

유기성 폐기물의 고온고압수 반응에 의한 카르복시산 생성

강길윤 · 오창섭* · 김용하†

부경대학교 응용화학공학부 화학공학전공, *한국과학기술정보연구원

E-mail : yhkim@pknu.ac.kr

Carboxylic Acids Produced from Hydrothermal Treatment of Organic Wastes

Kil-Yoon Kang, Chang-Sup Oh* and Yong-Ha Kim†

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyung National University, Busan 608-739, Korea

*Korea Institute of Science and Technology Information, Daejeon 305-333, Korea

요 약

본 논문은 다양한 종류의 유기성 폐기물을 이용하여 고온고압수 반응에 의해 생성되는 저분자 카르복시산의 거동에 관해 고찰하였으며 산화제 첨가에 대한 영향도 동시에 검토를 행하였다. 그 결과 acetic, formic, succinic 및 lactic acid와 같은 유기산이 주된 생성물임을 알 수 있었다. 생선내장의 경우 350°C(P=16 MPa)의 조건에서 acetic acid의 수율은 26 mg/g-dry를 얻을 수 있었으며 산화제로서 H₂O₂를 첨가했을 경우 42 mg/g-dry로 수율이 증가함을 알 수 있었다. 또한 글루코오스를 이용한 실험결과에서는 약 29 mg/g-dry의 acetic acid를 얻을 수 있었다. 유기산 생성에 관한 온도 의존성을 검토한 결과, acetic acid는 열적 안정성이 있음을 알 수 있었으나 formic acid는 상대적으로 쉽게 분해하는 경향을 나타내었다. 또한 산화제를 첨가할 경우, acetic acid와 같은 유기산의 생성을 촉진 시키는 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract — This paper reports production of low-molecular weight carboxylic acids from the hydrothermal treatment of representative organic wastes and compounds with or without oxidant (H₂O₂). Organic acids such as acetic, formic, succinic and lactic acids were obtained in significant amounts. At 350°C (P=16.5 MPa), acetic acid of about 26 mg/g dry wastes fish entrails was obtained. This result increased to 42 mg/g dry waste fish entrails in the presence of H₂O₂. Experiments on glucose representing cellulose wastes were also carried out, getting acetic acid of about 29 mg/g glucose. Studies on temperature dependence of formation of organic acids showed thermal stability of acetic acid, whereas, formic acid decomposed readily under hydrothermal conditions. In general, results demonstrated that the presence of oxidants favored formation of organic acids with acetic acid being the major product.

1. 서 론

전 세계적으로 유기성 폐기물의 처리는 심각한 환경 문제 및 사회문제로 부각되고 있다. 기존의 처리방법들과 관련하여 이러한 폐기물로부터 유용한 물질을 회수할 수 있는 보다 유용한 공정의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 이와 관련하여 고온고압수(아임계 및 초임계수)는 유기반응에 대한 반응매체로서의 매력적인 물성으로 인해 최근 많은 과학자들로부터 주목받아오고 있

다¹⁾. 초임계수는 일반적인 온도, 압력에서의 물과는 전혀 다른 특성을 가지고 있다. 예를 들어, 실온 및 대기압에서의 물은 유전상수가 80, 이온적(K_w)은 10⁻¹⁴이다. 유전상수는 반응매체로서 반응물에 대한 물의 친화력으로 표현되어진다. 이 값은 온도와 압력의 변화에 의해 제어가 가능하며, 다양한 화합물과의 반응성에 큰 영향을 미친다. 또한 물의 이온적은 가수분해반응을 촉진시키는 반응인자로 온도와 압력의 변화에 의해 제어가 가능하다. 다시 말해서 높은 이온적은 가수분해반응을 보

다 촉진시키는 역할을 하게 된다. 이러한 고온고압수의 반응특성을 이용하여 다양한 연구가 수행되어져 왔으며 최근에는 특히 폐수처리 및 재자원화와 관련하여 유기성 폐기물의 반응에 대해 검토가 행해지고 있다^[2].

