한국에너지공학회(2001년도)
춘계 학술발표회 논문집 P173~176

하·폐수 슬러지의 고효율 탈수 기술

이호태, 박상호, 정헌, 박종수, 윤왕래
한국에너지기술연구원, 전환공정연구팀

A Study on the High Effecient Dewatering of Waste and Sewage Sludge

H. T. Lee, S. H. Park, H. Jung, J. S. Park and W. L. Yoon
Korea Institute of Energy Research

1. 서론

유기성 슬러지의 처리는 매립의 금지로 인해 처리비용의 증가, 불법 투기 등의 많은 문제점을 안고 있어 대체 처리 기술의 개발이 시급한 실정이다. 1999년에 발생한 슬러지의 양은 하루 23,000톤 가량으로 매년 10% 이상의 높은 증가율을 보여왔다. 특히 매립이 금지된 유기성 슬러지는 발생 량의 73%인 17,000톤 가량이나 된다[1].

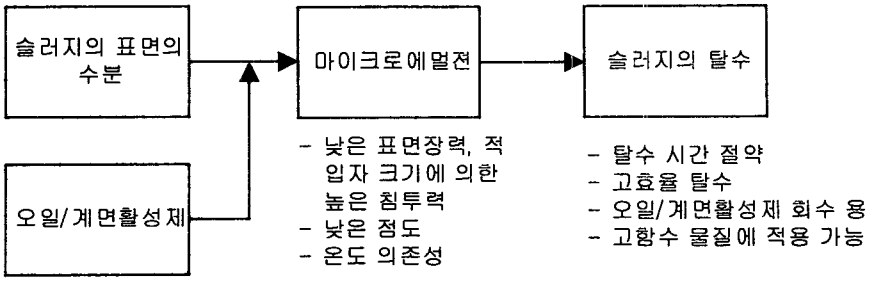
1999년의 슬러지의 처리 비율은 매립이 22.3%, 해양투기가 27.8%로 슬러지 발생 량의 50% 이상이 매립 또는 해양투기와 같이 발생한 상태 그대로 폐기되고 있다. 슬러지의 종류별 처리현황을 살펴보면, 매립되는 유기성 슬러지는 하루 2,200톤 가량이며, 이 가운데 하수슬러지가 가장 많은 1,095톤, 폐수 처리 슬러지가 701톤으로 대부분을 차지하고 있으며, 나머지는 정수처리장에서 발생하는 슬러지나 공정 슬러지로 380톤 가량 되고 있다. 또한 해양투기 되는 유기성 슬러지는 하루 4,200톤 가량으로 매립 량의 2배 가량 되고 있다. 유기성 슬러지의 매립이나 해양투기는 장기적인 관점에서 바람직하지 못하며, 가능하면 유기성분을 에너지나 기타 유용한 물질로 회수하여 사용되는 것이 바람직하다.

그러나 슬러지는 80% 이상의 높은 함수율로 저장, 운송 및 처리에 많은 제약이 따르고 있다. 특히 슬러지에 존재하는 수분의 특성상 기계적인 방법으로 탈수할 수 있는 한계를 70% 정도도 잡고 있다. 또한 슬러지의 열에 의한 건조 방법은 물의 증발잠열이 크기 때문에 상대적으로 많은 양의 에너지가 소요되어 비용이 많이 든다.

열 건조 방식의 단점을 보완하는 기술로 Emanual이[2] Triethylamine(TEA)과 물의 혼합물의 역한계용액(reverse critical solution)성질을 이용하여 수분을 포함한 고형물로부터 수분을 제거하는 방법을 제시한 이후 많은 연구자들[3,4]에 의해 다양한 방법이 연구되고 있다. 특히 Murphy[5]는 수분을 많이 함유한 갈탄을 저비점 용매를 이용하여 상온에서 수분의 제거하는 기술을 개발하였으며, 이 기술을 Dickey등[6]이나, Shuey 등[7]은 슬러지를 포함한 고함수 물질을 건조시키는 기술에 적용하였다. 이 기술들의 특징은 물보다 낮은 표면장력과 점도, 그리고 낮은 비점을 갖고 있는 물질을 사용하여 슬러지의 수분과 치환하는 방법을 사용하여 수분을 제거하는 기술이다. 이상의 방법들은 함수율을 65% 정도까지 낮추는데 그치고 있어, 그다지 큰 효과를 얻지 못하였다.

