

## H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입과 온도변화가 열적 전처리 후 발생 슬러리의 CDOC 유기탄소분율에 미치는 영향평가

### Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Injection and Temperature Changing on the Organic Carbon Fraction in Chromatogram Dissolved Organic Carbon (CDOC) from Thermal Pretreatment

김희중\*<sup>\*\*\*</sup> · 김태경\* · 김연권\*\*<sup>†</sup>

Hee-Joong Kim\*<sup>\*\*\*</sup> · Tae-Kyoung Kim\* · Youn-Kwon Kim\*\*<sup>†</sup>

\*한수테크니칼서비스 기술연구소 · \*\*K-water연구원

\*\*\*성균관대학교 건설환경시스템공학과

\*Hansu Technical Service R&D Center · \*\*K-water Institute

\*\*\*Sungkyunkwan University

(Received December 14, 2015; Revised January 21, 2016; Accepted February 22, 2016)

**Abstract** : Biogas yields point of view, the possibility of reusing excess sludge treated by thermal pretreatment for the purpose of improving the efficiency of the anaerobic digestion process has been investigated in recent year. Thermal pretreatment technology was considered as a pretreatment technique to improve excess sludge properties because of the solubilization of particulate organics. As a view point of sludge reduction and recycle, however, many researchers focused on the ability of particulate hydrolysis and COD solubilization under a high temperature, and few reports have addressed on the physical/chemical characteristics changing. This research was performed to evaluate the effects of a various temperature and chemical additives on carbon formation and fractionation in treated slurry from thermal pretreatment. Based on the results, it was revealed that oxidants injection and temperature changing have significantly caused the change of carbon fractions in slurry from thermal pretreatment. Especially, it was considered that the efficiencies of particle hydrolysis increased with the increase of the reaction temperature. Low molecular weight(Mw < 350 g/mol) organic carbon formation increased with the increase of oxidants injection. It was expected that results of this research will provide an overview of the characteristics of thermal pretreatment for excess sludge reduction and recycle.

**Key Words** : Thermal Pretreatment, Carbon Formation, Fractionation, LC-OCD, Sludge Reduction

**요약** : 최근 다양한 형태의 슬러지 최종처리 기술들이 제안되고, 기존 혐기성 소화공정에서 바이오가스 생산효율을 증가시키기 위한 전처리 기술들이 개발되어왔다. 이들 기술 중 열적전처리(Thermal pretreatment) 기술은 기존 슬러지 처리방법과 다르게 입자의 유기성 성분을 용해시킴으로써 슬러지 특성을 변화시켜 감량과 재이용이 가능한 전처리 기술이다. 그러나 대부분의 연구들은 높은 온도에서 입자의 가수분해, COD 가용화부분에 중점을 두고 연구 되어졌으며, 소수의 결과들만이 물리, 화학적 특성변화에 대해서 보고되었다. 본 연구는 열적전처리 효율에 영향을 미칠 수 있는 온도, 약품이 탄소원 형성과 분율에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 그 결과 반응온도가 증가함에 따라 입자의 가수분해 속도가 증가하였으며, 산화제의 주입량이 증가 할수록 고분자 유기성 물질은 감소하고 저분자 유기성 물질(분자량 350 g/mol 이하)의 분율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이번 실험결과는 슬러지 감량화 및 재이용을 위한 열적 전처리에 의한 분자의 특성을 파악하는데 기여할 수 있을 것이라 판단한다.

**주제어** : 열적 전처리, 탄소원 형성, 분율분석, LC-OCD, 슬러지 감량화

## 1. 서론

최근 다양한 형태의 유기성 고형물 최종처리 기술들이 제안되었고, 이들 기술 중 기존 혐기성 소화공정을 개량하여 바이오 가스의 생산효율을 높인 고효율 혐기성 소화공정을 필두로 다양한 형태의 전처리 기술들이 개발되고 있다. 혐기성 소화공정의 대표적인 전처리 기술로 열적 전처리(Thermal pretreatment) 기술을 들 수 있는데, 열적 전처리 기술은 고온, 고압의 조건에서 유기물의 가수화(Hydrolysis)와 산화

(Oxidation) 반응을 통해 유기성 고형물의 가용화를 증대하고 최종적으로는 분해도를 향상시키는 특징을 갖는다. 전통적으로 환경공학에서는 이들 기술의 범위를 습식 산화기술(Wet oxidation technology)로 분류하고 흡착능이 소진된 폐활성탄 재생에 주로 활용되어 왔었다.<sup>1,2)</sup>

오늘날 하수처리장에서 지속적으로 발생되고 있는 하수 찌꺼기의 최종처리·처분 문제가 전세계의 공통적 문제로 이슈화 되고 있으며, 대표적인 유기성 고형폐기물 처리문제가 대두되었다. 통상적으로 하수 찌꺼기는 유기물 함량이 많

