

제 3 차 년 도  
최 종 보 고 서

# 화학공정 기반 기술개발 사업

Development of Main Technology for Chemical Process

## 폐기물 처리에 관한 신기술

The Development of New Technologies for Food  
Waste Disposal

연구 기관

한국화학연구소

과 학 기 술 처

# 제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “화학공정 기반 기술 사업”과제 (세부과제명: 폐기물 처리에 관한 신기술)보고서로 제출합니다.

1996년 12월

연구기관: 한국화학연구소

총괄연구책임자: 이 정 민

세부연구책임자: 김 성 보

책임연구원: 이 규 완

선임연구원: 남 상 성

연구원: 박 인 호

# 요 약 문

## I. 제 목

폐기물 처리에 관한 신기술

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

우리나라에서 매일 다량 발생하는 생활폐기물(45,000 ton/day) 중 약 40%를 차지하는 음식폐기물은 함수율이 80% 이상이므로 기존의 처리방법인 매립이나 소각의 방법은 침출수에 의한 하천 및 토양의 오염과 소각을 위해 많은 에너지가 필요한 문제점을 가지고 있다.

그러므로 음식폐기물을 쓰레기로 부터 자원의 활용의 측면에서 퇴비화, 사료화, 미생물처리에 의한 메탄으로의 자원화등의 연구들이 시도되고 있다. 그러나 다량의 음식폐기물의 처리에는 한계가 있으므로 다량처리가 가능한 새로운 방법의 개발이 절실한 형편이다. 본 연구에는 새로운 처리방법으로 음식폐기물을 열분해방법에 의해 고화탄소로 변화시켜 에너지자원이나 석탄의 대용으로 활용하고자 하는 연구를 수행하였다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구는 1,2차년도에서 얻어진 결과를 토대로 하여 3차년도에서는 본 기술의 상업화를 위한 연구를 수행하였다. 반응으로 부터 얻어지

는 고화탄소의 양을 증가시키기 위하여 여러종류의 촉매들이 검토되었으며 또한 반응으로 부터 얻어지는 폐수의 처리를 위하여 여러종류의 방법을 검토하여 본 공정에 적합한 폐수처리 방법을 개발하였다. 표준물질인 무우를 사용하여 얻어진 최적조건에서 연구소 대단위 식당에서 얻어지는 다양한 음식폐기물을 처리하여 실용화를 위한 연구를 수행하였다. 또한 실험에서 얻어진 결과로 부터 파일럿 규모의 연구의 수행을 위하여 물질수지, 공정흐름도등의 공업화기초자료를 얻었다.

이를 요약하면 본 3차년도 연구에서는

1. 우수한 활성 열분해 촉매의 개발
2. 활성촉매의 특성 분석
3. 폐수처리기술의 확립

을 중심으로 본 기술공정에서의 단위기술별 목표와 실용화를 위한 연구를 수행하였다.

#### IV. 연구개발 결과 및 활용에 관한 건의

우리나라의 음식폐기물 성분중 가장 높은 비율을 차지하고 있는 무우를 음식폐기물의 모델로 선정하여 1,2차년도 연구에서 얻어진 최적 조건에서 여러종류의 촉매를 검토하여 활성이 우수한 촉매를 개발하였다.

함수율이 약 95% 인 무우를 주성분으로한 음식폐기물을 무촉매하에서 열분해시킨 결과, 얻어진 주생성물은 불포화 탄화수소가 주성분인 고형생성물이었고 그 양은 1.5% 미만으로 감량효과는 98.5% 이상이었다. 이 고형물의 열량은 약 4,500 cal/g 이상으로 국산무연탄보다 열량이 높은 양질의 에너지원으로 활용할 수 있음을 확인하였다.

여러종류의 층상촉매를 사용하여 반응한 결과 상업용 촉매인 몬모릴로나이트 K10 촉매가 가장 좋은 활성을 나타내었다. 그러므로 이와같은

활성이 우수한 값싼 촉매의 제조를 위하여 자연으로 부터 쉽게 얻을수 있는 백토를 이용하였다. 백토를 산처리한 촉매는 고형물의 회수율을 약 80% 증가시켰으며 또한 산처리된 촉매의 활성 증가를 위하여 여러종류의 소성조건을 변화시킨 결과는 200 °C의 온도가 가장 적합하였다. 이와같은 결과를 해석하기 위하여 촉매 표면 분석을 시도하였다.

한편, 본 연구소 식당에서 나온 음식폐기물은 밥의 함량이 높아 그 함수율이 약 80% 로 낮았으며 이를 본반응에 직접 사용하여 얻은 고형물은 반응장치의 온도상승을 위한 운전에 소요되는 총열량의 약 180%에 상당하는 열량을 나타냄으로써 자체 운전비 총당은 물론, 에너지원로의 활용가능성을 확인하였다.

본 기술을 포함한 음식폐기물의 열처리 기술은 함수율이 비교적 높은 우리나라의 음식폐기물 특성상 반드시 처리 후 폐수처리 문제를 동반하게 되므로 폐수처리 연구를 수행하였다. 펜톤산화법, 고압촉매산화법을 폐수처리에 응용하여 음식폐기물 처리 종합체계를 구축하였다.

특히 이 신기술은 본 반응에서는 음식폐기물에 적용하였으나 고함수율의 슬폐기물, 제지폐기물, 목재폐기물등의 셀룰로즈성 폐기물 뿐만 아니라 하수오물 처리기술에 다양하게 활용될 수 있을 것이며, 독성화합물을 포함하는 폐수의 처리에도 활용될 것이다.

## SUMMARY

More than 4 million tons of food sludge are generated annually in Korea. Various methods such as composting, incineration and reclamation for treating this type of wastes were developed. Land filling method was used to treat this food sludge in our country. But, land filling poses a serious problem because of ground water pollution and difficulty of reclaiming the place. Although, incineration is very effective for treating the putrescible organic materials, this method is very expensive because of its high energy consumption. Developed methods have many problems. Therefore, it is needed that economical and available disposal methods which have less impact on the environmental aspect should be developed.

Recently, biological methods and thermal degradation methods have been studied by many research groups in the world. Biological processing such as anaerobic digestion of stillage requires a very expensive investment cost. Also, the thermal liquefaction of wood, peat, garbage and sewage wastes have been studied. Previous results showed that woody materials could be efficiently converted (liquefied) to oil by thermal degradation at 300°C. If some available material such as oil or solid are obtained from the food wastes by the same method, it is possible not only to reduce the volume of total garbage disposal amount but also to recover energy from the waste material.

Thus, we developed the new technology to treat the waste food sludge that caused many environmental problems. We studied the thermal treatment of food sludge obtained from mess hall. Radish as the base in waste food sludge was selected as a standard material.

In this study, we propose the application of the thermal degradation process mentioned above to the food wastes which is discharging from the cafeteria and houses. The effects of reaction conditions such as temperature, residence time on carbon rich solid or oil yield were experienced respectively in this study. Also the catalytic activities on various layered catalysts were studied. The treatment of waste water from a catalytic thermal degradation of food wastes was also studied by Fenton oxidation and the wet catalytic oxidation methods.

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction .....	1
Chapter 2. Recent trend on development of technology .....	5
Chapter 3. Results and Discussion .....	8
3-1 Experimental .....	8
1. Thermal chemical experiment .....	8
A. Experimental apparatus .....	8
B. Analysis of feed stock .....	11
2. Treatment of waste water .....	15
3. Preparation of catalyst .....	16
4. Analysis of catalyst .....	18
3-2. Catalytic thermal degradation .....	20
1. Selection of best catalyst .....	20
2. Effect of reaction temperature .....	21
3. Effect of hydrogen pressure .....	22
4. Effect of calcination temperature .....	23
5. Acid treatment on catalyst .....	25
3-3. Treatment of food sludge .....	27
1. Effect of feed composition .....	27
2. Thermal degradation of food sludge .....	28
3. Effect of catalyst .....	30
3-4. Waste water treatment .....	37
1. Analysis of waste water .....	37
2. Treatment of waste water .....	37
A. Treatment by Fenton method .....	40
1). Effect of acetic acid .....	42

2). Effect of catalyst .....	44
3). Treatment of waste water .....	44
B. Treatment by wet catalytic treatment .....	46
1). Effect of catalyst .....	46
2). Effect of oxygen pressure .....	48
3). Effect of reaction temperature .....	50
4). Effect of ligand .....	51
C. Heterogenization of catalyst .....	52
1). Effect of support .....	55
3-5. Application process .....	59
3-6. Feasibility test .....	63
1. Material balance .....	67
2. Feasibility test .....	68
3. Process flow sheet .....	69
3-7. Conclusion .....	70
Chapter 4. Obtained degree for studing target .....	71
Chapter 5. Plan on appication of result .....	73
Chapter 6. Reference .....	74

# 목 차

제 1장 서론 .....	1
제 2장 국내외 기술개발 현황 .....	5
제 3장 결과 및 고찰 .....	8
제 1절 실험 .....	8
1. 열분해 실험 .....	8
가. 실험장치 및 방법 .....	8
나. 원료의 분석 .....	11
2. 폐수처리 실험 .....	15
3. 촉매의 제조 .....	16
4. 촉매의 분석 .....	18
제 2절 촉매열분해 반응 .....	20
1. 최적 촉매의 선정 .....	20
2. 반응온도의 영향 .....	21
3. 수소압력의 영향 .....	22
4. 소성온도의 영향 .....	23
5. 촉매의 산처리 .....	25
제 3절 음식폐기물의 처리 .....	27
1. 원료의 영향 .....	27
2. 음식폐기물의 분해반응 .....	28
3. 촉매의 영향 .....	30
제 4절 폐수처리 .....	37
1. 폐수의 분석 .....	37
2. 폐수처리 .....	40
가. 펜톤산화방법에 의한 처리 .....	42

1). 초산의 영향 .....	44
2). 촉매의 영향 .....	44
3). 음식폐수처리 .....	46
나. 습식촉매산화법에 의한 처리 .....	46
1). 촉매의 영향 .....	48
2). 산소압력의 영향 .....	50
3). 반응온도의 영향 .....	51
4). 리간드의 영향 .....	52
다. 촉매의 헤테로화 반응 .....	52
1). 담체의 영향 .....	55
제 5절 실용화연구 .....	59
제 6절 경제성검토 .....	63
1. 물질수지 .....	67
2. 경제성검토 .....	68
3. 반응흐름도 .....	69
제 7절 결 론 .....	70
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도 .....	71
제 5장 연구개발결과의 활용계획 .....	73
제 6장 참고문헌 .....	74

# 제 1 장 서 론

경제의 발달과 함께 우리나라는 폐기물 및 각종 환경오염물질이 대량으로 발생하고 있으며 이로인해 대기, 물, 토양의 오염이 심각한 상황에 이르고 있다. 이중에서도 처리에 어려움을 가지고 있는 폐기물은 생활 폐기물중 약 25-29 %로 가장 큰 비중을 차지하고 있는 음식폐기물의 처리이며 매년 우리나라에서 발생되고 있는 생활폐기물과 음식폐기물의 양은 표 1과 같이 1991년까지 증가하다가 쓰레기종량제가 실시된 1992년 부터

Table 1. The amounts of waste materials in Korea<sup>1)</sup>

		Ton/day					
Item	Year	1989	1990	1991	1992	1993	1994
Population (*100)		43,745	44,087	44,263	44,623	44,995	45,690
Household waste		78,021	83,962	92,246	75,096	62,940	45,690
Food waste		19,790	23,003	26,311	21,807	19,764	18,055
Household amounts per man(kg/day)		2.2	2.3	2.3	1.8	1.5	1.3

는 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 하루에 배출되는 음식폐기물의 양은 4만5천톤이며 그림 1에서 보는 바와 같이 생활쓰레기 중 음식폐기물의 비율은 점차 크게 증가하고 있다. 이와같은 음식폐기물의 세계 각국의 처리방법은 표 2에서 보는 바와 같이 각국의 음식문화에 따라 매우 다른 경

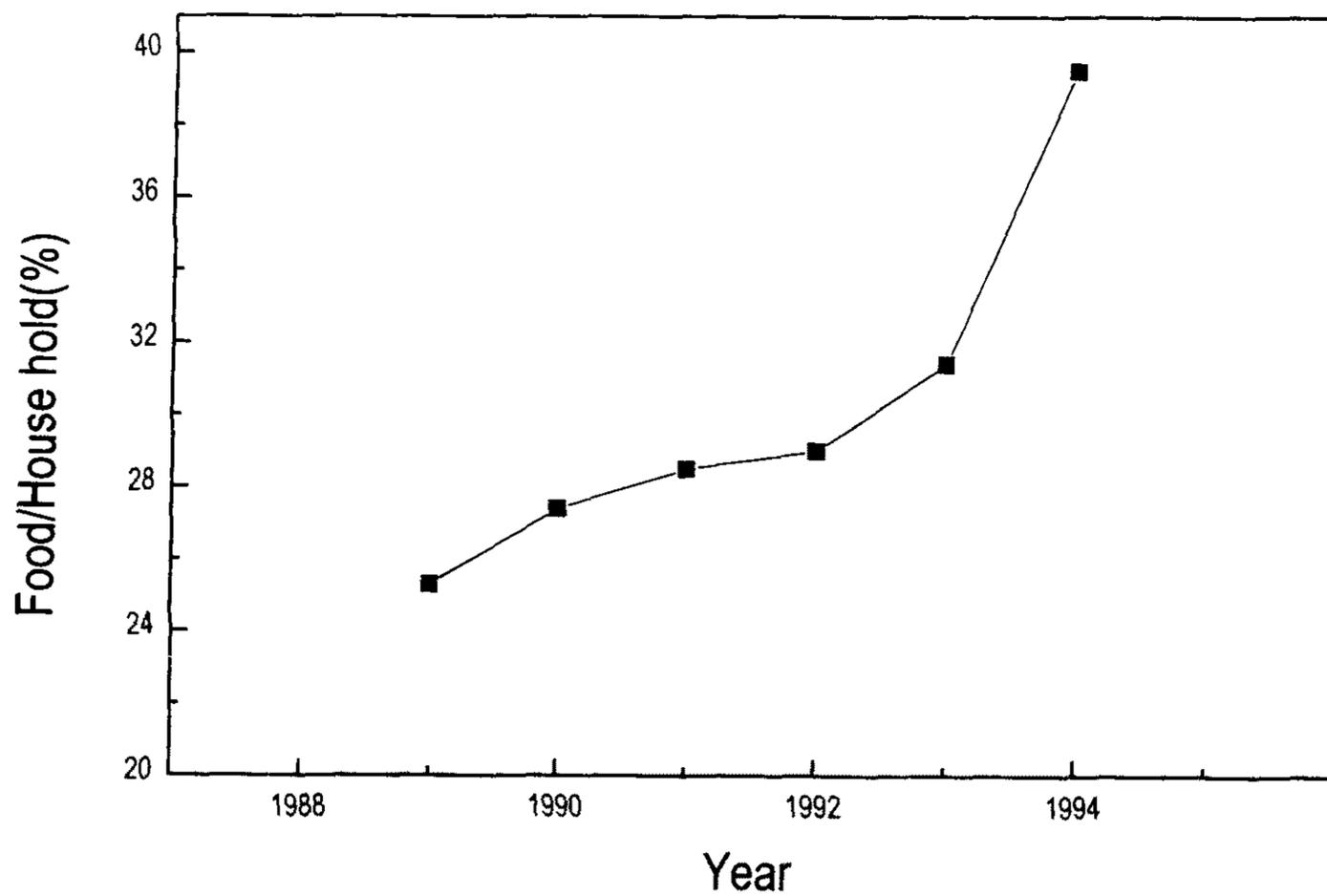


Fig 1. Ratio of food sludge to house hold sludge annually.

Table 2. The ratio of waste disposal technology in each country<sup>2)</sup>

Nation	Landfill(%)	Incineration(%)	Reuse(%)	Others(%)
Korea	86.1	2.4		
Japan	23.4	72.6	11.5	
Germany	71.0	25	4	1.3
England	89	10	3	
U.S.A.	95	5		

향을 보여주고 있다. 미국을 비롯한 선진국들은 매립에 의해 처리하는데 비해 일본은 주로 소각에 의존하고 있다.

현재 우리나라는 표 3에서 보는 바와 같이 주로 매립에 의해 처리되어 왔다. 그러나 수분을 다량 포함하고 있어 매립지에서 부패 하여 악취 및 침출수를 다량 유출하여 수질오염 및 지하수를 오염시키는 큰 환경문제를 야기시키고 있다.

Table 3. Amounts of treated wastes in Korea<sup>1)</sup>

		Ton/day					
Year	1989	1990	1991	1992	1993	1994	
Item							
Landfill	73,924	78,106	82,411	66,965	54,227	47,166	
Incineration	1,478	1,493	1,497	1,132	1,480	2,205	
Reuse	2,215	3,900	6,786	5,912	7,232	8,927	
Others	974	463	1,552	1,087			
Total	78,021	83,962	92,246	75,096	62,940	58,118	

그러므로, 이 음식폐기물을 매립이외의 방법에 의해 신속히 처리가능한 기술의 개발이 필요한 실정이며 많은 연구가 시도되고 있다.

이러한 부패가 쉬운 유기성폐기물의 처리기술로는 크게 3가지 방법으로 나눌수 있다.

첫째, 생물학적 처리에 의한 퇴비화, 사료화

둘째, 건조에 의한 물리화학적 처리

셋째, 미생물에 의한 메탄으로의 자원화

그러나, 이러한 기술들은 매일 다량 발생하는 음식폐기물을 신속하게 처리하는 방법으로는 많은 문제점을 가지고 있다. 그러므로 본 연구팀은 이러한 문제점을 해결하기 위해 신속하게 다량 처리가 가능한 화학적처리방법인 열분해법에 의한 새로운 처리방법을 개발하고자 하였다. 본 연구에서는 열분해법을 이용한 폐기물 처리 신기술의 개발과 더불어 폐수처리기술을 포함하는 종합처리기술의 개발을 최종목표로 하였다. 즉, 첫 단계 연구에서는 음식폐기물의 감량화 및 자원재활용등에 대한 가능성을 고찰하기 위하여 열분해고화기술(Solidification of biomass waste by thermochemical treatment) 응용과 적정촉매를 사용한 촉매 응용 분해 (Solidification of biomass by catalytic thermochemical treatment)에 대하여 연구하였다. 반응조건의 완화를 위한 산촉매의 도입을 검토함으로써 우리나라에 적합하며 기존의 여러가지 음식폐기물 처리기술등에 비해 경제성있는 기술로 연계시키고자 하였다.

또한 열분해반응으로 부터 얻어지는 폐수처리를 위해 펜톤산화법과반응의 폐열을 이용한 촉매습식산화방법에 의한 폐수처리 방법을 개발하였다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

현재까지 개발된 음식폐기물을 포함하는 유기성폐기물의 처리기술로는 크게 3가지 방법으로 나눌수 있다.