유기성 폐기물을 휘발성 탄소나 물로 완전 분해하는 데 있어서 저분자 카르복시산의 생성거동에 관한 정보는 중요한 요소로 부각된다. 저분자 카르복시산은 유기성 폐기물의 습식산화에서 내열성 물질로 알려져 있으며, 이에 관해서는 Mishra 등^[3]이 보고하고 있다. 또한 Devlin과 Harris^[4]는 phenol의 습식산화에서 formic, acetic, glyoxalic 및 oxalic acid가 생성됨을 보고하였다. 이러한 저분자 카르복시산의 생성에 관한 정보는 유기성 화합물의 초임계수 산화반응에 대한 모델에 기초가 되며^{[5][6]}, 실제 프로세스의 설계에 있어서도 유용한 정보를 제공한다. 또한 유용물질의 처리공정 후 생성되는 물질에 관한 검토는 재자원화라는 측면에서 중요한 요소라고 판단되어진다. 예를 들어 처리공정 후 생성되는 lactic acid의 경우 제약, 화장품산업 및 생분해성 플라스틱등의 원료물질로서 다양하게 사용되어지고 있다. 전 세계적으로 연간 플라스틱의 생산량은 1×10^{11} kg으로 추정되고 있으며, 미국시장의 경우 2.7×10^9 kg/yr으로 예측되어 lactic acid의 효용가치는 4×10^9 yr 달러를 초과할 것으로 Datta 등^[7]이 보고하고 있다. 이와 관련하여 이러한 생성물들은 상업적이나 경제적으로 그 활용가치는 중요한 것이라고 기대되어진다.

따라서 본 연구에서는 다양한 종류의 유기성 폐기물을 이용하여 고온고압수 반응에 의해 생성되는 유기산(저분자 카르복시산)의 생성거동에 관해 고찰하였으며, 또한 유기산 생성과 관련하여 산화제(H₂O₂) 첨가에 따른 반응온도의 효과도 동시에 검토하였다. 아울러 상술한 바와 같이 제약 및 화장품산업과 생분해성 플라스틱의 원료물질로 널리 사용되고 있는 lactic acid의 생성에 관해서도 동시에 검토를 행하였다.

2. 실험

2-1. 시료 폐기물

2-1-1. 단백질계 폐기물

본 연구에 사용된 단백질계 폐기물 시료로는 생선내장과 하수 슬러지를 사용하였다. 생선내장은 수산식품공장에서 배출되는 콩치내장으로 실험을 행하기 전, 믹서(CQM-N1, Toshiba Corp.)를 이용하여 4,500 rpm에서 5분간 내장의 균일화를 행하였으며 그 후 -21°C의 냉동고에 보존하였다. 또한 대학 하수 처리장의 슬러지를 사용하였으며 7000 rpm에서 약 10분간 원심분리를 행하였다. 그 후 동결 건조기(FDU-506)를 이용해 약 8시간 동

Table 1. Properties of waste fish entrails and sewage sludge.

	Waste fish entrails	Sewage sludge
Water content (wt.%)	80	56
Elemental analysis (wt.%)		
C	49	28
H	6	5
N	11	4
Others	34	63
Protein content (wt.%)	59	16

결건조를 행하였다. 본 실험에 사용된 단백질계 폐기물의 물성치는 Table 1에 나타내었다.

2-1-2. 셀룰로오스계 및 플라스틱계 폐기물

Glucose는 paper mill 슬러지와 같은 셀룰로오스계 폐기물에 적절한 모델로 보고 되고 있다^[8]. 이와 관련하여 본 연구에서도 셀룰로오스계 폐기물의 모델로서 glucose(Nacalai Tesque)를 선택하였으며 각 실험에서 전처리 없이 사용하였다. 또한 glucose의 가수분해 생성물 중의 한 가지인 glyceraldehyde(DL-glyceraldehyde, Nacali Tesque)의 실험도 동시에 병행하였다. 플라스틱계 폐기물로는 polyethylene terephthalate(PET)의 모노머인 terephthalic acid를 선정하였으며 고온고압의 조건에서 플라스틱 폐기물의 분해와 관련된 모델 물질로서 검토를 행하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 회분식 반응장치(TSC-006, Taiatsu Glass Corp.)의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 회분

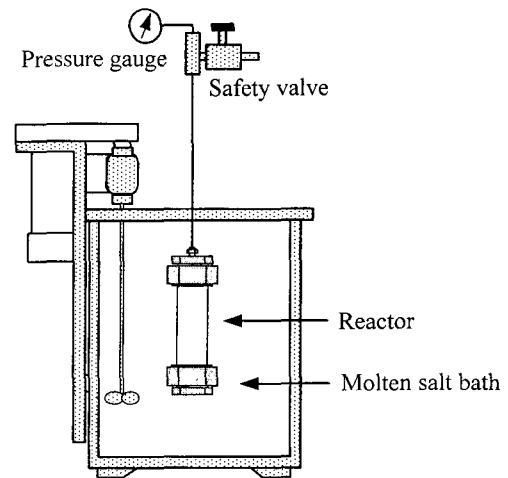


Fig. 1. Schematic diagram of batch reaction apparatus.

