

(뒷면) (옆면)

(앞면)

15CTAP-C 077533-00 2 4cm 아임계(150 atm 이하) 압력조건하 대심도 유기폐기물 무해화 연속반응모델 및 설계코드 원천기술 연구 최 종 보 고 서 2016 국 토 교 통 부 국토교통과학기술진흥원 Infrastructure R&D Report	보안 과제(), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개() 국토교통기술촉진연구사업 제○차 연도 최종보고서 R&D /15CTAP-C077533-002 아임계(150 atm 이하) 압력조건하 대심도 유기폐기물 무해화 연속반응모델 및 설계코드 원천기술 연구 최종보고서 2016. 8. 25. 주관연구기관 / 한국건설기술연구원 국토교통부 (전문기관) 국토교통과학기술진흥원
---	---

2. 제출문

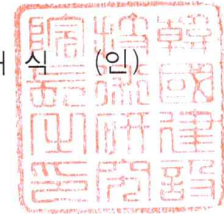
제 출 문

국토교통과학기술진흥원장 귀하

‘아임계(150 atm 이하) 압력조건하 대심도 유기폐기물 무해화 연속반응모델 및 설계코드 원천 기술 연구’(연구개발 기간 : 2014.07.11 ~ 2016.07.10) 과제의 최종보고서 12부를 제출합니다.

2016. 08. 25.

주관연구기관명 : 한국건설기술연구원 (대표자) 이 태 식 (인)



주관연구기관책임자: 황 인 주

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에 동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	C077533	총 연구기간	2014.07.11. ~ 2016.07.10.	단계구분	1/1 (해당단계)/(총단계)
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명	기초원천			
연구과제명	대과제명	-			
	세부과제명	아임계(150 atm 이하) 압력조건하 대심도 유기폐기물 무해화 연속 반응모델 및 설계코드 원천기술 연구			
연구책임자	황인주 연구위원	해당단계 참여 연구원 수	총: 8 명 내부: 명 외부: 명	해당단계 연구개발비	정부 :400,000천원 기업 : 천원 정부외: 천원 계: 400,000천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총: 8 명 내부: 명 외부: 명	총 연구개발비	정부 :400,000천원 기업 : 천원 정부외: 천원 계: 400,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	한국건설기술연구원(환경·플랜트연구소)			-	
국제공동연구	-			-	
위탁연구	-			-	
본 연구는 유기폐기물의 효과적 처리가 가능한 습식산화플랜트 기술에 있어 기존 방식(전기·기계적인 반응기 가압)의 소비동력과 설치공간 등을 절감할 수 있는 중력가압(수두압) 관류형 반응기 내 반응 메커니즘, 이론 및 해석모델 등에 관한 기초연구임				보고서 면수 : 167	
본 연구를 통하여 대심도에 설치되는 관류형 습식산화반응기 내 반응메커니즘을 조사·분석하고 반응율에 영향을 미치는 인자(압력, 온도, 체류시간 등)를 확립함					
또한 반응메커니즘은 물질전환에 따라 단계특성을 구분하고, 유기폐기물의 습식산화반응을 이론적으로 전개하기 위한 kinetic model을 정립하고, 산화제가 투입되는 반응영역에 대한 유동특성을 평가하여 정성적인 분석을 도모함					
이를 기반으로 대심도 아임계 조건 하 반응특성을 모사하기 위한 기초모델을 수립하고, 이의 개선을 통하여 연속적인 산화반응을 모사할 수 있는 해석모델을 개발하여 선행연구 및 실험결과와 비교를 통한 검증을 수행하고 실용급 용량에 대한 변수 민감도 분석을 실시하여 해석모델의 기초를 확립함					
그리고 후속 연구로 발전시키기 위한 로드맵을 기획하여 도시의 유기폐기물 등에 효과적인 대심도 GPR(Gravity Pressure Reactor) 기반 습식산화플랜트 실증연구 기반을 마련함					

연구의 목적 및 내용	- 본 연구는 유기폐기물의 효과적 처리가 가능한 습식산화플랜트 기술에 있어 기존 방식(전기·기계적인 반응기 가압)의 소비동력, 설치공간 등을 절감할 수 있는 중력가압(수두압) 관류형 반응기 내 습식산화 메커니즘, 이론 및 해석모델 등에 관한 기초연구를 통하여 후속 실용화 연구기반을 마련하는데 목적이 있음 - (1차년도) ▪관련분야 선행 논문 및 특허 등 선행연구 조사, 분석 ▪아임계 조건하 대심도 연속산화반응메커니즘과 영향인자 정립 ▪산화반응에 미치는 영향인자를 분석평가하기 위하여 이론적 해석모델을 수립 ▪반응속도모델을 기초로 기초이론 수립 및 반응특성 분석 - (2차년도) ▪대심도 반응기 형식에 따른 Mass & energy balance 모델수립 ▪반응기 내 산화제 주입위치, 반응수율 촉진기제 등 검토 ▪반응모델 검증 및 실용급 용량에 대한 설계변수의 민감도 평가 ▪Batch type 반응유닛을 bench-scale로 설계, 제작, 실험평가 ▪후속 실증연구 추진을 위한 로드맵 수립				
연구개발성과	- 습식산화, GPR, 촉매방식 등 기술(특허 포함)동향 분석결과 - 수직형 GPR 반응 영향인자 및 반응메커니즘 분석, 산화제 공급부 해석결과 - GPR 시뮬레이션 모델 수립 및 비교·검증, 다양한 조건에 대한 최적화 시뮬레이션 결과 - 유동 및 산화반응 실험을 위한 장치 설계/제작, 평가결과				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	- 습식산화, GPR, 촉매방식 등 기술(특허 포함)동향 분석결과 ⇒ 회피특허, 반응기 형상·계통 설계, 후속 연구를 위한 공백기술 파악에 활용 - 수직형 GPR 반응 영향인자 및 반응메커니즘 분석, 산화제 공급부 해석결과 ⇒ GPR 설계, 특허출원 아이디어, 후속 실용화 scale-up 모델개발에 활용 - GPR 시뮬레이션 모델 수립 및 비교·검증, 다양한 조건에 대한 최적화 시뮬레이션 결과 ⇒ 해석엔진 설계 소스코드 개발, 후속 연구에서 상용급 설계코드 개발에 활용 - 유동 및 산화반응 실험을 위한 장치 설계/제작, 평가 ⇒ 다상유동모델의 평가, 유동제어방법의 고안, 연속운전 시스템 설계에 활용				
핵심어 (5개 이내)	중력가압반응기	습식산화반응	아임계	대심도	유기 폐기물

〈 SUMMARY 〉

Purpose & Contents	- In this study, wet air oxidation (WAO) technology is handled to be capable of effective treatment of organic waste water, WAO mechanisms within gravity pressure (head pressure) vessel reactor that can reduce power consumption, installation space, etc. of previous method(electrical·mechanical reactor pressure). Aim of this study is to have follow-up commercialization research foundation through the fundamental research on the theories and analytical model. - (First Year) ▪ Related field preceding paper, patent, etc. preceding research analysis of investigation ▪ Found a deep well continuous oxidation reaction mechanisms and influence factors under subcritical condition ▪ Establishment a theoretical analysis model for analysis evaluating influential factor on the oxidation reaction ▪ Analysis of reaction characteristics and establishing basic theory base on reaction kinetic models - (Second Year) ▪ Establishment of mass&energy balance model on deep well reactor types ▪ Examination of oxidants injection position and reaction yields accelerator ▪ Investigation of reaction model & sensitivity evaluation of design parameters for commercialization capacity. ▪ Batch type reaction units to design, produce, experimental evaluate a bench scale ▪ Establishment of road map for follow-up commercialization research promotion
Results	- Technical trend (included patent) analysis results of WAO, GPR, catalytic WAO, etc. - Vertical GPR reaction influence factors and reaction mechanism analysis, oxidants feed analysis results - Establishment and investigation·comparison GPR simulation models, optimization simulation results for various conditions - Equipments design/production, evaluation results for fluids and oxidation reaction experimental
Expected Contribution	- Technical trend (included patent) analysis results of WAO, GPR, catalytic WAO, etc. ⇒ Avoid patent, reactor configuration·system design, utilizing of non-technology to identify research for follow-up research - Vertical GPR reaction influence factors and reaction mechanism analysis, oxidants feed analysis results ⇒ GPR design, a patent application idea, utilization on follow-up commercialization scale-up model development - Establishment and investigation·comparison GPR simulation models, optimization simulation results for various conditions

	⇒Analysis engine design source code development, utilization on commercial grade design code development at follow-up research -Equipments design/production, evaluation results for fluids and oxidation reaction experimental ⇒Evaluation of multiphase flow model, design of the flow control model, utilization on continuous operation system design				
Keywords	gravity pressure reactor	wet air oxidation reaction	sub-critical	deep well	organic wastes

<CONTENTS>

Chap. 1 Overview of R&D project	1
1. Needs of R&D	1
2. Necessity of R&D	2
3. R&D scope	4
Chap. 2 Domestic/international technologies & development trends	6
1. Domestic/international research trend and academic achievements	6
2. Domestic/international related technology patents trends	19
3. Domestic/international market analysis and industry trends	39
4. Implications and over-all conclusion	43
Chap. 3 R&D contents and results	45
1. R&D results summary	45
2. Investigation of continuous oxidation reaction mechanism	46
3. Establishment and correction of GPR theory model	65
4. GPR reaction analysis model deduction and investigation	79
5. GPR multi phase fluid simulation and reaction unit assessment	121
6. Establishment of follow-up road map	148
Chap. 4 Objectives achievements & related area contribution	154
Chap.5 Utilization plan of R&D results	159
1. R&D results application plan	159
2. Follow-up research plan	160
Chap.6 Collected international S&TI in the research process	161
Chap.7 Security level of R&D results	161
Chap.8 Research facilities and equipments status in national science and technology information system	161
Chap.9 Safety measures performance results of laboratory, etc. of carried out R&D project	161
Chap.10 Typical research records of R&D projects	162
Reference	163

〈 목 차 〉

제1장. 연구개발과제의 개요	1
1. 연구개발 목적	1
2. 연구개발의 필요성	2
3. 연구개발 범위	4
제2장. 국내외 기술 개발 현황	6
1. 국내외 연구동향 및 학술적 성과	6
2. 국내외 관련 기술 특허 동향	19
3. 국내외 시장분석 및 산업동향	39
4. 시사점 및 종합	43
제3장. 연구 수행 내용 및 성과	45
1. 연구개발결과 요약	45
2. 연속산화반응메커니즘 규명	46
3. GPR 이론모델 수립 및 보정	65
4. GPR 반응 해석모델 도출 및 검증	79
5. GPR 다상유동 시뮬레이션 및 반응유닛 평가	121
6. GPR 경제성 분석	147
7. 후속 로드맵 수립	148
제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	154
제5장. 연구개발성과의 활용계획	159
1. 연구개발성과 활용 방안	159
2. 후속 연구계획	160
제6장 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술정보	162
제7장 연구개발성과의 보안등급	161
제8장 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	161
제9장 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	161
제10장 연구개발과제의 대표적 연구 실적	162
참고 문헌	163

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

본 연구는 소비동력의 획기적 저감(60% 이상)과 열에너지 회수가 가능한 대심도 유기폐기물 무해화 연속반응 이론모델을 확보하여 관련기술의 실용화 연구개발 추진을 위한 기반을 마련하는데 목적이 있다.

이를 위하여 본 연구의 목표는 아임계 산화조건(150 atm 이하)을 갖는 대심도(1.5 km 이하)에 수직형으로 설치되어 중력가압에 의하여 형성되는 수두압을 이용하여 지상식 유기폐기물 처리공정에 비하여 가압동력을 최대 60% 저감할 수 있는 다음 기술을 확보하는데 있다.

(1) 대심도 유기 폐기물 무해화 연속반응모델(TRL 3 수준)

(2) 이를 이용한 해석·설계 기초코드(TRL 4 수준)

○ 제안기술의 기본개념 및 원리

- 원리: 수직방향 심정(1500 m 내외)에 수두압이 형성되도록 설치한 중력가압 반응기(gravity pressurized reactor) 내에서 액상화 유기 폐기물이 연속 이동하면서 산화반응을 통해 물질을 분해, 전환되는 원리를 적용

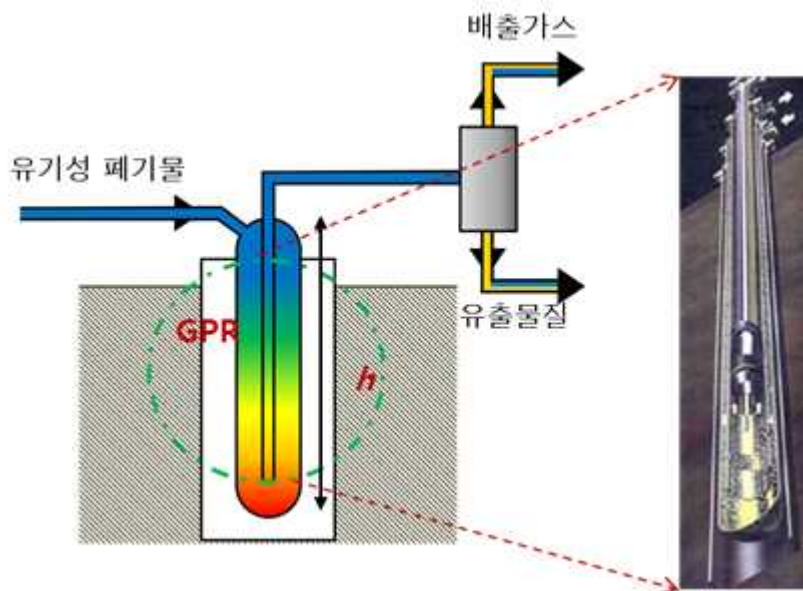


그림 1.1.1 대심도 중력가압식 산화반응기 원리 및 개념도

- 특징: 대심도에 수직 길이방향으로 설치된 반응기 내에 자연적인 수두압이 발생하여 반응압력을 형성하므로 압축동력소비가 대폭 감소하며, 단지 반응물질의 이송에 수반되는 마찰저항과 입·출구 위치수두에 따른 동력만이 소요됨

※ 반응압력 형성에 소요되는 동력을 수두압으로 대체하여 공정에 소요되는 동력을 60% 이상, 수직으로 설치되는 시스템으로 시공 평면적이 기존 소각시설에 비하여 80% 이상, 설치비용은 50% 이상 감소시킬 수 있는 장점이 있음

2. 연구개발의 필요성

가. 기술적 측면

제안 기술은 대심도에 설치된 수직형 반응기내 수두압을 이용하여 에너지 소모를 보완한 기술로서 반응기 내 반응 메커니즘의 규명과 모델 수립이 중요하며, 액상화 슬러지 처리, 난분해성 물질 처리 및 선택적 에너지 연료화에 접목이 가능한 과급효과가 큰 플랜트 기술 분야이다.