첫째, 생물학적 처리에 의한 퇴비화, 사료화

둘째, 건조에 의한 물리화학적 처리

셋째, 미생물에 의한 메탄으로의 자원화

첫째방법으로 사료화, 퇴비화는 자연의 순환계에 따른 가장 이상적인 방법이지만 사료화에서 얻은 사료는 십수년 전까지만 해도 음식폐기물을 별도의 가공을 거치지 않고 가축사료로 활용하였으나, 이 방법은 질병에 대한 우려 또는 수거 및 운반비용 때문에 현실성이 없는 기술로 퇴보하였다. 또한 퇴비화공정은 최적 유기성폐기물중에 함유된 탄소/질소 비율이 20-35인데 비하여, 우리나라 음식폐기물의 경우 탄소/질소 비율이 13정도로써 질소원의 함량이 높아 미생물의 소화를 위하여는 볏짚등과 같은 탄소원을 추가하여야 하는 점들이 선결되어야하는 것으로 알려져 있다. 퇴비화의 경우 약 60일의 발효기간이 필요하므로 이에 해당하는 저장소(혹은 매립지)가 필요하여 시가상승으로 인한 비용이 높아 경제성이 낮다 하겠다. 최근에는 약 2주일로 그 공정을 단축시키는 기술이 개발되었으나 만족할 만한 처리기간으로 평가될 수 없으며 상술한 한국 음식폐기물은 질소 함량이 높고 그 기간 동안의 악취 등의 문제가 남아 있으며 음식물에 다량 함유되어 있는 소금때문에 토양의 질을 저하시키는 많은 문제점을 가지고 있다. 또한 가장 큰 문제는 다량 처리할 수 없는 점이다.

둘째방법인 건조에 의한 물리화학적 처리방법은 음식폐기물의 함수율이 높아 건조시 물을 증발시키기 위해 높은 기화열 (539 cal/g) 을 필요로 하기 때문에 에너지소비가 크므로 대규모 처리로써는 비경제적인 방법으로 판단되며 처리로 부터 얻어지는 건조된 고체의 처리도 문제이다.

셋째방법인 미생물에 의한 메탄으로의 연료화기술은 유기성폐기물을 발효하여 메탄올이나 메탄을 얻는 방법으로 처리시간이 길고 대규모처리장소가 필요한 단점을 가지고 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 현재 개발되어 있거나 개발중인 방법들은 많은 단점을 가지고 있으므로 매일 발생하는 다량의 음식폐기물을 신속하게 처리하는 방법으로는 많은 문제점을 내포하고 있다. 그러므로 본 연구팀은 이러한 문제점을 해결하기 위해 신속하게 다량의 음식폐기물의 처리가 가능한 화학적처리방법인 열분해법에 의한 새로운 처리방법을 개발하고자 본 연구를 수행하였다.

본 연구팀이 개발하고자 하는 열분해방법은 이미 미국, 캐나다, 독일 등의 나라에서 목재등의 셀룰로오스로 부터 기름을 얻는 연료화에 연구에 적용되었다. 또한 최근 일본에서는 하수처리장에서 얻어지는 하수찌꺼기로 부터 열분해하여 기름으로 얻고자 오래전부터 연구를 수행하여 왔다. 미국, 캐나다, 독일에서 개발된 기술은 표 4에 요약된 바와 같이 300℃-500℃의

Table 4. Comparision of thermochemical biomass waste liquefaction for the biomass wastes

	Developed technology	Japan technology
Temperature (°C)	300-500	250-350
Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	1-5	50-200
Merit	Low pressure	Low temperature. Unnecessity of dewatering.
Demerit	High temperature Necessity of dewatering. Noneconomic.	High pressure

반응온도와  $1-5 \text{ kg/cm}^2$ 의 조건에서 유기성 폐기물을 분해시켜 연료용 액상 유분을 얻는 것이 특징으로서, 이 기존의 열분해법은 처리속도가 빠른 장점을 갖고 있다. 그러나, 이 공정은 건조공정을 거치게 되므로 물의 기화에너지 ( $539 \text{ cal/g}$ ) 를 필요로 하므로 경제성이 낮다. 기계적 탈수법을 사용하면 경제적이나 세포내의 물은 물리적 탈수가 용이하지 않다. 따라서, 함수율이 높은 폐기물의 처리법으로 일본의 자원환경기술 종합연구소의 요코야마등은 열분해액화법이라고 하는 새로운 열분해법을 개발하여 수년전부터 동경서 매일 약 3천톤 배출되는 함수율 약 70%의 하수찌꺼기를  $250-300 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 반응온도와  $50-200 \text{ kg/cm}^2$  압력에서 열분해하여 기름을 회수하는 공정의 개발을 위하여 pilot 시험을 이미 완료하고 이 기술을 일본의 기업에 이전하여 상업화를 시도하고 있다.<sup>3 4)</sup> 이러한 특징을 갖는 열분해법의 첫 시도는 독일과 캐나다의 연구자들이 biomass로 부터 연료나 화학제품을 얻기위해 시도되었으나<sup>5-6)</sup> 상업화는 일본이 먼저 성공시킬 것으로 생각된다.

그러나 기존의 열분해 액화기술은 에너지 소비량이 높으며 일본보유기술은 고압반응설비의 운전과 유지관리의 어려움등이 크게 대두되어 이를 개선하기 위한 노력이 필요하다. 특히 이 기술들은 폐기물의 처리속도가 다른 기술에 비해 대단히 빠르기 때문에 열분해 생성물의 조성변화와 조업조건을 완화로 유효성분의 재활용과 감량화등이 이루어 진다면 실제로 적용할 수 있는 기술개발로 연계될 것으로 생각된다.

## 제 3장 결과 및 고찰

### 제 1절 실험

#### 1. 열분해 실험

##### 가. 실험장치 및 방법

음식폐기물 분해실험장치는 그림 2와 같은 고압반응기를 사용하였으며 아래와 같이 계측 및 저장을 위한 부대설비들이 부착되었다.

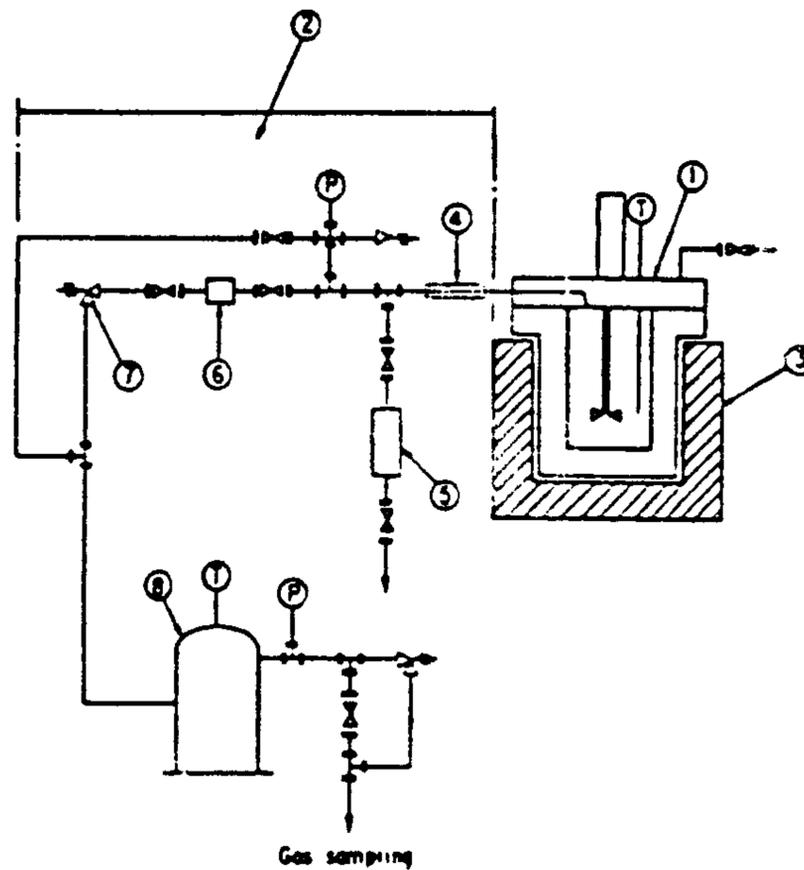


Fig. 2. Experimental apparatus.

- 1). Autoclave
- 2). Pressure controller circuit
- 3). Electric heater
- 4). Pressure controller circuit attached to a cooler
- 5). Filter
- 6). Condensate storage vessel
- 7). Back pressure regulator
- 8). Gas reservoir

반응기에 원료 600 gr 과 촉매를 사용하는 경우 반응물의 휘발성성분에 대해 5 무게%를 주입한 후 밀폐시키고 가온하여 200 °C 반응온도로 유지시킨다. 이때 반응압력은 수증기압에 의하여 일정하게 유지된 상태에서 열분해반응이 1-3 시간 진행되었다. 주어진 반응시간이 경과한 후 반응용기를 즉시 상온까지 냉각시켰다. 생성된 가스의 양은 가스미터에 의해 측정되었고 가스 반응혼합물의 조성은 가스크로마토그래피에 의해 측정되었다. 또한 진황색의 슬러리상의 반응혼합물을 감압 여과하여 고체와 여액(폐수)으로 분리하였다. 분리된 폐수로 부터 dichloro methane 을 용매로 사용하여 연황색 기름 성분을 추출하였으며 고체잔류물은 105 °C의 온도에서 고형물을 5시간 건조함으로써 얻어졌다. 용매로 사용한 dichloro methane은 증발기에 의해 회수되었고 잔류된 기름유분은 점성이 있는 흑갈색으로 얻어졌다. 이 분리과정은 그림 3과 같았으며 반응의 전환율과 생성물질의 에너지수율은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Conversion(\%)} = \frac{\text{Weight of volatile material in each phase}}{\text{Weight of volatile material in food sludge}} \times 100$$

$$\text{Energy yield (\%)} = \frac{\text{Obtained total energy}}{\text{Energy in food sludge}} \times 100$$

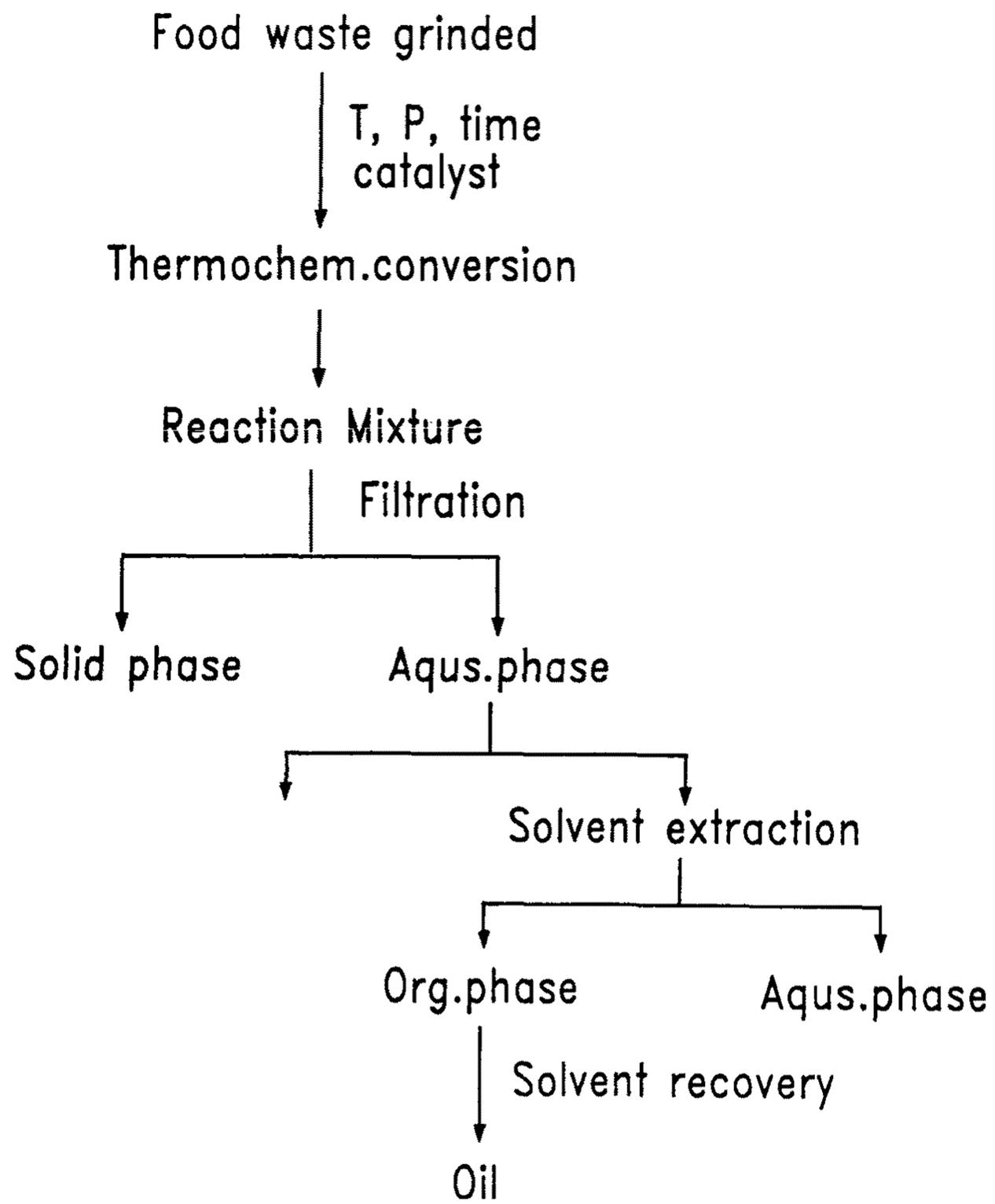


Fig. 3. Separation scheme of reaction mixture in thermal degradation of food wastes.



### 3). 단백질의 분석

300 ml 용량의 Kjeldahl 분해 플라스크에 시료를 적당한 양 (질소로서 약 10 - 20 mg에 상당한 양)의 무게를 정확하게 잰 후 진한 황산 25 ml, 구리, 칼륨 촉매 10 g을 가한다. 플라스크를 조용히 흔들어 내용물을 잘 혼합한다. 동시에 따로 플라스크에 시료를 가하지 않고 진한 황산과 촉매 만을 넣어 blank test를 한다. 각 플라스크를 처음에는 작게 가열하기 시작하여 거품이 생기지 않으면 강한 불로 가열 분해한다. 이때 플라스크의 내용물은 흑갈색 → 다갈색 → 녹갈색으로 변화하여 최후에 청색으로 된다. 분해시키는 도중 일정시간 마다 플라스크를 흔들어 시료가 균등하게 분배되도록 한다.

청색이 되고 나서 다시 1시간 가열하여 완전히 분해시킨 다음 가열을 끝낸다. 시료 분해 용액 25ml를 분해 플라스크에 취하고 물 약 100 ml를 가하여 증류 장치에 고정한다. 다음에 200 ml 용량의 삼각플라스크에 0.1 N 황산용액 25 ml를 whole pipette으로 취하여 지시약을 4-5 방울 떨어뜨려 냉각관의 끝이 0.1 N 황산용액에 잠기도록 장치에 고정한다. 증류시 암모니아는 수증기와 함께 0.1 N 황산 용액에 포집된다. 포집된 암모니아의 양은 수산화나트륨 용액으로 적정한 후 아래식에 의해 단백질의 함량을 계산한다.

$$\text{단백질 함량} = \frac{(b-a) \times F \times 0.0014 \times 4 * \times 6.25 * * \times 100 * * *}{S}$$

a : 본 시험의 적정치 (ml)

b : Blank test의 적정치 (ml)

S : 시료의 채취량 (g)

- F : 0.1 N 수산화나트륨 용액의 factor  
 \* : 0.1 N 수산화나트륨 용액 1 ml에 상당하는 질소량(g)  
 \* \* : 회석배수  
 \* \* \* : 질소계수

#### 4). 섬유질의 분석

시료 1-5 g 을 정확히 삼각플라스크에 넣는다. 석면을 약 0.5 g을 가한 후 거품이 일어나는 것을 막기위해 amyl alcohol을 0.5 - 1 ml 가한다. 다음에 미리 가열해 둔 1.25% 황산 용액 200 ml를 가하고 환류냉각기를 붙여 30분간 끓인다. 끓인후 냉각기를 떼어내고 여과기를 흡인여과 장치로 고정시켜 산을 제거하고 여액이 산성을 띠지 않을때까지 더운 물로 세정한다. 또한 1.25 % 수산화나트륨 용액 200 ml를 삼각플라스크에 가하여 앞에서와 같이 30 분간 끓인다. 끓인 후 흡인여과 장치에 고정된 glass 여과기에 부어 흡인여과 한다. 여액이 알칼리성을 띠지 않을때까지 더운 물로 세정한다. 마지막으로 알코올 약 15 ml로 세정하고 여과기의 주위를 깨끗한 헝겊으로 닦는다.

110°C의 건조기 속에서 약 1 시간 가열 건조후 desiccator 속에서 냉각시켜 무게를 잰다. 다음에 전기로에 넣어 450 - 500°C 에서 1시간 가열하여 연소 탄화시키고 상온이 된 후 무게를 잰다. 모든 과정이 완료된 후 조섬유의 양을 다음식에 의해 구한다.

$$\text{조섬유}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{S} \times 100$$

$W_1$  : 여과기 + 조섬유의 중량 (g)

$W_2$  : 여과기 + 회분의 중량 (g)  
 $S$  : 시료 중량 (g)

### 5). 열량의 측정

시료의 무게를 1.0 g 초과하지 않도록 잰 후 oxygen bomb안에 피펫으로 1.0 ml의 물을 넣는다. Ni-Cr alloy wire 10 cm를 잘라 시료에 연결한 후 Bomb에 산소를 20-30 atm 될 때 까지 부과한다. Calorimeter에 냉각수를 채우고 bomb를 firing circuit에 연결시킨 후 가스가 새지않는 것을 확인 한다. 5 분간 혼합한 후 jacket 온도와 calorimeter의 온도가 0.01 °C 범위로 일치되어 3분간 유지될때까지 점화시킨다. 처음 온도와 나중의 온도를 기입한후 아래식에 의해 열량을 계산한다.

$$H = \frac{[(\Delta T)(W)e_1 e_2 e_3]}{g}$$

$H$  : Calorific value, cal/g  
 $\Delta T$  : 최종온도 - 처음온도, corrected temperature  
 $W$  : Water equivalent  
 $e_1$  : Titration correction  
 $e_2$  : Correction for heat of formation  
 $e_3$  : Fuse wire correction  
 $g$  : Weight of sample, g

## 2. 폐수처리 실험

폐수처리실험은 그림 4와 같은 100 ml 고압반응 장치에서 수행되었다. 반응기에 원료 50g과 0.25 g의 촉매를 넣은 후 밀폐시키고 산소를 원하는 압력까지 주입한 후 반응온도까지 승온하였다. 반응이 진행되는 동안 일정시간마다 반응물을 채취하여 분석하였다. 원료가 페놀인 경우에는 UV에 의해 측정하였으며 반응 폐수인 경우에는 COD meter에 의해 측정되었다.