식 반응장치는 교반기, 압력계지 및 반응기와 더불어 질산칼륨(potassium nitrate) 및 질산나트륨(sodium nitrate)의 혼합물로 된 용융 염 욕조(salt bath)로 구성 되어져 있다. 본 반응장치의 내부체적은 6 cm³으로 SUS-316으로 구성 되어져 있으며 압력은 조작온도에 의존한다. 100°C에서 최대 45 MPa까지 압력상승이 가능하며 400°C 보다 높은 온도에서는 35 MPa까지 압력조절이 가능하다. 본 연구에서는 온도범위 250~350°C, 포화증기압 4~16 MPa의 범위에서 실험을 수행하였으며 반응시간은 30 min으로 일정하게 유지하였다.

각 실험에 있어서 0.1 g의 샘플과 5 g의 초 순수(중량비=1:50)를 반응기에 주입하여 밀폐한 후 아르곤 가스를 사용하여 반응관 내부의 공기를 제거하였다. 그 후 반응기를 미리 예열된 용융 염 욕조에 침지하였다. 필요로 하는 시간동안 반응을 행한 후 반응기를 냉각함과 더불어 반응물을 회수하여 분석을 행하였다.

또한 순수한 물만을 사용했을 경우 반응 생성물과의 상호관련성을 비교, 검토하기 위하여 산화제 첨가의 경우, H₂O₂ 용액(35 wt.% H₂O₂)을 시료와 함께 동일한 비율로 첨가하여 샘플과 물의 중량비를 상술한 바와 같이 1:50으로 일정하게 유지하였다.

2-3. 분석방법

반응 생성물 중의 저분자 카르복시산은 유기산 분석기(LC-10A, Shimadzu Corp.)를 이용하여 분석을 행하였다. 유기산 분석 시스템은 Ion exclusion column(Shim-Pack SCR-102H)과 전기전도도 검출기(CDD-6A, Shimadzu Corp.)로 구성되어져 있으며 Aliphatic carboxylic acid, hydroxycarboxylic acid, ketocarboxylic acid와 2~5범위의 헤리상수(pKa)를 가지는 유기산과 탄소수 5 이하의 유기산을 분석 할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 저분자 카르복시산의 생성

여러 종류의 유기성 폐기물을 이용하여 고온고압수 반응에 의해 실험을 행하였으며 그 결과 생성된 저분자 카르복시산의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응은 350°C (P=16.5 MPa)에서 30 min 동안 행하였으며 본 연구에서 표현한 실험결과는 전부 건조중량으로 나타내었다. 그림에 표현한 바와 같이 acetic, formic, propionic, succinic 및 lactic acid와 같은 유기산이 생성되었으며 생선내장의 경우 acetic acid의 수율(26 mg/g-dry)은 슬러지를 사용하여 얻을 수 있었던 수율(81 mg/g-dry)보다 낮은 값을 나타내었다. 산화제로서 H₂O₂를 사용한 경우 생선내장 및 슬러지의 수율은 각각 42, 90 mg/g-dry 로 증가