그러나 앞서의 기술에서 사용한 용매들보다 더 낮은 표면장력과 점도를 갖는 물과/오일의 마이크로 에멀젼을 슬러지의 탈수에 적용할 경우 [그림 1]에 나타낸 원리에 의해 의외로 높은 탈수 효과를 얻을 수 있었다. 또한 마이크로 에멀젼의 온도 의존성으로 인해 사용한 마이크로에멀젼 회수 가능성도 높아 이에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법



[그림 1] 마이크로 에멀젼을 이용한 탈수의 원리 및 장점

마이크로 에멀젼 영역을 규명하기 위하여 100 ml의 시험관과, 시험관을 넣을 수 있도록 제작한 항온조, 항온조 밑에서 시험관 내부를 교반할 수 있도록 마그네틱 교반기, 그리고 항온 수조로 구성된 장치를 사용하였다. 실험방법은 일정 비율의 오일과 계면활성제를 시험관에 넣고 항온조에서 일정온도로 유지시킨 후, 마그네틱 교반기를 작동하여 교반하면서 물을 주사기로 조금씩 넣어 상 변화를 관찰하였으며, 혼탁하게 되는 상태를 마이크로 에멀젼의 경계영역으로 보고 삼성분 그래프에 표시하였다.

탈수 실험장치는 슬러지/오일/계면활성제를 혼합할 수 있는 혼합장치, 슬러지 고형분을 분리하기 위한 가압 여과장치, 그리고 진공 건조기로 구성되어 있다. 혼합장치는 2리터 용량의 용기와, 5,000 rpm 까지 교반이 가능한 교반기, 그리고 온도를 일정하게 유지할 수 있는 밀폐형 자켓으로 구성하였으며, 슬러지/오일 혼합물을 교반 처리한 용기는 쉽게 꺼내어 분석 및 무게 측정이 가능하도록 제작하였다. 고액 분리는 가압 여과 장치(Millipore Hazard Waste Pressure Filter System, 142mm)를 사용하였다.

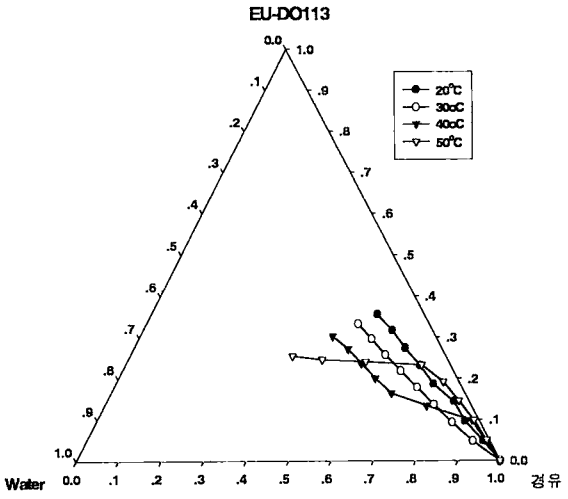
실험방법은 슬러지, 오일 및 계면활성제를 일정 비율로 정량하여 용기에 넣고, 일정온도로 유지시킨 반응기에 넣어 반응물이 일정 온도에 도달하도록 20분 가량 방치한 뒤에 교반을 시작한다. 교반이 끝나면 용기를 반응기에서 꺼내어 반응물을 가압 여과기에 넣는다. 이때 용기에 남아있는 고형분은 무게를 측정한 오일로 씻어 반응물의 손실을 최소화 하도록 하였으며, 가압 여과기에서 고형분과 여과 액을 분리하였다. 분리된 여과 액과 고형분은 Karl Fisher Titrator(Mettler Toledo DL38)를 사용하여 각각에 포함된 수분을 분석하였다. 또한 고형분은 진공건조기(60℃, 200 mmHg)에서 24시간 건조후 최종 잔류 고형분을 분리하였으며, 고형분중 수분 및 오일 함유량은 액체질소 트랩으로 회수하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

1) 계면활성제의 선정

본 실험에는 물과 오일에 대해 광범위하게 마이크로 에멀젼 영역을 형성하는 AOT(Aerosol OT, Sodium Dioctyl Sulfosuccinate)를 주성분으로 하여 저렴한 가격으로 시중에 판매되고 있는 동남합성(주)의 EU-DO113을 사용하였으며, 물/경유/계면활성제에 대한 마이크로 에멀젼 영역을 20℃, 30℃, 40℃, 50℃의 온도에서 각각 측정하였으며, 그 결과를 [그림 2]에 나타내었다.

