

하수슬러지의 습식산화반응에 대한 동력학적 연구

안재환†

한국건설기술연구원 건설환경연구부

(2005년 5월 27일 접수, 2005년 7월 18일 채택)

Kinetics Study for Wet Air Oxidation of Sewage Sludge

Jaehwan Ahn†

Construction Environment Research Department, Korea Institute of Construction Technology

ABSTRACT : In this study, the effect of reaction parameters including reaction temperature, time, and pressure on sludge degradation and conversion to intermediates such as organic acids were investigated at low critical wet air oxidation (LC-WAO) conditions. Degradation pathways and a modified kinetic model in LC-WAO were proposed and the kinetics model predictions were compared with experimental data under various conditions. Results in the batch experiments showed that reaction temperature directly affected the thermal hydrolysis reaction rather than oxidation reaction. The efficiencies of sludge degradation and organic acid formation increased with the increase of the reaction temperature and time. The removal of SS at 180°C, 200°C, 220°C, and 240°C of reaction temperatures and 10 min of reaction time were 52.6%, 68.3%, 72.6%, and 74.4%, respectively, indicating that most organic suspended solids were liquified at early stage of reaction. At 180°C, 200°C, 220°C, and 240°C of reaction temperatures and 40 min of reaction time, the amounts of organic acids formed from 1 g of sludge were 93.5 mg/g SS, 116.4 mg/g SS, 113.6 mg/g SS, and 123.8 mg/g SS, respectively, and the amounts of acetic acid from 1 g of sludge were 24.5 mg/g SS, 65.5 mg/g SS, 88.1 mg/g SS, and 121.5 mg/g SS, respectively. This suggested that the formation of sludge to organic acids as well as the conversion of organic acids to acetic acid increased with reaction temperature. Based on the experimental results, a modified kinetic model was suggested for the liquefaction reaction of sludge and the formation of organic acids. The kinetic model predicted an increase in kinetic parameters k_1 (liquefaction of organic compounds), k_2 (formation of organic acids to intermediate), k_3 (final degradation of intermediate), and k_4 (final degradation of organic acids) with reaction temperature. This indicated that the liquefaction of organic solid materials and the formation of organic acids increase according to reaction temperature. The calculated activation energy for reaction kinetic constants were 20.7 kJ/mol, 12.3 kJ/mol, 28.4 kJ/mol, and 54.4 kJ/mol, respectively, leading to a conclusion that not thermal hydrolysis but oxidation reaction is the rate-limiting step.

Key Words : Sewage Sludge, Wet Air Oxidation, Thermal Hydrolysis, Kinetics Model, Activation Energy

요약 : 본 연구에서는 저임계 습식산화 조건에서 반응온도, 시간 및 압력 등 반응조건이 슬러지의 분해 및 유기산의 생성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 저임계 습식산화의 분해경로 및 수정된 동력학적 모델을 제안하였으며, 다양한 조건에서 수행된 실험결과와 예측치를 비교, 검토하였다. 회분식 실험결과 반응온도는 산화반응보다는 열적가수분해 반응에 직접적으로 영향을 미치며, 반응온도와 시간이 증가할수록 슬러지의 분해효율과 유기산의 생성효율이 증가하는 것으로 나타났다. 반응온도 180°C, 200°C, 220°C 및 240°C, 반응시간 10 min에서 SS 농도의 제거율이 52.6%, 68.3%, 72.6% 및 74.4%로 나타나 반응 초기에 유기성 고형물(총 고형물의 약 75%)의 대부분이 액상화가 진행된 것으로 판단된다. 반응온도 180°C, 200°C, 220°C 및 240°C, 반응시간 40 min에서 제거 슬러지 당 생성된 유기산은 각각 93.5 mg/g SS, 116.4 mg/g SS, 113.6 mg/g SS 및 123.8 mg/g SS이며, 아세트산 생성은 24.5 mg/g SS, 65.5 mg/g SS, 88.1 mg/g SS 및 121.5 mg/g SS로 나타나 반응온도가 증가할수록 유기산의 생성율도 증가하였으며, 분해되기 쉬운 유기산이 아세트산으로 전환되는 것으로 나타났다. 제안한 수정 동력학적 모델에서 반응온도가 증가함에 따라 반응속도상수 k_1 (고형물의 액상화), k_2 (중간산물의 유기산 생성), k_3 (중간산물의 최종분해) 및 k_4 (유기산의 최종 분해) 모두 증가하였다. 이는 반응온도의 증가에 따른 유기성 고형물질의 액상화와 유기산 생성율의 증가를 의미한다. 반응속도상수($k_1 \sim k_4$)에 대한 활성화에너지를 산정한 결과, 각각 20.7 kJ/mol, 12.3 kJ/mol, 28.4 kJ/mol 및 54.4 kJ/mol로 나타나 열적가수분해 반응 보다는 산화반응이 율속단계인 것으로 판단된다.