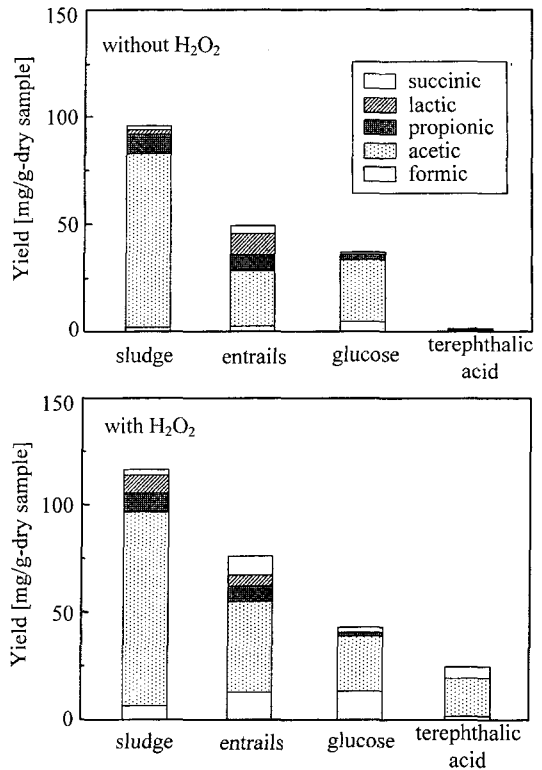


Fig. 2. Low-molecular weight carboxylic acids obtained from hydrothermal treatment of organic wastes and compounds (350°C, P=16.5 MPa).

하였으며, 글루코오스의 경우 acetic acid의 수율은 29 mg/g-dry를 얻을 수 있었다.

그림에서 보는 바와 같이 산화제로서 H₂O₂를 첨가했을 경우, 전반적으로 수율이 다소 증가함을 알 수 있다. 이 결과로부터 산화제인 H₂O₂의 첨가로 인해 유기산의 생성이 증가한 원인은 H₂O₂로부터 OH 라디칼이 쉽게 형성됨^[9]으로 인해 저분자 카르복시산의 생성을 촉진시킨 결과라고 판단되어진다. 아울러 보다 많은 산화제의 첨가는 유기성 폐기물의 완전산화를 유발할 가능성이 큰 것으로 판단된다.

3-2. Formic acid 및 acetic acid의 수율에 따른 온도 의존성

Formic 및 acetic acid는 유기성 화합물이 휘발성 탄소나 물로 완전 분해하기 이전의 주된 중간 생성물로 존재한다. 따라서 이러한 물질들의 반응거동은 고온고압수에 의한 유기성 폐기물의 반응거동에 중요한 자료를 제공한다. 이와 관련하여 이러한 물질들의 온도 의존성에 대해 검토를 행하였으며 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

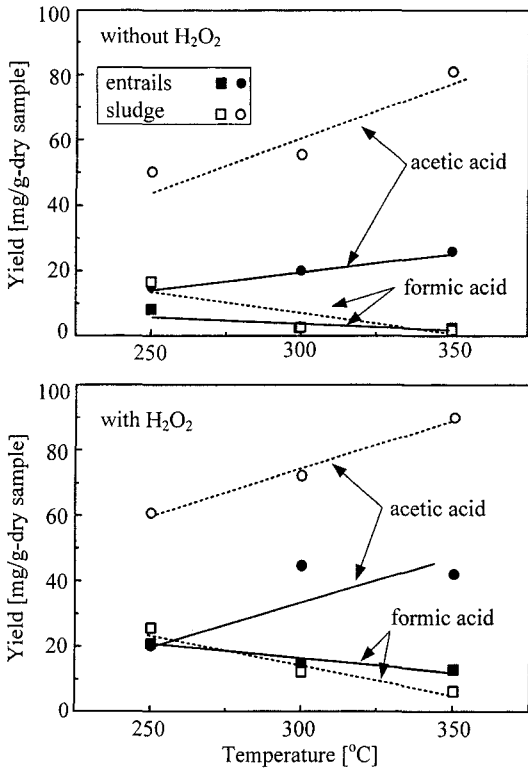


Fig. 3. Effect of temperature on the yield of formic and acetic acid from hydrothermal treatment of fish waste and sludge.