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: kyk90@kwater.or.kr Tel: 042-870-7554 Fax: 042-870-7549

아 자원으로로서의 잠재력은 풍부하나, 탈수능이 불량하여 감량화가 어렵고, 유기물과 질소, 인 등의 물질을 구별하여 회수하는 것이 어렵다는 특징을 가지고 있다. 국내의 경우, 하수 찌꺼기를 이용한 메탄 가스의 생성과 하수 찌꺼기의 감량화를 위해 혐기성 소화기술이 다수 적용되었으나, 낮은 부하율과 잦은 부하변동으로 인해 당초 기술도입의 기대치를 충족하고 있지 못한 실정이다. 이러한 문제의 해결을 위해 제안된 것이 열적산화기술(Thermal-oxidation technology)과 열-가수분해기술(Thermal-hydrolysis technology)이다.<sup>3,4)</sup> 열을 이용한 전처리 기술은 생물학적 공정에서 10~15일에 달하는 유입수내 유기물 분해기간, 즉 열처리 방법은 율속 단계(Rate-limiting step)를 줄이기 위한 방법론적 대안이라 할 수 있다. 하수 찌꺼기의 가용화·감량화를 위한 열적 전처리 기술은 반응온도, 반응시간, 교반강도, 산화제 첨가여부 등에 따라 효율이 달라지게 된다.<sup>5)</sup>

열적 전처리 기술은 크게 일반온도(Moderate Temp.) 80℃~100℃, 중온(Medium Temp.) 100℃~175℃, 고온(High Temp.) 175℃~225℃의 3가지로 구분되며, 중·고온 영역인 160℃~200℃에서 열-가수분해 기술이 이루어진다. 보통 약 30분~1시간 동안의 열-가수분해 과정이 진행된 후 가수분해된 슬러리(Slurry)를 혐기성 소화공정으로 연계하여 처리하는데, 열-가수분해 과정을 통해 하수 찌꺼기내 플록과 세포벽이 파괴되고 세포 내부의 결합수가 용출되어 탈수능과 가용화율이 향상된다. 열적 전처리 기술의 최종산물에 대한 분해정도는 높은 온도일수록, 반응시간이 길어질수록 유리한 것으로 보고되고 있다.<sup>6)</sup> Kepp<sup>7)</sup>에 의하면, 지질과 탄수화물은 생물학적으로 쉽게 분해가 되는 반면, 단백질은 세포벽 때문에 생물학적 분해가 쉽게 이루어지지 않으나, 40℃~180℃ 온도 조건에서의 열적 전처리를 통해 세포벽을 파괴시킴으로써 생물학적 단백질 분해를 도울 수 있다고 밝히고 있다. Penaud<sup>8)</sup>는 “열적전처리 후 발생된 슬러리는 온도가 증가함에 따라 SCOD는 지속적으로 증가하지만 190℃ 이상의 조건에서 멜라노이딘 형성으로 인하여 생분해도가 급격히 감소한다.” 하였다. Christopher<sup>9)</sup>는 열적전처리 반응을 통해 130℃에서 220℃까지 온도가 증가할수록 단백질이 암모니아로 전환되는 비율이 커진다고 보고하였으며, 이러한 결과는 혐기성소화에서 암모니아 독성작용을 일으킬 수 있다. 또한 Protein, Lipid 그리고 Polysaccharide를 130℃에서 220℃까지 열수분해를 거친 후 결과 Protein은 150℃ 이상에서 급격히 soluble형태로 전환되는 것을 나타내었고, Lipid의 열수분해 후 VFA로의 전환 yield를 살펴본 결과 190℃와 150℃는 약 2배 가량 차이가 나는 것을 확인하였다. Polysaccharide는 220℃에서 130℃의 breakdown되어 30~40배 가량 Maltose의 형태의 yield값을 확인하였다. 하수 찌꺼기를 이용하는 열적 전처리 기술은 고온·고압의 환경에서 물리적 반응(플록과 같은 거대 고형물질의 분해 후 단일 세포의 용해(Lysis)과정 진행)과 화학적 반응(산화반응)을 거치게 된다. Ahn<sup>10)</sup>에 의해 제안된 습식산화 모델식에 따르면, 속도제한단계(Rate-limiting step)는 산화반응

이 가수분해 반응 보다 우선한다고 밝히고 있다. 이는 열적 전처리 공정의 분해능을 결정짓는 주요 인자가 온도증가에 의한 가수분해 반응보다는 산화제(Oxidants)의 존재여부와 산화반응 정도라는 점을 의미한다. 일반적으로 열적 전처리 공정에서의 산화제로는 산소와 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 주로 사용하는데, 산소는 별도의 반응 개시제 없이도 결합력이 약한 C-H bond에 반응하여 과산화수소가 되며(식 (1), 식 (2)), 과산화수소는 다시 분해되어 강력한 산화제인 Hydroxyl radical을 형성하게 된다(식 (3)). 여기서 R은 Organic functional group, M은 Homogeneous species를 의미한다.