주제어 : 슬러지, 습식산화, 열적가수분해, 동력학적 모델, 활성화에너지

1. 서론

습식산화반응에 의한 유기성 고형물질의 분해시 반응경

로의 규명 및 반응속도에 대한 많은 연구가 수행되어 왔으며, 처리대상 유기물질에 대한 산화제의 형태는 반응 매카니즘과 반응경로에 영향을 준다.^{1~3)} 산화 매카니즘은 초기의 초임계산화에서는 밝혀지지 않다가 1980년 말부터 연소이론에 기초하여 초임계산화에 대한 매카니즘을 해석하기 시작했다.^{4~6)} 이러한 접근에 의해 메탄올, 메탄, 일산화탄

† Corresponding author
E-mail: jhahn@kict.re.kr
Tel: 031-910-0306

Fax: 031-910-0291

소 그리고 에탄올 등의 물질에 대한 초임계수 산화반응에 대한 동력학적 모델들이 수립되었다.

유기물의 아임계 습식산화(Sub-critical WAO, < 374°C)에 대한 반응 매카니즘과 관련된 연구에서 프로피오닉산과 뷰틸산은 산화반응에서 자유 라디칼 매카니즘을 갖는다고 한다.^{7,8)} 즉, 산소가 α-carbon 과의 반응이 매카니즘의 주요 반응단계로 결론지으며, 반응 과정에서 아세트산이 주요 중간물질로 전환되는데 이러한 중간전환물질은 아임계 습식산화조건에서는 분해가 어렵다.

Lee는 과산화수소에 의한 아세트아마이드와 아세트산의 산화에 따른 반응경로 수(Number)를 제안하였는데,³⁾ 수산화 라디칼(HO·)을 강력한 산화제로 간주하였다. 그러나 상기와 같은 많은 연구에도 불구하고 습식산화에 대한 반응기작을 설명할 수 있는 동력학적 정보가 제한적임에 따라 습식산화에 대한 분명한 정의 및 매카니즘이 규명되지 못하고 있다. 특히, 단일 물질이 아닌 복합물질이거나 고형물 함량이 높은 폐수의 경우 습식산화의 특성상 열적가수분해가 이루어진 후 액상화된 물질에 대하여 산화반응이 진행된다. 즉, 반응 초기단계에서는 거대 고형물질의 분해와 고분자 물질이 저분자 물질로 분해되는 단계에서는 물리적인 반응이 우세함에 따라 산화반응은 부분적이거나 제한적으로 이루어진다. 다음단계에서 저분자화된 물질은 산소와의 반응에 의한 산화반응으로 중간물질인 유기산(주로 아세트산) 등으로 생성되고, 최종적으로 이산화탄소와 물로 분해된다. 이와 같이 여러 단계로 진행되는 반응경로에 대하여 부유물질이나 유기물질 농도(COD)만을 기준으로 반응경로를 해석하는 과정에서 오류가 발생된다.

초임계 습식산화 또는 아임계 이상의 습식산화의 경우 반응온도와 압력 등이 매우 높음에 따라 중간물질로 발생되는 유기산의 생성 및 분해속도가 빠르다. 따라서 주요 반응인자는 온도와 압력에 한정된다. 그러나 250°C 이하의 저임계 습식산화의 경우 반응조건이 완화에 따라 유기산의 생성속도가 느리며, 분해 가능한 유기산의 대부분이 아세트산으로 전환되어 축적된다. 따라서 본 연구에서는 저임계의 습식산화과정에서 주요 반응조건에 따른 하수슬러지의 분해특성을 알아보고자 하였으며, 유기물의 분해경로 및 유기산의 전환특성을 알아보기 위해 수정된 동력학적 모델(Modified Kinetics Model, MKM)을 제안하였으며, 실험실 규모의 실험결과와 비교하였다.

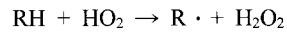
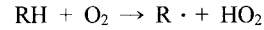
2. 습식산화 반응 매카니즘 고찰

2.1. 습식산화 반응 매카니즘

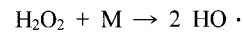
습식산화에 의한 유기물의 분해는 자유라디칼 매카니즘을 따르는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 습식산화에 의한 하수슬러지의 산화과정은 반응 초기에는 슬러지중의 고형물질(슬러지 및 미분해 유기성 고형물)과 용존상 고형물질 및 결합수(Bounded water) 그리고 공기 등 3가지 상태의 물질이

존재한다. 습식산화 조건인 고온, 고압에서는 우선적으로 거대 고형물질의 플록이 분해되고, 다음으로 단일 세포의 해체 등 물리적인 분해, 그리고 산화제인 산소와의 반응인 산화반응이 진행된다.

산화제로는 일반적으로 산소와 과산화수소가 사용되는데 산소의 경우 결합력이 약한 C-H bond를 공격하여 과산화수소가 되며, 과산화수소는 다시 분해되어 강력한 산화제인 수산화 라디칼을 형성한다.

