되어지는 탄종의 온도차인 60~80℃에 비교하여 높기 때문에 용융온도는 낮지만 용융슬래그의 점도는 상대적으로 높을 것으로 판단된다. 환원성분위기에서의 IDT와 ST는 산화성분위기에서의 용융온도보다 낮은 값을, HT와 FT는 유사하거나 오히려 높은 값을 보여주었다.

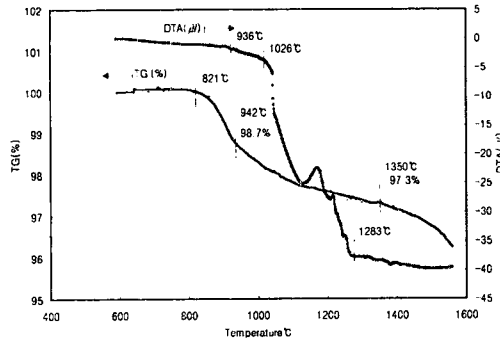
[그림 4]는 슬러지 회분의 시차열분석 곡선을 보여준다. 시차열분석곡선을 보면 936℃에서 1%이상의 변화량을 갖는데 이는 무게감량을 동반하는 것으로서 무기물의 휘발에 의한 흡열반응임을 알 수 있다. 1026℃이후에서 시차열분석곡선이 급격하게 감소하는 흡열반응을 보이는데 이 온도가 유리전이(glass transition) 온도에 해당된다. 이후 온도가 상승함에 따라 회분의 용융에 의한 시차열분석곡선의 감소가 지속되고 1283℃에서 곡선의 단위시간당 변화 폭이 1% 이내로 적어짐을 보여준다. 1283℃는 ASTM법에 의한 특성용융온도 값 중 유동온도(FT)와 일치하는 값을 알 수 있다. 그러나 시차열분석결과에서의 유리전이온도는 1026℃로 분석되어 건조 슬러지 회분의 용융은 특성용융온도의 IDT보다도 약 100℃가 낮은 온도에서 시작되어짐을 알 수 있다.

[그림 5]는 냉각 및 가열과정에서의 슬러지 슬래그의 점도측정결과를 나타낸 것이다. 가열과정보다는 냉각과정에서의 슬러지 슬래그의 점도가 상대적으로 낮게 측정되었다. 냉각과정의 분석에서 1230℃이하에서는 용융슬래그의 점도가 급격하게 증가하여 점도를 측정할 수 없었다. 평균 점도곡선으로부터 슬래그 제거가능 온도 즉 슬래그의 점도가 250poise를 나타내는 온도인 T₂₅₀가 1377℃임을 알 수 있다. ASTM 용융온도 측정결과로부터 결정화 온도인 T_{cv}가 약 1260℃로 산출되어 건조 슬러지 용융슬래그의 제거를 위한 소각로 내부 운전온도가 1260℃이상이어야 함을 알 수 있었다.

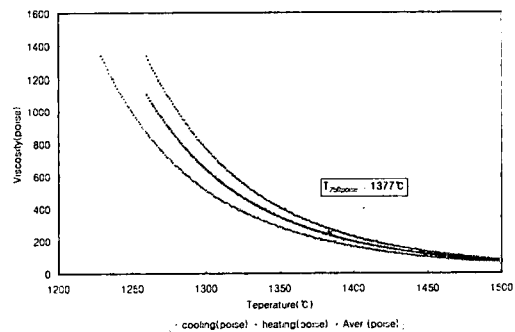
3.3 하수건조슬러지의 소각



[그림 3] 슬러지 비등은 열중량분석



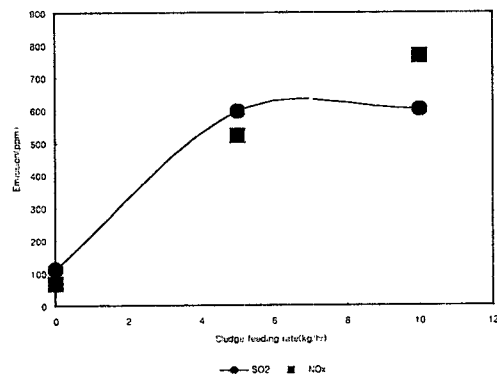
[그림 4] 슬러지 회분의 시차열분석 결과



[그림 5] 용융슬래그의 점도

폐기물의 소각효율을 산출하는 일반적인 방법은 폐기물 소각 후 남은 잔사의 미연탄소분을 측정하는 방법, 즉 강열감량이다. 건조 슬러지 용융소각의 경우 고형 잔사는 비산회와 용융슬래그의 두가지 형태로 발생한다. 용융소각시험에서 포집된 비산회의 강열감량 결과는 0.5%내외로서 매우 높은 소각효율을 보여주었다. 그러나 cyclone용융소각시스템의 특성상 비산회는 매우 적은 양이 발생하여 소각잔사의 대표성을 갖지 못한다. 이를 보완하기 위하여 용융슬래그에 대한 강열감량시험을 수행하였다. 응고 슬래그를 74 μm 이하로 미분쇄하여 수행된 강열감량 시험에서 시료의 무게가 줄지 않고 오히려 약 0.5wt% 가량 무게가 증가하는 현상이 발생하였다. 이러한 현상은 강열시험 시 광물질의 산화에 의한 무게증가에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 응고 슬래그 강열감량은 0%이고 소각 잔사 중 슬래그가 갖는 비중을 고려할 때 전체 강열감량은 0에 가까운 값으로서 소각효율이 100%에 근접함을 알 수 있다.