생성된 Hydroxyl radical은 유기물과 반응하여 Organic radical을 형성하고(식 (4)), Organic radical은 산소와 반응하여 Organic peroxide radical을 형성한다(식 (5)). Organic peroxide radical은 다른 유기물과 반응하여 Organic hydroperoxide와 다른 Organic radical을 형성하는데, 형성된 Organic hydroperoxide는 저분자 물질로 쉽게 분해된다.



하수 찌꺼기의 탈수성 향상이나 감량화의 관점에서, 열적 전처리 기술은 190℃ 이상의 조건에서는 산화제 주입이나 pH 조정과 같은 별도의 부가처리 없이도 소기의 목적을 달성할 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup> 이러한 이유에서 대부분의 열적 전처리 기술들은 180℃ 이하에서 부가처리를 실시하고 있으나, 아직까지 이러한 조건에서의 연구성과는 많이 보고되어 있지 못하다.

금번 연구는 180℃ 이하의 온도조건에서 하수 찌꺼기를 열적 전처리 할 때, 온도변화와 산화제 주입이 최종 산물인 슬러리 탈리액내 유기 탄소의 조성분율(Fraction of organic carbon)에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 이를 위해 LC-OCD (Liquid Chromatography-Organic Carbon Detection)를 이용<sup>11,12)</sup>하여 다양한 운전조건의 결과를 정성·정량적으로 분석하였다. 금번 연구결과는 열적 전처리 공정에서 운용 목적별로 핵심-제어인자(Core-parameters)에 대한 정보획득과 최적운전방안을 수립하는데 크게 기여할 것으로 기대되며, 특히 180℃ 이하 저온에서의 메커니즘을 이해하는데 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치 및 시료특성

열적 전처리에 사용된 하수 찌꺼기는 가정하수를 유입수로 하는 D 하수처리장의 하수 찌꺼기 케익(Cake)을 당일 샘플링하여 동일한 시료로 사용하였다. 본 연구에 활용한 열적전처리 장치는 Fig. 1과 같이 Sludge inlet을 통하여 동일한 상온상태의 슬러지 투입하였으며, 반응기의 스팀주입·배출라인에 P.I.D. (proportional integral derivative control) 제어밸브를 장착하여 목표온도 상승 및 유지를 하는데 사용하였다. 스팀은 Steam generator를 이용하여 현장에서 직접 발생시켰으며, 열적 전처리 반응에는 20 L의 크기의 특수 압력용기를 제작하여 적용하였고, 반응 1회당 7 kg의 슬러지(케익)주입하여 실시하였다.

본 연구는 150~180℃, 5~16 bar 조건에서 1시간 동안 열적 전처리 후 발생된 슬러리를 1 μm 멤브레인 필터를 이용하여 고액분리하고 그 여액에 대해 TOC를 측정하였다. 분리/획득된 탈리액은 다시 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 입자성 유기탄소원(Particulate Organic Carbon, POC)과 용존성 유기탄소원(Dissolved Organic Carbon, DOC)으로 구분 되었다. 이후 LC-OCD를 이용하여 DOC 성분에 대한 유기물 정상분석 및 분율분석(Fractionation)을 실시하였다. 각기 다른 6개의 조건에서 수행된 열적 전처리 시료는 먼저 180℃의 반응온도에서 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입을 각기 달리하여 열적 전처리 반응을 수행한 시료군(RUN 1, RUN 2, RUN

3)과 동일 산화제 주입 조건에서의 온도를 160~180℃로 각각 다르게 열적 전처리 반응을 수행한 시료군(RUN 4, RUN 5, RUN 6)으로 구분할 수 있다. 이들 시료의 열적 전처리 반응특성을 정리하면 다음 Table 1과 같다.

### 2.2. 분석장치 및 분석방법

열적 전처리 반응으로 인한 탄소분율의 변화특성 확인을 위해 사용된 LC-OCD 장치는 ‘크기배제 크로마토그래프 컬럼’을 사용하여, 시료내 분자량 크기에 따른 컬럼 내 체류 시간의 차이로 물질을 분류한다. 실험에 사용된 LC-OCD 장치는 시료주입부에 마련된 0.45 μm 필터로 시료의 POC와 DOC로 물질을 우선적으로 구분하며, 이후 DOC내 CDOC (Chromatographic DOC) 성분을 분리하게 된다. 소수성 유기탄소(Hydrophobic Organic Carbon, HOC)는 DOC와 CDOC의 차이로 계산하여 구분된다. CDOC는 DOC 성분 중 컬럼을 통과하여 나타난 Biopolymers, Humics, Building Blocks, Acids, Neutrals 등 5개 물질의 전체 크로마토그램에 대해 각 물질별 영역에 대한 면적-적분값으로 계산된다.