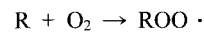
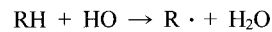


R : The organic functional group

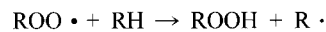


M : Homogeneous or heterogeneous species

생성된 수산화 라디칼은 유기물과 반응하여 유기 라디칼을 형성하고, 유기 라디칼은 산소와 반응하여 유기성 과산화(Organic peroxide) 라디칼을 형성한다.



유기성 과산화 라디칼은 다른 유기물과 반응하여 유기성 과산화수소와 다른 유기 라디칼을 만들어낸다. 생성된 유기성 과산화수소는 분해가 용이하여 저분자 물질로 쉽게 분해된다.¹⁰⁾

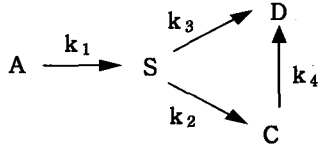


2.2. 분해경로 비교

하수슬러지를 포함한 유기성 고형물질에 대한 습식산화 반응에서 기존의 여러 연구자들로부터 제안된 분해경로는 크게 고형물질의 가수분해와 중간전환물질의 최종 산화반응으로 구분된다. Lixiong이 제안한 Generalized Kinetic Model은 초기 반응물질[A]과 중간 생성물질[B]를 모두 포함하며, 중간물질로 분해가 어려운 아세트산을 [B]로 선정하였다.¹¹⁾ 따라서 분해경로에 대한 반응물질의 예측에 있어서 습식산화에서 반응 초기단계인 열적 가수분해 반응을 고려하지 못하고, COD만을 기준으로 수행되어 중간물질의 예측이 곤란하다. Wenwei 등은 유류폐수에 대한 습식산화반응에서 입자형태의 유류물질에 대한 액상화 반응을 고려한 분해경로를 제시하였다.¹²⁾ 최종반응에 있어서 중간물질의 산화반응을 고려하지 못하고 있으며, 단지 유류 물질의 COD 농도에 대한 예측이 가능하다.

본 연구에서 제안한 수정 동력학적 모델은 반응온도와 압력이 낮은 저임계 조건에서 슬러지의 열적가수분해 반응을 포함한 SCOD의 거동과 중간생성물인 유기산의 거동을 예측할 수 있다. 슬러지의 분해경로는 크게 2단계로 구분

할 수 있다. 1단계는 슬러지를 구성하고 있는 유기성 고형 물질의 액상화 단계로서 열적가수분해 반응에 의해 슬러지가 액상상태로 전환된다. 2단계는 산화반응 단계로서 액상화된 물질은 산화반응에 의해 중간물질인 유기산으로 전환된다. 생성된 유기산은 액상상태로 잔존하지만 일부는 분해되어 최종생성물인 이산화탄소와 물로 전환된다. 제안된 분해경로는 아래와 같다.



where, A : Initial and solid COD of organic compounds
 S : Soluble COD in liquid phase
 C : Intermediate material, Volatile Fatty Acids(VFAs)
 D : End product(CO₂, H₂O)

슬러지의 열적 가수분해반응 및 산화반응은 1차 반응으로 간주하며,^{9,11)} 다음과 같은 분해식으로 나타내었다(식 1, 2, 3).

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (1)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_1 C_A - (k_2 + k_3) C_S \quad (2)$$

$$\frac{dC_{VFA}}{dt} = k_2 C_S - k_4 C_{VFA} \quad (3)$$

where, C_A : Concentration of solid sludge, mg/L
 C_S : Concentration of solubilized sludge, mg/L
 C_{VFA} : Concentration of organic acids, mg/L

반응속도상수인 k₁, k₂, k₃, k₄는 온도에 대한 함수이며, Arrhenius식으로 표현할 수 있다(식 4).

$$k_i = k_i^0 e^{-E_i/RT} \quad (4)$$

where, k_i⁰ = Pre-exponential factor
 E_i = Activation energy

t=0에서의 농도를 각각 C_{AO}, C_{SO}, C_{VFAO}라 하면, (식 1), (식 2) 그리고 (식 3)은 아래와 같이 적분된다.

$$\frac{C_A}{C_{AO}} = e^{-k_1 t} \quad (5)$$

$$\frac{C_S}{C_{AO}} = \frac{k_1}{k_2 + k_3 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-(k_2 + k_3)t}) \quad (6)$$

$$\frac{C_{VFA}}{C_{AO}} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_3 - k_1} \left(\frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_4 - k_1} - \frac{e^{-(k_2 + k_3)t} - e^{-k_4 t}}{k_2 + k_3 - k_4} \right) \quad (7)$$

k₁은 고형물이 차지하는 COD(TCOD) 농도의 제거속도에서 계산할 수 있다. 반응시간 경과에 따라 고형물질의 액상전환속도는 감소하기 때문에 반응 초기의 제거속도에 의해 k₁을 계산하였다. TCOD의 제거속도는 농도에 대한 1차 식으로 표현되기 때문에 (식 8)에 의해 계산된다.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (1)$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{AO}} = -k_1 t \quad (8)$$