Fig. 3은 단백질계 폐기물에 대한 반응결과를 나타내었으며 온도증가에 따라 formic acid의 생성은 감소하는 반면 acetic acid의 생성은 증가하는 경향을 보이고 있다. 산화제로서 H₂O₂의 첨가 및 무첨가의 경우, 동일한 경향을 나타내었으며 H₂O₂를 첨가했을 경우가 높은 수율을 얻을 수 있었다. acetic acid와 비교하여 formic acid는 보다 쉽게 분해하는 경향을 나타내었다. 이 원인은 앞에서 언급한 바와 같이 acetic acid는 다른 유기산에 비해 상대적으로 안정한 것에 기인하는 것으로 판단된다. 이 결과는 acetic acid의 습식산화에서 단지 7% 감소경향을 보인 Merchant⁽⁸⁾의 결과와 잘 일치하고 있다. 또한 Shende와 Mahajan⁽¹⁰⁾은 촉매로서 CuSO₄를 사용했을 경우 235°C, 5시간의 반응에서 약 80% 감소현상을 보고한 바 있다. 폐기물 생산내장과 비교하여 하수 슬러지로부터 생성된 상대적으로 고농도인 유기산은 단백질로부터 생성된 유기산 보다 분해하기 쉬운 화합물인 것으로 예측된다. 본 연구에 사용된 생산내장의 단백질 함유량(59%, 건조중량)은 슬러지의 단백질 함유량(16%, 건조중량)에 비해 상대적으로 고농도인 것으로 나타났으

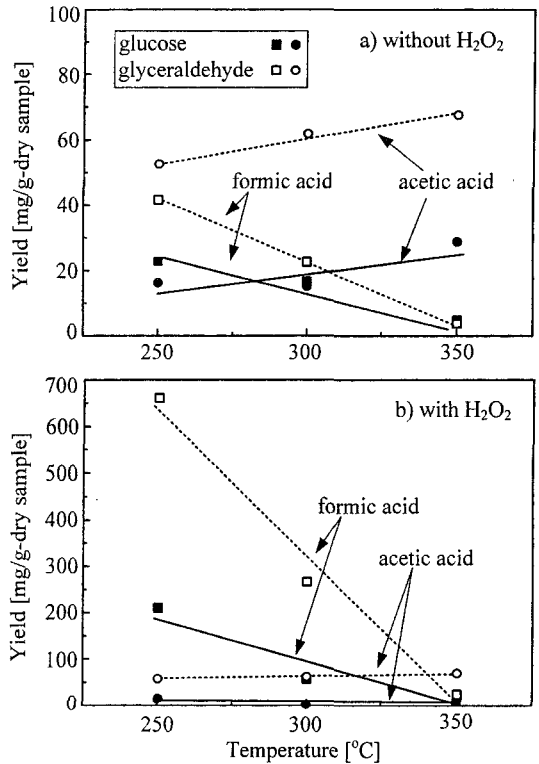


Fig. 4. Effect of temperature on the yield of formic and acetic acid from hydrothermal treatment of glucose and glyceraldehyde.

며, 생산내장에 함유된 단백질의 분해에 의한 저분자 카르복시산은 쉽게 생성되지 않는다는 것은 Kang 등⁽¹¹⁾의 연구결과에서 보고한 바 있다.

Fig. 4에는 glucose와 glyceraldehyde의 반응결과를 나타내었다. 이 결과로부터 저온에서도 쉽게 formic acid를 얻을 수 있었으며 온도증가와 더불어 쉽게 분해하는 경향을 나타내었다. 반응물질로서 glucose만을 사용했을 경우 250°C에서 formic 및 acetic acid의 수율은 각각 41, 10 mg/g-dry로 낮았으며 이 결과는 본 실험에서 적용한 반응조건에서는 분해되기 어려운 것으로 추측된다. 또한 반응물질로서 glyceraldehyde를 사용했을 경우 formic 및 acetic acid의 생성은 상대적으로 촉진되었으며 수율은 각각 42, 53 mg/g-dry를 얻을 수 있었다. 또한 250°C에서 H₂O₂를 첨가했을 경우와 비교하여 formic acid의 수율은 약 3배 정도 증가함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 H₂O₂ 첨가는 glucose와 비교하여 glyceraldehyde의 분해에 상당한 영향을 미치는 것을 나타내고 있다. 또한 상대적으로 고분자량의 화합물로 존재하는 glucose는 저분자 카르복시산으로 분해 되는데 있어서 보다 복잡

한 반응경로를 거치는 것으로 예측된다. 한편 H_2O_2 의 첨가, 무첨가의 경우 formic acid의 분해 및 acetic acid의 생성은 별다른 변화가 없었으며 거의 모든 formic acid는 $350^\circ C$ 에서 분해 되는 것을 알 수 있었다.