아미노당, 폴리펩타이드, 단백질과 같은 Polysaccharides 계통의 거대 분자량의 탄소 성분은 크로마토그램에서 첫 번째 피크인 Biopolymer 군으로 나타나며, 알코올, 알데히드, 케톤, 아미노산과 같은 저분자량물질로 약하게 이온화되어 있는 친수성 또는 약한소수성(양쪽 모두의 성질을 갖는)물질 등이 마지막 피크인 Neutrals로 나타난다. 이들 5개 피크의 면적계산을 위한 물질구분은 다음 Fig. 2와 같다.

Table 1. Characteristics of thermal pretreatment for each samples in this study

Samples	Operating condition		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Temperature (°C)	Time (hr)
RUN 1	1,000 mL	180	1
RUN 2	750 mL	180	1
RUN 3	500 mL	180	1
RUN 4	625 mL	180	1
RUN 5	625 mL	170	1
RUN 6	625 mL	150~160	1

Table 2. Classification of chromatographic dissolved organic carbon

Species	Classification
Biopolymers	Carbohydrates, Mw > 10,000 g/mol includes Proteins
Humics	Mix of Polycarboxylic Acids and Substituted Phenols, Mw 500-1,200 g/mol
Building blocks	Polycarboxylic Acids, Mw 350-500 g/mol
Acids	Monoprotic Acid, Mw < 350 g/mol
Neutrals	Amino Acids, Alcohols, Aldehydes, Ketones and other Mw < 350 g/mol



Fig. 1. Schematics of Lab. scale reactor.<sup>5)</sup>

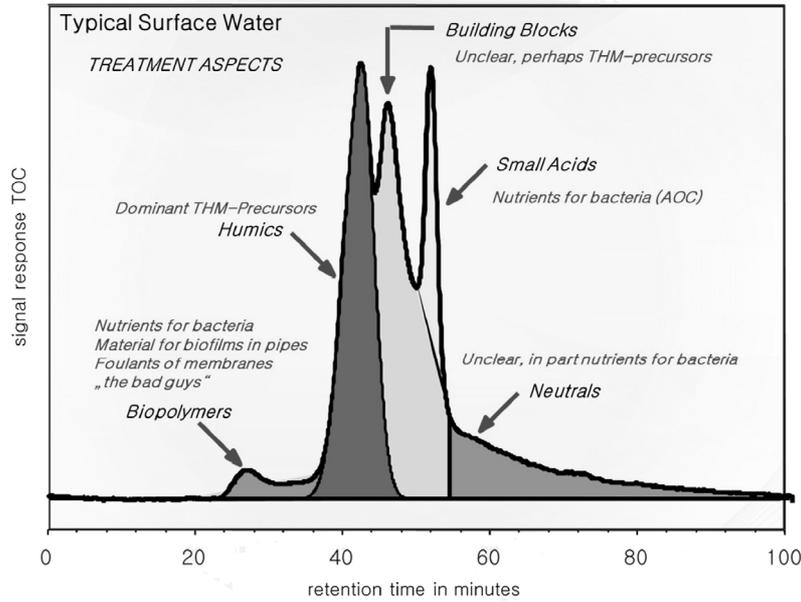


Fig. 2. Chemical classification of organic fractions.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량 변화에 따른 영향평가

##### 3.1.1. DOC, POC 및 HOC, CDOC 분포특성

산화제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하여 주입량을 각기 달리한 열적 전처리 슬러리의 탈리액내 TOC, DOC, POC의 농도는 다음 Fig. 3과 같다. 산화제의 투입에 따른 탈리액내 TOC 농도는 RUN 1, RUN 2, RUN 3에 대해 각각 12,386 ppm, 11,759 ppm, 11,080 ppm으로 주입된 산화제의 양이 많을수록 단계별 TOC 농도가 약 500 ppm 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 열적 전처리 반응에서의 가수분해 가속화 속도를 보여주는 결과로서, Rocher<sup>4)</sup> 등이 보여준 세포 분해(Cell lysis) 관점에서의 열적 전처리 가속화 인자에 대한 이해와 함께, Ahn<sup>10)</sup>이 언급한 산화반응의 속도제한단계에 대한 결과와 일치한다 할 수 있다. 또한 가수분해와 산화반응의 최종 생성물에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 반응을 촉진시킴으로써, 열처리만으로 형성되는 TOC 변화의 한계점을 변형시킬 수

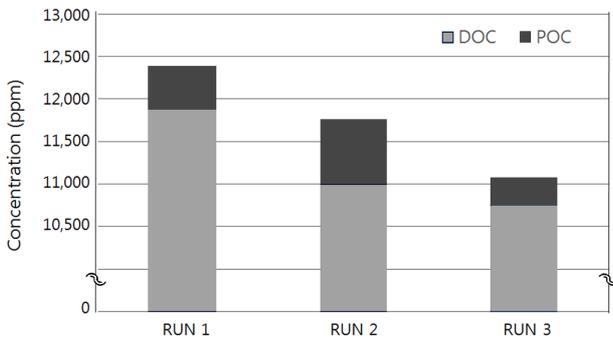


Fig. 3. Concentration of DOC and POC for RUN 1, 2, 3.