$\ln \frac{C_A}{C_{AO}}$ 과 t를 plot하여 기울기로부터 k₁을 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응온도 및 시간의 영향

실험실 규모의 습식산화 실험을 위한 실험장치와 분석방법은 안 등에 의해 수행된 연구방법에 나타내었다.¹³⁾ 실험에 사용된 시료는 경기도의 I 하수처리장에서 반응슬러지를 채취하였다. 반응 전 슬러지의 TS와 TCOD는 각각 6,100±100 mg/L, 7,600±200 mg/L이며, VS는 TS의 75.0±2.0%로서 반응조건에 따라 슬러지를 농축하여 농도를 인위적으로 조절하여 사용하였다. 반응온도의 승은 시 슬러지의 물성변화의 영향을 줄이기 위해 불활성 기체인 아르곤(Ar) 가스를 주입하였고, 목표 온도에 도달한 후에는 산화제로 공기를 주입하였다. 반응온도와 시간에 따른 COD_C와 SS의 분해특성은 Fig. 1과 같다.

실험결과 반응온도는 유기성 고형물질 즉, TCOD와 SS의 분해에 직접적으로 영향을 미치는 것으로 나타났다. 반응압력 50 atm, 공기주입량 1.0 L/min으로 고정된 상태에서 반응온도와 시간이 경과할수록 TCOD 농도의 제거율이 증가하였다. TCOD의 분해에 따라 전환된 SCOD 농도 비율은 0.37~0.49 (SCOD/TCOD_i ratio)이다. 반응온도 180℃, 200℃, 220℃ 및 240℃, 반응시간 10 min에서 SS 농도의 제거율이 52.6%, 68.3%, 72.6% 및 74.4%로 나타나 반응 초기에 유기성 고형물(총 고형물의 약 75%)의 대부분이 액상화가 진행된 것으로 판단된다. 유기성 고형물질이 분해되면서 생성된 SCOD 농도중에서 산화반응으로 전환된 유기산의 비율(Organic acids/SCOD ratio)과 아세트산의 비율(Organic acids/SCOD ratio)을 Fig. 2에 나타내었다.

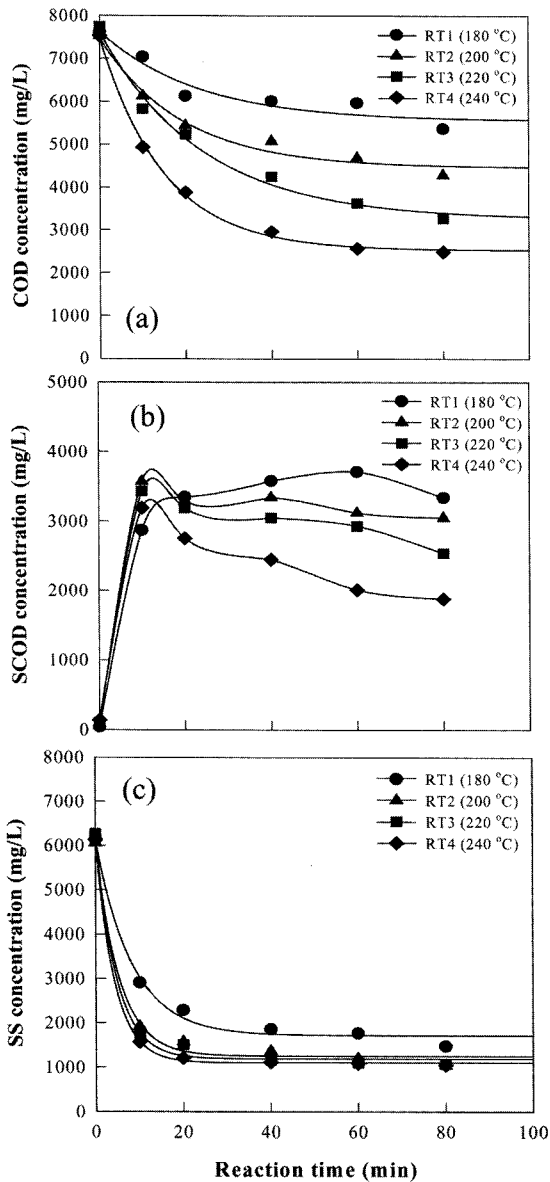


Fig. 1. Effects of temperature on COD and SS removal(50 atm, 1.0 L air/min). (a) COD, (b) SCOD, and (c) SS.