종래의 슬러지 등 유기 폐기물 처리를 위한 촉매산화, 비촉매 습식산화기술의 문제점은 반응압력 조건을 유지하기 위하여 압축기를 도입하므로 에너지 소모가 큰 단점이 있다. 이에 반하여 제안 기술은 압력형성에 소요되는 에너지를 대심도 반응기 내 수두압으로 대체하여 압축기에 의한 전기동력을 60% 이상 절감할 수 있는 분야이다.

국외의 경우에는 미국, 영국, 네덜란드 등을 중심으로 유기성 하수 슬러지나 하수 수용액을 처리하는 데 적용하여 왔으니 최근 아임계 및 초임계 조건에서 내부식성을 가지는 복합재료의 개발이 진척됨에 따라 보다 고온고압에서 유지물의 연료화, 유해성 폐기물의 분해 등을 목적으로 기술개발이 진척되고 있다((2. 연구동향 분석 참조).

본 기술과 관련하여 과거에는 주로 노하우(know-how) 형태로 기술을 보유하고 있었으나 최근 들어 사업화를 위한 특허를 출원하는 추세에 있어 능동적인 원천성 확보 대책마련이 필요한 시점으로 판단된다(나. 국내외 관련기술특허 동향 참조).

그간 국내에서는 주로 열적 산화공법이 주로 연구되었으며, 본 기술과 관련하여 체계적으로 추진된 사례가 미미한 실정으로 실증규모 플랜트로서 연구개발 이전 단계에서 해당기술의 가능성과 이론적 기초를 확립하고 원천성을 확보하기 위한 기초연구가 시급한 실정이다.

※ 국토교통부 플랜트연구사업의 중장기계획 상 “대심도 폐기물 무해화 플랜트 기술”의 실증개발과 연계방안을 모색

나. 경제·산업적 측면

본 기술은 국내·외 하수처리장, 쓰레기소각장, 매립지 침출수 처리장 등에 수요가 크며, 국제적인 환경규제 강화로 인하여 시장규모가 증가할 것으로 전망되는 분야이다. 또한 기술개발 성공시에 초기투자비 및 LCC 비용이 소각시설에 비하여 약 40% 수준으로 전망되며, 차세대 하수처리장 및 매립장에서 활용가치가 클 것으로 판단된다.

※ 선도기업인 미국의 GeneSysts나 네덜란드의 Providentia Envio. Solutions 등은 비용 측면에 있어 기존 소각방식에 비하여 약 40%의 절감 효과가 있는 것으로 평가(열회수, 연료전환, 환경규제 등을 고려시 효과는 더 클 것으로 예측)

그리고 유기성 폐기물로부터 생산되는 가스를 정제, 변환하여 다양한 연료(에탄올, 알코올, 합성가스(CO+H₂)등의 생산이 가능하며, GPR 에너지 전달계통과 반응기를 건설하기 때문에 기술개발 성공시 천공 및 기자재 산업 연관 등 수반효과가 클 것으로 예상된다.

국외 시장 진출 측면에서 유럽, 미국 등에서는 광역단위의 도시쓰레기를 처리하면서 발생가스를

연료화하기 위한 시범사업이 진행되고 있어 관련 사업에 참여를 위한 국내 기반 마련의 적기로 보이며, 중국 및 동남아시아에서 아직 대안이 없는 유기성 폐기물, 하수슬러지에 대한 처리대안이 될 수 있어 향후 시장진출이 증가할 것으로 전망된다.

그리고 모든 유기화합물이 완전산화반응 후 발생하는 CO₂나 CO 및 H₂ 등으로 전환되므로 무해화 처리가 가능하며, 발생하는 가스(CO₂, CO, H₂ 등)는 메탄올 합성이나 액체탄산가스 생산 등은 화학산업에 해당되는 여타 공정으로 파급효과가 클 것으로 전망된다.

다. 사회적 측면

국내외적으로 도시, 산업단지 등에서 배출되는 생활쓰레기, 하수 슬러지, 폐유, PCBs 등과 같은 폐기물에 대한 관리 및 처리, 이동 등에 관한 규제강화에 따른 대처기술이 요구되고 있다.

※ 2012년부터 슬러지 해양투기 억제 (런던협약 1996 의정서가 2006년 발효)

※ PCBs 등 유해물질 국가 간 이동 규제 (2004년 5월부터 스톡홀름 협약이 발효)

Kyoto protocol 및 Post Kyoto체제 등 기후변화, 환경관련 국제규범 강화에 대처하기 위한 국가정책의 적극적인 실천이 필요하며, 이를 위한 기술개발에 투자지원이 필요하다.

※ 제15차 유엔기후변화협약 당사국 총회(2009.12.19, 코펜하겐 합의(Copenhagen Accord): 각국은 온실가스 감축목표를 제시 (한국은 2020년 BAU 대비 30% 감축)

※ 정부에서는 2020년 국가온실가스 감축목표를 배출전망치(BAU) 대비 30% 감축기로 결정(국무회의, 2009.11.07)

이러한 슬러지, 폐수 등 유해폐기물의 배출 및 이동이 규제됨에 따라 이의 자체 처리와 부산물 활용기술이 중요하게 대두되고 있으며, 이러한 기술의 확보를 통하여 사회적 갈등을 해소하고 국민편익을 도모할 수 있을 것으로 기대된다.

3. 연구개발 범위

○ 제안기술의 차별성

본 연구에서 제안하고 있는 기술은 습식산화플랜트 기술 범위에서 습식산화공정의 근간이 되는 반응기를 대상으로 하고 있으며, 기존의 소각, 매립, 열적 산화방식에서 가압 동력 저감 및 설치 공간 축소가 가능한 대심도 GPR(gravity pressurized reactor)을 이용한 습식 산화방식으로 차별성을 가지고 있다.

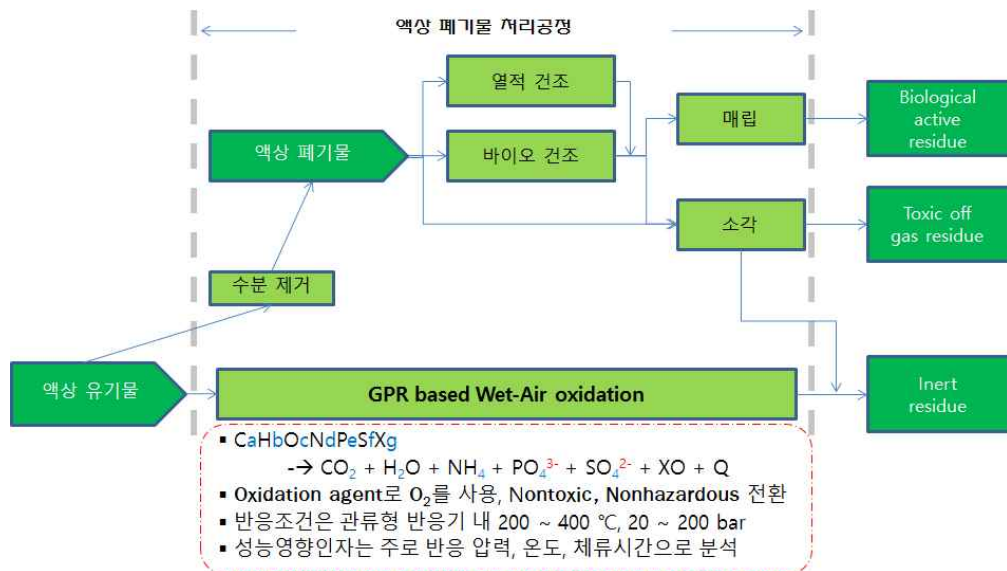


그림 1.3.1 대심도 중력가압식 습식산화반응방식의 차별성

○ 연구범위

주요 연구범위는 습식산화공정의 근간이 되는 반응 메커니즘과 유동양상, 이론적 해석모델 및 검증, 관류형 반응모델 수립 및 코드 생성, 후속 연구계획 수립 등으로 설정하고 있다. 세부사항은 다음과 같다.

- 관련분야 선행 논문 및 특허 등 선행연구 조사, 분석
- 아임계 조건하 대심도 연속산화반응메커니즘과 영향인자 정립
- 산화반응에 미치는 영향인자를 분석평가하기 위하여 이론적 해석모델을 수립
 - * 다상유동/Plug flow 모델 → 물질전달/반응속도 → 연속반응모델
- 반응속도모델을 기초로 반응활성조건 분석 및 모델링
- 물질 및 에너지변환, 반응기 구조형식 등 모델링
- 대심도 반응기 형식에 따른 Mass & energy balance 모델링 및 해석
- 반응기 구조 및 산화제 주입에 따른 점화 위치 선정, 반응수율 촉진기제 평가
- Batch type 반응유닛을 설계, 제작, 실험평가
- 해석모델 및 실험식을 이용한 해석엔진, 설계 라이브러리, scale-up 성능평가

○ 연차별 연구목표 및 내용

연차	연구목표	주요연구내용
1차년도	연속산화반응메커니즘 규명	▪ 관련분야 선행 논문 및 특허 등 선행연구 조사, 분석 (선행사례, 경제성, 문제점 등 분석) ▪ 아임계 조건하 연속산화 메커니즘과 영향인자 정립 ▪ 아임계 조건(150 atm 이하)하 액상화 유기폐기물의 연속산화반응 메커니즘을 규명
	GPR 이론모델 확립 및 보정	▪ 반응속도모델을 기초로 반응활성조건 분석 ▪ 물질 및 에너지변환, 반응기 구조형식 등 모델링 ▪ 산화반응에 미치는 영향인자를 분석평가하기 위하여 반응기 해석모델을 수립 ▪ 기술적인 개념과 아이디어를 구체화하여 특허 등 출원
2차년도	GPR 반응모델 도출 및 검증	▪ 대심도 반응기 형식에 따른 Mass & energy balance 모델링 및 해석 ▪ 반응기 구조 및 산화제 주입에 따른 점화 위치 선정, 반응수율 촉진기제 평가 ▪ 실용급(1 ton/h) scale-up 시뮬레이션 성능평가에 활용이 가능한 기초 알고리즘 및 라이브러리 등을 도출 ▪ 연속산화반응 메커니즘을 규명하고 해석모델을 TRL3 수준으로 도출
	GPR 소스코드 기초모델 작성/평가	▪ Batch type 반응유닛을 bench-scale로 설계, 제작, 실험평가 ▪ 해석모델 및 실험식을 이용한 해석엔진, 설계 라이브러리, scale-up 설계 플랫폼 제작 ▪ 해석·설계를 위한 원천코드를 TRL4 수준으로 확보 ▪ 소스코드 기능성 평가 및 프로그램 등록 등 추진
	후속 로드맵 수립	▪ 실용급 설계성능 평가를 토대로 가상시스템에 대한 경제성, 설치면적 등에 대한 분석 ▪ 상용급 설계해석코드, 실증연구사업 등 사업향후 실용화 추진을 위한 로드맵 수립

제2장. 국내외 기술 개발 현황

1. 국내외 연구동향 및 학술적 성과

가. 국가 연구개발사업 유사연구 실적

국내외 연구동향은 먼저 국가연구개발사업 현황을 파악할 수 있는 NTIS DB를 조사하였으며, 본 제안기술과 유사한 연구사례를 키워드로 검색하여 유사·중복성을 파악하였다.

(1) 연구개발과제의 중복방지를 위한 조사 및 검토결과

※ www.ntis.go.kr 검색결과 중복성 해당사항 없음



그림 2.1.1 ntis 중복성 검색결과 화면

(2) 관련 선행연구 조사

본 연구와 관련이 있는 선행연구로 한국건설기술연구원 자체연구(2010, 소액 기초연구)로 GPR 내 이상유동 안정화 및 습식산화반응 촉진기제 연구를 통하여 아래와 같은 성과를 확보한 바 있다.

- ① 반응기 내 중력방향 이상(공기-수용액)유동 안정화 기구 탐색
- ② 후속 실용화사업에 접목방안 모색

또한 한국건설기술연구원(2005)에서 폐액상 유기 슬러지 처리를 위한 연구의 일환으로 bench-scale 지상식 유닛(압축기 이용 가압)을 이용하여 저임계 습식산화반응에서 산화제가 하수슬러지의 분해에 미치는 영향을, 지중식 반응기(2010)을 이용하여 공기와 슬러지 수용액의 수직방향 다상유동 특성을 연구한 바 있다.