기본분석에서 슬러지의 소각시 고농도의 질소산화물과 아황산가스의 방출이 예상되었다. [그림 6]은 소각 공기비 1.2의 조건에서 슬러지 처리량 증가에 따른 대기 오염물질 방출량 변화를 나타낸 것이다. 슬러지를 5kg/hr로 투입하여 소각시키는 경우 SOx와 NOx의 방출은 급격히 증가하여 SOx는 약 600ppm, NOx는 500ppm의 방출농도를 보여준다. 슬러지 투입량을 10kg/hr로 증가시키는 경우에 SOx의 방출농도는 600ppm 내외에서 유지되지만 NOx의 방출농도는 780ppm까지 증가하는 결과를 보여준다. 연소상태가 동일하고 공기비가 동일하다면 방출농도가 일정하게 유지되어야 하는 것이 정상적이다. SOx의 경우에는 일정하게 유지되는 반면 NOx는 슬러지 투입량의 증가에 따라 방출농도가 증가하는 경향을 보여주는 데 이는 SOx와는 달리 NOx의 경우 산화반응이 온도의 함수이기 때문이다. 따라서 NOx의 방출농도 증가는 슬러지 처리량의 증가에 따른 소각로 내부의 온도 변화에 기인한 결과로 판단되어진다.



[그림 6] SO₂, NO_x 방출량 변화

3.3 용융처리된 슬러지 소각재의 중금속 용출

슬러지를 용융소각처리하는 가장 주요한 이유의 중의 하나가 슬러지 회분의 매립에 따른 중금속 용출을 방지하는 데 있다. 건조슬러지와 용융소각시험에서 얻어진 슬러지 각각에 대하여 용출 실험을 수행하여 슬러지 용융처리에 따른 중금속 용출 방지 효과를 확인하고자 하였다. 중금속 용출시험은 폐기물 용출 시험법에 준하였으며 건조 슬러지와 용출 시험용 검액에 대하여 ICP분석이 수행되었다. 분석에 사용된 기기는 JY38 plus(JobinYvon, France)이었다. ICP분석은 8개 주요원소에 대하여 수행되었다.

슬러지에 함유된 중금속은 철을 제외하면 Zn이 가장 많이 함유되어 있었으며 다음으로 Cu, Mn, Pb, Cr, Ni, As의 순으로 농도가 높았다. 슬러지로부터 가장 높은 용출 농도를 보이는 중금속은 Mn으로서 5.48ppm이 용출되었고 다음으로는 원 시료에 %단위로 함유되어 있는 Fe와 Zn의 순이었다. 용융슬래그의 검출용액에서는 대부분이 1ppm미만으로서 유리질의 슬래그상태에서는 중금속 용출이 용이하지 않음을 보여주고 있다. Ni, As, Cr은 전혀 검출되지 않았으며 Fe와 Zn의 경우 상대적으로 높은 용출량을 보였으나 Zn의 경우 용출농도가 0.06ppm으로서 건조 슬러지 용출농도와 비교하여 97%가 저감된 용출결과이다. Mn의 경우에는 용출 방지 효과가 더욱 높아 99%이상의 저감된 결과임을 확인할 수 있었다.

<표 2> 슬래그 용출 시험 결과

(unit : ppm)

시료명	원소							
	Ni	Fe	Mn	Cu	As	Cr	Zn	Pb
건조 슬러지	100	3.3*	500	500	<1	200	0.25*	300
슬러지 용출	0.5	2.58	5.48	0.125	<0.1	-	2.15	<0.1
슬래그 용출	-	0.85	<0.05	0.17	-	-	0.06	<0.05

* : wt%

4. 결 론

하수 슬러지의 저공해 용융소각처리를 위한 적합성 판단과 폐기물 용융소각처리기술의 확보를 위한 기초실험 및 20kg/hr 처리용량의 시험용 cyclone용융소각로의 소각시험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 건조 슬러지의 연소성 평가를 위한 기초실험과 용융소각시험의 결과로부터 건조슬러지의 소각효율이 99.5%이상으로 나타나 cyclone용융소각처리에 적합함을 확인 할 수 있었다.
2. 슬러지 회분의 용융온도 및 점도측정결과와 소각시험으로부터 건조 하수 슬러지가 용융소각처리에 적합한 용융특성을 보여주며 CaO의 첨가로 용융 슬래그의 흐름성을 향상시켜 동일 소각 온도에서도 슬러지 용융소각 처리량을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.
4. 건조 슬러지 용융소각시험 결과에서 슬러지에 함유된 질소성분에 기인한 질소산화물(NOx)이 700ppm이상의 방출 농도를 보여, 소각 중 질소산화물의 방출을 저감할 수 있는 다단 연소식 용융소각기술에 대한 연구의 필요성을 확인 할 수 있었다.
5. 용융슬래그의 중금속 용출 실험으로부터 용융 슬래그 검출용액에서 Ni, Fe, Mn, Cu, As, Cr, Zn, Pb등 측정된 8개 주요 원소모두 1ppm이하로 검출되어 슬러지 용융소각처리에 의한 중금속 용출 방지 효과를 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 김철규 외, “슬러지의 용융화 기술”, 한국폐기물학회 symposium, 235-280, 2000.
2. 田態 昌夫 外, “バーナ式 旋回溶融爐”, 日本特許, JP11-325444, 1999.
3. “燒却爐 技術”, 日本國 特許廳, 社團法人 發明協會, 1998.
4. J. Werther, T. Ogada, " Sewage Sludge Combustion", Progress in Energy & Combustion Science, 25, 55-116, 1999.
5. 최상일 외, “하·폐수슬러지의 에너지화 및 재이용 기술개발”, 한국에너지기술연구원, 81-130, 2000.