반응온도 180℃, 200℃, 220℃ 및 240℃, 반응시간 40 min에서 제거 슬러지 당 생성된 유기산은 각각 93.5 mg/g SS, 116.4 mg/g SS, 113.6 mg/g SS 및 123.8 mg/g SS이며, 아세트산 생성은 24.5 mg/g SS, 65.5 mg/g SS, 88.1 mg/g SS 및 121.5 mg/g SS로 나타났다. Haug 등은 유기성 고형물질의 산화반응에서 아세트산은 180℃ 이상에서 생성되며, 반응온도가 높을수록 아세트산으로의 전환율이 증가하는 것으로 보고된다.¹⁴⁾ 본 실험결과에서도 반응온도가 증가할수록 유기산의 생성율도 증가하였으며, 분해되기 쉬운 유기산이 아세트산으로 전환되는 것으로 나타났다.

3.2. 반응속도상수

반응온도 180~240℃(RT1~RT4), 반응압력 50 atm 그리고 공기 주입량 1 L/min의 실험조건에서의 TCOD의 분

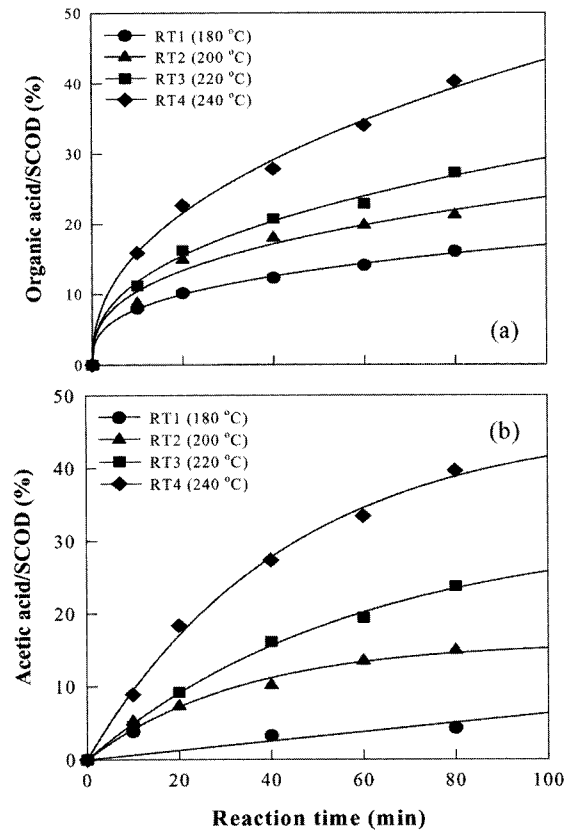


Fig. 2. Effects of temperature on Organic acids/SCOD and Acetic acids/SCOD ratio(50 atm, 1.0 L air/min). (a) Organic acid/SCOD, and (b) Acetic acid/SCOD.

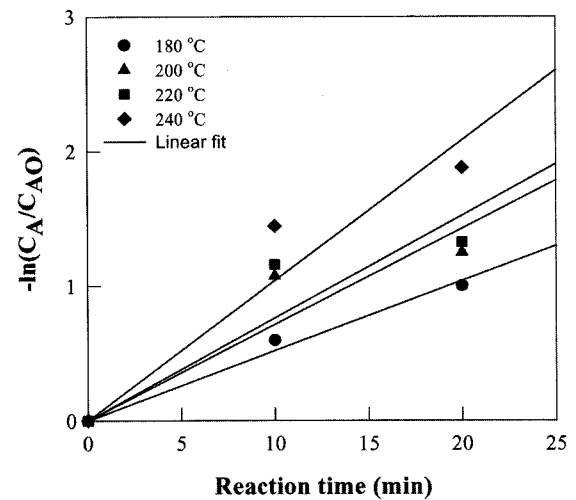
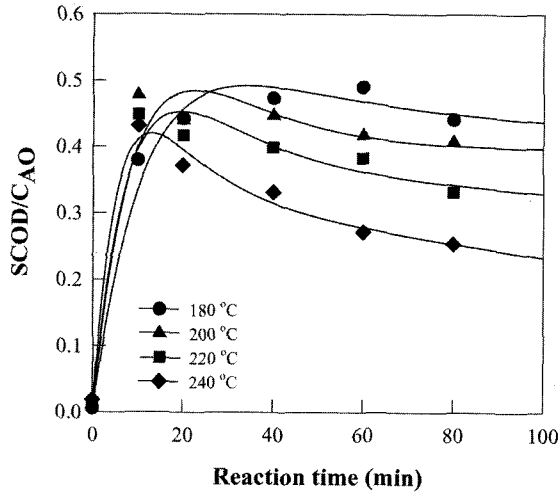


Fig. 3. Relationship between $-\ln(C_A/C_{A0})$ and time, t .