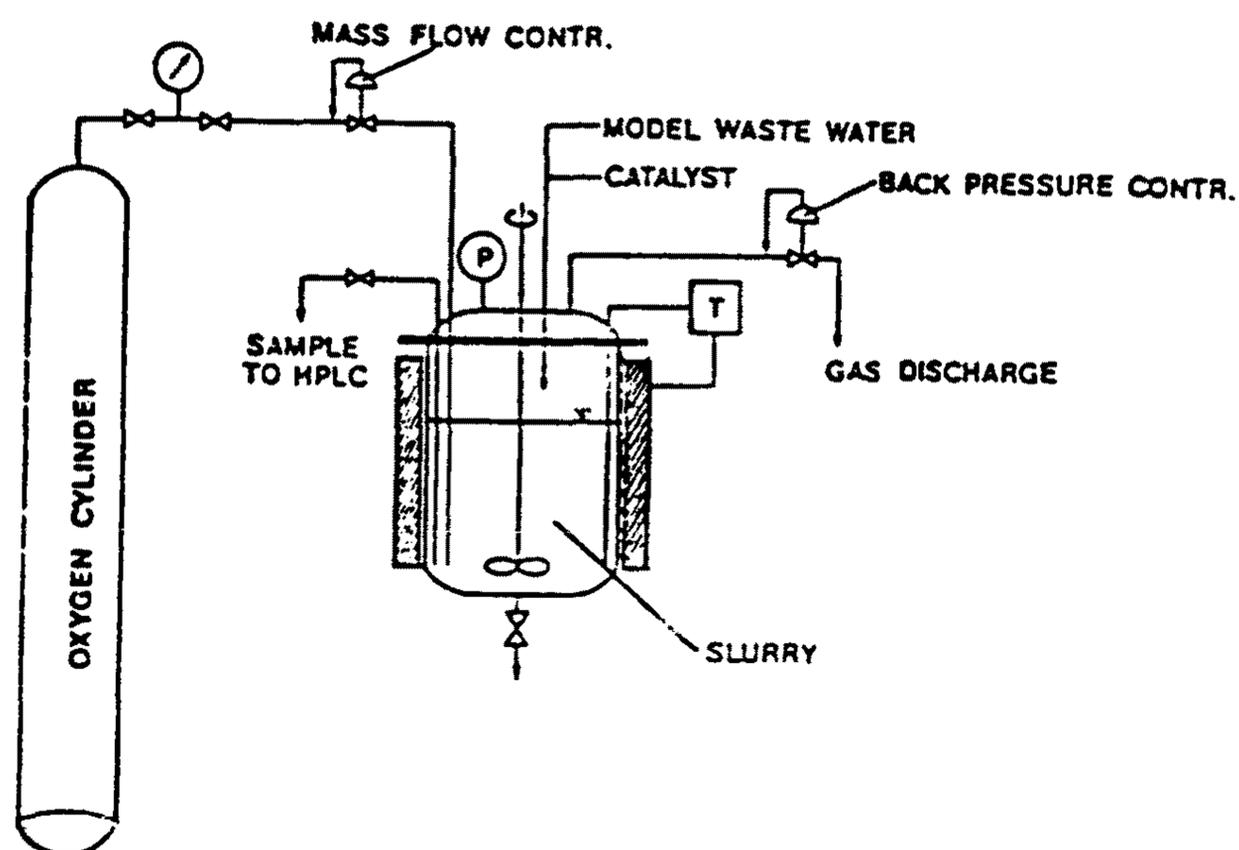


Fig. 4. Schematic diagram for waste water

### 3. 촉매의 제조

#### 가. 촉매의 산처리

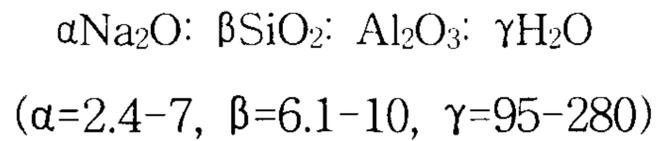
산처리 장치로는 삼구 둥근바닥 플라스크에 환류냉각기와 교반기 및 온도계를 부착하였고 온도상승을 위하여 heating mantle로 가열하였다. 산처리는 삼구둥근플라스크에 촉매 10 g 과 15% 황산이나 염산 200 ml 를 넣은 후 50-60 °C에서 3시간 교반시키며 반응하여 얻은 혼합물을 감압 여과시켰다. 산처리된 촉매를 증류수로 3회 이상 수세하여 중성이 된 후 150 °C의 온도에서 2시간 건조한 다음 데시케이터에서 24 시간이상 건조하였다.

#### 나. CuO/ZnO 촉매의 제조

CuO/ZnO 촉매는 공침법에 의해 제조되었으며  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 수용액들의 혼합물을 이용하였다. 촉매제조에 있어서 pH 적정제로  $\text{NaHCO}_3$ 을 사용하여 pH 7.5를 유지하였으며 350K 등온에서 공침반응을 수행하였다. 생성된 침전물을 여과하였으며 증류수로 세정하였다. 여과된 침전물은 110 °C의 반응온도에서 15시간동안 건조한 후 350 °C의 온도에서 소성하였다.

#### 다. Y-제올라이트의 제조

Y-제올라이트는 Breck에 의해 발표된 US patent 3,139,0097를 참조로 하여 합성하였으며 사용한 조성비는 다음과 같았다.



수산화알루미늄에 가성소다를 넣고 증류수를 넣은후 가열, 용해시켜 sodium aluminate solution을 만든후 상온으로 냉각한다. Ludox HS-40에 증류수를 넣어 희석시키후 sodium aluminate solution을 첨가하고 4-5시간동안 교반하여 준다. Gel이 완전히 균일하게 되면 고압반응기를 사용하여 25 °C에서 48시간동안 방치한후 100 °C에서 24시간 반응한다. 반응이 완결되어 지면 충분한 양의 증류수로 세척한 후 여과한다. 여과후 120 °C에서 12시간 이상 건조한다.

#### 라. 제올라이트의 탈알루미늄

Y-제올라이트를 탈알루미늄하기 위하여 hydrochloric acid를 사용하였다. NH<sub>4</sub>형태로 이온교환하기 위하여 10g 제올라이트에 3M CH<sub>3</sub>COONH<sub>3</sub> 200 ml를 500 ml flask에 넣고 교반하면서 8시간동안 80 °C서 환류하였다. 시료를 여과한 후에 100 °C에서 12시간동안 건조하였다. 이때 99% 이상의 NH<sub>4</sub> form으로 이온교환을 하기위하여 위의 과정을 반복하였다. NH<sub>4</sub>형태로 치환한 시료 10 g을 취하여 xM(3M-0.0001M)의 HCl 400 ml를 사용하여 교반하면서 80 °C에서 2시간동안 환류하여 탈알루미늄 담체를 제조하였다.

#### 4. 촉매분석

##### 가. 비표면적조사

촉매의 비표면적 측정은 액체 질소의 비등점에서 촉매에 질소를 흡착시켜 압력의 변화를 읽는 BET방법을 이용하였다.

##### 나. Basal spacing 조사

산처리에 의해 제조된 백토 촉매 결정내의 면간거리 (basal spacing)의 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절 분석법을 이용하였다. 즉 층상구조화합물의 회절 패턴에서 볼 수 있는 결정의 층과 층사이를 나타내는 001면의 회절각도를 측정하여 다음의 Bragg 식에 의해 면간거리 (d)를 계산하여 구하였다.

$$r = 2 d \sin \theta$$

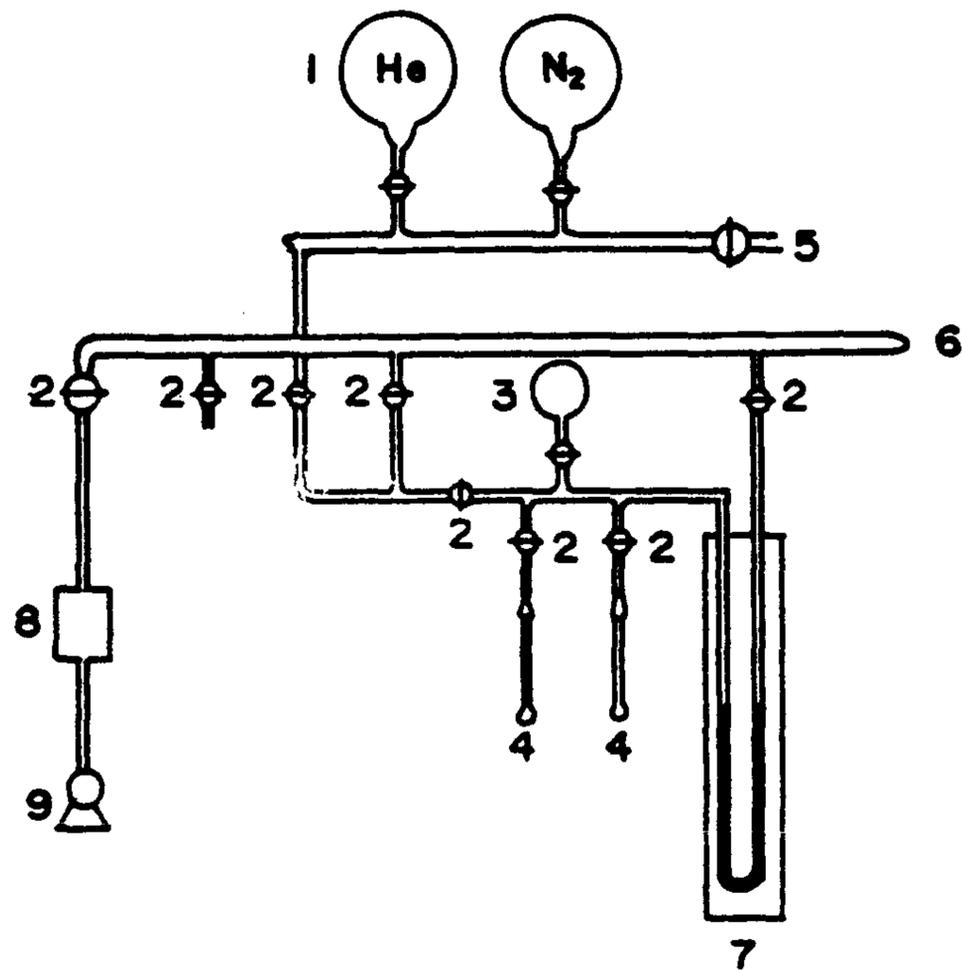
$$d = \frac{r}{2 \sin \theta} (\text{\AA})$$

X-선 회절 패턴은 Philips사의 X-ray powder diffractometer PW-1700을 이용하여 CuK $\alpha$  3.5 KV, 전류 15 mA, Cu 타겟, Ni 필터하에 주사속도 2 $^{\circ}$ /min로 3-35 $^{\circ}$  범위에서 X-선 회절 분석을 행하여 얻었다.

##### 다. 암모니아 흡착

촉매표면 흡착을 조사하기 위해 자체 제작한 장치 (그림 5)를 이용하여 암모니아가 흡착되는 부피를 측정하였다. 암모니아는 Matheson사의

99.99%이상의 순도를 갖는 가스를 사용하였다. 촉매 0.5 g을 정량하여 sample holder (4)에 넣고  $10^{-3}$  Torr의 진공하에서 200 °C에서 2시간 활성화시킨후, 140°C에서 암모니아를 진공스톱콕으로 소량씩 각각 주입시켜 1시간 동안 흡착이 되도록 하였다. 수은 마노미터(7)로 압력 변화를 읽어 BET식에 의해 암모니아의 흡착량을 구했다.



- |                      |                       |                       |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1. Gas reservoir     | 2. Vacuum stopcocks   | 3. Standard volume    |
| 4. Sample holder     | 5. Gas reservoir line | 6. Main vacuum line   |
| 7. Mercury manometer | 8. Oil diffusion pump | 9. Rotary vacuum pump |

Fig. 5. Volumetric gas adsorption apparatus,

## 제 2 절 촉매열분해 반응

### 1. 최적촉매의 선정

1,2차년도에 걸쳐서 보는 바와 같이 열분해반응하여 얻어지는 고체 물질은 에너지 및 석탄의 대체자원으로써 활용가능성을 예측할 수 있었다. 반응으로 부터 얻어지는 고화탄소의 양을 증가시키기 위해 촉매의 사용을 검토하였으며 1,2차년도의 연구에서 얻은 최적의 반응조건에서 여러종류의 층상촉매들의 영향을 검토한 결과 표 5에서 보는 바와 같이

Table 5. Effects of various layered catalysts in the catalytic degradation of radish

Catalyst	Solid(%)	Heating value
Without	30.1	4914
Montmorillonite	36.3	4675
Fe <sup>3+</sup> momorillonite	37.2	4882
Montmorillonite K10	40.1	4915
Activated clay	36.1	5165
Montmorillonite KSF	38.8	5495
Y-zeolite(treated by HCl)	37.9	4979
Japanese acid clay	36.6	5049

\* Reaction condition

Radish: 600 gr, Water content: 95 %, Rx. Temp.: 200 °C

Rx.Time: 1hr, Catalyst: 5 wt.% on volatile solid

Montmorillonite K10 촉매의 활성이 우수하였다.

## 2. 반응온도의 영향

앞절에서 얻어진 결과와 같이 반응으로 부터 주로 고화탄소로 얻어졌다. 그러나 고체물질은 연속조업을 하기 위해서는 어려움을 가지고 있음으로 연속조업 공정으로 개발이 보다 용이한 기름이나 가스로의 전환을 위해 반응온도를 증가시켰다. 그 결과 표 6, 7에서 보는 바와 같이 반응

Table 6. Effect of various catalysts at 250°C

Catalyst	Conversion	
	Solid(%)	Gas(ml)
Without	21.5	1444
Japanese acid clay	21.6	1791
Calcined Y zeolite	21.7	1192
Montmorillonite K10	28.2	1422
Montmorillonite KSF	26.6	1690

온도의 증가와 함께 고화탄소는 감소하였으며 특히 300 °C의 반응온도에서는 크게 저하되었다. 감소된 고화탄소로 부터 기름의 수율이 증가하였으나 생성된 기름이 수용액에 용해되어 반응후 분리가 되지 않았다. 이 결과는 폐수에 함유되어 있는 유기물질의 양을 증가시켜 폐수의 COD를 증가시켰다.

Table 7. Effect of various catalysts at 300°C

Catalyst	Conversion	
	Solid(%)	Gas(ml)
Without	16.3	2091
Montmorillonite K10	21.4	1719
Montmorillonite KSF	20.2	1696

### 3. 수소 압력의 영향

앞절에서와 같이 고화탄소나 수용성 기름으로 주로 얻어지므로 수층과 분리가 가능한 불용성기름으로의 전환을 위한 다른 시도로서 수소의 사용을 검토하였다. 즉, 수소를 첨가하여 음식폐기물과 반응하게 함으로써 반응으로 부터 얻어지는 생성물의 탄소에 대한 수소의 비를 증가시킴으로써 고화탄소로 부터 수층과 분리가 가능한 기름으로의 전환을 시도하였다. 촉매로는 이미 수소화촉매로 잘 알려져 있는 니켈을 사용하였으나 그 결과 표 8과 같이 반응으로 부터 수층에서 분리된 기름의 증가는 크게 향상되지 못하였다. 이 결과로 부터 본 연구에서 얻어지는 수용성기름에서 불용성의 기름으로의 전환은 매우 어려운 것임을 보여준다.

Table 8. Effect of hydrogen pressure under various nickel catalysts

Catalyst	Conversion(%)	
	Solid	Oil
NiSO <sub>4</sub>	25.2	0.2
NiSO <sub>4</sub> (10 kg/cm <sup>2</sup> H <sub>2</sub> )	19.0	0.3
Nickel formate(10kg/cm <sup>2</sup> H <sub>2</sub> )	16.3	0.4
Nickel carbonate(10kg/cm <sup>2</sup> H <sub>2</sub> )	21.5	0.3

\* Reaction condition

Radish: 600 gr, Water content: 95 %, Rx. Temp.: 200 °C

Rx.Time: 1hr

#### 4. 소성온도의 영향

앞의 실험에서 우수한 활성을 보여준 Montmorillonite K10 촉매의 활성을 더욱 증가시키기 위하여 소성온도의 영향을 검토하였다. 표 9에서 보는 바와 같이 200 °C와 300 °C 의 소성온도에서 처리한 촉매의 활성이 우수하였으며 이와같은 결과를 이해하기 위하여 촉매의 분석을 시도하였다. BET장치를 이용하여 표면적을 측정한 결과 표 10에서 보는 바와 같이 소성온도의 증가와 함께 표면적과 기공의 크기가 증가하였다

Table 9. Effect on activity of Montmorillonite K10 at different calcination temperatures

Calcination temperature (°C)	Conversion	
	Solid(%)	Gas(%)
Untreat	40.1	0.07
100 °C	41.1	0.08
200 °C	45.7	0.09
300 °C	46.6	0.09
400 °C	41.6	0.08

\* Reaction condition

Radish: 600 gr, Rx.Time: 1hr, Catalyst: 5 wt.% on volatile solid

Table 10. Surface area and average pore size for K10 catalysts at different calcination temperatures

Calcination temperature (°C)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore size (Å <sup>o</sup> )
100	193	55.2
200	198	57.1
300	204	58.4
400	210	59.4
500	218	61.3

또한 지시약에 의한 촉매의 산의 세기를 조사한 결과 표 11에서 보는 바와같이 200 °C 와 300 °C 의 소성온도에서 얻어진 촉매의 산의 세기가 높았으며 이 결과는 실험결과와 같은 경향을 나타내었다. 이 결과로 부터 촉매의 활성의 증가를 위해 촉매의 표면적이나 기공의 크기보다는 산의 세기의 증가가 필요한 것으로 사료되었다.

Table 11. Acidity distribution of various calcinated K10

Calcination temp. (°C)	Total acidity (mmome/g)					
	Acid strength range (pKa)					
	<-8.2	< -5.6	<-3.0	< +1.5	< +3.3	< +4.8
Non	-	Tr	0.20	0.20	0.30	0.70
100	-	0.20	0.40	0.40	0.50	1.60
200	-	0.20	0.20	0.40	0.50	2.10
300	-	Tr	0.10	0.20	0.30	1.90
400	-	Tr	0.10	0.10	0.20	0.70

## 5. 촉매의 산처리

앞절에서 보는 바와 같이 Montmorillonite K10 촉매를 사용하여 실험한 결과 산의 세기가 큰 촉매가 우수한 활성을 나타내었다. 그러므로 Montmorillonite K10 산촉매를 값싸게 얻기위하여 벤토나이트가 주성분인 천연백토를 사용하였다. 자연으로 부터 얻어지는 천연백토를 다른 반응에 사용한 예는 많이 보고되고 있다. 자연에서 얻어진 천연백토를 산처리한 촉매의 원소분석 결과는 표 12와 같았다.

Table 12. Composition of Korean bentonite for by acid treatments

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>
Natural clay	62.9	17.8	4.9	3.2	2.3	2.9	0.28
15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	74.2	16.7	2.7	0.8	2.0	1.3	0.23
15% HCl	77.9	12.9	0.7	2.9	0.3	3.7	0.17

표에서 보는바와 같이 천연백토를 황산이나 염산으로 처리 하였을 경우 Fe, Ca, Mg가 현저히 감소함을 보여주었으며 표 13에서 보는 바와 같이 표면적, 세공크기가 증가 함을 보여주었다.

Table 13. Surface area, pore volume and mean pore size of acid treated clay

Sample	Property	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cc/g)	Mean pore size (A <sup>o</sup> )
Natural clay		55.2	0.10	68.2
15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		313.2	0.34	39.9
15% HCl		157.2	0.29	35.2

본 연구에서는 앞에서 언급한 산처리 방법에 의해 얻어진 천연백토를 사용하여 실험을 행한 결과 표 14에서 보는 바와 같이 무촉매에 비해 고화탄소는 크게 증가되었으며 황산으로 처리한 촉매를 사용한 경우 가장 큰 고화탄소의 생성을 보였다.