Table 3. COD fractionation of filtered wastewater from thermal pretreatment slurry for RUN 1, 2, 3 (unit : ppm-C %)

Species Samples	TOC	DOC	POC	HOC	CDOC
RUN 1	100	95.9	4.1	6.8	89.2
RUN 2	100	93.6	6.4	3.3	90.3
RUN 3	100	97.0	3.0	5.5	91.6

\* TOC (Total Organic Carbon), DOC(Dissolved Organic Carbon)  
 POC (Particulate Organic Carbon)  
 HOC (Hydrophobic-Organic Carbon)  
 CDOC (Chromatographic Dissolved Organic Carbon)

있다. 이는 Penaud<sup>8)</sup>가 언급한 생분해도의 저해 현상이 발생하지 않는 범위에서의 활용이 가능한 방안이 될 수 있다 판단된다. TOC (0.45 μm)로 구분된 DOC와 POC의 농도를 살펴보면, RUN 1이 각각 11,880 ppm과 506 ppm, RUN 2가 각각 11,002 ppm과 757 ppm, 그리고 RUN 3이 각각 10,752 ppm과 328 ppm인 것으로 나타났다. DOC와 CDOC의 차이로 계산된 RUN 1, RUN 2, RUN 3의 HOC는 각각 837 ppm, 384 ppm, 605 ppm인 것으로 나타났다. 이들 성분의 시료별 탄소원 분율(Carbon Fraction, %)은 다음 Table 3과 같다.

##### 3.1.2. CDOC 그래프 발생특성

산화제의 주입량을 달리한 시료별 CDOC 그래프 변화추이는 다음 Fig. 4와 같다. 그림에서 알 수 있듯이, RUN 1의 CDOC는 11,043 ppm으로 다른 시료군에 비해 5개 성분 전 영역에 걸쳐 높은 추이를 보이고 있었으며, RUN 2는 10,619 ppm, RUN 3은 가장 낮은 10,147 ppm을 보였다. 시료별 CDOC의 농도는 다소 차이가 있었으나, 5개 성분에 대한 그래프의 발생 추이와 성분별 농도비는 전반적으로 유사한 것을 확인할 수 있었다. 보다 구체적인 5개 성분별 CDOC

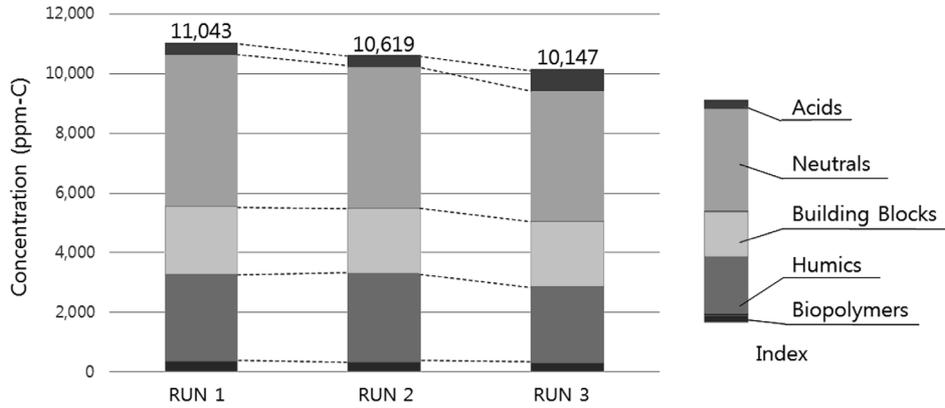


Fig. 4. Comparison of species proportion in CDOC for RUN 1, 2, 3.