한편, 2008년 동 연구기관에서 수직형 습식산화플랜트의 도입·활용 가능성을 평가하기 위하여 500 m 깊이의 반응기를 설치하여 전기 압축기에 의한 압력과 가열기에 의한 가압을 병행하는 실험을 통하여 액상의 유지 폐기물에 유효하게 적용할 수 있는 가능성을 파악하였다.

(3) 선행 연구개발과제와 차별성

- 본 제안 연구는 대심도에 설치되는 1) **다상유동 연속산화 반응모델**을 정립하고, 실험실 환경의 모델 검증을 통하여 **아임계 조건**의 scale-up 해석설계에 활용을 위한 2) **기초 해석·설계**에 활용이 가능한 **코드**를 개발하는데 중점을 두고 있음
- 또한 국토교통부 중장기 계획에 반영되어 있는 대심도 폐기물 무해화 플랜트 설계시공 기술의 **실증개발** 이전에 GPR 방식과 효과성을 다양한 변수에 따라 분석해 볼 수 있는 **기초연구**임
- 기존 과제에서는 **저임계 조건**에서 **유동양상**과 **인위적인 가압 및 가열 조건**에서 반응 효과를 평가하는 결과에 그쳤으며, 이를 보다 체계적으로 정착시키기 위하여 선행연구의 결과를 접목(이상유동 특성, 지상식 습식산화 데이터 등), 실험장치 설계 및 제작, 실험평가 경험 등 활용하여 연구의 효율성과 질적 수준을 제고하고자 함
 - ① 저임계 조건 특성평가 → 아임계 조건 특성화 모델 도출
 - ② 저임계 이상유동 평가 → 아임계 이상유동에 의한 물질전달특성

나. 관련분야의 국내외 연구동향 및 학술적 흐름 분석

(1) 습식 산화 반응(Wet air oxidation reaction)

습식산화(WAO, wet air oxidation)는 액체상태의 폐기물을 처리하는 기술 중의 하나로서 Zimmermann에 의해 최초로 고안되었고, 1950년대에 최초로 상용화 되어 산업에 이용되었다. WAO 공정은 고온(400~573K), 고압(0.5~20 MPa)의 조건을 유지하여 폐기물을 액체상태로 공기와 같은 산화제와 접촉시켜 분해 처리하는 기술이다. 고온의 조건은 슬러지의 분해를 가속화하며 증기압 이상의 고압조건은 산화제의 용해도를 증가시킬 뿐 아니라 기상으로 전환되는 오염물을 최대한 억제시킨다(Wang *et al.*, 2007).

(가) 비촉매 습식 산화 반응(non-catalytic Wet air oxidation processes)

1) Zimpro thermal sludge conditioning process

메인 WAO(Wet air oxidation) 기술은 두 가지가 있는데, 첫 번째는 Zimpro TSC process이다. 미국과 유럽에서 저압 조건으로 처음 상용화된 기술로 슬러지 floc 구조를 끊어 방출하는 기술이다.. 이는 후에 PACT(powdered activated carbon technology) process로 이용되었고, 생물학/흡착 시스템에서 사용된 탄소를 재사용이 가능하도록 하는 공정에 수행되었다(Chowdury *et al.* 1986; Goldstein and Lokatz, 1963; McDonald *et al.* 1974; Annual report 1996).

1) ㈜태성에스엔이, ANSYS FIUENT를 활용한 Erosion Model의 해석 방법론, ANSYS고급 유저를 위한 CAE 전문 매거진, 2013, 3, 26.

2) 서울특별시, 서울기술이야기 구 '기술정보', 2012

3) 황인주, 이홍철, 열변형 완충이 가능한 중력식 습식산화 반응기, 2009

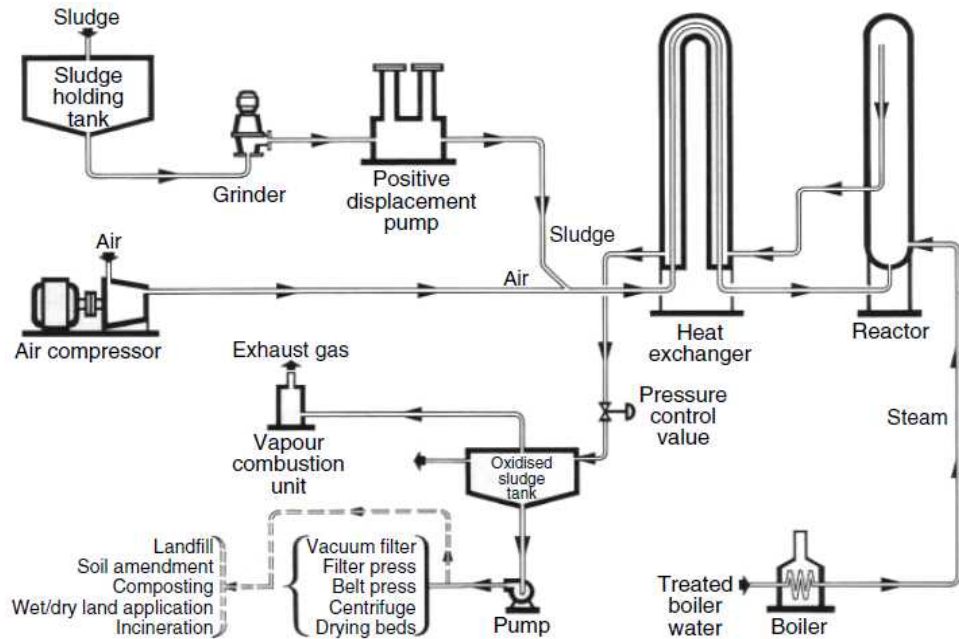


그림 2.1.2 Zimpro® LPO process for TSC 구성도

1985년 Dietrich는 오토클레이브를 통한 습식 산화 반응을 수행하였고, 본 실험에서 pilot scale 규모의 장비를 사용하여 최적 조건 280, 320 °C에서 60 min.간 반응 수행했다. 이를 통해 유기물과 무기물을 용액상으로 산화 하는 방법을 수행했다. 186개의 설치된 Zimpro WAO 설비중 109개(58.6 %)가 지방자치슬러지 처리에 이용되며, 분뇨 처리에 29개(15.6 %), 탄소 재생에 12개(6.5 %)등에 이용되었다(Dietrich et al. 1985).

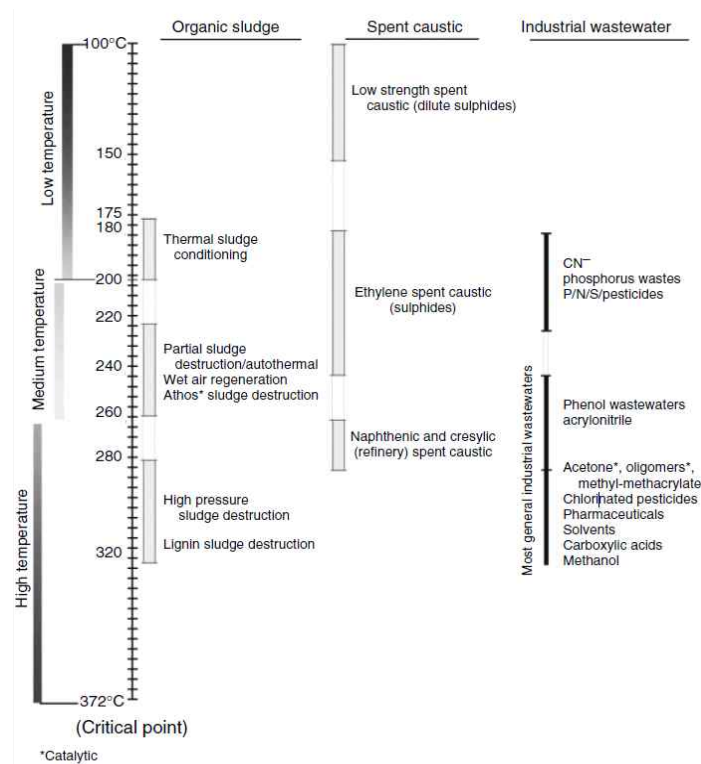


그림 2.1.3 일반적인 비촉매 습식산화 반응의 적용 범위

두 번째 방식은 VerTech process로 산소를 산화제로 사용하여 슬러지를 관에 주입하여 아래로 내려 보내 수두압으로 다시 상부로 올라오는 중력식 습식 산화 반응 시스템과 같은 반응을 보인다(Knops *et al.*).

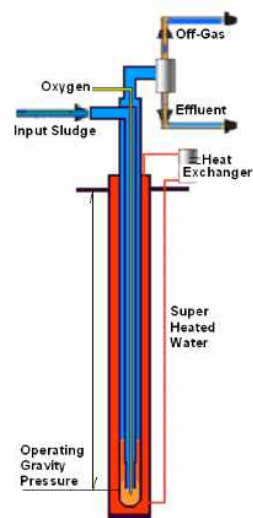


그림 2.1.4 VerTech process

(2) 촉매 습식산화반응(Catalytic wet air oxidation processes)

LS-LC process는 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 에 담지된 Pt-Pd 합금을 이용한 허니컴 타입의 촉매를 사용한 CWAO(catalytic wet air oxidation)공정임. 2상의 유체(slug flow)가 흐르는 수직형 반응기를 사용한 공정으로, 이 반응의 장점은 고체의 침전을 예방하고 물질이동을 향상시키는 효과이다(Nippon Shokubai Technical Leaflet, Zhang and Chuang; 1998).

Zhang and Chuang은 alumina 담체에 Pt-Pd-Ce을 혼합한 촉매를 사용하여 black liquor를 습식산화 반응을 통해 정화. 폐수처리 연구 조건은 433~463 K에 1.5~2.2MPa의 조건에서 수행되는데, 색침전은 80 %이상, 2시간 이상 반응할 때, TOC(총유기탄소)값이 60 %정도 감소, 반응에 주입한 촉매의 질량에 따라 최대 70 %정도까지 TOC 값이 감소하는 것을 확인하였다.

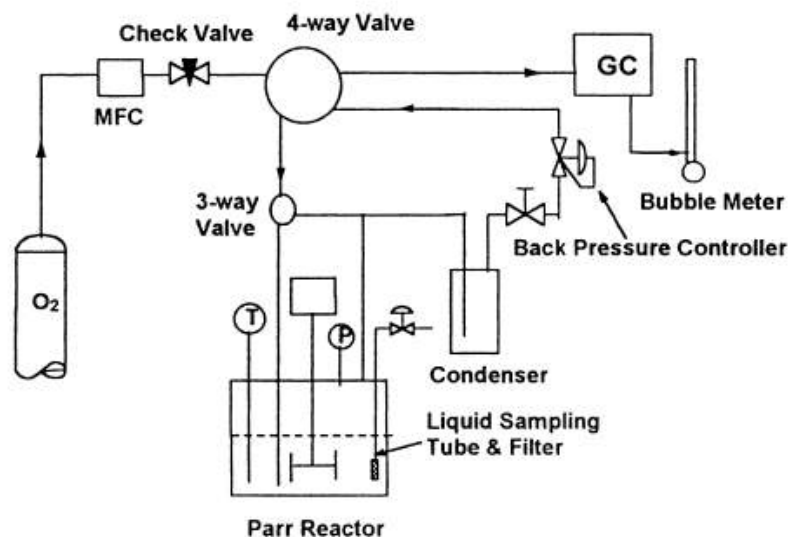


그림 2.1.5 LS-LC 장치 구성도

Osaka Gas CWO process는 titania나 titania-zirconia 담체(허니컴 또는 구체 타입)에 귀 금속 혼합물을 올린 촉매를 사용하여 폐수처리 하는 공정으로서, 다음과 같이 네 가지의 산업 및 폐수 처리에 입증하였다.

- 영국가스 런던연구소에서 파일럿 플랜트 규모로 석탄가스 발생장치의 폐수처리에 이용
- 코크스로에서 발생하는 폐수 처리
- Tufftride 공정의 cyanide 폐수 농축
- 하수슬러지와 잔여 폐수의 처리 등에 이용

Kurita Water산업은 새로운 산업 공정을 개발했는데, 암모니아가 산소와 반응하여 NO_2^- 의 nitrite형태로 변형되고 Pt/TiO_2 와 반응하여 N_2 로 변환되는 공정으로서, 이 시스템은 정확한 양의 NaNO_2 농도만 맞추어주면 산소보다 $50\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 낮은 온도에서 반응을 진행할 수 있다는 장점이 있다(Cooke and Taylor, 1993; Fukatawa *et al.*, 1993; Harada and Yamasaki, 1993).

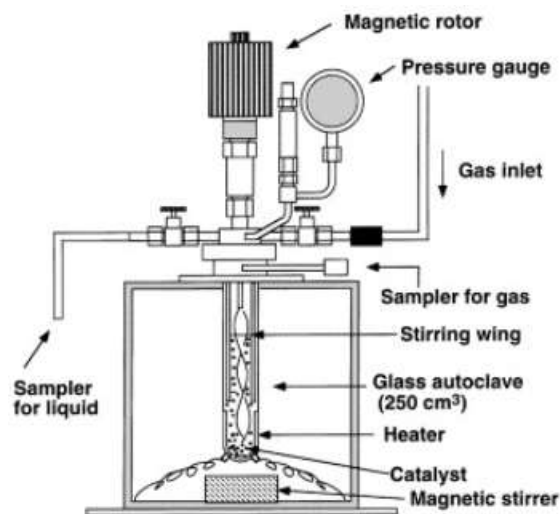


그림 2.1.6 Kurita process 장치 구성도

Ciba-Geigy process는 1990년대 제약회사의 독일과 스위스 공장에 적용된 기술로 부식에 강하고 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 온도를 가열하여 산업 폐수를 $95\sim 99\%$ 의 효율로 산화. 아세트산은 대부분 산화되나 폐수 속에 암모니아수는 여전히 남아 있다. 이 공정은 두 개의 버블 컬럼이 설치되어 있고, 고정되지 않은 구리촉매 사용. 구리 촉매는 여과 후 재사용되고 폐수 내 암모니아는 탈거 과정을 거쳐 제거 함. 이 촉매 공정을 통해 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin이 99.8% 이상 제거된다(Herold, 1995).