Table 14 Results for obtained carbonized solid on various acid treatment

Catalyst	Solid(g)	Gas(ml)	Heating value(cal/g)
Untreat	30.1	500	5609
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35.3	1010	4844
HCl	32.3	780	4538

### 제 3 절 음식폐기물의 처리

#### 1. 원료의 영향

무우를 원료로 한 실험에서 얻은 최적의 촉매조건하에서 음식물쓰레기중에 다량 함유되어 있는 밥, 배추, 콩나물등을 원료로 실험을 행한 결과 표 15에서 보는 바와 같이 원료에 따라 많은 차이를 보였으며 원료가 탄수화물인 경우 가장 큰 에너지를 얻을 수 있었다. 이 이유는 표에서와 같이 수분의 함량에 기인한다.

Table 15. Effects of various feed stocks in the catalytic thermal degradation

Reactant	Water content (%)	Conversion(%)			Heating value(cal/g)
		Solid	Oil	Gas	
Radish	95	30.1	2.0	970	4914
Carbage	95	29.9	2.0	1180	4519
Bean sprout	80	17.9	1.2	1700	5362
Rice	60	47.3	0.8	1745	5306

\* Reaction condition: Rx.Temp.: 200 °C, Rx.Time: 1hr

## 2. 음식폐기물의 분해 반응

앞의 실험으로 부터 얻은 결과를 토대로 하여 실용화를 위한 연구를 시도하였다. 즉 대단위 식당으로 부터 얻어진 주방폐기물을 원료로 실험하였으며 주방폐기물의 성분은 표 16과 같았다.

Table 16. Composition of food sludge obtained from a mess hall

Testing item (%)	Result(%)
Water content	80.1
Volatile content	98.9
Fat	12.7
Protein	20.2
Fiber	19.1
Carbohydrate	56.9

표와같은 성분을 갖는 음식폐기물을 원료로 반응온도의 영향을 검토하였다. 표 17에서 보는 바와 같이 무우에서 얻어진 결과와 같이 200 °C

Table 17. Effects of reaction temperatures in the catalytic degradation of food waste sludge

Rx.Temp.(°C)	Conversion to solid (%)	Gas (ml)	Heating value(cal/g)
100	94.9	0	2629
150	32.4	13	3477
200	33.5	5567	4708
250	31.2	8149	4965
300	25.3	9660	5606

\* Catalyst : Waste food: 1000 gr, Water content: 80.1 %

의 고화탄소 열량은 반응온도에 따라 크게 증가하였다. 이에대한 원인을 규명하기 위하여 여러반응에서 얻어진 고체를 원소분석한 결과 표 18과 같이 반응온도의 증가와 함께 탄소성분의 함량이 증가하여 고화탄소의

Table 18. Elemental analysis of solid obtained at various temperature

Rx.Temp(°C)	Elements(%)			
	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Oxygen
200	59.2	5.1	3.2	32.5
250	62.7	4.6	3.9	28.9
300	69.3	4.9	4.9	20.9

열량은 높은값을 보였으며 그림 6과 같이 반응온도의 증가와 함께 IR spectra는  $1400\text{ cm}^{-1}$  band가 크게 감소함을 보였다. 또한 온도에 따라 생성되는 고체생성물로 부터 얻을수 있는 총열량은 그림 7과 같이 온도에 따라 도시한 결과  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 반응온도에서 최대점을 나타내었다. 이 결과는 반응으로 부터 얻어지는 고화탄소를 반응에 필요한 에너지원으로 사용하는 경우  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도가 적합함을 의미하며 무를 표준물질로 사용하여 얻었던 결과와 일치하였다.

### 3. 촉매의 영향

반응으로 부터 더 많은 고형물의 생성을 증가시키기 위하여 최적조건인  $200^{\circ}\text{C}$ 의 반응온도에서 황산처리한 촉매를 사용한 결과 표 19와 같은 결과를 얻었다. 표에서 보는 바와같이 주방폐기물의 경우에서도 예상한대로 황산처리한 촉매를 사용한 경우 높은 전환율의 증가를 보였다.

Table 19. Effects of various catalysts in the catalytic degradation of food wastes obtained from a mess hall

Catalyst	Conversion(wt.%)		Gas(ml)	Heating value(cal/g)
	Solid	Oil		
Without	33.5	0.9	500	5609
Natural clay	37.6	1.0	1010	4844
Acid treated clay	43.8	1.2	955	5687

\* Feed amounts: 600g (water content:80.1%), Reaction temperature:  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

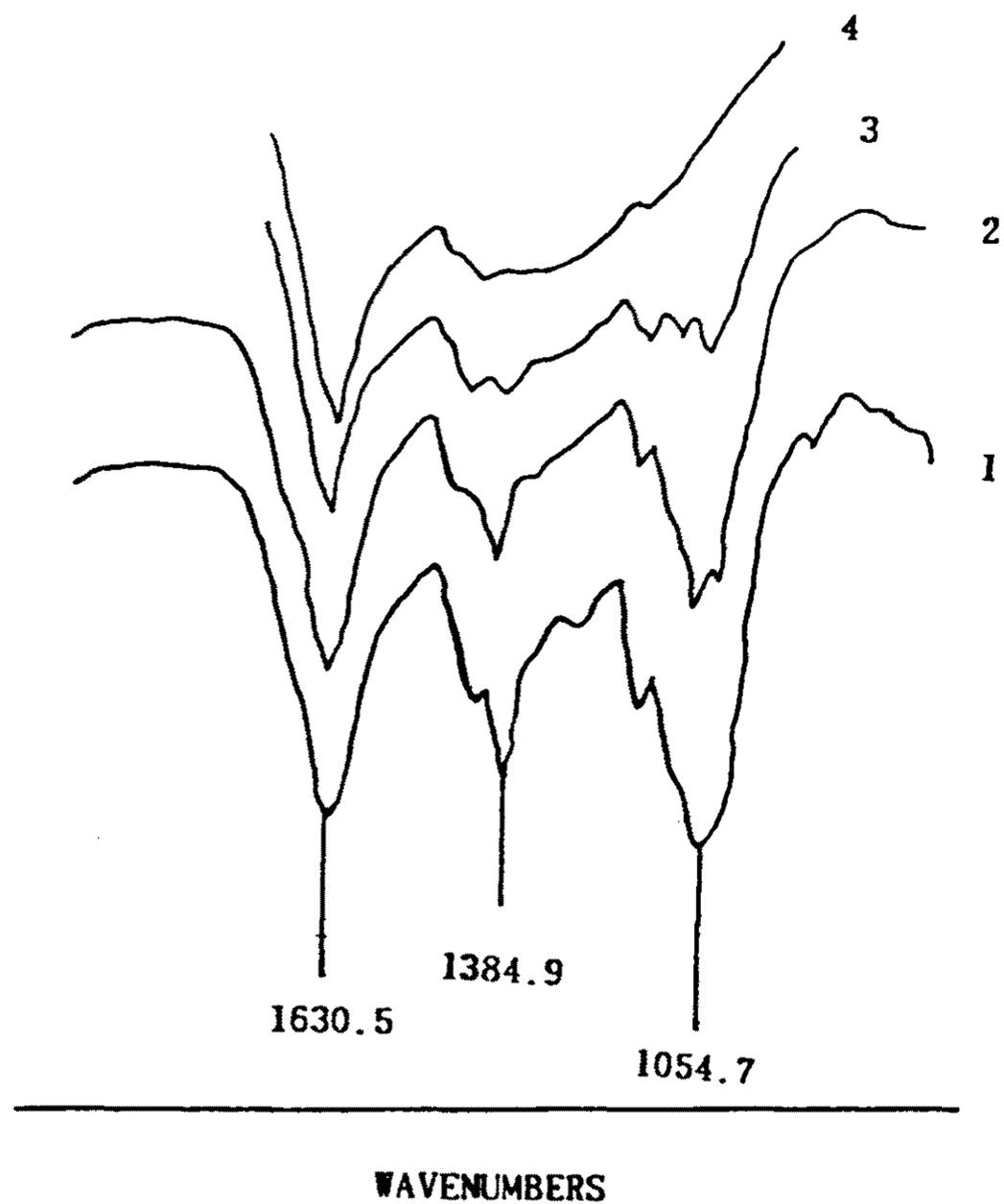


Fig. 6. IR spectra of solids obtained at various reaction temperatures (KBr Disc).

(1: 150 °C, 2: 200 °C, 3: 250 °C, 4: 300 °C)

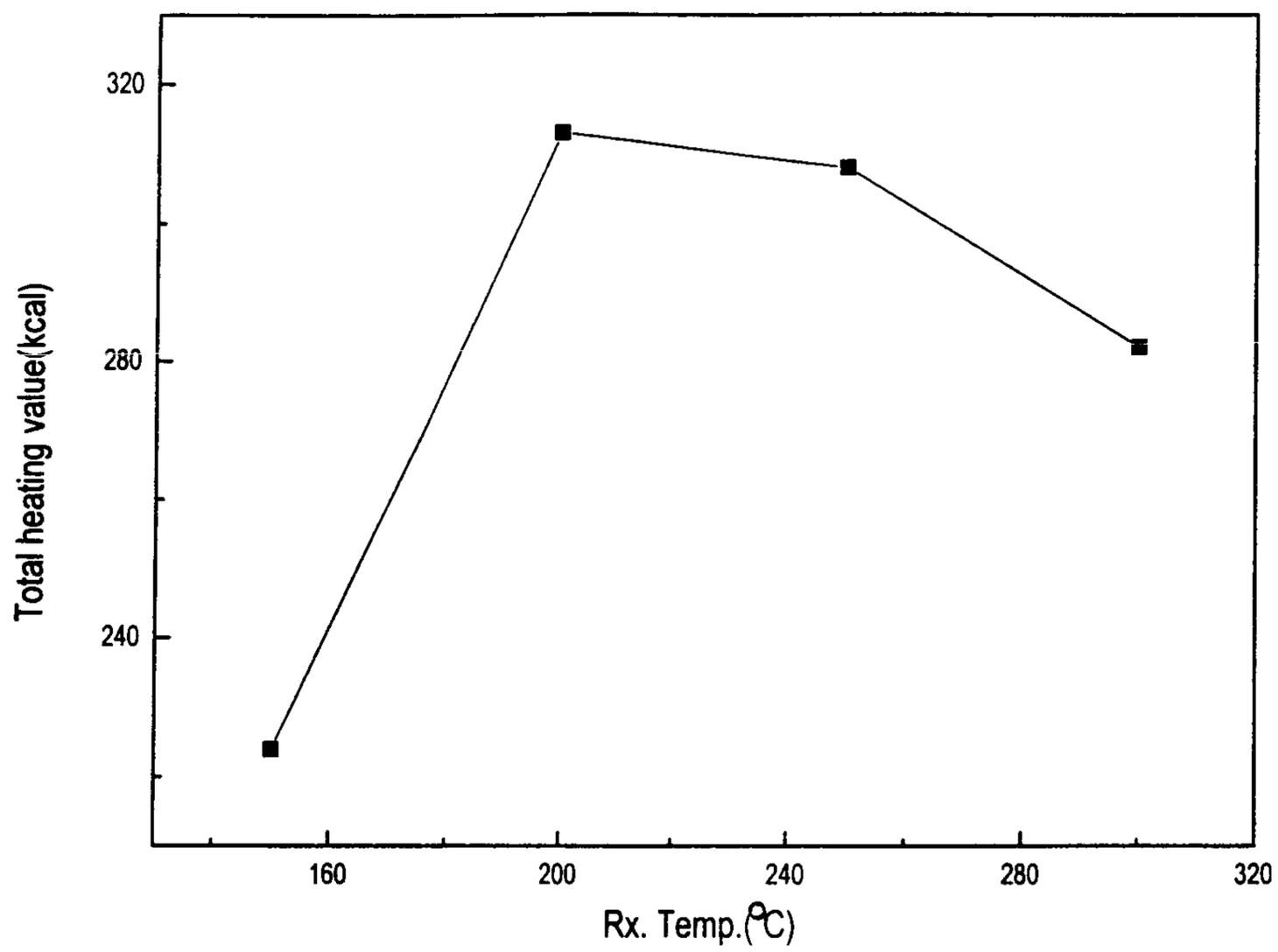


Fig. 7. Total heating values of products obtained at various reaction temperatures.

표와 같이 산처리한 촉매를 사용한 경우 활성이 좋아지는 이유를 규명하기 위하여 여러종류의 특성분석을 시도하였다.

#### 가. 흡착특성

BET 장치를 이용하여 얻은 산처리전 촉매, 산처리된 촉매를 각각 0.5 g 씩 정량하여  $10^{-3}$  torr의 진공에서 200°C에서 2시간 전처리한 다음 175°C에서 암모니아를 1시간 반응이 일어나게 하여 압력변화를 읽어 BET 식에 의해 구한 암모니아 흡착등온 곡선이다. 그림 8에서 보면 암모니아의 흡착량은 대체로 1g당 산처리전 촉매는 34.6 CC, 산처리촉매는 53.8 CC 순으로 산처리함에 따라 암모니아의 흡착량이 증가되고 있음을 알 수 있었다.

#### 나. 산성도 변화

산처리에 따라 촉매에 부여된 산점의 변화를 관찰하기 위해 TPD 장치를 사용하여 온도상승에 따른 암모니아의 탈착곡선을 그림 9에 나타내었다. 상온에서 촉매표면위에 포화흡착시킨후 상온에서 400°C까지 10°C/min으로 가열하면서 탈착곡선을 구했다. 이 암모니아의 탈착곡선은 그림 9에서 본 백토촉매에 대한 암모니아 흡착 등온곡선에서와 같이 산처리에 의하여 증가되는 경향을 보여주고 있다. 산처리에 따라 암모니아의 흡착 등온곡선이 증가하는 것은 촉매 결정의 층사이에 있는 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 철 및 가용성 실리카를 빠져나오게 하여 촉매 표면이 처리하지 않을때 비해 다공성을 증가시켜 표면적을 넓게 했다. 아울러 Si/Al비가 증가되어 산점을 증가시켜 활성점의 증가현상을 보여 주었다고 보았다.

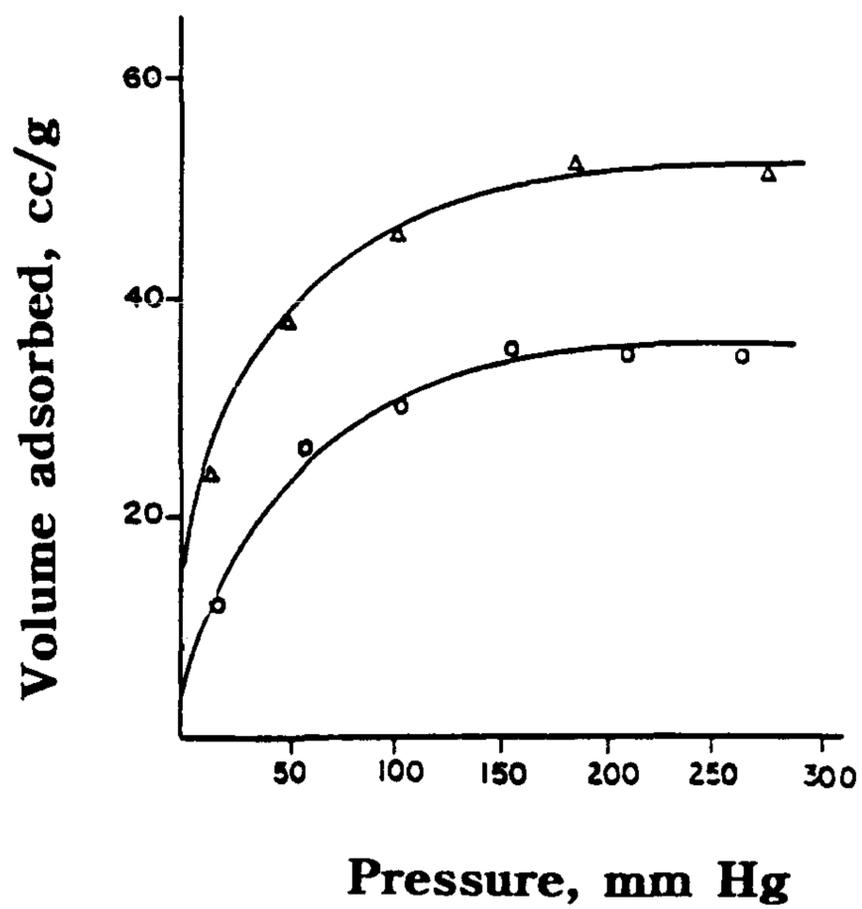


Fig. 8. Adsorption isotherms of ammonia on acid treated catalyst  
Natural clay (●), Acid treated clay (▲)

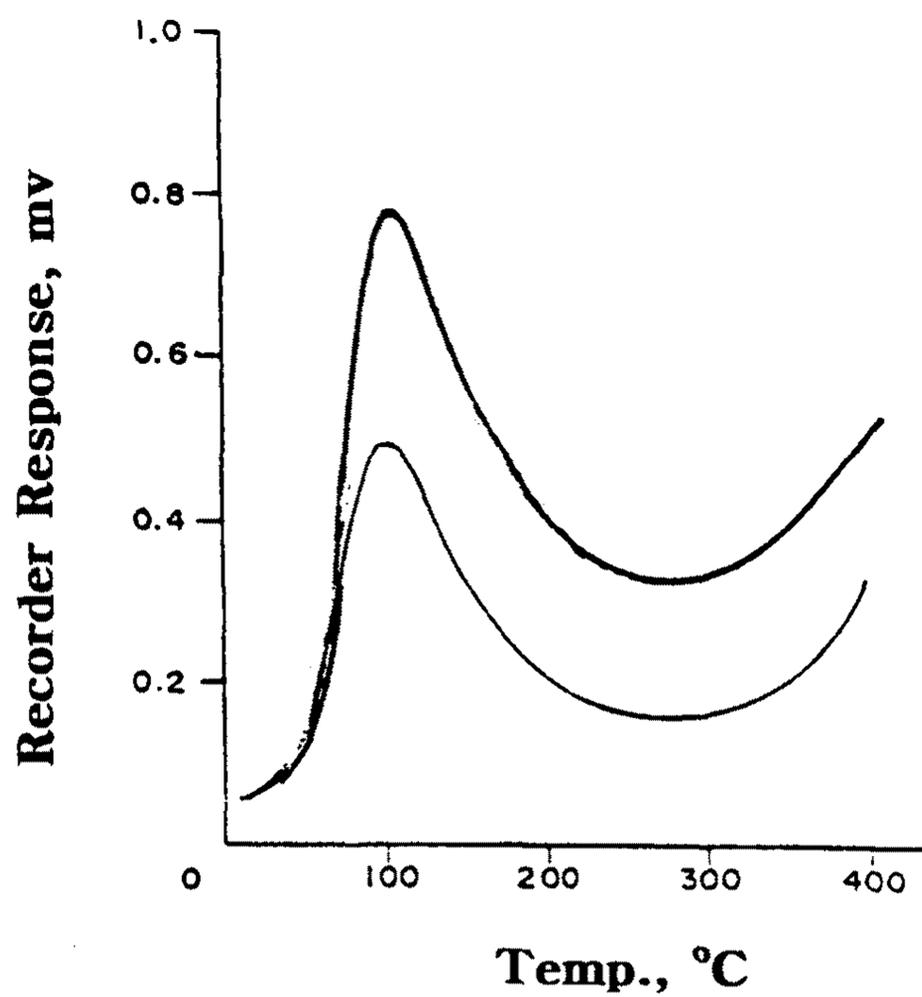


Fig. 9. TPD spectra of  $\text{NH}_3$  on acid treated catalyst  
Natural clay (—), Acid treated clay (—)

결론적으로 몬모릴로나이트를 주성분으로 하는 촉매를 산처리하면 산처리하기 전에 비해 표면적, basal spacing, 암모니아의 흡착량 및 산점을 증가시켜 열분해반응에 적합한 촉매로 사용할 수 있는 것으로 설명될 수 있다.