또한 플라스틱 폐기물로 대표되는 terephthalic acid에 관해서도 동일한 조건에서 실험을 행하였으며 그 결과 $250^\circ C$ 에서 H_2O_2 무첨가의 경우 formic 및 acetic acid는 극히 미량으로 생성되었으며 H_2O_2 첨가의 경우 formic acid의 수율은 80 mg/g-dry 를 얻을 수 있었으며 온도증가와 더불어 감소하는 경향을 나타내었다. 이와는 달리 acetic acid의 수율(20 mg/g-dry)은 온도가 $250^\circ C$ 에서 $350^\circ C$ 로 증가함에 따라 별다른 영향을 나타내지 않았다. 여기서 생성된 낮은 유기산의 수율은 본 실험조건에서는 terephthalic acid의 불완전한 분해에 기인한 것으로 판명되며, 이는 반응시간 30분 경과 후에도 고형물 입자가 그대로 존재하는 것으로 예측할 수 있었다.

3-3. Lactic acid의 생성

앞에서 언급한 바와 같이 lactic acid는 생분해성 플

라스틱을 포함하여 다방면에 걸친 제품의 원료물질로서 잘 알려져 있다^[13]. 이와 관련하여 Yoshida 등^[13]은 아임계 가수분해에 의해 어육으로부터 lactic acid의 생성 가능성에 대해 보고하였으며, 또한 Kang 등^[14]은 생선내장을 이용한 실험에서 이를 입증하고 있다.

Fig. 5에는 생선내장, 슬러지 및 glucose를 이용하여 다양한 범위의 온도에서 반응에 의해 생성된 lactic acid의 수율의 비교를 나타내었다. 반응온도가 $250^\circ C$ 에서 $300^\circ C$ 로 증가함에 따라 수율이 증가하였으며 이 결과는 $300^\circ C$ 에서 물의 이온적이 최대가 되기 때문인 것으로 판단된다. 한편 $350^\circ C$ 에서는 lactic acid의 수율이 현저하게 감소함을 나타내었으며 이는 빠른 분해에 기인하여 결과적으로 formic, acetic, propionic, acrylic 및 acetaldehyde의 생성을 초래한 것으로 예측된다^[14]. 본 실험에서 사용한 모든 시료에서 이와 유사한 경향이 관측되었으며, 생선내장의 경우는 이와는 달리 상대적으로 높은 수율을 얻을 수 있었다. 또한 전반적으로 산화제 무첨가의 경우 lactic acid의 생성이 촉진되었으며, 산화제로서 H_2O_2 를 첨가한 경우 생성되는 lactic acid의 산화를 가속화시켜 그 결과 수율이 감소함을 알 수 있었다. 이와는 대조적으로 슬러지의 경우 $300^\circ C$ 에서 H_2O_2 의 존재 하에도 불구하고 lactic acid의 생성이 현저하게 증가함을 나타내고 있다. 이 특이한 현상은, H_2O_2 를 첨가한 경우 glyceraldehyde의 분해에 상당한 영향을 미친바와 마찬가지로 슬러지내에 존재하는 유기물의 분해와 관련된 H_2O_2 의 반응 메커니즘 및 산화제에 의한 화합물의 안정도에 대한 보다 정확한 검토가 필요한 것으로 판단된다. 이상의 결과를 토대로 유기성 폐기물로부터 특정 유기산의 수율을 향상시키기 위해서는 반응시간 및 산화제 첨가량 등의 보다 정확한 반응조작의 검토가 필요한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 고온고압수 반응을 이용하여 다양한 계열의 유기성 폐기물로부터 저분자 카르복시산의 생성에 관해 검토를 행하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) formic 및 succinic acid를 포함하여 본 실험에서 얻을 수 있었던 카르복시산 중 acetic acid가 지배적이었다. 특히 생선내장의 경우 $350^\circ C(16.5 \text{ MPa})$ 에서 acetic acid의 수율은 26 mg/g-dry 이었으며 H_2O_2 첨가의 경우 42 mg/g-dry 로 증가함을 나타내었다. 한편 glucose의 경우 29 mg/g-dry 의 수율을 얻을 수 있었다.