LOPROX process는 Bayer AG사에 의해 개발되었고 다단식 버블 컬럼 산화반응기에 산성 범위에서 산소를 주입하여 산화반응을 거치는 공정이다. 온도 범위는 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 이하 압력 범위는 $5\sim 20\text{ atm}$. quinone에 Fe 이온을 결합한 촉매를 사용. 전체적으로 유기물질의 $85\sim 90\%$ 가 제거되며 $60\sim 65\%$ 의 유기물이 CO_2 로 산화된다(Holzer, 1991).

WPO process는 IDE사에 의해 개발되었으며, $90\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$, $1\sim 5\text{ atm}$.조건하에서 반응하여 pH 3 수용액에 Fe^{2+} 가 촉매로 작용하고 과산화수소가 산화제로 사용된다. 1992년 스페인에서 시간당 5 m^3 의 용량을 처리하는 장비를 실증. 최근 균일 Fe-Cu-Mn 촉매를 사용하는 공정이 개발하였다(Striolo *et al.*, 1994(p. 184, 363); Falcon *et al.*, 1993).

ORCAN process는 WPO process에서 수정된 공정으로 ETH Zurich에서 연구되어 스위스에서 개발되었다. 이 반응의 조건은 산화제로 공기를 사용하고 120 °C, 0.3 MPa에서 다루기 어려운 폐수에 대한 선처리에 사용. 소량의 H_2O_2 와 Fe^{2+} 이온에 의해 산화된다. 처음 상용화된 공정은 4 m³/h, COD 7-10 g/l 수준의 폐수를 처리하는 섬유 공장에서 1996년부터 사용되었다(Luck, 1999).

ATHOS process는 대기오염 물질의 발생이 없는 슬러지 처리 공정으로, 4~8 %의 농축 슬러지를 250 °C, 50 atm.조건하에서 산화제로 산소와 촉매로 구리이온을 사용하는 공정으로, 다른 공정 대비 장점은 하수 처리 공정 내에 슬러지 공정을 통합할 수 있다는 장점이 있다(Luck, 1999).

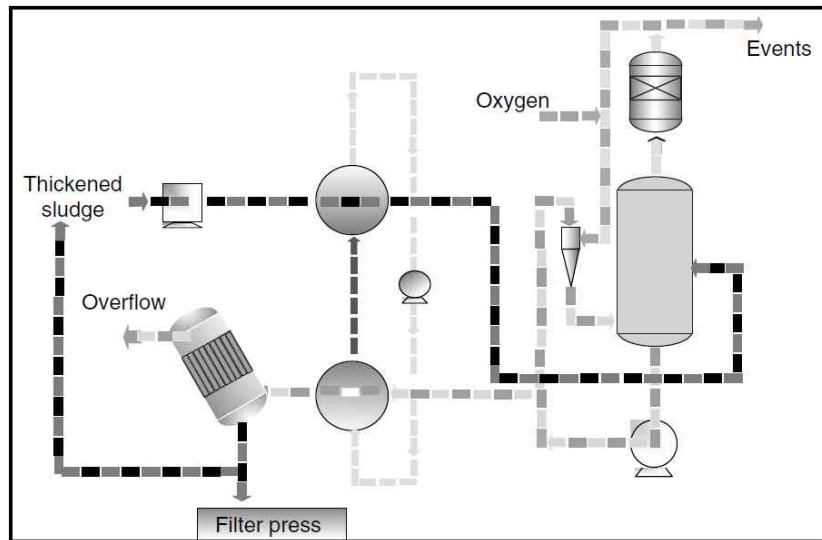


그림 2.1.7 ATHOS process 흐름도

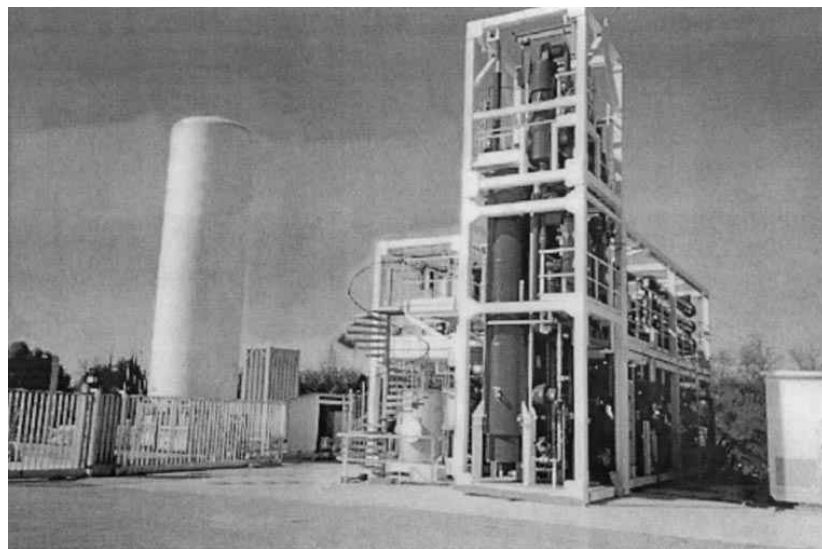


그림 2.1.8 Toulouse 폐수 처리 공정에서 ATHOS process이 적용된 공장

(3) 대심도 습식산화 반응(deep well wet air oxidation processes)

통상적으로 대심도 습식 산화 반응기, 중력 가압식 반응기, Vertech 반응기로 단어가 혼용되어 사용되고 있다. 반응기의 형태는 관형흐름반응기(PFR)의 방식을 사용하고, 반응 조건은 반응 시간, 반응기 구조, 위치별로 반응온도와 압력의 변화가 산화 반응에 미치는 변수 조건에 대해 분석하였으며, Schluter와 Lovo 등은 DWR 반응시스템에 대하여, Gerdemann & Landsberg은 대심도 습식 산화 반응시스템에 대하여 실험연구 및 모델링을 수행한 바

있다(Schluter, 1995; Lovo *et al.*, 1990; Gerdemann & Landsberg, 1992).

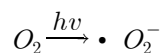
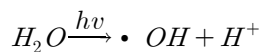
대심도 습식산화반응은 반응기의 위치에 따라 온도와 압력 조건이 변화한다. 즉, 대상물질의 분해가 이뤄지는 단계가 대심도 반응기내 위치에 따라 결정되게 되는 특징을 갖게 된다. 일반적인 습식산화반응보다는 반응물질의 시간 및 위치에 따른 분해특성을 고려해야 한다.

연속교반액상반응기(CSTR)의 산화반응은 고온 및 고압의 조건에서 물리적인 혼합으로 유기물질의 분해와 산화반응이 진행된다. 따라서 유입되는 고형물질, 액체상 물질 및 산화제인 공기(또는 산소) 등의 3가지 상태의 물질이 완전 혼합하여 동일한 반응기 위치 상태에서 산화된다는 것이다.¹⁾ 그러나 대심도 시스템의 경우 500~1,500m 길이의 수직형 관형흐름방식(PFR)의 반응에 따라 주입 속도와 주입되는 산소와의 접촉위치에 따라, 반응시간별, 반응기내 구조별(위치), 대상물질의 분해와 물질전환 특성이 달라진다.

반응기로 주입되는 down flow에서는 거대 고형물질이 분해되어 액상화되는 가수분해 또는 액상화 단계가 주요 반응이다. down flow의 경우 액체상태의 Momentum & Energy balance, 산소와 가스 상태의 Material balance가 달라진다.²⁾ 반응기 하부에서 가장 높은 압력과 온도를 유지하며 up flow 단계가 이루어짐에 따라 액상화된 유기물질의 주입된 산화제(산소)와의 반응으로 산화반응이 진행된다.

(4) 응용연구

광촉매 산화공정(photocatalytic oxidation process, PCO)과 같은 고급산화공정은(advanced oxidation processed, AOPs) 강한 산화력을 지닌 hydroxyl 라디칼을 이용하여 폐수 내 유기물 등을 산화시켜 오염물을 빠르게 제거하는데 효과적인 기술이다. 광촉매 AOPs는 빠르게 발전되는 분야로, 자외선과 태양 복사열에서 UV band는 강한 에너지를 갖고 있기에 산화력이 높은 hydroxyl 라디칼을 생성하는 환경 친화적인 산화방법이다(Carey *et al.*, 1976; Choi, 2003; Fujishima *et al.*, 2000; Tezcanil-Guyer and Ince, 2004; Nam *et al.*, 2011; Na *et al.*, 2012; Shie *et al.*, 2008).



여기에서,

h : 플랑크 상수, v : 진동수

물 분해에 TiO₂가 효과적임을 최초로 입증해낸 것은 Carey등이다. 그들은 polychlorinated biphenyl을 탈염소화하기 위해 TiO₂의 현탁액을 사용하였다. 동 분야는 현재 많은 연구가 진행중이며, 이러한 연구성과는 지하수, 식수, 제초제, 생활폐수, 산업폐수 등의 토양과 공기에 오염된 오염물 처리에 이용. 광촉매의 분해속도에 미치는 요인으로서는 조도, 광촉매 타입, 산소농도, pH값, 무기 이온의 유무, 유기반응물의 농도 등 여러 요인에 따라 다른 kinetic 모델에 의해 모델링될 수 있다.

자외선의 파장이 짧을수록 에너지는 크지만, 대기 또는 수중에 쉽게 흡수되어 넓은 범위까지 에너지를 전달하기 힘들고, 다양한 부유물질로 인해 선택성이 없어 폐수에 적용하기에는 무리가 따른다. 이러한 이유로 다양한 광촉매를 혼합하여 사용하여 효율을 높이하고자 연구를 수행한 바 있다. 지금까지 광촉매 산화 반응 연구 또는 기술들에서는 TiO₂, ZnO, CdS, SiO₂ 등과 같은 광촉매가 주로 사용되고 있으며, 특히 이산화티타늄이 화학적 안정성이 가장 높고, 효율 또한 높은 것으로 평가되어 다양한 분야에서 활용되고 있음. 광촉매는 종류에

따라 각기 다른 밴드갭 에너지를 가지는데 아래 반응식과 같이 광촉매 표면에 밴드갭 에너지 이상의 에너지가 조사되면 전자가 빠져나와 들뜬상태가 되고, 전자가 빠져나온 자리에는 정공(hole, h^+)이 생성되는데 이렇게 생성된 전자와 정공이 아래 반응식과 같은 과정을 통해 OH 라디칼 형성한다.

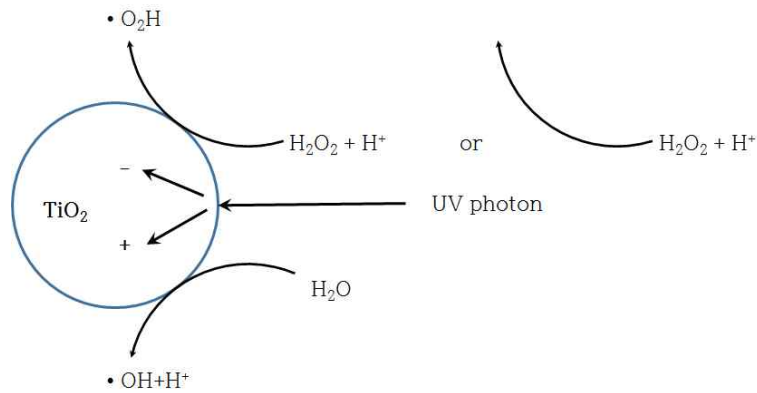
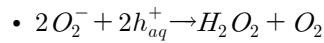
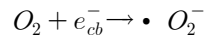
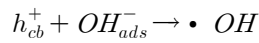
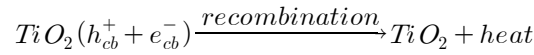
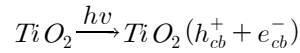


그림 2.1.9 UV 광에 의해 반도체의 산화 환원반응

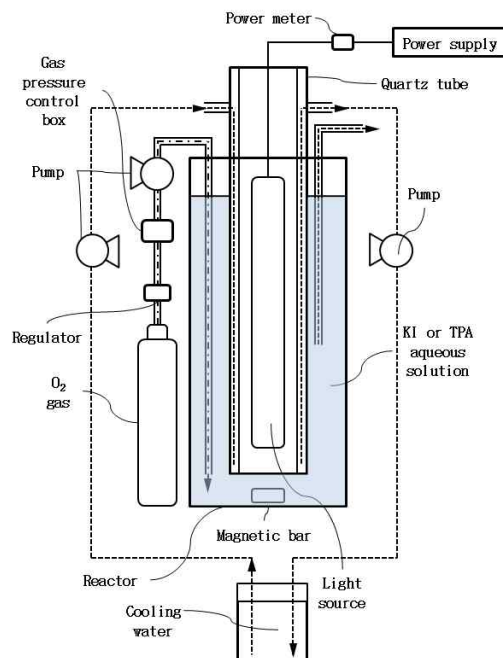


그림 2.1.10 광촉매 산화 반응기의 모식도

초임계 습식 산화 공정(super critical wet oxidation process)은 일회용의 클린 액체(정제수), 클린 고체(금속 산화물), 클린 가스(CO_2 , N_2)를 사용하여 친환경적으로 폐기물을 처리하는 기술이다. SCWO는 반응 매체로서 초임계 수($T_c=374^\circ\text{C}$, $P_c=22.1\text{ MPa}$)를 사용하고 영구가스인 O_2 , CO_2 와 유기 반응제의 용해도를 향상시키기 위해 용매화 특성을 이용한다(Botella *et al.*, 2003; Calzavara *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 2005; Veriansyah *et al.*, 2007).