이와같은 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 산성도 및 표면적이 증가되어 반응의 활성점이 증가되는 것으로 부터 기인하는 것으로 사료된다.

## 제 4절 폐수처리

### 1. 폐수의 분석

열분해에 의한 음식폐기물 처리로 부터 생성된 폐수의 성분을 알기위해 methylene chloride 용매를 사용하여 폐수로 부터 추출한 유기물의 가스크로마토그램은 그림 10과 같았으며 이 유기물을 그림 11과 같은 컬럼크로마토그래피에 의해 분리하고 GC/MS에 의해 분석하여 표 21과 같은 다양한 유기화합물이 포함되어 있음을 알 수 있었다.

Table. 21. List of chemical composition contained in waste water

Fraction	Compounds
----------	-----------

#### 1st Fraction :

5-Methyl- 2-furan carboxaldehyde; 2,5-Dimethyl-2-hexene;  
1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde; 3-Methyl-1,2-cyclo pentane dione  
1-(1H)-pyrrol-2-yl)-ethanone; 3-Mercapto- 1-methyl- pyridinium;  
Ethyl cyclopetenolone; 1-Methyl- 2- pyrrole carbox aldehyde;  
2,3-Dimethyl-cyclohexanone; 1-(1-Methyl -1-1H- pyrrol- 2-yl)-  
ethanone; 2,3-Dihydroxy-acetophenone; 2,6-Dimethoxy-phenol  
1-(3-hydroxyphenyl)-e-hanone; 4-Ethyl-2-methoxy-phenol; 2-Vinyl-  
5-methoxy-2,3-dihydrobenzofuran

#### 2nd Fraction

2,5-Hexanedione; 3-Methyl-2-cyclopenten-1-one; 2-Hydroxy-  
3-methyl -2-cyclopenten -1-one; 2,4-Dimethyl-1-penten-3-one;

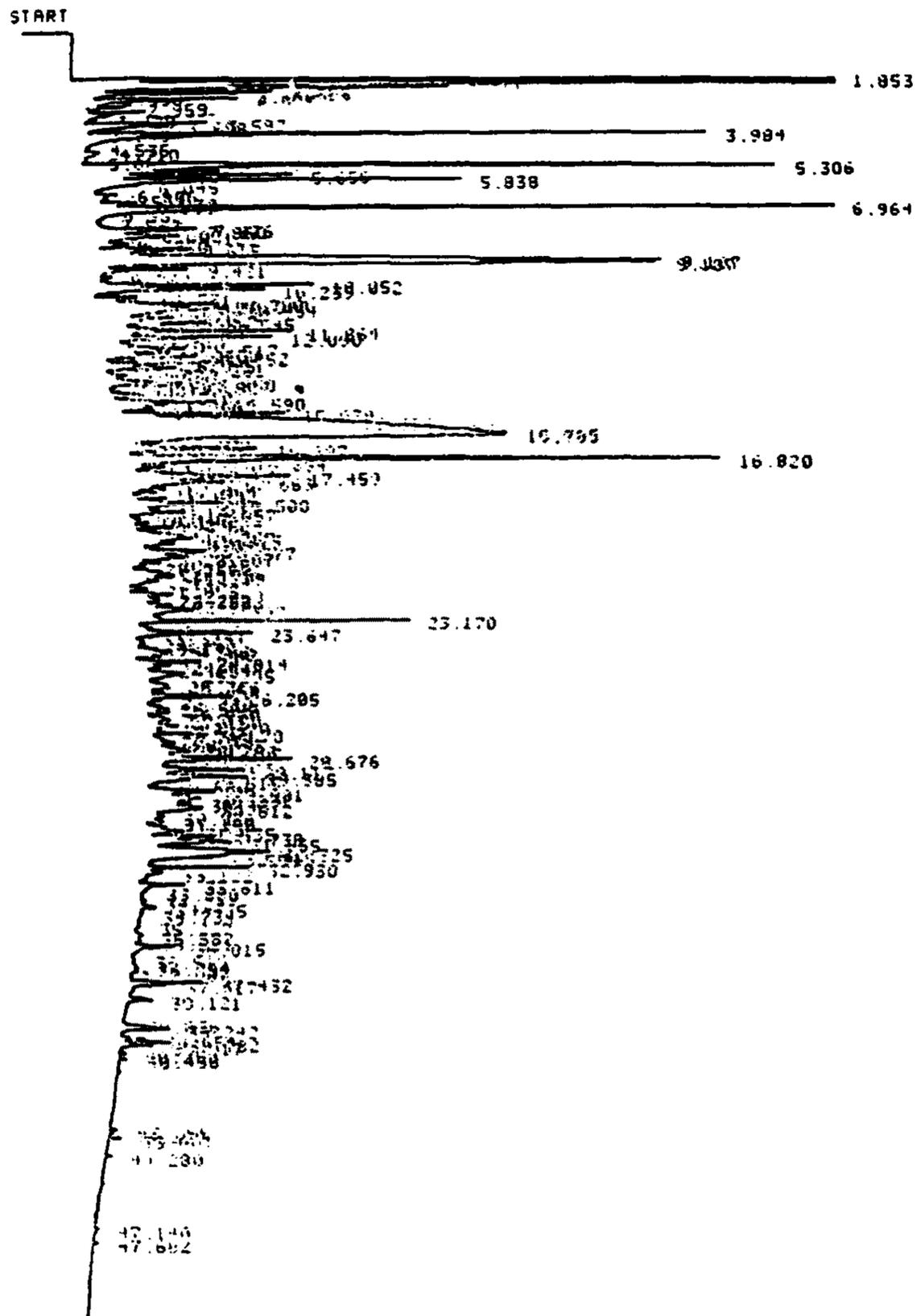


Fig. 10. Composition of oil obtained from extraction of waste water with methylene chloride.

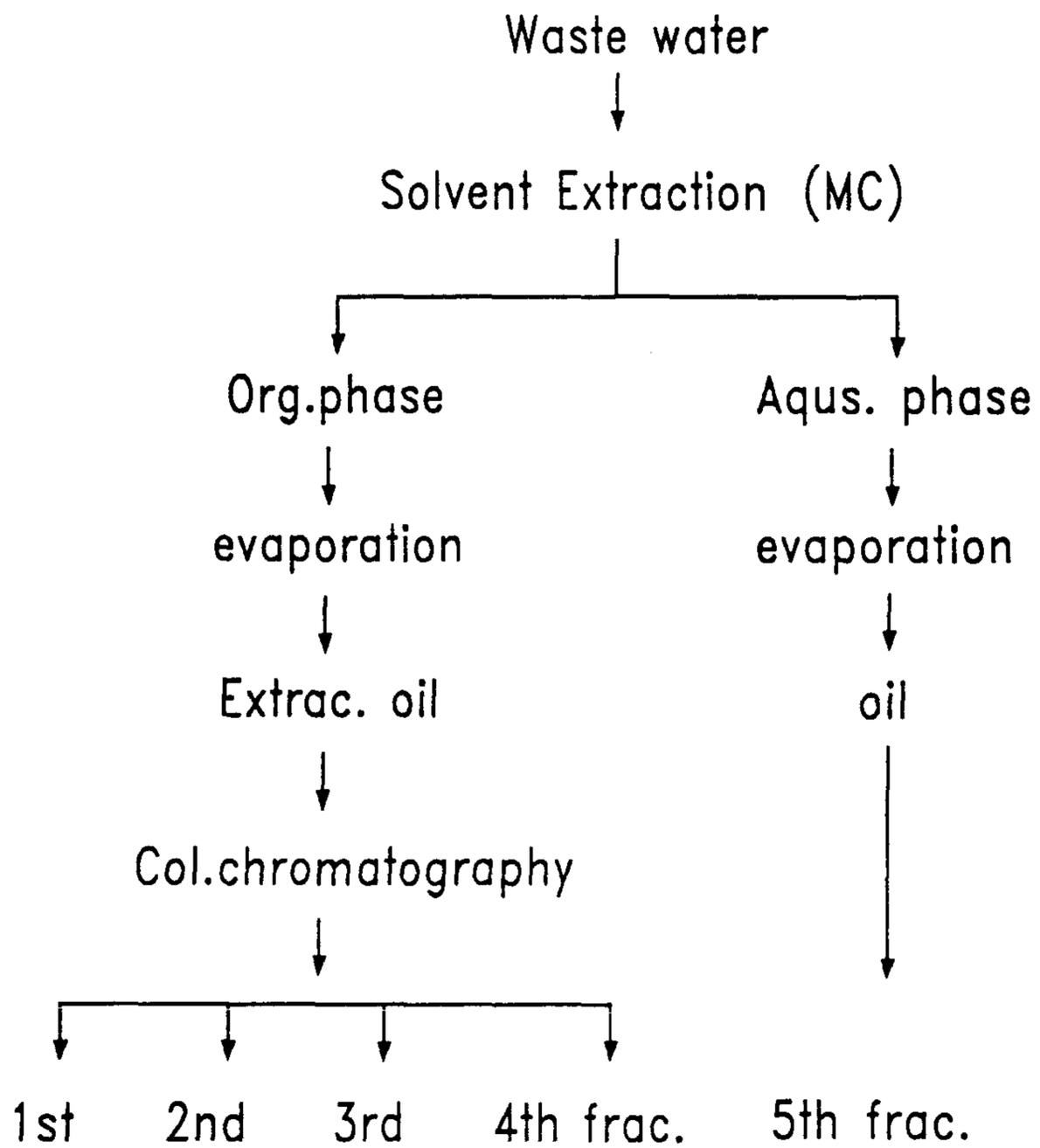


Fig. 11. Organic layers separated by column chromatography and evaporation of water from water phase.

2-Methyl-2-butenic acid; 2-(Dimethylhydrazono)butanal;  
Pyrido[3,4-d]pyrimidine -2,4(1H,3H)-dione; 3,8-Dihydroxy- 2-methyl  
chromone; Hexadecanoic acid

#### 3rd traction

3-Methyl-2-butanol; Dihydro-2(3H)-furanone; 2-methyl-  
1,4-Benzenediol; 5-Hydroxymethyl) -2-furancarboaldehyde;  
2-(Dimethylhydrazono)butanal; 2-Buten-1,2-dicaboxylic acid  
dimethyl ester; 3,4,4-Trimethyl-5-oxo -2-hexenoic acid;  
2,4,6-Triethylbenzeneamine, 2-Tricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]<sup>2,6</sup>]dodecane  
-11,12-dione

#### 4th Fraction

3- Methyl-piperidine; 1-Piperidinecarboxaldehyde; 1H-Indole-  
2,3-dione; Spiro[4.5]decane-6,10-dione 2-phenoxy-1-propanol;  
1,2,6-Trimethyl-piperidine; Para-methoxy-alpha-methyl cinnam  
aldehyde; 1-Ethyl-3-indazolone; Pyrido[2,3-d]pyridazine  
-8(7H)-thione; 1,6-Dimethyl-naphthalene; 3,6-Bis(2-methylpreopyl)  
-2,5-piperidine, Methyl ester-hexadecanoic acid, 3-Methyl-  
butanoic acid butyl ester; 2-Pyrrolidinone, 1,1-Dimethoxy-heptane;  
3-pyridono; 5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde;  
5-(Cyclohexyl methyl)-2-pyrrolidinone; 8,11-Octadecanoic acid  
methyl ester; 10-Octadecanoic acid methyl ester; (3-Iodopropyl)-  
benzene; 3-Benzyl-6-isobutyl-2,5-dioxo-piperidine

---

## 2. 폐수처리

음식물의 열분해처리로 부터 얻어지는 폐수는 환경문제를 일으키므로 폐수처리가 필요하다. 그러므로 본 연구에서는 열분해반응으로 부터 얻어지는 폐수처리 방법의 개발을 시도하였다.

현재 개발되어 있는 폐수처리 방법으로는 생물학적 처리, 소각법, 흡착법, 화학적처리법등 여러가지 방법이 있으며 각 방법의 장단점을 비교하고자 한다. 오래전 부터 사용되어 온 생물학적 처리 방법은 지금까지 가장 보편적이

며 효율적으로 사용되어 온 방법이다. 그러나 이 공정에 화학공정등에서 배출되는 난분해성 물질이나 독성 물질이 유입되면 처리공정을 불안정하게 하여 슬러지의 활성을 잃게하거나 막대한 비용의 전,후처리 공정의 도입이 불가피하게 되며 아울러 현재 추구하고 있는 배출수의 총량 규제가 가시화되면 폐수처리에 막대한 추가 부담이 발생할 것이다. 따라서 특히 난분해성, 독성 물질이 배출되는 화학공정의 산업체에서는 생물학적 처리에 앞서 별도의 처리 시설이 필요하게 된다.

난분해성 폐기물들은 지금까지 주로 농도가 낮을 경우에는 흡착, 추출, 역삼투압, 농도가 높은 경우에는 소각 등의 방법을 통하여 처리되어 왔다. 흡착, 추출, 역삼투압 등의 방법으로는 유기물질을 회수할 수 있는 장점이 있으나 오염도가 높을수록 처리 비용이 급격히 높아지게 되고 현장조건에서 일어날 수 있는 순간적인 과부하에는 처리 효율과 회수 물질의 질(質)을 일정수준 이상으로 유지할 수 없는 문제점이 있다.

소각은 순간적인 과부하에 대하여 거의 문제없이 운전될 수 있으나 초기 장치비가 비싸고 자원의 회수가 불가능한 단점 이외에 무엇보다도 배출되는 폐수 중 연소 가능한 유기물의 양이 충분히 많지 않으면 많은 외부에너지의 투입이 요구되며 불완전 연소시에 발생하는 유독물질의 제거 및 처리에도 상당한 비용이 들어 문제가 된다.

그러므로 최근에는 폐수중에 함유된 유기화합물을 촉매산화반응에 의해 처리하고자 하는 연구가 많이 수행되고 있다<sup>8 13)</sup>. 일반적으로 폐수의 유기물 농도가 COD 기준으로 10,000-50,000 ppm 이거나, 난분해성 물질 또는 독성 물질의 농도가 흡착 처리하기에는 너무 높고 소각하기에는 너무 낮은 경우에는 습식산화공정이 적절한 처리 방법이 된다. 습식산화반응은 산소를 이용하는 고압습식산화방법과 과산화수소등의 산화제를 이용하는 저온습식산화반응으로 나눌 수 있다. 고압습식산화공정이란 10-200 기압의 압력과 120-350 °C 의 불꽃이 없이 연소되는 습식연소공정이며 산화제로는 산소를 사용한다. 도

입되는 폐액은 산화되어 최종적으로 이산화탄소와 물을 생성하여 무해하게 처리가 되고 이때 발생하는 반응열은 도입되는 원료의 예열에 사용되고 남는 것은 스팀으로 이용한다.

보통 고압산화는 유해성분의 독성유기물이 완전히 분해될 때까지 처리하는 것이 보통이지만 산화의 최종생성물이 이산화탄소와 물만은 아니다. 유해 폐기물의 고압산화 처리에서 유출되는 액상에는 주로 카르복실산이나 산소를 함유한 성분이 존재한다. 이러한 유기물은 바로 생물학적인 폐수처리나 물리/생물학적 처리 공정에 의해 효과적으로 처리될 수 있다. 저온촉매산화반응에 의한 산화반응은 예전부터 상수, 하수, 산업폐수등의 처리를 위하여 폭넓게 사용되어 오던 방법으로서, 화학적 산화제를 사용하여 오염물질을 무해한 물질로 변화시키거나, 유해성을 감소시키는 방법으로 사용하여 왔다. 통상적으로 사용되는 산화제로는 ozone, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, calcium hypochlorite, potassium permanganate, chlorine dioxide등을 들 수 있다.

따라서, 본연구에서는 반응에서 얻어지는 폐수를 처리하기에 앞서 일반적으로 난분해성 물질의 모델로 알려진 방향족화합물중 히드록시기가 하나 있는 페놀을 이 폐수처리기술의 모델화합물로서 선정하였고 상술한 이 난분해성 고농도의 폐수를 처리하는 기술중 화학적처리방법인 과산화수소에 의한 산화법과 고압산소를 이용한 촉매산화법을 선정하여 연구하였다.

#### 가. 펜톤산화방법에 의한 처리

과산화산소를 이용하는 펜톤 산화방법은 난분해성 유기오염 물질의 분해에 탁월한 효과를 보이고 있으며, 최근에 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. Hydrogen peroxide가 유기물의 분해를 위한 강력한 산화제로서 가능한 이유는 대개 그 자체로써 보다 분해를 통해 공통적으로 생성되는 hydroxyl

radical에 있다. 반응에서 생성되는 hydroxyl radical이 여러 무기물 및 유기물을 쉽게 분해하며 반응속도 상수값은 표 22에서 보는 바와 같이 매우 크다. 표에서 보는 바와 같이 거의 모든 유기화합물에 대해 우수한 활성을 나타내었다.

Table. 22. Decomposition rate constants of typical organic pollutants with hydroxyl radical<sup>14)</sup>

Polluent	Rate constant(M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Benzene	7.8 x 10 <sup>9</sup>
Chlorobenzene	4.5 x 10 <sup>9</sup>
o-Chlorophenol	8.2 x 10 <sup>9</sup>
Diethyleneglycol	2.0 x 10 <sup>9</sup>
Ethyleneglycol	1.6 x 10 <sup>9</sup>
Formaldehyde	6.9 x 10 <sup>9</sup>
Nitrobenzene	3.2 x 10 <sup>9</sup>
o-Nitrophenol	9.2 x 10 <sup>9</sup>
Phenol	1.4 x 10 <sup>10</sup>
Pyridine	3.0 x 10 <sup>9</sup>
Vinylchloride	7.1 x 10 <sup>9</sup>

이와같은 히드록시 라디칼의 높은 반응성을 좀 더 적극적으로 오염물질의 처리에 이용하고자 하는 공정이 개발되어 advanced oxidation process라 명

명되어 많은 관심을 끌고 있다.

본 연구에서는 펜톤산화방법을 음식폐기물의 분해반응에서 얻어진 종합폐수에 적용하기에 앞서 모델화합물로 전술한 페놀을 선정하여 최적의 반응 조건을 얻고 모델화합물로 부터 얻어진 결과를 본 연구로 부터 얻어진 폐수에 적용하였다.