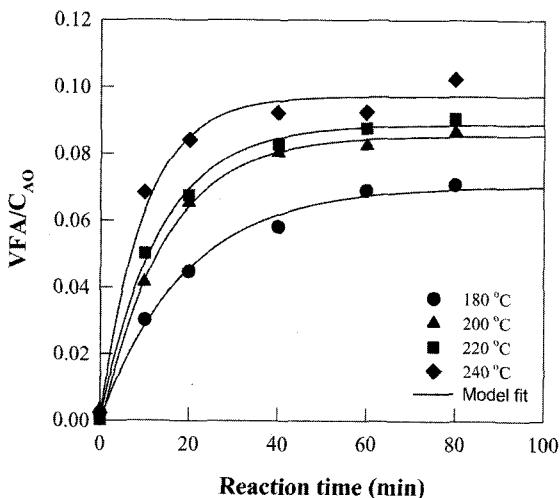
해에 대한 $\ln \frac{C_A}{C_{A0}}$ 과 t 를 plot한 결과는 Fig. 3과 같다. 슬러지의 가수분해 속도상수인 k_1 은 반응온도에 따라 각각 0.0520, 0.0714, 0.0762 그리고 0.1014로 나타났으며, R^2 값은 0.96~0.99로 상관관계가 양호하다. Portela 등은 Phenol의 습식산화(150 atm)에서 반응온도 150℃와 200℃의 k_1 은 0.1299와 0.3882로 보고된다.¹⁵⁾ 본 실험의 슬러지와 같

은 유기성 고형물질의 분해에 따라 k_1 은 작게 나타났으며, 반응온도가 낮을수록 슬러지의 가수분해 반응이 비교적 느리게 진행되는 것을 의미한다.

k_2, k_3, k_4 는 VFAs 및 SCOD의 농도 데이터에 (식 6), (식 7)을 적용하여 계산하였다. 최적화 기법은 Levenberg-Marquardt algorithm을 이용하여 Iteration법으로 계산하였다.¹⁶⁾ 실험결과(COD 및 유기산 농도변화)와 Kinetics model과의 Fitting 결과는 Fig. 4와 같다. 실험자료에 대한 반응속도식의 적용으로 도출된 반응온도별 반응속도상수는 Table 1과 같다.



(a) SCOD/ C_{AO}



(b) C_{VFAs}/C_{AO}

Fig. 4. Plots of (a) SCOD/ C_{AO} and (b) C_{VFAs}/C_{AO} .

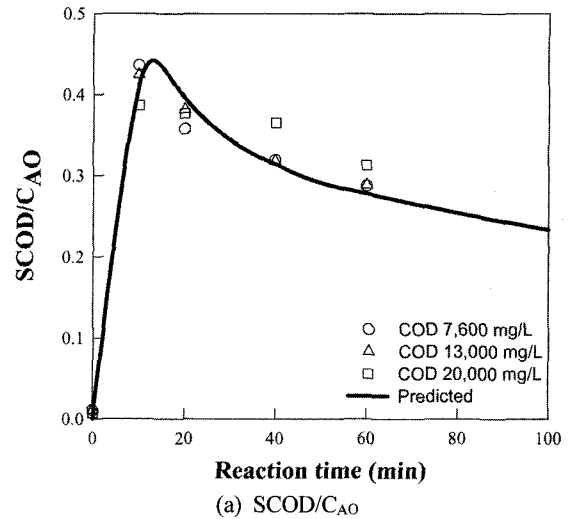
Table 1. Reaction rate coefficient according to reaction temperature

Temperature (°C)	Reaction rate coefficient, k				k_2/k_3	R^2
	k_1	k_2	k_3	k_4		
180	0.0520	0.0331	0.0397	0.0007	0.83	0.98
200	0.0714	0.0336	0.0513	3.28×10^{-11}	0.65	0.99
220	0.0762	0.0377	0.0635	0.0016	0.59	0.96
240	0.1040	0.0490	0.0991	0.0042	0.49	0.98

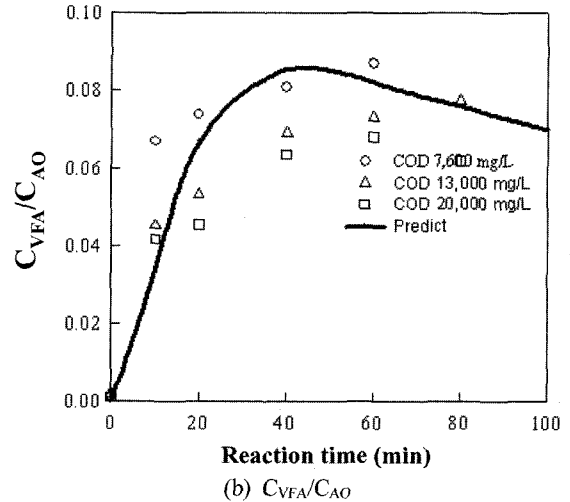
반응온도의 증가에 따라 반응속도상수는 증가하는 것으로 나타났다. k_1 의 증가는 유기성 고형물질의 열적가수분해에 의한 액상화 반응속도의 증가를 의미한다. k_2 과 k_3 도 반응온도의 증가에 따라 커지는 것으로 나타나 유기산으로의 분해(C로 전환) 및 이산화탄소와 물로의 최종 분해(D)가 증가되는 것을 나타낸다.

k_4 는 다른 속도상수에 비해 작은 값을 나타내, 본 실험조건과 같이 저임계의 습식산화에서는 생성된 유기산이 분해가 이루어지지 않거나 아세트산과 같은 안정한 물질로 존재하는 것으로 나타나 실험결과와 일치하였다. 또한, k_2 와 k_3 의 경우 k_2/k_3 비율이 반응온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내어 유기산의 생성보다는 완전산화 반응이 우세한 것으로 판단된다.