Veriansyah등은 모의 화학용제의 처리에 대한 부식문제를 극복하고 벤치 스케일 규모로 새로운 SCWO 반응기를 설계한 바 있다. 반응기는 이중 벽 구조로 구성되어있고 비공성 티타늄 튜브가 내부에 사용되어 있다. 실험에는 OPA(isopropyl alcohol과 isopropyl amine 혼합 용제)와 TDG(sarin과 thiodiglycol 혼합 용제)라는 두 가지 유기용매가 사용되었다. 산소 초과 조건하에서 반응기의 부식과 분해 성능에 대한 연구를 수행한 바 있는데, TDG 분해시 황산이 생성되고, 이는 반응기의 부식을 야기하는데, TDG를 99.99 % 이상 분해하게 되면 황산 성분이 거의 남지 않게 된다. 그로인해 부식이 발생하지 않고 성공적으로 반응기가 가동될 수 있으며, Veriansyah 등이 고안한 반응기는 아래와 같다.

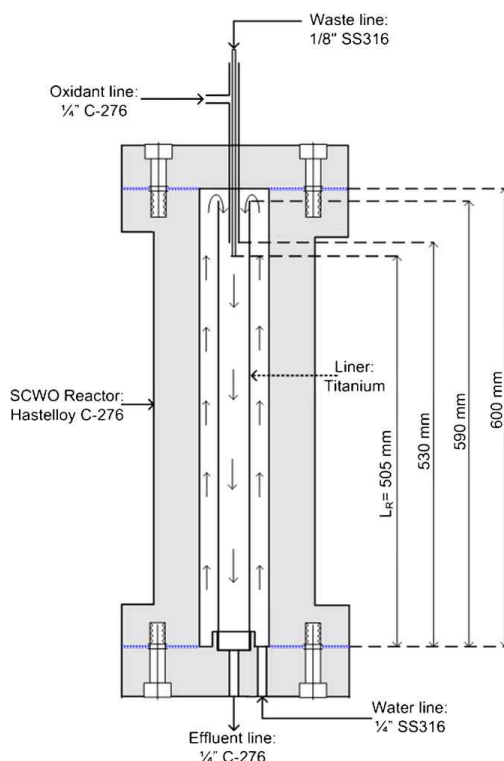


그림 2.1.11 반응기의 내부 도면

Lee 등은 부식되지 않고 할로젠과 결합된 유기물의 분해를 위해 SCWO 공정을 이용하였으며, 유기물은 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP) 분해에 산화제로는 H_2O_2 사용하였으며, 반응 조건은 420°C , 250 bar조건에서 분해반응을 수행한 바 있다. 이들이 실험한 반응기는 부표형 반응기로, 수직형 반응기에 이중벽으로 구성된반응기이며 중화와 쿨링 시스템을 포함하고 있고, 부식 없이 5개월간 장비 구동에 성공했다고 보고하고 있다.

4) 국회예산정책처, 유기성폐자원 바이오가스화 사업평가, 2012

5) 한국정책평가연구원, 하수슬러지 처리 및 자원화 현황과 과제, 2011

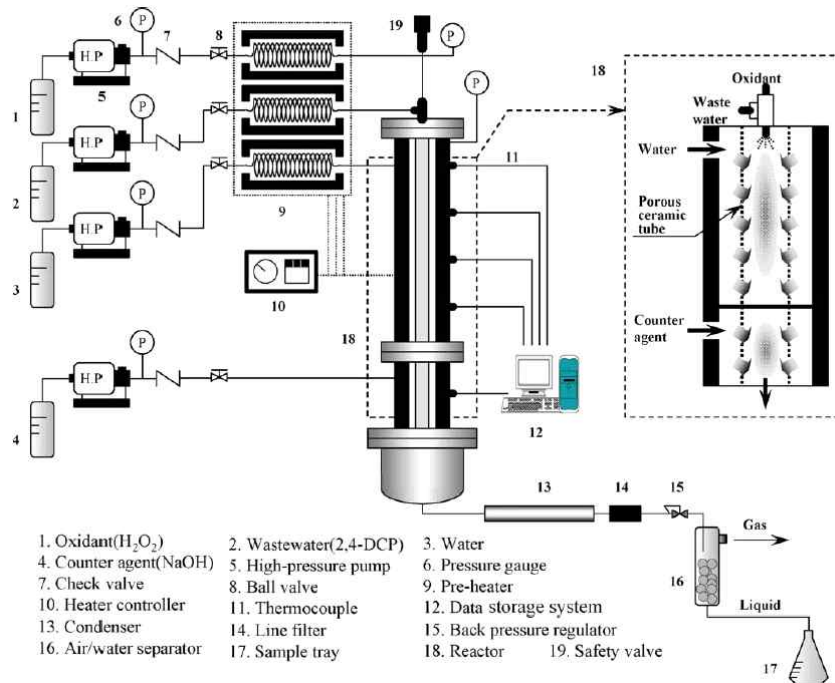


그림 2.1.12 Transpiring wall-type 반응 시스템

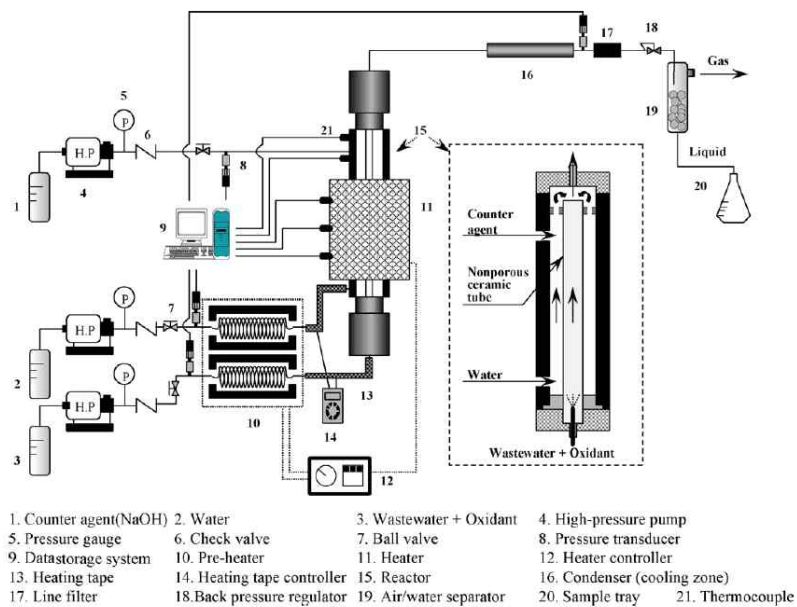


그림 2.1.13 비다공성 세라믹 튜브와 부표형 반응 시스템

Calzavara 등은 SCWO 공정에 잘 알려진 부식과 염의 막힘 현상을 해결하기 위해 티타늄 이중 벽 구조로 설계하여 부식을 방지하고 교반시 난류를 형성하여 무기염의 침전을 예방하는 연구를 수행하였으며, 반응기 외부의 히터부분에서 온도를 $400\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 조절하고, 쿨러를 설치하여 오른쪽 파트는 최대 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, viton 가스켓을 통해 300 bar까지 견디게 설계함. 실험 압력은 300 bar로 설정하여 수행하였고, 다양한 유기물 분해를 수행한 바 있다.

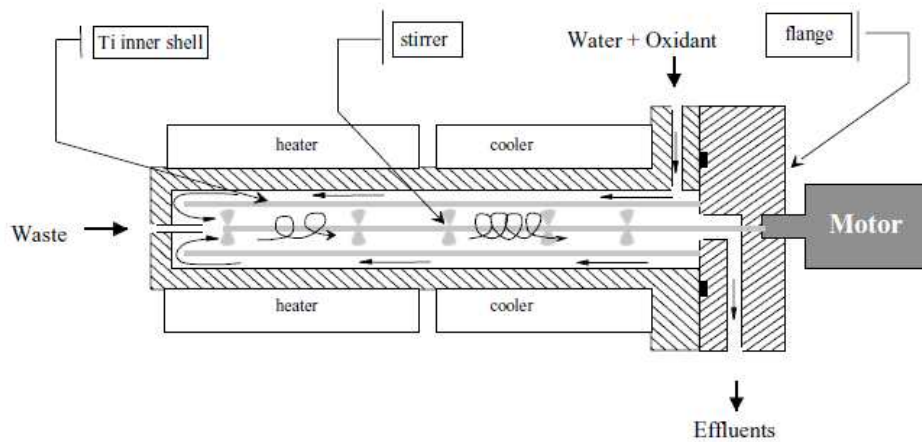


그림 2.1.14 Calzavara 등이 고안한 SCWO 반응기

Chien 등에 의하면 1990년대부터 대만에서만 프린터 회로가 10만톤 이상 투기된 것으로 보고하고 있으며, 이는 높은 Br 포함량으로 인해 프린트 회로의 폐기물은 효율적으로 제거되지 않는 애로가 있음을 확인했다. 2차 생산물로써 고체화/매립화/소각화 및 낮은 수준의 재사용/재활용으로 인해 회로의 대부분이 일회성 폐기물로 버려지는데, 이렇게 버려질 시 회로의 5~15 %가 Br이어서 HBr, Br₂뿐 아니라 polycyclic aromatic hydrocarbon, 다이옥신 등 다양한 폐기물이 생성되는 부작용이 있다.

이들은 해당 연구에서 초임계 물에서 NaOH와 함께 프린트 회로에서 폐기물의 산화에 대한 연구를 수행하였으며, 실험적으로, 프린트 회로 수지에서 Br종은 초임계습식산화 공정에서 Na⁺과 반응하여 폐기물의 분해 효율이 증가되는 결과를 얻었다(Bachir *et al.*, 1998; Chien *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2012).

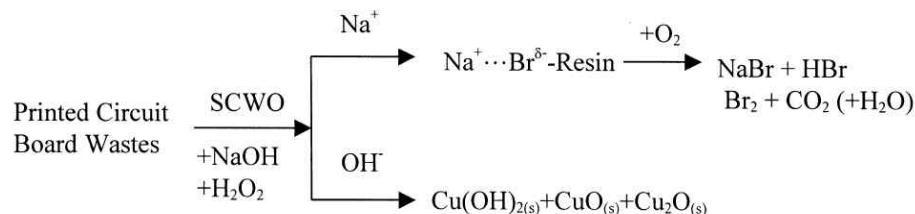


그림 2.1.15 SCWO 공정을 통한 프린트 회로의 재활용 도식

Kim 등은 대량의 폐 이온교환수지를 효율적으로 처리하고자 한국에서 가압 습식 반응기를 통한 SCWO 공정을 개발하였으며, 폐 이온교환수지를 양이온 수지와 유동층에서 비중을 통해 분리해 낸 바 있다. 그 후 불밀 과정을 통해 24시간동안 충분히 분쇄하여 고르게 분산시켜 벤치 스케일의 반응기(220 ml)로 유기물 분해하고, 그 이후 스케일-업하여 24 L반응기로 반응 수행. 양이온 수지는 아임계 조건하에서 분해가 가능하였고, 음이온 수지는 515 °C의 조건에서 반응을 수행하였다. 아래에 벤치 스케일 규모의 반응기와 스케일-업한 반응기의 그림을 나타내었다.