### 1). 초산의 영향

과산화수소를 산화제로 사용하는 경우 전환율은 pH에 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 그 이유는 과산화수소의 분해와 밀접한 관계가 있으므로 본 연구에서는 초산에 의하여 용액의 pH를 조절함으로써 과산화수소의 분해 속도를 조절하여 전환율을 증가시켰다. 실험에서 얻은 최적의 초산양을 첨가한 경우와 초산을 첨가하지 않은 경우의 과산화수소의 분해 정도를 측정하였다. 그 결과 예상한 바와 같이 그림 13과 같이 초산을 주입한 경우에는 과산화수소의 분해는 크게 억제됨을 보였다.

### 2). 촉매의 영향

생체모방계 촉매에 의한 산화반응에서 반응의 활성화에 가장 중요한 요인은 촉매에 의한 산화제의 활성화이다. 산화제로 사용되는 산소나 과산화수소는 철과 반응하여 강한 산화제인 oxo metal이 생성된 후 유기화합물과 반응한다. 이러한 생체모방계에 의한 산화반응에서 oxo metal의 활성을 크게 증가시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구자들은 이미 생체모방계를 이용한 시클로헥산의 산화반응에서 철화합물에 함유되어 있는 counter ion의 종류에 따라 반응성이 매우 다르게 나타남을 보였다<sup>15,16)</sup>. 그러므로 본 반응에서 보다 반응성을 증가시키기 위해 counter ion이 다른 여러가지의 철

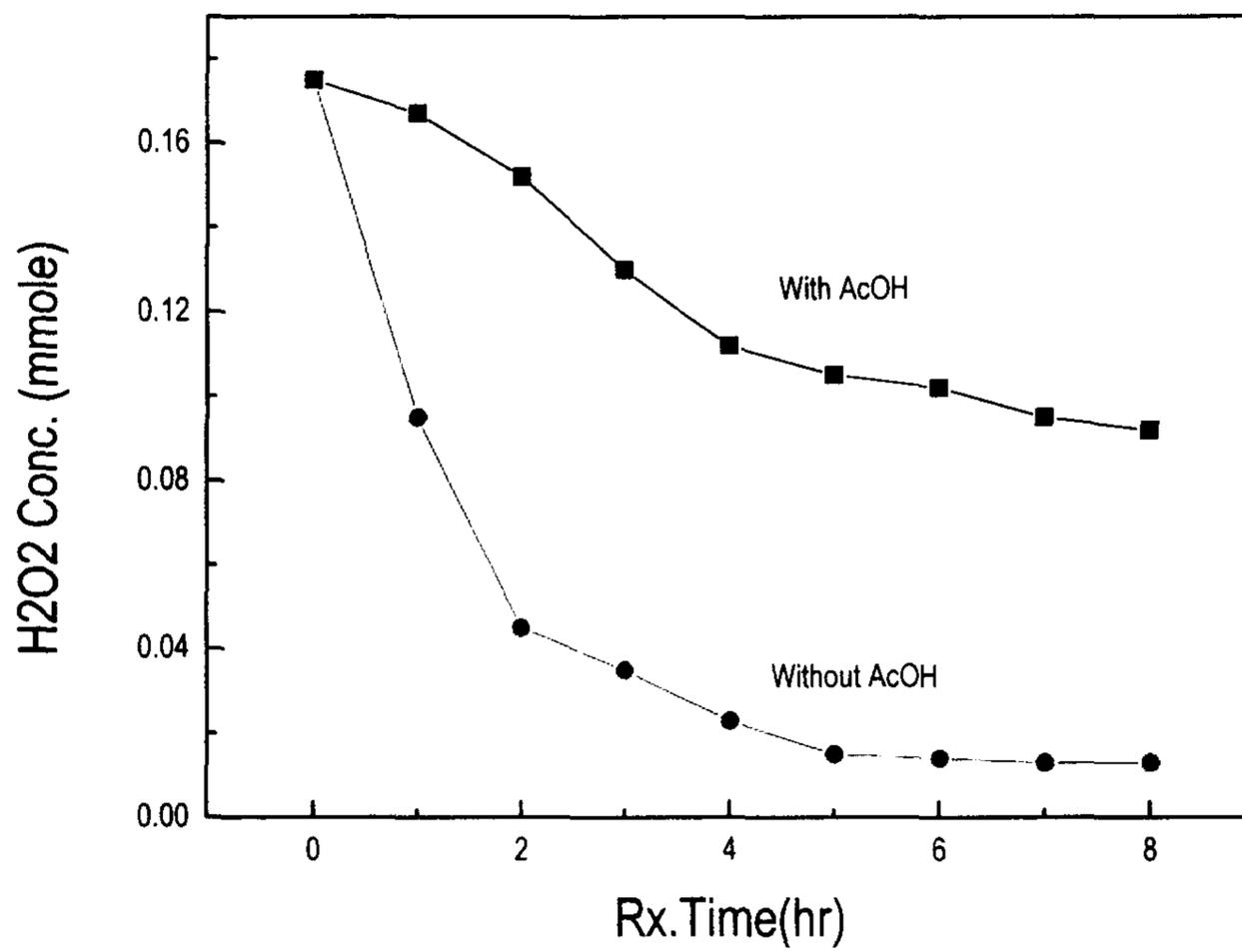


Fig. 13. Decomposition of hydrogen peroxide for amounts of acetic acid

화합물을 이용하여 본 반응에 사용하였다. 그 결과 시클로헥산의 산화반응과 같이 (그림 14 참조) 2가의 산화가를 가지는 철촉매들이 우수한 활성을 나타내었다. 특히 그림 4와 같이 페놀을 원료로 얻어진 결과는 시클로헥산으로부터 얻어진 결과와 같은 매우 다른 경향을 보였다.

### 3). 음식폐수 처리

앞에서 얻어진 페놀 처리의 최적조건을 근거로 음식폐기물 처리에서 얻어진 폐수를 사용하여 과산화수소의 농도의 영향을 검토하였다. 표 23에서 보는 바와 같이 과산화수소 농도가 10% 이상에서는 거의 같은 값을 보였다. 이 결과는 각종 유기화합물이 함유되어 있는 본 폐수의 처리는 펜톤반응에 의해 처리가 어려움을 보여준다.

Table 23. Effect of peroxide concentration in treatment of waste water obtained from the decomposition of food sludge

Peroxide concentration(%)	COD(ppm)
5%	13,000
7%	8,000
10%	6,000
12%	5,500

#### 나. 습식촉매 산화방법에 의한 처리

앞절에서 보는 바와 같이 펜톤산화방법에 의해서는 처리가 되지않아 습식

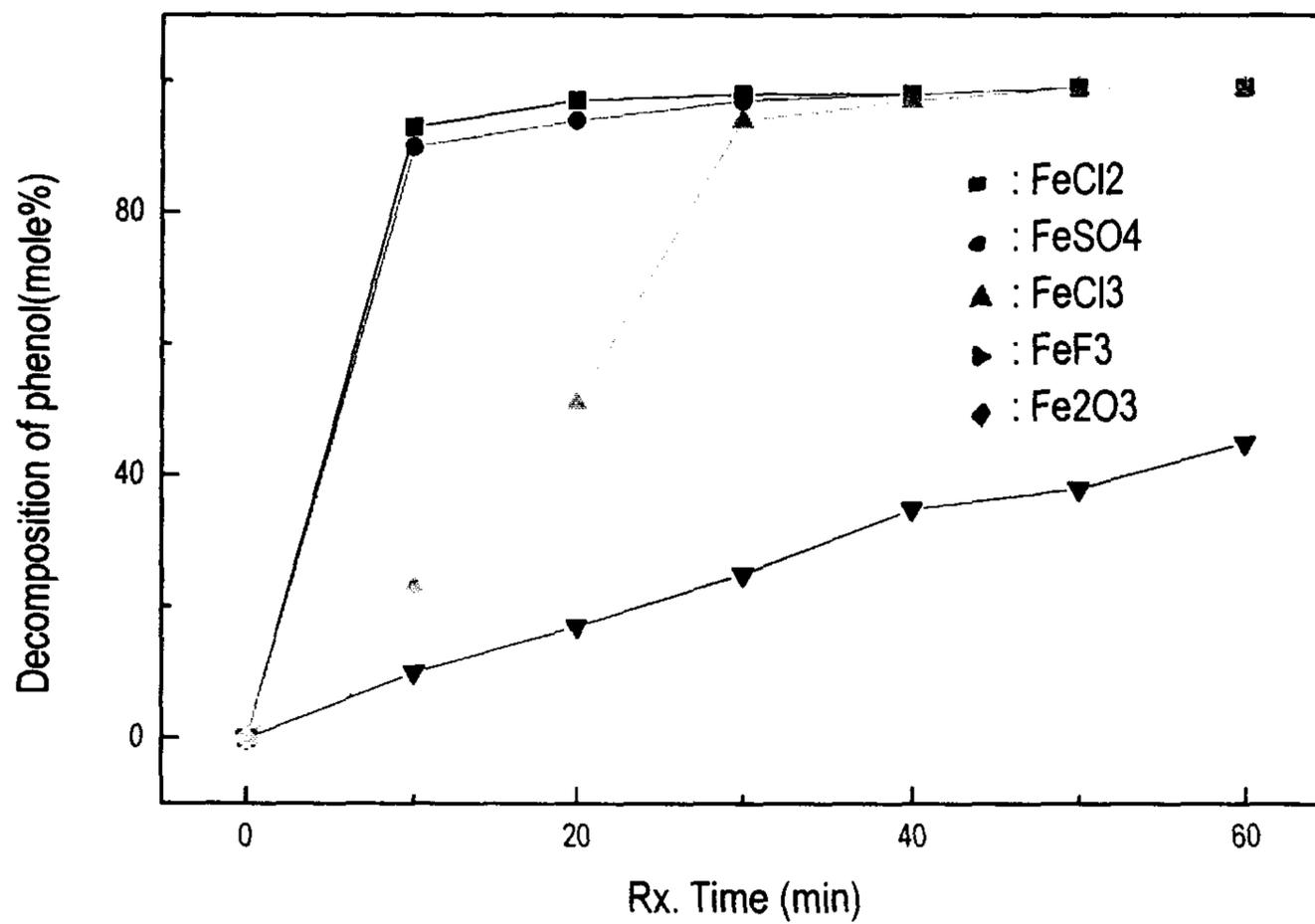


Fig. 14. Effect of various catalysts in the oxidation of aqueous phenol solution.

촉매산화방법에 의한 처리공정 연구를 수행하였다. 습식산화공정은 1958년 Zimmerman에 의해 처음 개발되었으며 폐수에 함유된 유기 및 무기화합물을 고온, 고압에서 습식산화하여 COD를 낮추는 방법으로 잘 알려져있다. 현재 가동중인 Zimprocess는 세계적으로 약 300개 정도 있으며 고농도 COD를 갖는 폐수의 생물처리법의 전처리 또는 하수도 sludge를 탈수하는 방법의 일종으로 과거에 많이 사용되어 왔으며, 농도가 낮은 폐수처리에는 소각처리방법과 비교해서 경제적으로 보다 유리한 입장이다. 그러나 Zimmerman process는 몇가지의 결점을 가지고 있다.

- 기계적인 복잡성이나 반응기의 부식에 잘 견디는 물질의 선택등으로 높은 투자 비용
- 숙련된 조작법과 높은 유지비
- COD성분의 분해 (COD제거율: 40 - 80 %) 및 암모니아 성분의 분해에 한계가 있어 2차, 3차의 폐수처리 시설이 필요
- 배기가스도 처리

따라서 이러한 단점을 보완하고자 최근에는 촉매를 이용한 새로운 공정개발의 연구가 진행되고 있다. 보다 낮은 온도와 낮은 압력에서도 폐수를 효율적으로 처리할 수 있는 우수한 활성점을 갖는 촉매개발의 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 본 폐수에 적합한 촉매의 선정과 촉매를 이용한 폐수처리 공정의 개발을 위해 연구하였다.

#### 1). 촉매의 영향

고압산화방법은 200 °C 와 300 °C의 반응온도와 15-100 기압의 반응조건에서 진행되며 이 반응은 상당히 부식성이 강한 유기산과 같은 산소를 함유

하는 유기화합물의 처리를 가능하게 함으로 경제적인 장점을 가지고 있는 방법이다. 이 고압반응에서 한단계 발전한 과정이 촉매산화공정이다. 이 반응에서 촉매를 사용하면 무촉매인 경우에 비해 보다 온화한 조건에서 폐수에 함유된 유기물을 쉽게 처리할 수 있다.

현재까지 습식산화촉매중 활성이 우수한 구리촉매에 대해 연구발표된 것을 요약하여 표 24에 나타내었다. 폐수에 함유된 유기화합물은 여러종류이기 때문에 한 촉매를 사용하여 모든 유기화합물을 산화분해하기는 어렵지만 비슷한 종류의 유기화합물을 분해하는데에는 큰 효과가 있으며 구리촉매가 많이 이용되고 있다.

Table 24. some studies on catalytic oxidation using copper catalyst

Catalyst	Reaction	T(°C)	P(atm)	Ref
Fe/Cu	radio active sludge wastes	100	1	17
CuO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	phenol	168-180	10	18
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	phenol	112	10	19
CuO,CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PCBs	500-600	1	20
CuO,MnO <sub>2</sub>	phenol	100-150	1-17	21
CuO/ZnO	phenol	120-140	6	22
CuO	halogenated HC	200-350	35-320	23
Cu-salts	benzene	30	30	24
CuSO <sub>4</sub>	aromatics	275-320	70-120	25

본 연구에서는 음식폐기물로 부터 얻어진 폐수의 처리를 위한 적절한 촉매의 개발을 목표로 구리를 활성성분으로 하는 촉매를 사용하여 연구를 수행하였다.

반응에 폐수를 직접사용하기에 앞서 최적 촉매의 선정을 위하여 모델폐수로 페놀이 함유되어 있는 폐수를 사용하였으며 표 25에서 보는 바와 같이 구리촉매가 철촉매에 비해 좋은 효율을 나타내었다.

Table. 25. Effect of catalysts on the degradation of phenol

Reaction condition	Phenol (ppm)
CuSO <sub>4</sub>	150
FeSO <sub>4</sub>	825
Ferric oxide	3721

\* Rx.Condition:

Rx.Temp. (200 °C), Rx.Time (2hr), Phenol (10,000 ppm)  
Oxygen pressure (50 kg), Catalyst (0.5 wt.%),

## 2). 산소 압력의 영향

앞절에서 얻어진 반응조건을 완화하기 위하여 산소 압력의 영향을 검토하였다. 촉매로 구리를 사용하여 얻어진 결과는 표 26에서 보는 바와 같이 30기압에서는 50기압의 결과와 거의 같은 결과를 나타내었으며 20기압에서는 다소 작은 처리효과를 나타내었다.

Table 26. Effect of oxygen pressure on degradation of phenol

Oxygen pressure(kg/cm <sup>2</sup> )	Phenol (ppm)
20	240
30	150
50	140

\* Rx. Condition: Temp. (200 °C), Time (2hr), Catalyst (0.5 wt.%), Phenol (10,000 ppm)

### 3). 반응온도의 영향

반응에 영향을 주는 다른 변수로 반응온도의 영향이 검토되었으며 그 결과 표 27에서 얻어진 결과와 같이 130 °C의 온도이하에서는 반응의 전환율이 현저하게 저하되는 경향을 보였다.

Table 27. Effect of reaction temperature on degradation of phenol

Reaction temperature(°C)	Phenol (ppm)
100	1,400
130	450
150	287
170	203
200	150

\* Rx.Condition: Temp. (200 °C), Oxygen pressure (30 kg/cm<sup>2</sup>), Catalyst (0.5 wt.%), Phenol (10,000 ppm)

#### 4). 리간드의 영향

앞에서 선택되어진 구리촉매를 이용하여 구리촉매에 함유된 여러종류의 리간드의 영향을 검토하였다. 그 결과 표에서 보는 바와 같이 리간드등의 종류에 따라 많은 차이를 보였으며 copper(I) oxide인 경우에 가장 높은 활성을 나타내었다. 이 결과는 균일계촉매에 비해 불균일계 촉매의 촉매의 활성이 좋음을 보여준다.

Table. 28. Effect of catalysts in the degradation of phenol

Catalyst	Phenol (ppm)
Cupric sulfate	156
Cupric nitrate	825
Cupric acetate	202
Copper oxide(I)	40
Copper oxide(II)	87

\* Rx.Condition:

Rx.Temp. (200 °C), Rx.Time (2hr), Phenol (10,000 ppm)

Oxygen pressure (20 kg), Catalyst (0.5 wt.%),

#### 다. 촉매의 헤테로화 반응

앞절에서 보는 바와 같이 Copper oxide를 촉매로 사용한 경우 우수한 결과를 나타내었으며 또한 CuSO<sub>4</sub> 등의 균일계촉매들은 반응후 분리가 되지않아 제 2차 폐수를 야기하므로 구리 촉매의 불균일화를 시도하였으며 불균일화

과정은 그림 15와 같았다. 또한 불균일화된 여러종류의 촉매를 사용하여 실험한 결과 표 29에서 보는 바와 같이 Zn촉매를 첨가한 경우 반응성이 크게

Table 29. Treatment of phenol in waste water by various heterogenized copper catalyst

Catalyst	Phenol (ppm)
CuSO <sub>4</sub>	156
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>	42
CuOZnOK <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112

\* Rx. condition: Temp.(200 °C), Time(2hr), Catalyst(0.5 wt.%)  
Phenol (COD: 10,000 ppm)

향상되었다. 또한 반응으로 얻어진 폐수를 사용하여 페놀로 부터 얻어진 조건하에서 실험을 수행하여 표 30과 같은 결과가 담체에 따라 차이를 보였으며 SiO<sub>2</sub>와 혼합된 담체를 사용한 경우 큰 활성을 나타내었다.