Table 4. CDOC fractionation for RUN 1, 2, 3 (unit : ppm-C %)

Species Samples	Biopolymers	Humics	Building blocks	Neutrals	Acids
RUN 1	3.3	26.2	20.7	46.0	3.8
RUN 2	3.4	27.7	20.7	44.4	3.8
RUN 3	3.2	24.8	21.8	43.0	7.2

분율분석(CDOC Fractionation)을 실시한 결과 다음 Table 4와 같이 구분되었다. 180°C의 온도에서 산화제 투입량을 달리한 조건에서의 최종 슬러리의 CDOC 분율은 고분자량의 영역인 Biopolymers 성분이 3.2~3.4%, Humics 성분이 24.8~27.7%로 나타났으며, Building Blocks 성분이 20.7~21.8%, 저분자량 영역인 Neutrals 성분이 43.0~46.0%, Acids 성분이 3.8~7.2%를 나타냈다. 이들 180°C 영역에서의 탄소원 분율은 열적 전처리 반응조건 중 열-가수분해 반응의 최적 운전 조건인 200°C, 18~19 bar에서의 분율과는 다소 차이가 있는 것으로 나타났다. Kim<sup>12)</sup>에 의해 수행된 연구결과는 Humics 성분이 검출되지 않은 반면, 저분자량의 영역인 Neutrals와 Acids가 각각 49~54%와 10~13%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 이는 Rocher<sup>6)</sup>와 Lixiong<sup>13)</sup> 등의 연구를 통해 보고된 바와 같이, 열적 전처리시 온도가 높아질수록 고형물의 분해와 중간 생성물(주로 유기산)의 가속화되는 현상의 연속결과로 판단되었다.

### 3.2. 온도변화에 따른 영향평가

#### 3.2.1. DOC, POC 및 HOC, CDOC 분포특성

산화제가 투입된 조건에서 반응온도가 열적 전처리시 탄소분율의 변화특성에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 산화제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하고, 사전 탈수능 테스트를 통해 과산화수소 주입량 최적점인 625 mL를 시료별로 동일하게 주입하여 반응온도를 각각 180°C, 170°C, 160°C로 달리한 시료 RUN 4, RUN 5, RUN 6의 TOC, DOC, POC 농도는 다음 Fig. 5와 같다. 열적 전처리 반응온도에 따라 RUN 4, RUN 5, RUN 6의 TOC농도는 각각 10,077 ppm, 11,229 ppm, 7,981 ppm으로 RUN 5의 TOC 농도가 다소 높으나

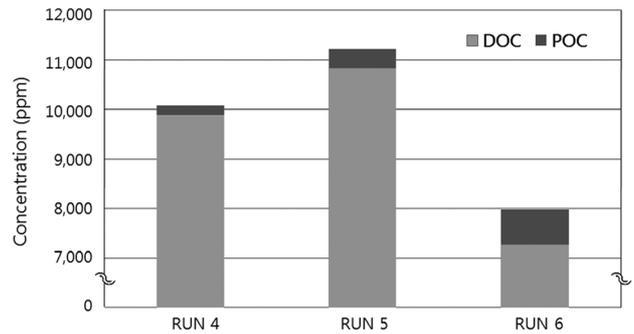


Fig. 5. Concentration of DOC and POC for RUN 4, 5, 6.

Table 5. COD fractionation of filtered wastewater from thermal pretreatment slurry for RUN 4, 5, 6 (unit : ppm-C %)

Species Samples	TOC	DOC	POC	HOC	CDOC
RUN 4	100	98.2	1.8	4.0	94.2
RUN 5	100	96.5	3.5	2.2	94.3
RUN 6	100	91.2	8.8	0	91.2

전반적으로 온도가 감소함에 따라 TOC 농도도 감소하는 추이를 보이는 것으로 사료되었다. TOC내 DOC와 POC의 농도를 살펴보면, RUN 4는 각각 9,894 ppm과 167 ppm, RUN 5가 각각 10,839 ppm과 390 ppm, 그리고 RUN 6가 각각 7,277 ppm과 704 ppm인 것으로 나타났다. DOC와 CDOC의 차이로 계산된 HOC는 RUN 4, RUN 5, RUN 6에 대해 각각 405 ppm, 251 ppm, 0 ppm인 것으로 나타났다. 이들 성분의 시료별 탄소원 분율은 다음 Table 5와 같다. 여기서 중요한 것은 반응온도가 낮아질수록 POC의 분율이 높아진다는 점인데, 이는 온도가 고형물질의 가수분해에 직접적인 영향인자가 됨을 보여주는 결과라 할 수 있다.

#### 3.2.2. CDOC 그래프 발생특성

산화제를 정량 주입 후 반응온도를 달리한 시료별 CDOC 그래프 변화추이는 다음 Fig. 6과 같다. 모든 시료에서의 5개 성분에 대한 그래프 추이는 매우 유사한 형태를 보였으나 각 성분별 농도비는 반응온도에 따라 다르게 나타났다.