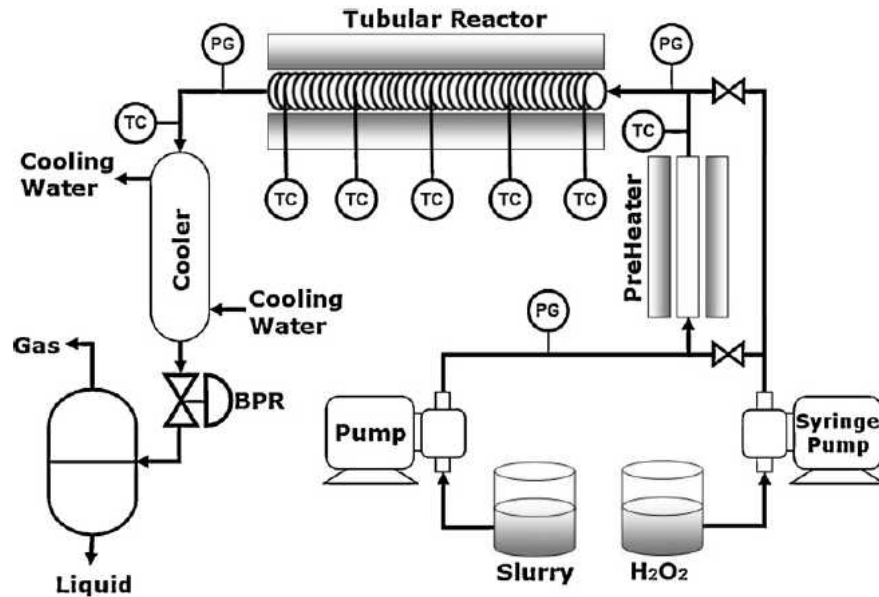


그림 2.1.16 벤즈 스케일 규모의 SCWO system의 도식

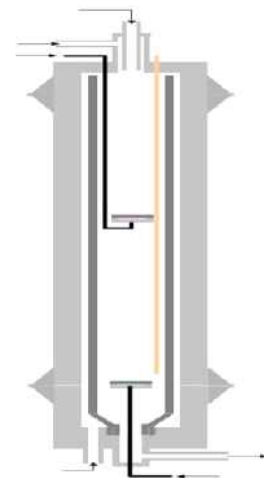


그림 2.1.17 파일럿 플랜트의 반응 도식 및 전경

(5) 기존동향 요약

- Armando 등(2002)의 연구결과에 따르면 유기성 폐기물의 성상에 따라 분해경로가 달라지는 것으로 확인
- Lixiong (1991) 등은 유기물의 산화반응을 예측할 수 있는 generalized kinetic model을 제안하였으며, 관형흐름방식(PFR)의 습식산화반응에 대하여 S. J. Gerdemann & A. Landsberg (1992)는 GPR 반응시스템에 대하여 각각 실험연구 및 모델링을 수행한 바 있음
- 1986년 Jay L. McGrew et al. EPA 프로젝트 요약에 따르면 파일럿 플랜트 실험을 downcomer는 upcomer는 1.75-in, 2-in의 지름으로 제작하였고 반응기 길이는 1000 ft이고 8L/min의 유량으로 2,000 mg/L의 COD 농도를 넣어주었고 반응기 제일 밑에서 약 260 °C로 가장 높았으며 제일 밑은 약 46.8 bar였음. 이 때 체류시간은 20~30 분이였으며 약 50 %의 COD가 제거되었음
- 조민정 등(1999)의 연구에 의하면 김포 매립지 침출수의 생물학적 처리수를 응집 처리한 시료로 산화제인 과산화수소를 사용하여 여러 가지 반응조건을 변화시키면서 습식산화

를 수행하였고 이때에 반응압력 20 bar, 반응온도 150 °C, pH 2.0, 과산화수소 주입량 1,000~2,000 mg/L에서 반응시간 1 hr 동안 40~55 %의 COD_{Cr} 제거율을 나타냄

- Janez Levec 등 (2007)이 제안하는 촉매습식산화 반응기 구조로서 촉매부가 상부의 plug-flow section에 monolith 형태로 설치되어 촉매습식산화 반응이 발생하도록 고안

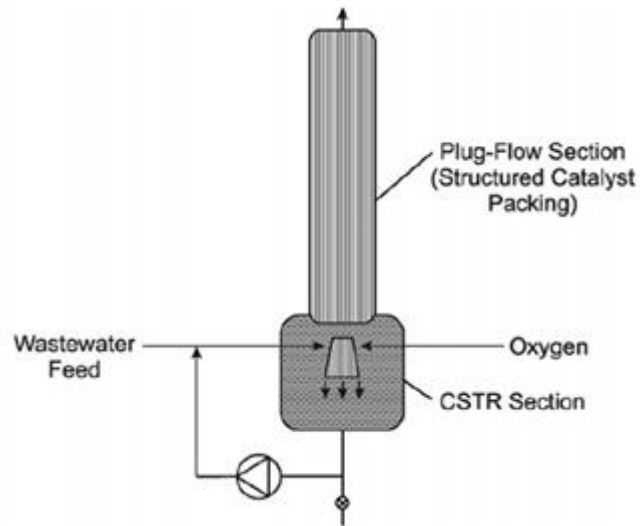


그림 2.1.18 촉매습식산화모델(Janez Levec)

다. 시사점 종합

유럽의 경우 영국의 Thames와 네덜란드 Apeldoorn등에서 중소규모의 실증 plant를 건설하여 MSW, 하수슬러지 등을 처리 하고 있으며, 미국의 경우 심층 습식산화 기술에 대한 실제 적용을 통하여 Ohio 750 ton/day, Huston 100 ton/day, New jersey 240 ton/day, St louis 600 ton/day등 다수의 폐기물 처리 실증화 공정을 진행하고 있음을 확인하였다.

아프리카 공화국과 일본에서는 실증규모사업 이전에 각각 30 ton/day와 60 ton/day 규모로 Pilot plant를 건설하여 성능평가를 받아 실증규모로 건설한 바 있으며, GeneSyst 나 Providentia Envio. Solutions 등에서는 심정의 깊이에 따른 가압 수준에 대응하는 최적조건과 적합한 반응기를 개발 중이다.

근래에 들어 습식산화 기술은 촉매에 기반을 둔 촉매습식산화가 연구 및 기술의 주류를 이루고 있음. 촉매습식산화는 습식산화보다 현격히 낮은 온도와 압력 하에서도 습식산화 이상의 오염물질 처리효율을 나타내는 장점을 갖는 혁신적인 방법으로 연구가 급속히 증가하고 있다.

최근 초임계수 산화(SCWO, Supercritical Water Oxidation) 기술이 난분해성 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 차세대 처리기술로 주목 받고 있으며, 화학연구원 등에서 소규모 운전 성공한 바 있으나 소요동력에 대한 문제는 해결되지 못하고 있다.

이러한 소비동력의 문제를 해결하기 위한 대안으로 미국 등에서는 심정의 깊이를 2 km 이상 연장하여 초임계수를 조성하는 분위기에 관련 연구가 진행되고 있다.

2. 국내외 관련기술 특허 동향

가. 특허동향 요약

- 반응기 기본 구조(상향 및 하향 유동)에 대해서는 공개된 기술로 분석됨
- 최근 특허출원 및 등록은 반응촉진기체, 대심도/대용량화, 반응조건제어, 대규모 연료화, 난분해성 물질 분해 등으로 특허영역이 확대되고 있음
- 유사특허 회피방안
 - ① 폐기물 특성을 반영한 산화메커니즘의 이론 및 실험모델 발굴
 - ② 반응기 형상 및 기능을 고안하고 반응모델의 CASE로 반영
 - ③ 반응기 내 열유동 및 냉각 방식과 기구 메커니즘을 고안
 - ④ 반응촉진기체 고안을 통하여 산화물질 전달을 개선
 - ⑤ 초임계 분위기로 진전시 부식방지방법 및 장치에 관한 고안이 매우 중요
 - ⑥ 시스템 설계로 전환시 모니터링 및 제어기법, 유지관리에 관한 고안이 필요
 - ⑦ KICT 선행특허 개량

나. 특허분석 접근법

- 본 GPR을 이용한 습식산화 기술 분야에 대한 현재 기술수준, 기술개발동향 등 사전 특허·기술 동향을 파악함으로써 R&D 방향성 검토할 수 있도록 하는데 있음
- 본 분석에서는 1971년 01월부터 2015년 01월까지 출원공개 또는 출원등록된 한국, 미국, 일본, 유럽 특허를 분석 대상으로 하였으며, 특허정보 DB는 (주)윅스의 WIPS를 사용함

(1) 분석대상 특허

표 2.2.1 검색 DB 및 검색범위

자료 구분	국 가	검색 DB	검색구간	검색범위
공개·등록특허 (공개·등록일 기준)	한국특허 (KIPO)	WIPS	1971.01~ 2015.01	특허공개 및 등록 전체문헌
	미국특허 (USPTO)	WIPS		
	일본특허 (JPO)	WIPS		
	유럽특허	WIPS		

(2) 검색식

GPR을 이용한 습식 산화에 관련된 최종 검색식은 아래의 <표>와 같음

표 2.2.2 GPR을 이용한 습식 산화 관련 검색식

검색식	검색건수				
	한국 KIPO	미국 USPTO	일본 JPO	유럽* EPO	합계
((((깊은* adj2 (웰* or 우물*)) or (deep* adj2 well*)) or (중력* or (gravit* adj pressure*))) and ((습식* or wet*) adj2 (산화* or oxidat*)))	138	199	303	39	679

다. 특허 동향 분석결과

(1) 연도별 전체 특허 출원건수

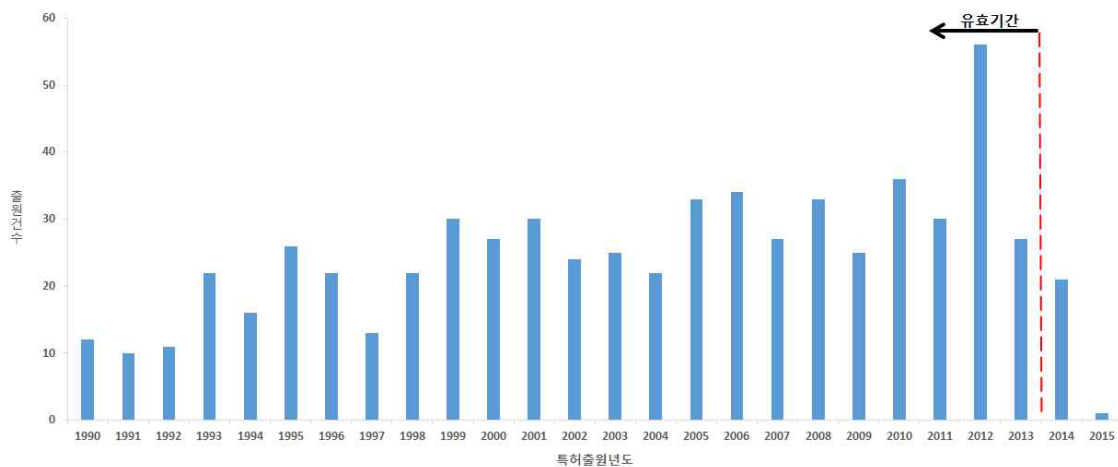


그림 2.2.1 연도별 전체 특허 출원건수

- 연도별 전체 특허동향을 살펴보면, 1990년도 이후 현재까지 꾸준히 출원되고 있으며, 특히 2005년 이후부터 꾸준히 증가하면서 2012년에는 가장 높은 출원 건수를 보이면서 습식산화에 대한 기술개발이 꾸준히 이루어지고 있음을 알 수 있음
- 1990년 이전의 기술은 이미 권리가 종료된 자유기술로 보아 현재 유효특허로 볼 수 있는 구간을 지정하여 기술동향을 살펴봄

(2) 주요시장국 연도별 특허동향

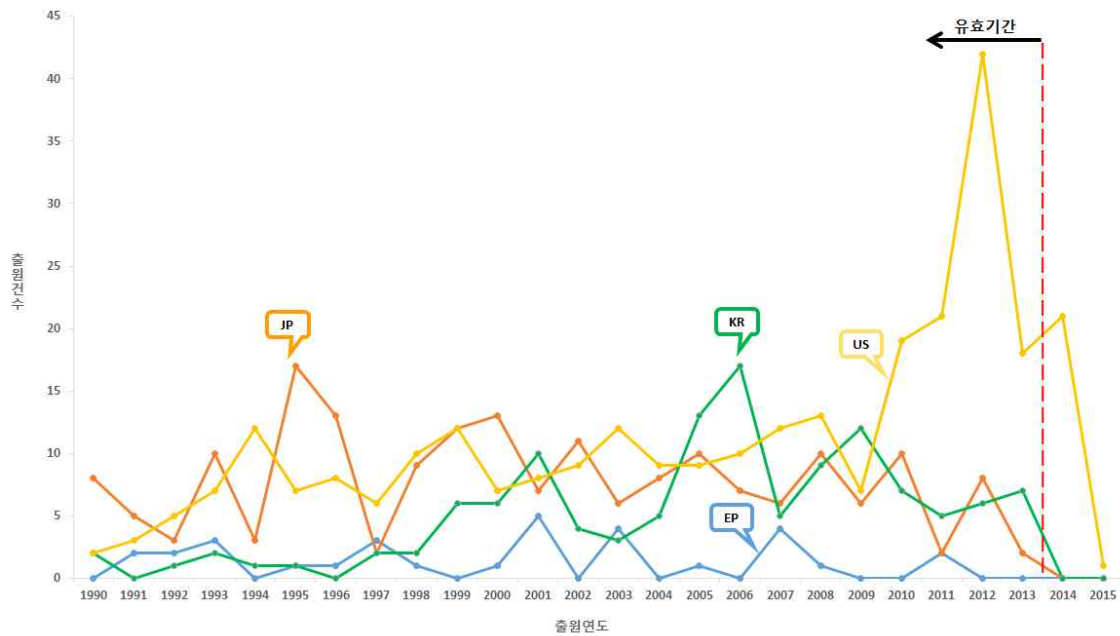


그림 2.2.2 연도별-국가별 특허 출원건수

- 상기 그래프에서 주요시장국의 연도별 특허동향을 살펴보면, 미국이 2000년대 후반부터 현재까지 꾸준히 높은 특허출원건수를 나타내고 있으며, 특히 2012년에 가장 높은 출원 건수를 차지하고 있고, 다른 출원국에 비해 현저하게 높은 출원 비율을 보임
- 일본의 경우 미국 다음으로 특허출원건수가 높게 나타났으며, 특히 GPR 시장이 일본에서도 기술개발이 진행 되고 있기 때문에 출원 건수도 꾸준히 상승하는 추세를 나타내고 있음
- 한국의 경우 일본과 비슷한 출원 건수를 보이고 있고 특히 2006년에 가장 높은 출원건수를 나타내고 있으며, 2007년부터는 꾸준한 출원을 나타내고 있음
- 유럽의 경우는 상대 국가들의 비해 비교적 현저하게 낮은 출원 건수를 보이고 있으며, 유럽의 경우 GPR 에 대한 기술력이 떨어지는 것으로 판단됨