마이크로 에멀젼 영역의 측정은 계면활성제의 양이 30%를 넘으면 액정(Liquid Crystal)이 발생하여 측정에 어려움이 있었기 때문에 측정 가능한 영역만 그림에 나타내었으며, [그림 2]에 나타낸 선의 오른쪽 부분이 마이크로 에멀젼 영역을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가하면서 영역은 좌측으로 이동하여 조금씩 넓어졌으나 50℃에서는 영역은 넓어졌지만 계면활성제의 농도가 낮은 영역에서는 오히려 좁아지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 온도변화에 의해 마이크로 에멀젼의 영역의 조정이 가능하기 때문에 온도의 가열 및



[그림 2] 마이크로에멀젼 영역 (물/경유/EU-DO113)

냉각에 의해 오일 및 계면활성제의 회수 가능성을 보여주고 있다.

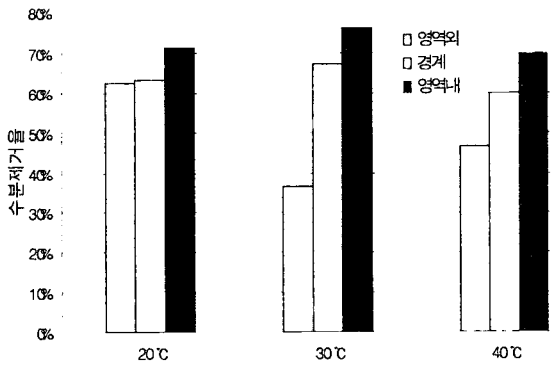
물/오일/계면활성제에 대해 얻은 마이크로 에멀젼 영역을 근거로 하여 탈수 실험의 조건을 정하였으며, 이 조건에 따른 실험을 수행하였다.

실험조건은 [그림 2]의 물과 오일의 일정 조성이 되는 밑변의 한 점을 선정하고, 이 점에서 삼각형의 꼭지점으로 직선을 그어 각 온도에 대한 경계선과 만나는 점을 중심으로 마이크로 에멀젼 영역의 외부, 경계 및 내부에 각각 위치한 점을 선정하였으며, 이때의 물/오일/계면활성제의 조성을 계산한 후, 물을 양을 슬러지의 함수율로 환산하여 슬러지/오일/계면활성제의 혼합비를 계산하였다. 계산된 혼합비에 따라 슬러지/오일 및 계면활성제를 정량 하여 반응기에 넣고 온도별 탈수 실험을 수행하였으며, 결과를 [그림 3]에 나타내었다.

[그림 3]에서 보는바와 같이 계면활성제와 오일을 이용할 경우 탈수 효과가 매우 좋은 것을 알 수 있었으며, 특히 마이크로 에멀젼 영역 내부로 갈수록 높아지는 것을 볼 수 있었다. 이 결과는 마이크로 에멀젼의 표면장력이 물의 표면장력보다 훨씬 적기 때문에 미세 기공 속에 포함된 수분을 쉽게 고형분과 분리시키기 때문으로 생각되며, 특히 마이크로에멀젼 영역 외부에서도 탈수효과가 높게 나타나는 것은 혼합 초기에 슬러지의 표면에 있는 수분과 오일 및 계면활성제가 마이크로 에멀젼을 형성하여 슬러지 고형분 내부에 침투하면서 표면장력을 낮추기 때문에 탈수 효과가 높게 나타나는 것으로 판단된다.

온도별 탈수 효과를 살펴보면 30℃에서 탈수 효과가 가장 높음을 볼 수 있었다. 그러나 이 결과는 온도에 의한 영향보다는 계면활성제의 농도에 의한 효과가 더 큰 것으로 판단된다. 특히 20℃에서는 여과시간이 길게 나타남을 볼 수 있었는데 계면활성제의 첨가량이 많아 혼합물의 점도가 높기 때문에 다른 온도보다 탈수 효과가 낮은 것으로 판단된다.

오일과 슬러지의 적정 혼합비율을 결정하기 위하여 슬러지에 대한 오일의 혼합비율을 변화하면서 탈수 실험을 수행하였고, 계면활성제의 양은 마이크로 에멀젼 영역의 경계와 내부에 들 수 있도록 계산하여 첨가하였다. 그 결과를 [그림 4]에 나타내었다.