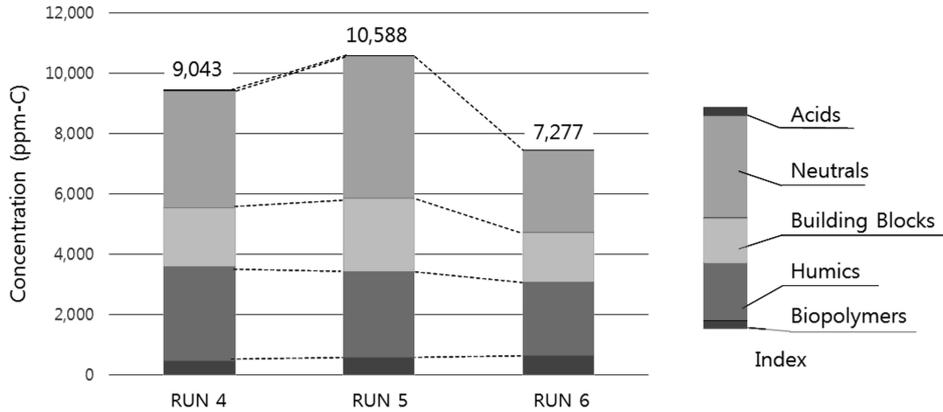


Fig. 6. Comparison of species proportion in CDOC for RUN 4, 5, 6.

Table 6. CDOC fractionation for RUN 4, 5, 6 (unit : ppm-C %)

Species Samples	Biopolymers	Humics	Building blocks	Neutrals	Acids
RUN 4	5.1	32.9	20.6	40.5	0.9
RUN 5	5.6	26.6	23.2	44.5	0.0
RUN 6	9.0	32.3	22.5	36.2	0.0

그 중에서도 모든 시료에 대해 Humics 영역의 피크가 가장 큰 차이를 보였고, 저분자량 영역에서의 발생추이가 RUN 4 보다 RUN 5가 높은 것으로 나타났는데 이러한 결과가 TOC 값에도 영향을 미친 것으로 판단되었다. 각 시료별 CDOC 농도는 RUN 4가 9,489 ppm, RUN 5는 10,588 ppm, RUN 6은 가장 낮은 7,277 ppm로 나타났다. 각 시료별 CDOC 분율을 분석한 결과는 다음 Table 6과 같다. 온도가 낮아질수록 Biopolymers 성분의 분율이 증가하는 경향을 보였고, 반대로 Acids 성분이 낮아지는 경향을 보였다. 이는 하수 찌꺼기와 같은 유기성 고형물이 열적 전처리 과정을 거치게 되면 우선적으로 거대 고형물질의 가수분해와 단일 세포의 용해를 거쳐 최종적으로 화학적 산화가 이루어진다는 기존의 이론들을 재확인 시켜주는 좋은 결과로 사료된다. 즉, 낮은 반응온도에서의 시료는 높은 온도에서의 시료보다 고형물의 가수분해가 느려 고분자 영역인 Biopolymers 성분과 Humics의 분율이 높게 나타나고, 중간 생성물을 거쳐 최종 저분자 성분인 Acids로 전환되는 속도에서의 차이로 인해 Acids 성분의 검출농도가 낮아진 것으로 판단된다.

CDOC 5개 성분에 대한 분율분석을 실시한 결과, 산화제 투입량을 625 mL로 유지하고 반응온도를 달리한 조건에서는 고분자량의 영역인 Biopolymers 성분이 5.1~9.0%, Humics 성분이 26.6~32.9%의 범위로 나타났으며, Building Blocks 성분은 20.6~23.2%, 저분자량 영역인 Neutrals 성분이 36.2~44.5%, Acids 성분이 0~0.9%인 것으로 나타났다. 앞선 산화제 투입량 변화 실험결과와 비교 시, 산화제가 존재하더라도 낮은 온도조건에서는 고형물의 가수분해와 느려져 고분자량의 영역인 Biopolymers 성분의 분율이 상대적으로 높게 나타남을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 Shanableh<sup>14)</sup>에 의해 수행된 250℃ 회분식 열적 산화실험에서 반응시간 1

시간 이내의 조건에서는 열적 가수분해속도가 산화속도 보다 매우 빠르다는 결과와 일치한다 할 수 있다.

#### 4. 결론

하수 찌꺼기에 대한 재이용과 감량화의 관점에서 혐기성 소화공정의 전처리 기술로 열적 전처리 기술이 많은 관심을 받고 있으며, 이미 혐기성 소화공정과 연계한 사용화 기술들이 개발되어 시장을 형성하고 있다. 그럼에도 불구하고 혐기성 소화공정의 바이오 가스 생산량에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 열적 전처리 조건별 유기성 탄소원의 물리·화학적 변화특성에 대한 연구는 매우 제한적이다. 이에 금번 연구에서는 온도와 산화제 투입량 변화에 따른 열적 전처리 최종 부산물내 유기성 성분의 성분변화와 거동특성을 분석/평가하고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 180℃의 온도조건에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 산화제로 투입량을 달리 하여 열적 전처리를 실시할 경우, 1 μm 멤브레인 필터를 거친 탈리액내 유기성 탄소원의 변화특성은 산화제의 투입량이 많을수록 DOC 증가시키는 것으로 나타난 반면 CDOC내 성분별 분율차이를 크게 유발하지는 않는 것으로 나타났다.
- 2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 산화제로 동일량 투입하고 온도를 달리 할 경우, 온도와 POC 분율변화 간에는 상관성이 높은 변화추이를 보였으며, 이는 온도변화가 입자성 물질의 가수분해에 직접적인 영향인자임을 보여주는 결과로서 열적 전처리에 의한 물리·화학적 거동특성을 연구했던 기존 연구자들의 연구성과와 일치하는 결과를 보였다.
- 3) 이들 실험결과는 온도변화는 입자성 물질과 Biopolymers의 가수분해에, 산화제 투입량의 변화는 Acids 생성에 더 큰 영향을 미치는 것으로 사료되었으며, 열적 전처리 기술의 운용 목적에 따라 핵심-제어인자(Core-parameters)에 활용이 가능할 것으로 사료된다. 즉, 하수 찌꺼기 처리에 있어 후속 공정의 종류와 운전조건을 고려하여 고·액 분리막 (Membrane)의 투과효율을 저하시키는 아미노당, 폴리펩타