Table 30. Treatment of wastewater obtained from food waste by various heterogenized copper catalyst

Catalyst	Phenol (ppm)
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	293
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	119
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>	58

\* Rx. condition: Temp.(200 °C), Time(2hr), Catalyst(0.5 wt.%)  
Waste water (COD: 10,000 ppm)

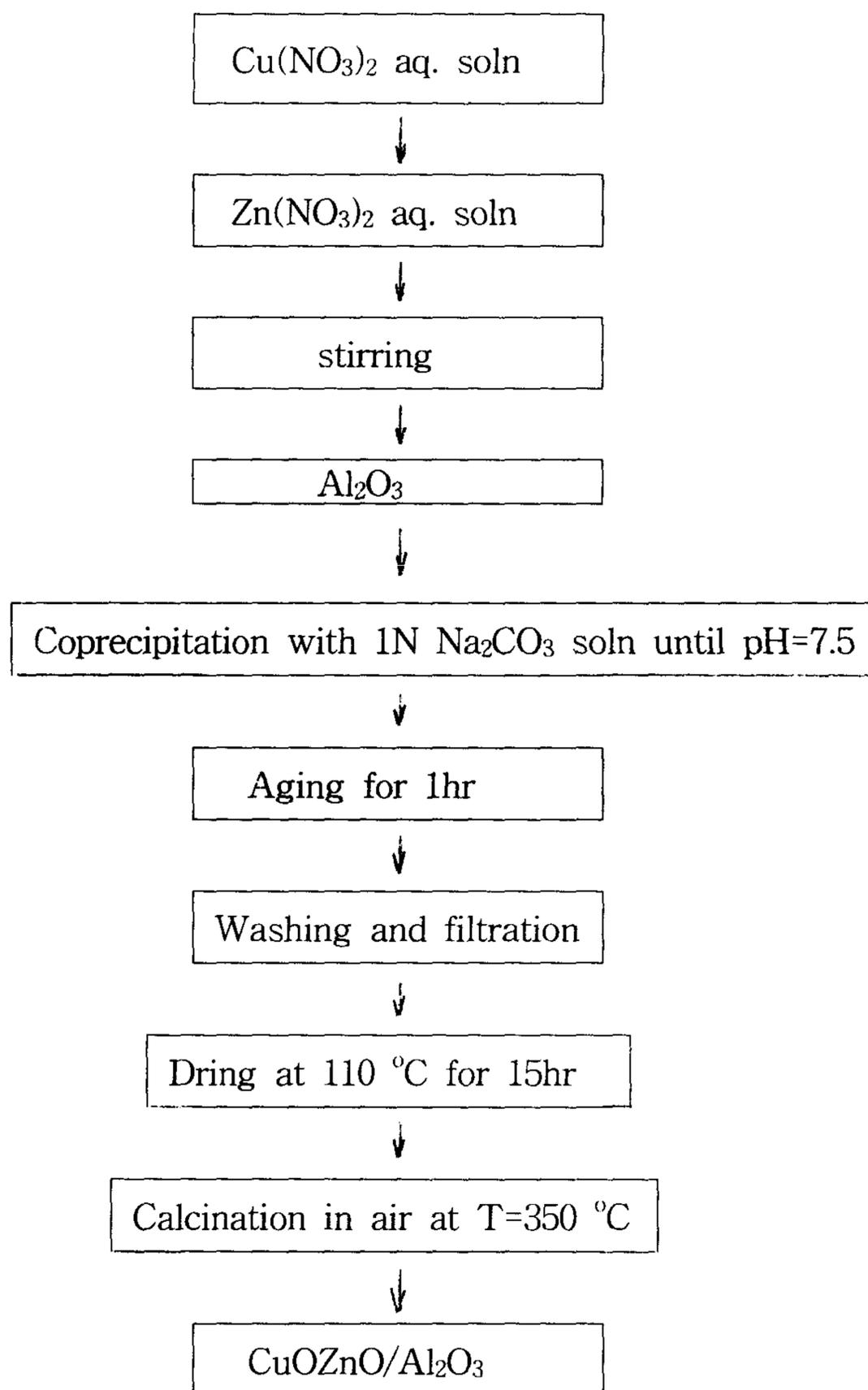


Fig. 15. Schematic diagram of heterogenization of copper catalyst

## 1). 담체의 영향

앞절의 결과에서 보는 바와 같이 폐수처리 반응에서 반응성은 담체에 따라 큰 차이를 보였으므로 본 연구에서는 담체의 영향을 검토하였다. 제올라이트는 다양한 Si/Al 성분비를 가진 독특한 골격구조의 결정체로서 이온교환, 촉매, 그리고 흡착능력을 가지고 있기 때문에 그 활용성은 크게 늘어나 석유화학, 환경, 농업, 세제산업 등에 이용되고 있다. 이러한 제올라이트의 Si/Al의 비를 변화시켜 담체로의 사용을 검토하였다. Zeolite의 골격구조를 유지하면서 알루미늄의 농도를 감소시켜 Si/Al의 비를 조절하는 여러 가지의 기술이 개발되고 있다. 그 예로서 수열처리, 산처리,  $\text{SiCl}_4$  증기 증착에 의한 탈알루미늄 처리, 그리고 이러한 기술을 병행한 탈 알루미늄의 공정이 개발되고 있다.

따라서 본 연구에서는 세공크기가 비교적 크고 우수한 결정구조를 가지는 Y-zeolite를 제조하였으며 제조된 제올라이트를 탈알루미늄하여 수분에 영향을 받지않고 유기물을 쉽게 흡착하는 Y-zeolite를 제조하여 폐수처리에 이용하여 그 특성을 연구하였다. 탈알루미늄화 된 촉매의 XRD 와 NMR spectra는 각각 그림 16, 17과 같았으며 이 촉매 등을 이용하여 폐수처리 반응에서 얻어진 결과는 표 31과 같았다. 표 에서 보는 바와같이 탈알루미늄 정도가 클수록 즉, 소수성 담체인 경우가 보다 높은 전환율을 보였다. 이결과는 앞에서 얻어진 결과들과 같은 경향을 보였다.

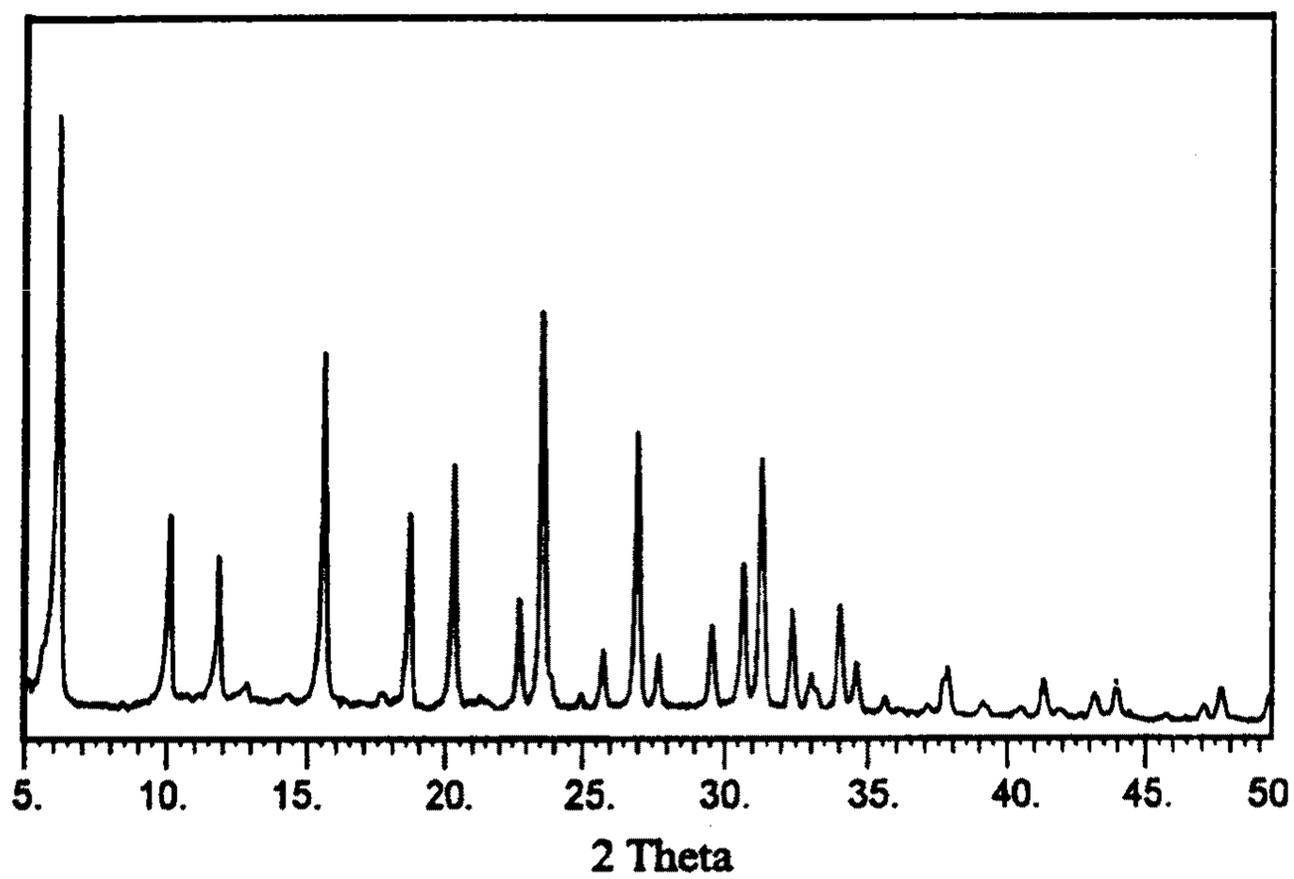


Fig. 16. XRD spectra of zeolite Y.

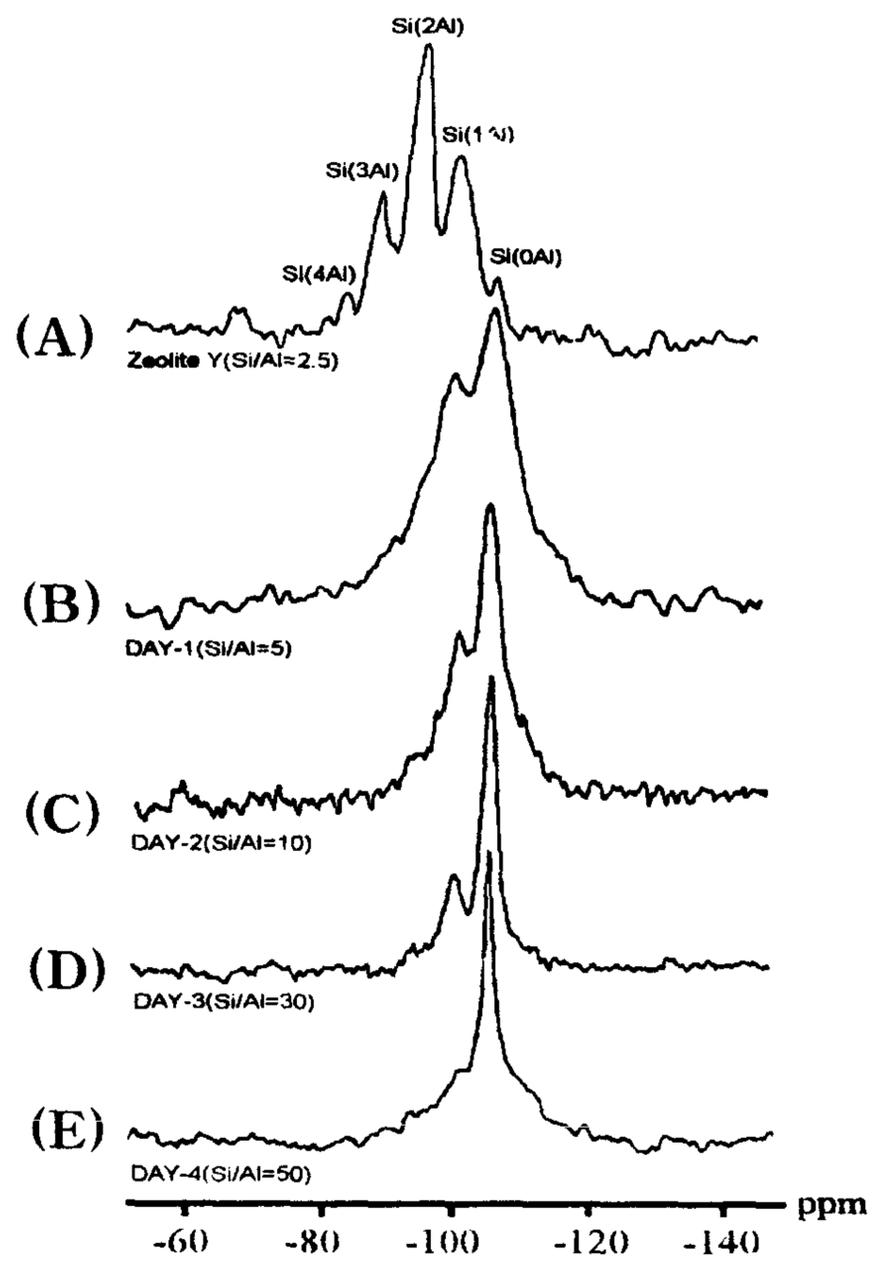


Fig. 17.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of dealuminated zeolite-Y.

(A) Zeolite-Y (Si/Al = 2.5), (B) DAY-1 (Si/Al = 5), (C) DAY-2 (Si/Al = 10),  
 (D) DAY-3 (Si/Al = 30), (E) DAY-4 (Si/Al = 50).

Table 31. Treatment of waste water by various copper catalysts impregnated on dealuminated zeolite Y

Si/Al ratio	COD(ppm)
5	96
10	89
30	78
50	68

\* Rx. condition: Temp.(200 °C), Time(2hr), Catalyst(0.5 wt.%)  
Waste water (COD: 10,000 ppm)

## 제 5 절 실용화 연구

앞의 결과로 부터 얻어진 반응조건을 사용하여 화학연구소 식당으로 부터 얻어진 표 32와 같은 함량을 갖는 여러종류의 음식폐기물을 이용하여 200 °C 반응온도에서 얻어진 조건에서 실험을 하여 표 33과 같은 결과를 얻었다.

Table 32. Composition of food sludge obtained from a KRICT mess hall

Feed stock	Water content(%)	Volatile content(%)	Composition in volatile content(%)			
			Fat	Protein	Fiber	Carbohydrate
1	80.1	19.5	11.3	12.2	31.2	45.3
2	84.2	15.6	5.1	4.5	44.5	45.9
3	87.9	11.9	5.3	7.2	57.2	30.3
4	89.3	10.6	4.1	5.6	62.3	28.0
5	93.2	6.7	9.4	3.2	75.1	12.3

Table 33. Effect of catalysts in degradation reaction of food sludge

Feed stock	Obtained solid(g)	Heating value(cal/g)
1	74.8	5403
2	59.4	5207
3	45.5	4987
4	40.2	5103
5	25.6	4923

\* Rx. condition:

Food sludge: 1000 gr, Catalyst: 5 wt.% on volatile solid

표와 같이 실험으로 부터 얻어진 결과는 앞의 원료의 영향에서 검토한 것과 같이 원료에 함유되어 있는 수분의 영향을 크게 받았다. 이 결과는 원료의 수분의 함량은 공정에서 매우 중요함을 언급해 준다. 반응에서 얻어지는 총열량을 비교하기 위해 아래와 같이 에너지소비율이 구하여 졌으며 에너지소비율(ECR)은 아래와 같이 정의되었다.

$$ECR = \frac{\text{Energy required for thermal degradation}}{\text{Available energy in heavy oil produced}}$$

$$\begin{aligned}
 & \Delta Q_1 + \Delta Q_2 \\
 = & \frac{v * Y_0 * (1-W) * V_s * H_0}{W * C_{pw}dT + (1-W) * C_{ps}dT} \\
 = & \frac{v * Y_0 * (1-W) * V_s * H_0}{v * Y_0 * (1-W) * V_s * H_0}
 \end{aligned}$$

Where

$\Delta Q$  = 반응물을 반응온도까지 올리는데 필요한 에너지

$v$  = 에너지 효율

$Y_0$  = 얻어진 에너지원 수율

$W$  = 원료의 수분 함량

$V_s$  = 원료의 휘발성 물질의 함량

$\Delta Q_1$  = 물을 반응온도까지 올리는데 필요한 에너지

$\Delta Q_2$  = 건조된 음식폐기물을 반응온도까지 올리는데 필요한  
에너지

정의로 부터 에너지소비율(ECR)이 1보다 크면 처리에 필요한 에너지는 생산된 에너지보다 더 크며 반대로 에너지소비율(ECR)이 1보다 작으면 반응으로 부터 얻어지는 에너지는 반응에 필요한 에너지를 공급하고 남는다는 것을 보여준다. 그러므로 에너지소비율(ECR)을 작게할수록 경제적으로 우수함을 보여준다. 식으로 부터 얻어진 에너지소비율(ECR)의 계산은 아래와 같은 값을 적용하였다.

$$W: 0.80, C_{pw}: 4.18 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}, C_{ps}: 1.25 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

v: 0.6, Vs: 0.99

에너지소비율은 그림 18과 같이 수분의 함량에 따라 매우 다른 값을 보였다. 그림에서 보는바와 같이 에너지소비율은 수분의 함량에 크게 의존한다. 그러나, 반응에서 음식폐기물은 펌핑에 의해 주입하여야 하므로 조업조건으로 부터 제한이 걸린다. 에너지소비율은 수분함량이 0.80에서 1이므로 수분함량은 0.7에서 0.8이 추천할 만하다.

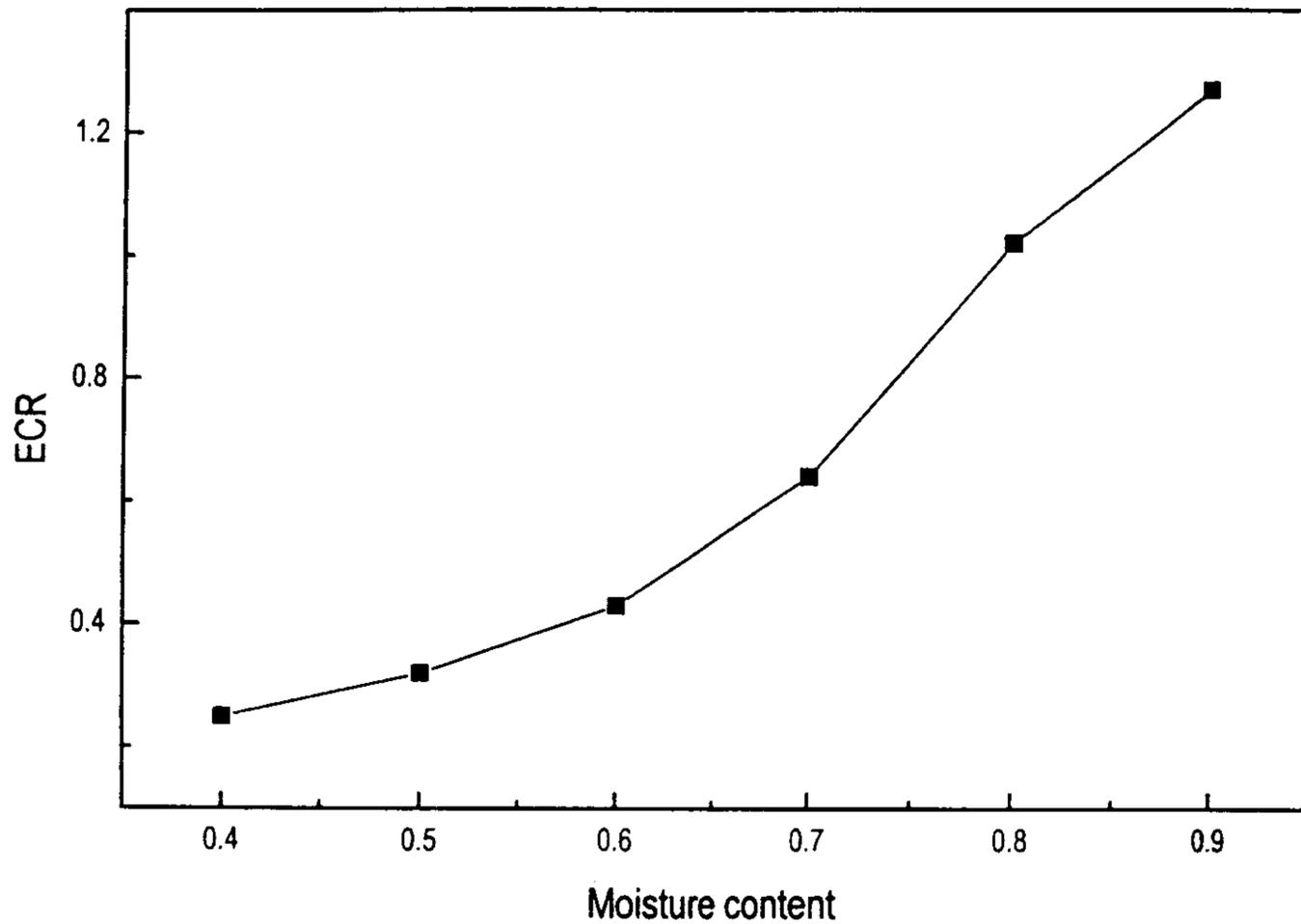


Fig. 18. Relationship between ECR and moisture content of food sludge

## 제 6절 경제성검토

우리나라의 생활폐기물 및 사업장일반폐기물 발생량은 표 35, 36과 같다. 표에서 보는 바와 같이 처리 모델도시로 서울을 선정하고 다음과 같이 처리량을 추정하여 1톤, 2톤 규모의 경제성검토를 하였다.