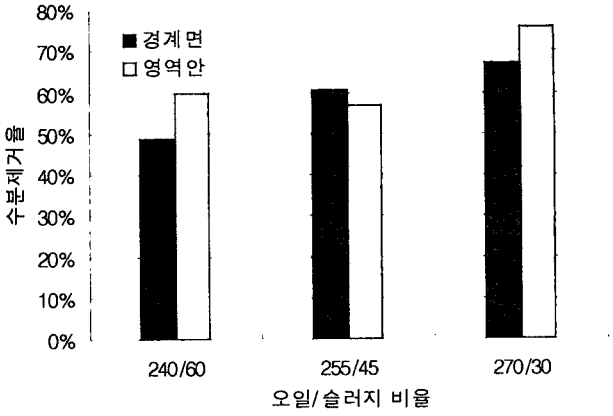


[그림 3] 마이크로 에멀젼 영역에 대한 탈수 효과

[그림 4]에서 보는바와 같이 오일/슬러지의 비가 높아질수록 탈수효과가 큰 것으로 나타났다. 특히 탈수 시간은 오일/슬러지 비가 9인 경우에 다른 비율의 1/3인 10분 이내에 탈수가 이루어지는 것을 볼 수 있었다. 또한 마이크로 에멀젼 영역의 경계보다 내부가 더 높은 탈수 효율을 보이고 있음을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

슬러지 고형분과 분리된 여과액은 분액 깔대기에 넣어 방치하면 15℃ 이하에서는 2개의 층으로 분리되고, 그 이상의 온도에서는 3개의 층으로 분리된다. 그러나 층분리에 소요되는 시간은 2시간 이상의 많은 시간이 소요

되기 때문에 층 분리 시간을 단축하기 위해 첨가제를 사용하였다. 이 때 층분리의 시간은 30분 이내로 단축되었으며, 특히 methanol을 여과액의 10%를 첨가하였을 때 층 분리 시간은 10분가량 소요됨을 확인하였다.



[그림 4] 슬러지/오일 혼합비에 따른 탈수 효과

3개의 층으로 분리될 경우 상층은 오일이 물 및 계면활성제와 분리되어 수분이 거의 검출되지 않는 것을 볼 수 있으며, 상층에서 오일의 90% 이상을 회수할 수 있으나, 계면활성제는 중층과 하층의 물과 혼합되어 있어 회수에 어려움이 있다. 그러나 15℃ 이하에서 2개의 층으로 분리될 경우 상층으로 오일과 계면활성제를 3% 가량의 물과 함께 90% 이상 회수할 수 있었으며, 하층에서는 첨가제와 물의 혼합물을 얻어 플래시 증류의 방법으로 메탄올을 80% 정도의 농도로 회수 할 수 있었다. 따라서 앞서 언급한 바와 같이 온도의 변화에 의해 마이크로에멀젼 영역이 변화하기 때문에 계면활성제 및 오일의 회수가 가능함을 확인하였다.

4. 결론

마이크로 에멀젼을 이용한 슬러지의 고효율 탈수 실험의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. AOT 계열의 계면활성제에 대한 마이크로 에멀젼 영역에서 슬러지의 수분 제거 효율이 70% 가량으로 매우 높게 나타남을 알 수 있었다. 이 결과는 마이크로 에멀젼의 표면장력이 물의 표면장력보다 훨씬 적기 때문에 미세 기공 속에 포함된 수분을 쉽게 고형분과 분리시킬 수 있음을 보여주고 있다.
2. 온도별 탈수 효과는 30℃에서 가장 높음을 볼 수 있었다. 그러나 이 결과는 온도에 의한 영향보다는 계면활성제의 농도에 의한 영향으로 판단된다. 또한 사용한 오일 및 계면활성제는 온도를 낮출 경우 90% 이상 회수가 가능함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. '99 전국 폐기물 발생 및 처리현황, 환경부 (2000)
2. Emanuel, C. F., US Patent 3,899,419 (1975)
3. Ames, R. K., US Patent 3,925,201 (1975)3662
4. Peters, H. H., US Patent 4,056,466 (1977)
5. Murphy, C. L., US Patent 4,014,104 (1977)
6. Dickey, L.C., "US Patent 4,339,882 (1982)
7. Shuey, S.A., Tolley, W.K., and Rice, D.A., "Steel plant sludge dewatering." Proceedings of the 19 International mineral processing congress: Physical and Chemical Processing Volume 2, 113-116, 22-27 Oct 1995, San Francisco, CA, Soc. for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.