유입슬러지의 농도변화에 대한 실험결과와 수정된 동력학적 모델의 예측값과 비교하였다. 유입 슬러지의 SS 농도는 6,400 mg/L, 11,300 mg/L, 18,000 mg/L이며, TCOD 농도는 7,800 mg/L, 13,000 mg/L, 20,000 mg/L이다. 반응조건은 반응온도와 압력은 240°C, 50 atm이며, 1.5 L/min의



(a) SCOD/ C_{AO}



(b) C_{VFA}/C_{AO}

Fig. 5. Comparison of experiment results and predicted. (a) SCOD/ C_{AO} and (b) C_{VFA}/C_{AO} .

공기를 주입하였다. 슬러지의 농도변화에 따른 실험값과 모델의 예측 값과의 관계는 Fig. 5와 같다. 제안된 수정 동력학적 모델에 대하여 유입 슬러지의 농도변화에 대한 저임계 습식산화 실험과 예측 값과의 비교결과, SCOD 농도는 예측 값과 잘 일치하였다. 그러나 유기산 농도의 경우 반응 초기의 전환율은 유사한 경향을 갖으나 반응시간이 경과할수록 유기산의 생성속도보다 분해속도가 빠르게 나타나(Fig. 2) 반응시간 40 min 이후부터 투입된 슬러지 농도가 증가할수록 예측값이 높게 나타났다. 이러한 결과는 저임계 조건에서 전환된 유기산중에 분해가 용이한 유기산들이 열적으로 안정한 상태인 아세트산으로 분해되어 축적되는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

3.3. 활성화 에너지

온도에 따른 반응속도상수에 의해 k_1, k_2, k_3, k_4 의 활성화 에너지 및 빈도인자를 Arrhenius 식을 이용하여 계산하였다 (식 9, 10).

$$k_i = k_i^o e^{-E_i/RT} \tag{9}$$

$$\ln k_i = \ln k_i^o - \frac{E_i}{RT} \tag{10}$$

$\ln k_i$ 와 $1/T$ 를 Plot하여 기울기와 절편 값으로 E_i 와 k_i^o 를 계산한 결과는 Fig. 6과 같다. k_1, k_2, k_3, k_4 에 대한 활성화에

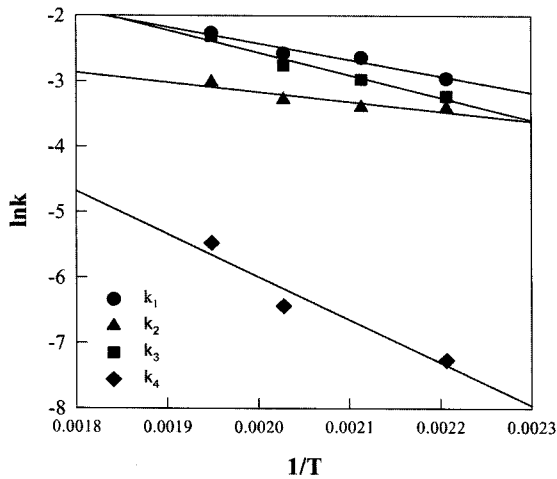


Fig. 6. Arrhenius plot for L-WAO of sludge.

Table 2. Activation energy of k_1, k_2, k_3 and k_4 according to temperature

Kinetic coefficient	$k_0(s^{-1})$	Activation energy (kJ/mol)	R^2
k_1	12.94	20.7	0.95
k_2	0.811	12.3	0.82
k_3	71.52	28.4	0.96
k_4	1211.97	54.4	0.93

너지(Activation energy)는 각각 20.7, 12.3, 28.4, 54.4 kJ/mol로 나타났다. 슬러지의 산화반응에 요구되는 활성화 에너지(k_3, k_4)가 가수분해 반응에 요구되는 에너지(k_1)에 비해 큰 값을 나타내어 열적 가수분해보다는 산화반응이 율속단계(Rate-limiting step)인 것으로 판단된다.

반응온도에 따른 k_1, k_2, k_3, k_4 를 Table 2에 나타내었다. Sheng 등은 산업폐수를 대상으로한 실험에서 활성화에너지와 빈도인자가 10.03 kJ/mol, 4.21 min^{-1} 로 나타나,¹⁷⁾ 본 실험의 결과 값이 큰 것은 유기성 고형물질과 같은 반응 시료의 분해가 더 어려운 것으로 판단된다.