(2) 유기산 수율에 따른 온도 의존성을 검토한 결과, 단백질계 폐기물은 온도증가에 따라 formic acid의 생성은

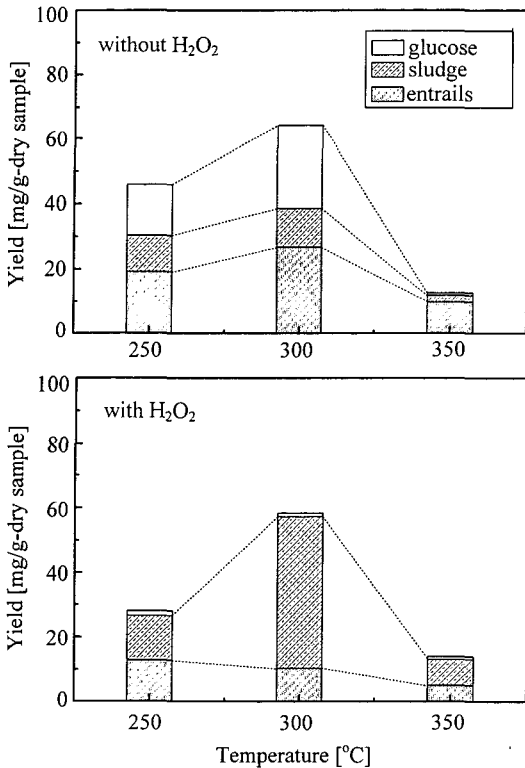


Fig. 5. Comparison of lactic acid production from hydrothermal treatment of glucose, sludge and fish waste at various temperatures.

감소하였으나 acetic acid의 생성은 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 산화제로서 H_2O_2 를 첨가 하였을 경우 보다 높은 수율을 얻을 수 있었다. 반응물질로서 glyceraldehyde를 사용했을 경우 formic 및 acetic acid의 수율은 각각 42, 53 mg/g-dry를 얻을 수 있었다.

(3) 생성된 lactic acid의 수율은 물의 이온적에 기인하여 300°C에서 최대치를 나타내었으며 350°C에서는 빠른 분해로 인해 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, C.J. and Brock, E.E.: "Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals", *AIChE J.*, 41, 1723 (1995).
2. Goto, M., Nada, T., Ogata, A., Kodama, A. and Hirose, A.: "Supercritical Water Oxidation for the Destruction of Municipal Excess Sludge and Alcohol Distillery Wastewater of Molasses", *J. Supercrit. Fluids*, 13, 277 (1998).
3. Mishra, V.S., Mahajani, V.V. and Joshi, J.B.: "Wet Air Oxidation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2 (1995).
4. Devlin, H.R. and Harris, J.J.: "Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23(4), 387 (1984).
5. Shende, R.V. and Levec, J.: "Wet Oxidation Kinetics of Refractory Low Molecular Mass Carboxylic Acids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(10), 3830 (1999).
6. Meyer, J.C., Marrone, P.A. and Tester, J.W.: "Acetic Acid Oxidation and Hydrolysis in Supercritical Water", *AIChE J.*, 41, 2108 (1995).
7. Datta, R. and Tsai, S.-P.: "Lactic Acid Production and Potential Uses: A Technology and Economics Assessment", *ACS Symp. Ser.*, 666, 224 (1997).
8. Merchant, K.P.: "Studies in Heterogeneous Reactions", Ph.D. Thesis, University of Bombay, Bombay, India (1992).
9. Akiya, N. and Savage, P.E.: "Effect of Eater Density on Hydrogen Peroxide Dissociation in Supercritical Water. 2. Reaction Kinetics", *J. Phys. Chem.*, 104(19), 4441 (2000).
10. Shende, R.V. and Mahajani, V.V.: "Kinetics of Wet Oxidation of Formic Acid and Acetic Acid", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(11), 4809 (1997).
11. Kang, K., Quitain, A.T., Daimon, H., Noda, R., Goto, N. and Fujie, K.: "Optimization of Amino Acids Production from Waste Fish Entrails by Hydrolysis in Sub- and Supercritical Water", *Can. J. Chem. Eng.*, 79, 65 (2001).
12. Datta, R. and Tsai, S.: "Proceedings of the ACS Symposium Serious", 224 (1997).
13. Yoshida, H., Terashima, M. and Takahashi, Y.: "Production of Organic Acids and Amino Acids from Fish Meat by Subcritical Water Hydrolysis", *Kagaku Kougyou*, 50, 57 (1999).
14. Li, L., Portela, J.R., Vallejo, D. and Gloyna, E.F.: "Oxidation and Hydrolysis of Lactic Acid in Near-Critical Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38(7), 2599 (1999).