(3) 국가별 특허 동향

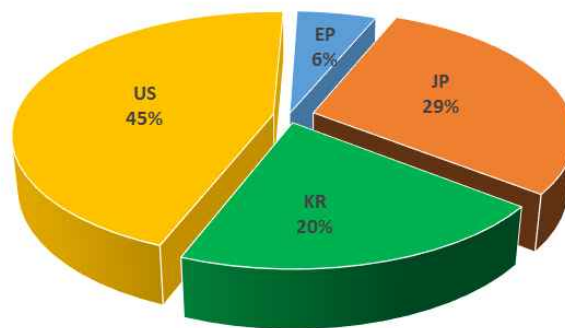


그림 2.2.3 국가별 특허 출원건수

- 전체 국가별 점유율을 살펴보면 미국이 45%, 303건으로 가장 큰 점유율을 차지하고 있으며, 다음으로 일본 29%, 한국 20%, 유럽 6% 순으로 나타남
- 전체 기술시장의 큰 점유율을 미국이 차지하고 있으며, 앞서 살펴본 연도별 시장동향과 국가별 특허동향을 비교해 보면, 미국이 특허출원 건수가 많은 것으로 볼 때 외국인 출원 보다는 내국인의 출원이 많은 것으로 나타났으며, 최근 미국의 특허출원 건수가 꾸준히 상승하고 있는 것으로 나타나 앞으로 해당기술 분야는 미국과 북미 국가들이이 기술우위를 나타낼 것으로 예측됨
- 일본과 한국의 경우, 비슷한 출원비율을 나타내었고, 유럽의 경우 GPR 기술분야에 대한 특허출원 비율이 낮은 것으로 나타났으며, 이는 연도별 시장동향과 같은 경향을 보이는 결과임

(4) 상위 출원인 TOP5



그림 2.2.4 상위출원인 TOP 5

- GPR을 이용한 습식산화 기술 분야의 상위 출원인 TOP5을 보면, 미국기업인 Modar, Inc. 가 41건으로 가장 많은 출원건수를 보였으며, 그 다음으로는 미국기업인 RPC Waste Management Services, Inc. 이 32건으로 두 번째로 높은 출원건수를 나타냄

- 미국을 포함한 북미 기업들이 가장 많은 비율을 차지하였으며, 그 다음으로는 한국의 삼성전자가 높은 비율을 차지함
- 상위출원인 TOP3의 경우 1위는 Modar, Inc., 2위 RPC Waste Management Services, Inc., 3위 삼성전자가 차지하는 것으로 나타남
- 미국의 기업이 상위를 차지한 것으로 나타나, 미국 및 북미 국가들이 해당분야에 대한 기술발전이 빠르게 이루어지고 있으며, 앞으로 해당 기술 분야에 대한 시장성이 매우 큰 것으로 나타남

라. 기술발전위치

- 특허건수와 출원인수 변화의 상관관계를 통해 기술의 위치를 살펴보는 포트폴리오 기본 모델에서, **전체특허는 회복기에 있는 것으로 나타남**
- 미국은 1구간~2구간에서 태동기, 2구간~3구간에서 성장기에 해당하는 것으로 나타났으며, 3구간~4구간에서 쇠퇴기, 4구간~5구간에 접어들면서 회복기로 나타나고 있음
- 유럽은 2구간~3구간에서 성장기에 해당하는 것으로 나타났으며, 3구간~5구간에 접어들면서 쇠퇴기로 나타나고 있음
- 중국은 2구간~4구간에서 태동기에 해당하는 것으로 나타났으며, 4~5구간에 접어들면서 성장기로 나타나고 있음

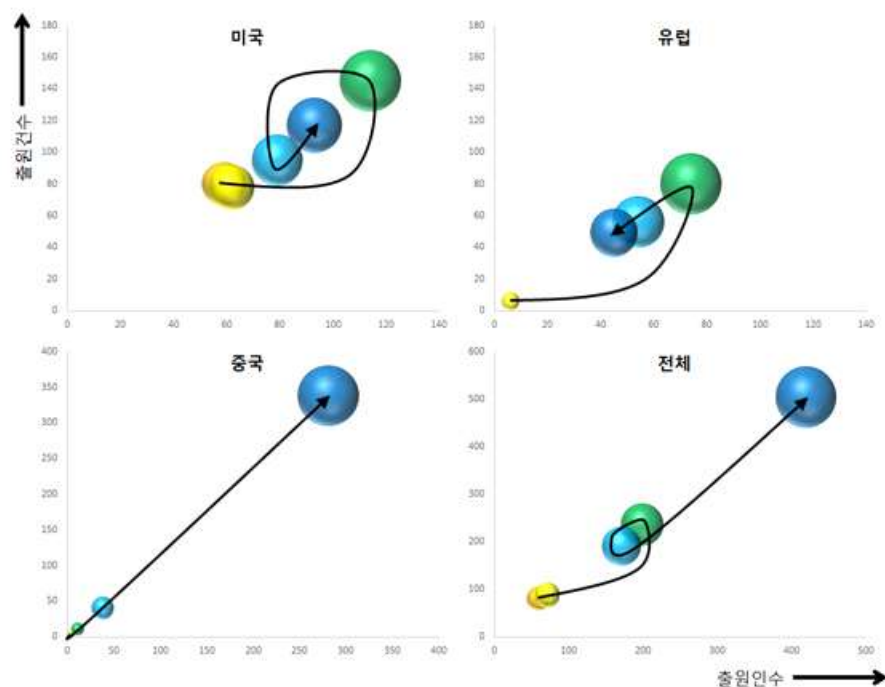


그림 2.2.5 특허 증가율을 이용한 기술발전주기 분석

마. 키워드맵 분석

- 중력식 습식산화 관련 특허가 상기 기술에 집중적으로 분포되어 있으며 상기 기술은 서로 연계성이 높음.
- 1989년과 1993년도까지 heat exchanger, flow rate, atmospheric pressure 관련 기술에 연구가 활발함
- 1994년과 1998년도까지 wet oxidation, reaction zone 관련 기술에 연구가 활발하였으며, 1999년과 2003년도까지 heat exchanger, waste stream 관련 기술에 연구가 활발함
- 2004년과 2008년도까지 heat exchanger, waste material 관련 기술에 연구가 활발하였으며, 2009년과 2013년도까지 gas phase, oxygen content, organic compound 관련 기술에 연구개발이 활발함

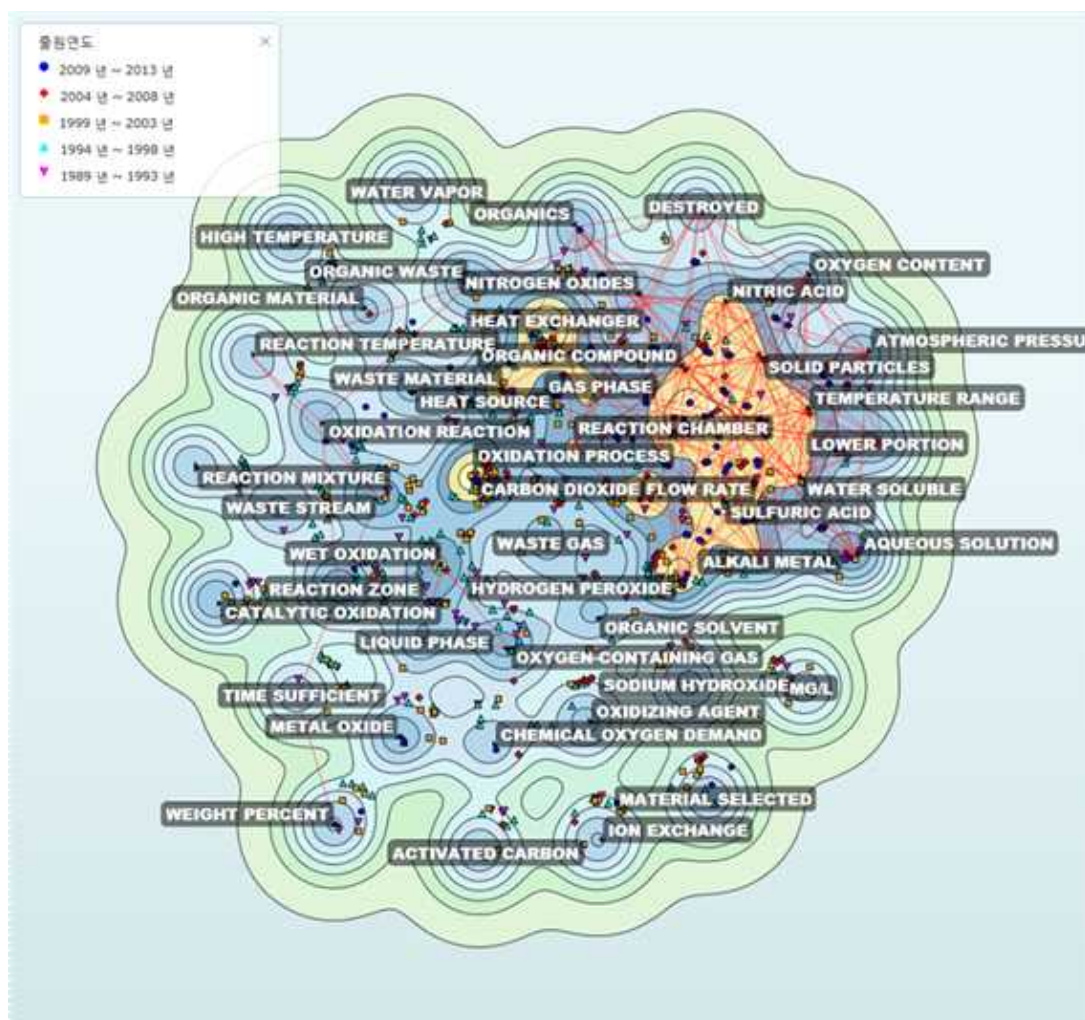


그림 2.2.6 특허키워드를 이용한 맵 분석

바. 핵심특허 분석

- 검색식

((waste water) or sludge or sewage or (organic waste) or (solid waste)) and (((wet or water) and (oxidation or oxygen)) or (biological treatment) or hydrolysis) and ((gravity pressure) or (vertical and (shaft or cube)) or (deep well) or (tubular body)) and ((subcritical or supercritical) or ((mass or heat) and transfer) or corrosion or ((oxygen or air) and injection) or (heat exchanger) or catalytic)

표 2.2.3 서지사항

출원일	출원인	국가	명칭	등록번호
2011.03.15		US	Waste treatment apparatus and method	US8318104
2009.06.17	Absolute Aeration	US	System and method for reducing pollution in a body of water	US8298411
2004.11.13	Ecoenergy Gesellschaft für Energie-und Umwelttechnik mbH	DE	Wet-mechanical treatment of mixed waste	US7469846
2004.05.17			Apparatus for biological treatment of waste waters	US7018530
2004.05.13	BIO 3D Applications	FR	Thermal waste recycling method and system, and application thereof in the treatment of waste with a high water content	US7591982
2003.09.24	Biosys Pty Ltd.	AU	Organic waste treatment apparatus	US7863039
2003.02.06	UTC Fuel Cells, LLC	US	Fuel cell stack melting of coolant water during frozen startup	US6986958
2002.08.19	VAI Fuchs GmbH	DE	Metallurgical oven and a material basket for a metallurgical oven	US7374716
2002.04.16	Eau-Viron Incorporated	US	Method and apparatus for treating waste streams	US6716360
2002.02.25	Worldwide Water, L.L.C.	US	Portable, potable water recovery and dispensing apparatus	US7089763
2002.02.25	V.A.I. Ltd.	CA	Methods and apparatus for biological treatment of waste waters	US6733662
2000.05.11	Noram Engineering and Constructors Ltd.	CA	Apparatus and method for controlling liquor circulation flow in long vertical shaft bioreactors	US6468429
1998.12.17	Niro Process Technology, B.V.	NL	Method and apparatus for freezeconcentrating substances	US6247321
1997.12.22			Controlling wastewater treatment by monitoring oxygen utilization rates	US5989428
1997.12.17			Filtration system and method for removing biological wastes from aquaculture tanks	US6015497
1996.11.06	Wildlife Science, Inc.	US	Device for aiding the solubilization of gases in liquids	US5770062
1995.03.03	Envirocorp Services & Technology, Inc.	US	Production and purification of contaminated effluent streams containing ammonium sulfate and ammonia	US5536385
1994.07.19	Regenerative Environmental Equipment Company, Inc.	US	Rotating pack bed filter with continuous cleaning system	US5810895
1994.05.11	Praxair Technology, Inc.	US	Terephthalic acid production using evaporative cooling	US5523474
1993.09.22	Environmental Energy Systems, Inc.	US	Waste treatment system and method utilizing pressurized fluid	US5339621
1992.08.31	Environmental Energy Systems, Inc.	US	Waste treatment system and method utilizing pressurized fluid	US5280701
1992.03.02	Alternative Systems, Inc.	US	Integrated hazardous substances management unit	US5664112
1991.09.11	Omnium de Traitements et de Valorisation (OTV)	FR	Process and installation for biological treatment	US5192441