4. 결론

저임계 습식산화에서 슬러지의 액상화와 유기산 생성에 대한 분해경로 및 수정된 동력학적 모델을 제시하였다. 제안된 모델에서 반응온도가 증가함에 따라 속도상수 k_1, k_2 , 및 k_3 도 증가하였다. 즉, 반응온도의 증가에 따라 유기성 고형물질의 액상화와 유기산의 생성율이 증가하는 것을 의미하는 것으로 실험결과와 일치하였다. 저임계 습식산화에서는 생성된 유기산(주로 아세트산)이 분해가 어려운 안정한 물질로 존재함에 따라 k_4 는 다른 속도상수에 비해 상대적으로 작은 값을 나타내었다. 제안된 Kinetic model에 대하여 유입 슬러지의 농도변화에 대한 저임계 습식산화 실험과 예측과의 비교결과, SCOD 농도의 변화는 잘 일치하는 것으로 나타났다. 유기산 농도의 경우는 반응시간이 경과함에 따라 생성속도보다 분해속도가 빠르게 나타났으며, 슬러지 농도가 증가할수록 예측값이 높게 나타났다. 각각의 반응속도에 대한 활성화 에너지를 산정한 결과, 각각 20.7 kJ/mol, 12.3 kJ/mol, 28.4 kJ/mol 및 54.4 kJ/mol로 나타나 열적가수분해 반응 보다는 산화반응이 율속한단계(Rate-limiting step)인 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부에서 시행한 2003년도 차세대 핵심환경 기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Foussard, J. N. and Debellefontaine, H., "Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe," *Waste Manage.*, **20**, 15~25(2000).
2. Modell, M., Gaudel, G. G., Simson, M., Hong, G. T., and Biemann, K., "Supercritical water testing reveals new process holds promise," *Solid Waste Manage.*, **25**, 26(1982).
3. Lee, D. S., Li, L., and Gloyna, E. F., "Efficiency of

- hydrogen peroxide and oxygen in supercritical water oxidation of acetic acid and 2, 4-Dichlorophenol," *AIChE Meeting*, Orlando, FL, Mar, pp. 18~22(1990).
4. Helling, R. K., and Tester, J. W., "Oxidation kinetics of carbon monoxide in supercritical water," *J. Energy & Fuel*, **1**, 417(1987).
 5. Helling, R. K. and Tester, J. W., "Oxidation of simple compounds and mixtures in supercritical water: Carbon monoxide, ammonia, and ethanol," *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 11, 1319(1988).
 6. Webley, P. A. and Tester, J. W., "Fundamental kinetics of methanol oxidation in supercritical water," *Energy and Fuels*, in Press(1991).
 7. Day, D. C., Hudgins, R. R., and Silveston, P. L., "Oxidation of propionic acid solutions," *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 733(1973).
 8. Williams, P. E. L., Day, D. C., Hudgins R. R., and Silveston, P. L., "Wet air oxidation low molecular weight organic acids," *Water Pollut. Res.*, in Canada, **8**, 224(1973).
 9. Chen, G., Lei, L., Hu, X., and Yue, P. L., "Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater," *Sep. Purif. Tech.*, **31**(1), 71~76(2003).
 10. Armando, T. Q., Muhammad, F., Kang, K. Y., Hiroyuki, D. and Koichi, F., "Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes," *J. Hazard. Mater.*, **B93**, 209~220(2002).
 11. Lixiong, L., Peishi, C., and Earnest, F. G., "Generalized kinetic model for wet oxidation organic compounds," *AIChE*, **37**, 1687~1697(1991).
 12. WenWei Tang, Xinping Zeng, Jianfu Zhao, Guowei Gu, Yiju Li, and Yaming Ni, "The study on the wet air oxidation of highly concentrated emulsified wastewater and its kinetics," *Sep. Purif. Tech.*, **31**, 77~82(2003).
 13. 안재환, 조완선, 지재성, 배우근, 이미경, "습식산화 반응에서 촉매 및 pH가 하수슬러지의 분해에 미치는 영향," *대한환경공학회지*, **25**(10), 1086~1092(2004).
 14. Haug, R. T., LeBrun, T. J., and Tortorici, L. D., "Thermal pre-treatment of sludge, a field demonstration," *J. Water Pollut. Cont. Fed.*, **55**, 23~34(1983).
 15. Portela Miguelez, Lopex Bernal, J. Nebot Sanz, E., and E. Martinez de la Ossa, "Kinetic of wet air oxidation of phenol," *AIChE*, **67**(11), 115~121(1997).
 16. More, J. J., "The Levenberg-Marquardt algorithm; Implementation and theory," in G. A. Watson(Ed.), *Numerical analysis*, Vol 630 Springer, New York, 105~116(1997).
 17. Sheng, H. L. and Shin, J. H., "Kinetics of wet air oxidation of high-strength industrial wastewater," *J. Environ. Eng., Sep.*, 852~858(1997).