처리도시: 서울

서울의 음식폐기물 발생량: 4726 Ton/day

50곳에 설치장 건설을 가정

1일 처리량: 94.5 Ton/day

가정 1 : 25% 회수

1일 처리량: 24 Ton/day

시간당 처리량: 1 Ton/day : 반응기: 1.5 m<sup>3</sup>

가정 2 : 50% 회수

1일 처리량: 48 Ton/day

시간당처리량: 2 Ton/day : 반응기: 3 m<sup>3</sup>

이와같이 얻어진 결과를 이용하여 열분해나 촉매분해반응에 의한 음식폐기물의 처리에 대한 block diagram을 요약하여 그림 19에 나타내었다.

표 35. 생활폐기물 종류별 발생량<sup>1)</sup>

(단위: 톤/일)

구분 시·도·읍	총계	가연성							불연성				
		소계	음식물 쓰레기	종이류	나무류	고무 제품류	플라스틱류	기타대용 수입물	소계	연필계	금속 쓰레기	표시류	기타대용 수입물
계	62,940	44,558	19,764	11,546	2,822	2,817	3,331	6,078	18,382	9,780	3,732	1,986	2,884
서울	16,021	13,025	4,726	3,638	865	977	1,121	1,898	2,996	975	1,410	226	385
부산	9,047	4,002	2,026	1,076	172	56	162	310	1,045	517	168	162	178
대구	3,716	2,373	931	677	200	81	138	343	1,343	628	262	109	446
인천	2,358	1,408	765	225	79	22	60	258	950	487	260	91	152
광주	1,477	950	392	288	80	48	83	79	527	327	89	70	41
대전	1,706	1,402	798	322	15	22	176	69	304	181	58	19	46
경기	9,275	6,849	3,011	1,804	390	225	545	874	2,426	1,318	364	283	461
강원	2,641	1,494	622	450	145	71	115	91	1,147	617	103	101	96
충북	1,941	1,073	468	265	76	71	81	112	868	438	121	123	186
충남	2,995	2,070	975	468	126	98	180	223	925	614	134	56	121
전북	2,545	1,701	950	316	110	32	145	148	844	562	49	134	99
전남	3,487	2,174	1,162	429	158	64	118	249	1,313	880	99	140	194
경북	3,880	2,143	1,020	637	121	97	165	119	1,437	754	232	255	196
경남	5,388	3,396	1,718	766	283	123	195	312	1,993	1,234	323	218	219
제주	765	500	200	186	23	27	67	8	265	120	60	21	64

표 36 사업장 일반폐기물 종류별 발생량 <sup>1)</sup>

(단위: 톤/일)

구분 사·요명	총계	가 업 생						물 업 생						
		소계	종이류	나무류	고무 폐기물	오니물	종식물성 폐기물	소계	방재	연소재	분진류	건축물 폐기물	공속 소기류	오기류
계	55,969	7,350	1,662	1,445	166	2,439	1,616	46,619	26,766	9,024	4,407	3,667	2,947	1,576
사	2,495	1,301				1,299	2	1,184	9			1,184		1
가	701	73		1		72		628		9	7	373	1	238
대	284	84	33	18	7	28	8	200	30	23	10	36	45	38
학	4,068	819	125	471	25	59	139	2,899	1,437	35	125	975	396	300
방	384	303	97	22	28	140	6	81	4	7	3	33	24	10
대	164	40	9	3	3	4	21	128	14	3	2	27	7	75
경	1,028	440	122	48	21	219	38	368	23	26	43	103	214	177
방	1,808	70	21	13	10	9	17	1,435	74	1,206		57	66	12
상	427	244	39	18	2	104	69	163	11	68	4	25	40	15
상	2,669	139	46	22	24	28	23	2,530	28	2,248	76	24	44	105
번	916	579	66	46	3	299	152	336	101	137	36	21	36	8
위	16,734	169	21	19	4	8	65	16,626	16,787	458	279	27	65	27
경	19,866	2,449	836	667	11	143	664	17,423	9,822	4,611	1,806	312	1,582	68
경	4,368	999	261	212	29	59	69	3,998	234	178	2,022	670	407	187
계	117	117					117							

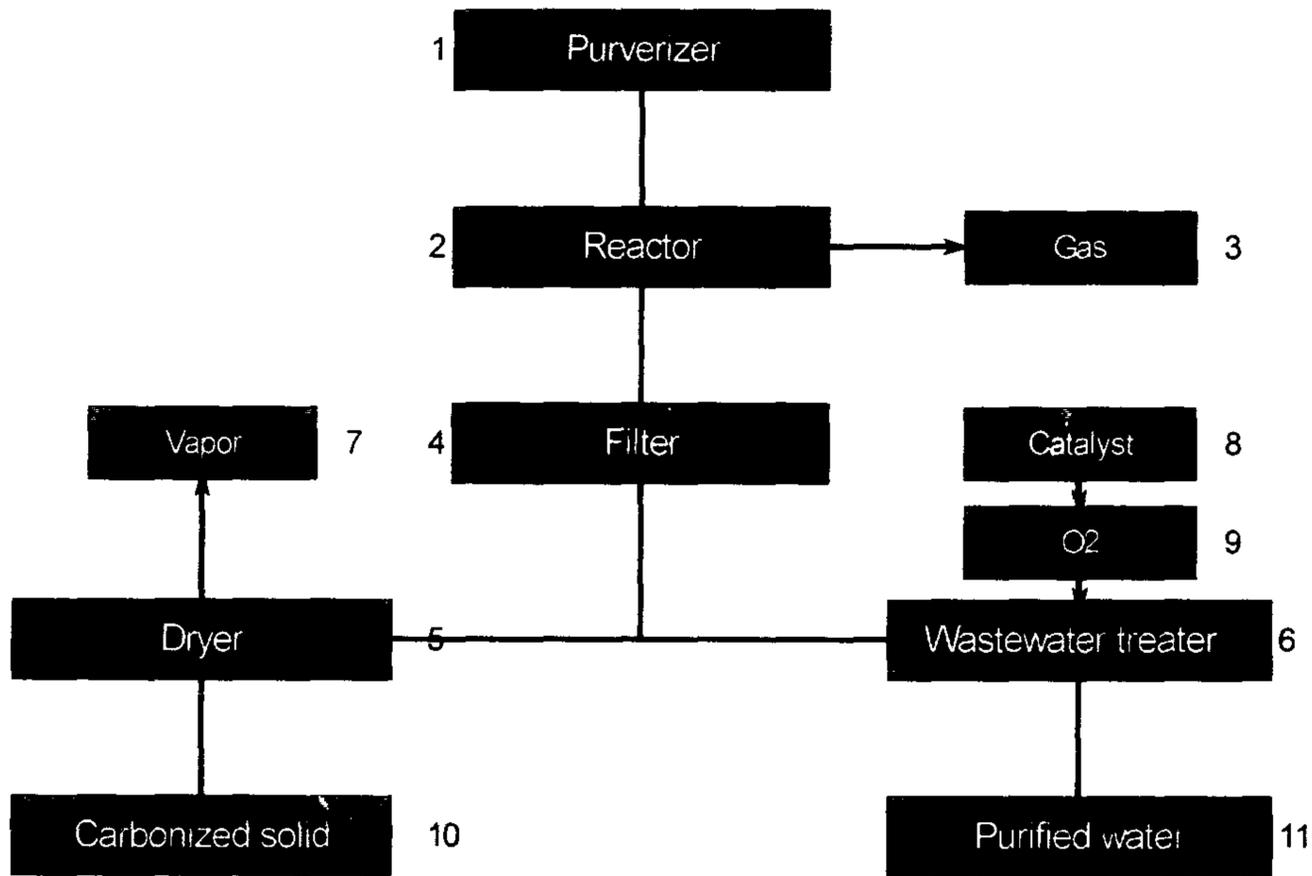


Fig. 19. Block diagram for treatment of food sludge

본 연구에서 얻어진 아래와 같은 연구결과를 토대로 하여 얻어진 물질 수지, 1톤, 2톤 규모의 시설비 및 공정흐름도를 구했다.

<반응조건>

\* 열분해 반응

수분함량: 80%

촉매: Acidfied layered catalyst

고화탄소 전환율: 44%

\* 폐수처리 반응

촉매: Copper catalyst

산소압력: 20 kg/cm<sup>2</sup>

폐수의 COD 값: 10,000 ppm

전환율: 99%

# 1. 물질수지

단위: kg

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Feeding solid	200	200		88	88					88	
Water	800	800		800	100	700	95				700
Layered catalyst		1								1	
oil				62		62					1
NaCl				39		39					39
Copper catalyst								0.5			
CO <sub>2</sub>			5			80					
CH <sub>4</sub>			5								
O <sub>2</sub>									61		
Carbonized solid										88	

## 2. 1톤, 2톤 규모 시설비

품명	Case 1 (1톤)		Case 2 (2톤)	
	규격	가격	규격	가격
Dewatering 수집탱크	6,000L PE	3,800,000	12,000L PE	5,200,000
Puverizer	1,500L SUS	11,000,000	3,000L PE	17,000,000
슬러리펌프	20L/min	3,200,000	40L/min	3,600,000
열분해반응기	1,500L SUS	12,000,000	3,000L SUS	20,000,000
축매탱크	10L	500,000	20L	900,000
축매피더	200gr/min	1,900,000	400gr/min	2,600,000
Transferring펌프	20L/min	460,000	40L/min	570,000
Centrifuge	24 inch SUS316	25,000,000	24 inch SUS316	25,000,000
열풍건조기	2 kg/min	2,700,000	4 kg/min	3,800,000
Conveyer	2 kg/min	3,500,000	4 kg/min	3,100,000
폐수처리반응기	1,500L SUS	13,000,000	3,000L SUS	20,000,000
설치비		16,000,000		19,000,000
소계		93,060,000		120,700,000

### 3. 공정흐름도

TIME													TOTAL
INPUT													HR/BATCH
EQUIPMENT													EQUIPMENT
OUTPUT													OUTPUT
LINE NO.													KG/BATCH
PROCESS		LEED SUDGE CHARGE SHATTER	SHATTER	AGITATION	FILTRATION	TANK	TRANSFER	OTHER	GATHER	DRYER	REACTION AGITATION	GAS GATHER	LINE NO.
OP CONDITION	TEMP. & PRESS. (KG/CM <sup>2</sup> )	-	-	200	40	-	-	40	-	40	200	-	PROCESS
		ATM	ATM	15	3	ATM	ATM	ATM	ATM	ATM	15	0	OP CONDITION

## 제 7 절 결 론

1. 한국인의 음식폐기물중 많은 부분을 차지하는 무우를 원료로 사용하여 얻어진 최적조건에서 화학연구소 식당에서 얻어진 음식폐기물을 열분해시킨 결과, 얻어진 주생성물은 탄소가 주성분인 고형생성물이었다.
2. 식당에서 나오는 음식폐기물을 본 반응에 직접 사용하여 얻은 고형물은 음식폐기물에 함유되어 있는 수분의 양에 크게 의존하였으며 반응에 필요한 총 열량의 약 100-185%에 상당하는 열량을 나타냄으로써 에너지원으로 활용가능성을 확인하였다.
3. 반응생성물의 양을 증가시키기 위하여 여러가지 촉매를 검토한 결과 산처리한 층상촉매가 본 반응에서 좋은 활성을 나타내었으며 촉매를 산처리하면 산처리전에 비해 표면적, basal spacing, 암모니아의 흡착량 및 산점을 증가시켜 반응성이 크게 향상되었다.
4. 처리후의 폐수의 성분은 컬럼크로마토그래피 방법에 의해 분리된 후 GC/MS에 의해 확인되었다.
5. 음식폐기물 처리로 부터 얻어진 폐수의 처리는 페톤산화법보다 고압 촉매산화방법이 적합하였다. 고압산화방법에 의해 처리한 결과 99%의 전환율을 보였다.
6. 2 리터규모의 연구에서 얻어진 결과로 부터 1톤, 2톤 규모의 연구를 위한 물질수지 및 장치비를 제시하였다.

## 제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

### 제 1 절 연구개발 목표 달성도

#### 1. 연차별 연구목표 및 내용

구분	연구개발목표	연구개발내용 및 범위
1차년도	-촉매선정	-국내 폐기물 종류 및 배출량 조사 -반응실험장치 제작 -촉매선정 및 반응조건 검토
2차년도	-최적반응계 선정 -폐수처리	-최적 반응기 선정 -폐수처리 촉매 산화방법 개발
3차년도	-신촉매 개발 -폐수처리 공정 개발	-새로운 분해 촉매 개발 -단위공정 기초자료 확립

#### 2. 연구개발 목표 달성도

계획: —————→

달성: .....→

연구개발내용	추진일정											
	1차년도				2차년도				3차년도			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
국내 폐기물 종류 및 배출량 조사	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
반응실험 장치	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
촉매선정 및 반 응조건 검토	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
폐수처리방법 개발	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
분해촉매 개발	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
단위공정 기초 자료 확립	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→

### 3. 연구결과 활용

가. 특허출원: 3편

나. 논문: 1편

다. 학회발표: 4편

### 제 2 절 대외기여도

1. 매일 다량 발생하는 음식폐기물 환경문제 해결
2. 지방자치단체 폐기물처리장에 1톤 규모의 연속공정 시범시설을  
환경업체와 공동으로 설치 추진중에 있음
3. 열분해 처리법의 에너지를 이용한 새로운 폐수처리 방법 개발
4. 개발된 새로운 폐수처리 촉매를 이용하여 공장에서 배출되는 유독성  
폐수에 적용하고 있음

## 제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

우리나라의 음식폐기물 성분중 가장 높은 비율을 차지하고 있는 무우를 음식폐기물의 모델로 선정하여 1,2차년도 연구에서 얻어진 최적 조건에서 여러종류의 촉매를 검토하여 활성이 우수한 촉매를 개발하였다.

함수율이 약 95% 인 무우를 주성분으로한 음식폐기물을 무촉매하에서 열분해시킨 결과, 얻어진 주생성물은 불포화 탄화수소가 주성분인 고형생성물이었고 그 양은 1.5% 미만으로 감량효과는 98.5% 이상이었다. 이 고형물의 열량은 약 4,500 cal/g 이상으로 국산무연탄보다 열량이 높은 양질의 에너지원으로 활용할 수 있음을 확인하였다.

본 연구소 식당에서 나온 음식폐기물은 밥의 함량이 높아 그 함수율이 약 80% 로 낮았으며 이를 본반응에 직접 사용하여 얻은 고형물은 반응장치의 온도상승을 위한 운전에 소요되는 총열량의 약 180%에 상당하는 열량을 나타냄으로써 자체 운전비 충당은 물론, 에너지원으로서의 활용가능성을 확인하였다.

본 기술을 포함한 음식폐기물의 열처리 기술은 함수율이 비교적 높은 우리나라의 음식폐기물 특성상 반드시 처리 후 폐수처리 문제를 동반하게 되므로 폐수처리 연구를 수행하였다. 펜톤산화법, 고압촉매산화법을 폐수처리에 응용하여 음식폐기물 처리 종합체계를 구축하였다.

특히 이 신기술은 본 반응에서는 음식폐기물에 적용하였으나 고함수율의 슬폐기물, 제지폐기물, 목재폐기물등의 셀룰로즈성 폐기물 뿐만 아니라 하수오물 처리기술에 다양하게 활용될 수 있을 것이며, 독성 화합물을 포함하는 폐수의 처리에도 활용될 것이다.

## 제 6 장 참고문헌

- 1) 전국 폐기물 발생 및 처리 현황 (1994).
- 2) 폐기물 처리의 효율적 운영 방침 연구, 한국환경기술원 (1994).
- 3) 폐기물의 효율적 관리를 위한 경제적 수단 도입 방안,  
한국환경기술원 (1994).
- 4) 폐기물관리,환경처 폐기물 관리국, (1990).
- 5) Yokoyama, S., Szuki, A., Murakami, M., Ogi, T. and  
Koguchi, K.; Chem. Lett., 649 (1986).
- 6) Yokoyama, S., Ogi, T., Koguchi, K., Szuchi, A. and  
Nakamura, T.; J. Chem. Eng. Jap., Vol.21, No.3 (1988).
- 7) Bayer, E. and Kutubbudin, M., Pro. Int. Recycl, Congr.,  
Vol. 1 (1982).
- 8) Piskorz, J., Scott, D.S., Westberger, B., Ind. Eng. Chem.,  
Process Des. Dev., 25, 265 (1986).
- 9) Yokoyama, S., Szuki, A., Murakami, M., ogi, T., Koguchi, K  
and Nakamura, E.; Fuel, 66, 1150 (1987).
- 10) Potter, F.J., Roth, J.A., Hazardous Waste & Hazardous  
Materials, Vol. 10, No. 2, 151 (1993)
- 11) Krajnc, M., Levec, J., Applied Catalysis B: Enviromental, 3,  
L101-L107 (1994).
- 12) Levec, J., Ger. Offen. DE, 3,938,835, 29 May (1991).
- 13) Schum, W.C., Satterfield, C.N. and Wentworth, R.L.,  
Hydrogen peroxide, Reinhold Publishing Co., (1955).

- 14) Farhataziz, A.B., National Standard Reference Data system (NSRDS-NBS 59), U.S. Dept. of Commerce, (1977).
- 15) Lee, K.W., Kim, S.B., Jun, K.W. and Shim, E.K.; New J. Chem., Vol.17, 409-411 (1993).
- 16) Kim, S.B., Lee, K.W., Kim, Y.J. and Hong, S.I., Bull. Korean Chem. Soc., Vol.15, No.6, 424 (1994).
- 17) Levec, J., Applied Catalyst, 63, L1-L5 (1990).
- 18) Jaulin, L. and Chronet, E., Can. J. Chem. Eng., 65, 64 (1987).
- 19) Ohta, H., Gato, S., Ind. Eng. Chem. Fundamental 19 (2), 180 (1980).
- 20) Subbanna, P., Grrene, H. and Desal. F., Environ. Sci., Technol, 22(5), 557 (1988).
- 21) Sadana, A., and Katzer, J.R., Ind. Eng. Chem. Fundam., 13, 127 (1974).
- 22) Pintar, A. and Levec., J. Chem. eng. Sci., 47 (9-11), 2395(1992).
- 23) Keney, C.W., Uchida, A., US Patent 4,582,613 (1986).
- 24) Ohtani, T., Nishiyama, S., Tsuruya, S., and Masai, M., New Frontiers in Catalysis, Proceed. 10th., 1999(1992).
- 25) Spivey, J.J., Ind. Eng. Chem. Res., 26(11), 2165 (1987).