이드, 단백질 등의 고분자량의 탄소원 제거를 위해 온도를 증대시키고, 산화제 투입량의 제어를 통해 Acids의 제어가 가능할 것으로 기대된다.

4) 이러한 결과들은 다양한 온도에서의 열적전처리반응의 문제점을 개선할 수 있는 방법을 제시함으로써 실제 공정에서의 특성에 따른 활용도를 달리 할 수 있는 방안을 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

## 용어설명

- 슬러지(Sludge) : 하수처리장에서 발생한 슬러지를 탈수하여 최종 케익형태로 발생된 슬러지
- 슬러리(Slurry) : 열가수분해 후 내부수와 혼합되어 물과 섞인 형태의 슬러지

KSEE

## References

1. Ding, J., Snoeyink, V. L., Larson, R. A., Recktenwalt, M. A. and Wedeking, C. A., "Effect of temperature, time and biomass on wet air regeneration of carbon," *J. WPCF.*, **59**(3), 139~144(1987).
2. Gitchel, W. B., "Carbon regeneration by wet air oxidation," *Chem. Eng. Prog.*, **71**(5), 90~95(1975).
3. K-water Institute., "Development of Kwater-Enhanced Biosolids Reduction & Recycle Process," Annual report(2014).
4. Rocher, M., Goma, G., Begue, A. P., Louvel, L. and Rols, J. L., "Towards a reduction in excess sludge production in activated sludge processes: biomass physicochemical treatment and biodegradation," *Appl. Micro. Biotechnol.*, **51**(6), 883~890(1999).
5. Kim, H. J., Kim, Y. K., Jang, A., You, S. K. and Bae, B. J., "Thermal Hydrolysis System Optimization of Sewage Sludge Reduction & Reuse," 2<sup>nd</sup> IWA specialized international conference eco STP2014, Verona, pp. 125~126(2014).
6. Rocher, M., Goma, G., Begue, A. P., Louvel, L. and Rols, J. L., "Towards a reduction in excess sludge production in activated sludge processes: biomass physicochemical treatment and biodegradation," *Appl. Micro. Biotechnol.*, **51**(6), 883~890(1999).
7. Kepp, U., Machenbach, I., Weisz, N. and Solheim, D., "Enhanced stabilization of sewage sludge through thermal hydrolysis," *Water Sci. Technol.*, **42**(9), 89~96(2000).
8. Penaud, V., Delgenes, J. P. and Moletta, R., "Influence of Thermochemical Pretreatment Conditions on Solubilization and Anaerobic Biodegradability of a Microbial Biomass," *Environ. Technol.*, **21**, 87~96(2000).
9. Christopher, A. W. and John, T. N., "Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment," *Water Res.*, **43**, 4489~4498(2009).
10. Ahn, J. H., "Characteristics of Sludge Degradation and Organic Acids Formation in Low-Critical Wet Air Oxidation," Ph.D. Thesis, Hanyang University(2004).
11. Stewart, T. J., Traber, J., Kroll, A., Behra, R. and Sigg, L., "Characterization of extracellular polymeric substances (EPS) from periphyton using liquid chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**, 3214~3223(2013).
12. Kim, Y. K. and Choi, I. H., "Evaluation of the Organic Carbon Compounds Changing in Filtered-wastewater from Thermal Hydrolysis Process using Liquid Chromatography-Organic Carbon Detection (LC-OCD)," *J. Water Treat.*, **23**(5), 3~12(2015).
13. Lixiong, L., Peishi, C. and Earnest, F. G., "Generalized kinetic model for wet oxidation organic compounds," *AIChE. J.*, **37**(11), 1687~1697(1991).
14. Shanableh, A., "Production of useful organic matter from sludge using hydrothermal treatment," *Water Res.*, **34**(3), 945(1999).