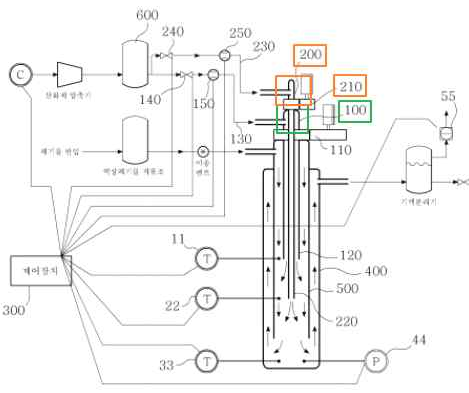
1990.07.06	Int'l Environmental Systems, Inc.; Globe Environmental Protection, Inc.	US US	Sludge treatment apparatus	US5068031
1989.12.08	Mineral Process Licensing Corp. B.V.	NL	Hypochlorite removal from waste stream effluents	US5039429
1987.09.22	Modar, Inc.	US	Method for solids separation in a wet oxidation type process	US4822497
1987.06.22	VerTech Treatment Systems, Inc.	US	Fluid treatment method	US4774006
1987.04.13	James A. Titmas Associates Incorporated	US	Method and apparatus for enhancing chemical reactions at supercritical conditions	US4792408
1987.02.24	VerTech Treatment Systems, Inc.	US	Process for effecting chemical reactions	US4744908
1987.02.02	VerTech Treatment Systems, Inc.	US	Method of effecting accelerated oxidation reaction	US4744909
1987.01.21	Envirotech Corporation	US	Method and apparatus for biological processing of metal-containing ores	US4974816
1986.08.25	VerTech Treatment Systems, Inc.	US	Fluid treatment apparatus	US4741386
1986.04.24			Installation for injecting oxygen into liquid media	US4704204
1985.07.17	VerTech Treatment Systems, Inc.	US	Fluid treatment apparatus and heat exchanger	US4671351
1985.05.03	Huron Valley Steel Corp.; Fritz Enterprises, Inc.	US US	Method and apparatus for simultaneously separating volatile and non-volatile metals	US4606760
1984.09.12			Method and apparatus for disposal of a broad spectrum of waste featuring oxidation of waste	US4564458
1982.03.01	Novex Talalmanyfejlesztő és Ertekesítő Kereskedelmi Rt.	HU	Apparatus for treating liquids	US4533470
1982.02.18			Method for cleaning waste water	US4505820
1981.09.10	C-I-L Inc.	CA	Long vertical shaft bioreactor with modified waste liquor injection	US4367146
1980.06.13	C-I-L Inc.	CA	Method maintaining a constant gas to solids ratio in effluent from a long vertical shaft bioreactor	US4287070
1980.06.13	C-I-L Inc.	CA	Means for separation of gas and solids from waste mixed liquor	US4279754
1980.06.13	C-I-L Inc.	CA	Method for protecting a bioreactor pressurized head tank against extreme surges of influent waste water	US4272379
1980.05.29	Union Carbide Corporation	US	Solid refuse disposal process	US4291636
1980.04.14	Eco-Research Limited	CA	Prevention of flow reversal in vertical waste treatment apparatus	US4308144
1979.11.07	Canadian Liquid Air Ltd/Air Liquide Canada LTEE	CA	Apparatus for biological treatment of waste water	US4246111
1979.08.03	Omnipure, Inc.	US	Compact electrocatalytic sewage treatment unit for maritime use	US4292175
1979.02.13	Locher & Cie. AG; Cellulose Attisholz AG.	CH CH	Sewage ventilating basin	US4392954
1978.07.27	Union Carbide Corporation	US	Method and apparatus for treatment of sludge	US4204958
1978.01.24	Respiratory Care, Inc.	US	Humidifier-nebulizer	US4195044
1977.01.05	Union Carbide Corporation	US	Fish culture tank	US4141318
1975.08.27	Harsco Corporation	US	Scum skimmer apparatus	US4046693
1975.01.27	BASF Aktiengesellschaft	DT	Method of treating waste water with jet nozzles	US4009100
1975.01.10	Intercont Development Corporation Pty. Ltd.	AU AU	Electro-pyrolytic upright shaft type solid refuse disposal and conversion process	US3996044
1974.02.19	Atlantic Fluidics, Inc.	US	Sewage treatment system	US3931012
1973.12.03	Irvine Ranch Water District	US	Pressure pipe treatment for sewage	US4042494

○ 핵심특허 분석

- 습식산화 공정으로 이루어져 있으며, GPR을 활용한 유사한 기술로 그 특성에 맞게 핵심키워드를 선정하여 최종 핵심 특허를 선정함
- 다음과 같이 GPR을 이용한 습식산화 공정에 관한 핵심특허 리스트를 제시함

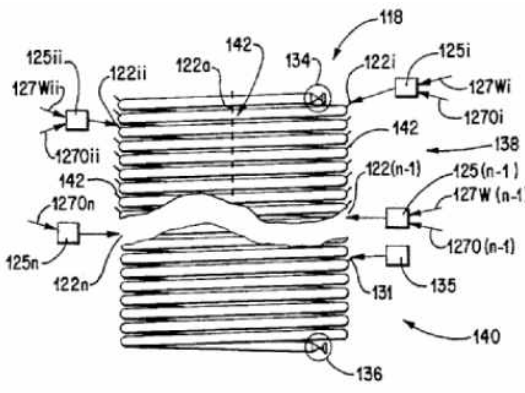
표 2.2.4 핵심특허 분석

NO	출원번호	출원일	등록 상태	발명의 명칭	출원인
1	KR 1107779 B1	2009.09.30	등록	중력식 습식산화 반응기에 설치되는 이중 산화제 공급관 및 이의 제어방법	한국건설기술연구 원
2	JP 1995-071671B2	1986.01.06	등록	폐수 중의 유기 폐기물을 습식 산화하기 위한 방법	ジェイムズ・シー ・バーリスン
3	KR 1044701 B1	2009.09.30	등록	열변형 완충이 가능한 중력식 습식산화 반응기	한국건설기술연구 원
4	US 5582715 A	1994.04.01	등록	Supercritical oxidation apparatus for treating water with side injection ports	RPC Waste Management Services, Inc.
5	US 5454950 A	1994.01.18	등록	Method and apparatus for reverse-injection wet oxidation, sintered material catalytic reaction, sintered material filtration at supercritical conditions, sintered material gas separation, and high temperature pressurization	Board of Regents, The University of Texas
6	US 2006-0060541 A1	2004.09.23	공개	Waste disposal method and apparatus using wet oxidation and deep well injection	
7	EP 0228755 B1	1986.01.06	등록	Method and apparatus for disposal of a broad spectrum of waste featuring oxidation of waste	Burleson, James C.
8	EP 0595858 B1	1992.06.23	등록	SUPERCritical WATER OXIDATION PROCESS AND APPARATUS OF ORGANICS WITH INORGANICS	MODELL DEVELOPMENT CORPORATION
9	WO 2004-083128 A1	2003.03.20	국 제 출 원 등록	APPARATUS AND METHOD FOR PERFORMING DEEP WELL WET OXIDATION	VARTECH, B.V.
10	WO 2006-049897 A3	2005.10.21	국 제 출 원 등록	GRAVITY PRESSURE VESSEL AND RELATED APPARATUS AND METHODS	EAU-VIRON INCORPORATED

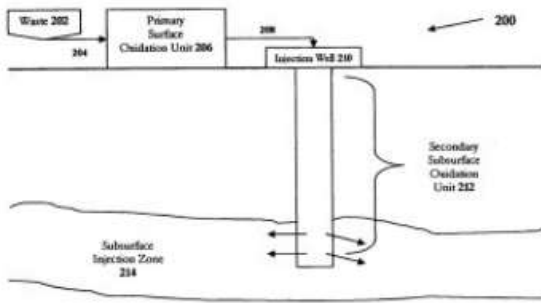
특허번호	KR 1107779 B1 (2009.09.30)	No.	1
패밀리 특허	KR 2011-0035401 A		
출원인	한국건설기술연구원		
발명의 명칭	중력식 습식산화 반응기에 설치되는 이중 산화제 공급관 및 이의 제어방법		
발명자	황인주, 이홍철		
발명의 동기 (문제점)	폐기물의 종류나 오염도 등에 따라 보다 능동적으로 대철 할 수 있는 새로운 개념의 산화제 공급과 도입이 요구되고 있어 산화제의 유량을 조절하기 위함임		
도면	 100 : 제1산화제공급관 200 : 제2산화제공급관 210 : 제2산화제공급관 이송부		
구성 (청구범위)	반응기 외관(400)의 하부에 설치된 제3온도센서(33) 및 압력센서(44), 그리고 반응기 외관(400)에서 산화반응 후 배출되는 액상의 배출물에서 분리된 기체를 감지하는 가스센서(55)에서 측정된 정보를 수신받아 상기 제1자동개폐밸브(140)와 상기 제2자동개폐밸브(240)의 개도, 및 상기 제1산화제공급관(100)과 상기 제2산화제공급관(200)의 위치를 산출하고, 산출된 값에 따라 상기 제1자동개폐밸브(140), 상기 제2자동개폐밸브, 상기 제1산화제공급관이송부(110) 및 상기 제2산화제공급관이송부(210)의 작동을 제어하는 것을 특징으로 하는 중력식 습식산화 반응기에 설치되는 이중 산화제 공급관.		
효과 (실시예)	- 액상의 유기성 폐기물이 투입되는 반응기 내부에 직경이 다른 2개의 산화제 공급관이 동축상에 설치된 이중배관 구조를 제공하여 각각의 공급관을 통하여 공급되는 산화제의 유량을 조절할 수 있음 - 산화제 공급관을 수직으로 승하강할 수 있는 수단을 구비하여 공급된 산화제가 반응기 내부의 바닥(하부)에 도달하는 시간을 능동적으로 조절할 수 있음 - 각종 온도센서, 압력센서 및 가스센서 등과 연동하여 산화제 공급관을 통하여 공급되는 산화제의 유량을 반응조건에 맞추어 능동적으로 제어할 수 있음		

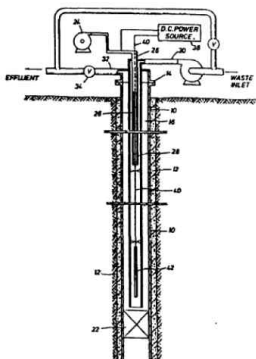
특허번호	JP1995-071671B2 (1986.01.06)	No.	2
패밀리 특허	JP 1987-160190 A		
출원인	ジェイムズ・シー・バーリスン		
발명의 명칭	폐수 중의 유기 폐기물을 습식 산화하기 위한 방법		
발명자	ジェイムズ・シー・バーリスン		
발명의 동기 (문제점)	폐기된 우물(폐기물이 주위의 지층으로 해 보고 이것을 해치는 일 않게 충분히 밀봉된 것을 가리키는 것)을 이용하는 유리한 방법을 제공하여 폐수 중의 유기 폐기물을 습식 산화하기 위한 방법		
도면			
구성 (청구범위)	[청구항 1] 폐수 중의 유기 폐기물을 습식 산화하기 위한 방법으로서, (a) 유기 폐기물을 포함한 폐수가 단열된 깊은 우물 내에 유입시켜 (b) 상기 폐수의 흐름안에 산소를 연속적으로 압입해, (c) 상기 우물 바닥부의 압력이 물을 임계 초과 상태로 함에 필요로 하는 압력에 증가하는 깊이까지 상기 폐수를 우물 내로 유도해, (d) 상기 우물의 바닥부의 폐수에 지상의 제어 기구를 통해 전류를 흐르게 해, 폐수에 적당한 저항열을 발생시켜 상기 우물의 바닥부의 폐수를 초기 가열해, 폐수 중의 폐기물의 산화를 발생시켜 (e) 연속해 유입되는 폐수 중의 유기 폐기물을 산화시켜 상기 우물 내로 열의 발생을 계속시켜 임계 초과수에 필요한 온도를 유지해, 유기 폐기물의 산화에 의해 발열 상태가 지지된 후는 상기 제어 기구를 통하는 초기 가열을 종료시켜 (f) 처리된 폐수를 산화 생성물과 함께 우물로부터 배출시키는 것을 특징으로 하는 폐수 중의 유기 폐기물을 습식 산화하기 위한 방법.		
효과 (실시예)	실시예) - 우물은 8,000피트(2,440미터)의 깊이에 적당한 다운 홀압(천공 내압력)을 부여하는 직립 물기둥을 제공함. 바닥부에 있어서 705°F(374°C)의 온도 8,000피트(2,440미터)의 높이의 물기둥은 온도 상승에 의해서 발생하는 밀도 감소를 보충하기 때문에 약 350psi(25kg/cm²)의 압력 부가를 필요로 한함 - 공급 폐기물이 약 0.02%~5%의 폐기 재료를 포함하고 있 경우, 폐기물의 투입량에 따른 연소가 가능하고 결정 요소는 유량과 농도로 나타냄. 우물의 열손을 생각하면, 500 갤런/분 (1900리터/분)의 유량으로 200 ppm의 가연성 탄화수소를 포함하는 것이면 조작을 유지할 수 있음		

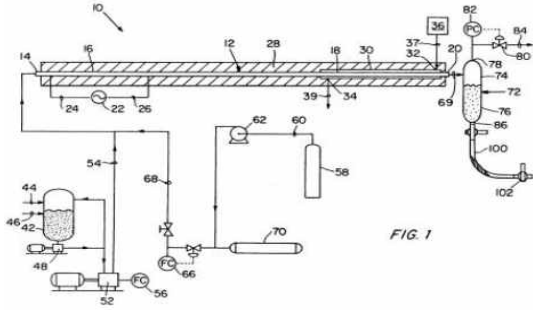
특허번호	KR 1044701 B1(2009.09.30)	No.	3
패밀리 특허	KR 2011-0035400 A		
출원인	한국건설기술연구원		
발명의 명칭	열변형 완충이 가능한 중력식 습식산화 반응기		
발명자	황인주, 이홍철		
발명의 동기 (문제점)	중력식압력용기 내부의 온도에 따른 열변형을 효과적으로 흡수하여 중력식 습식산화 반응기를 보호하려함		
도면	- 열변형(온도 상승에 따른 길이 신장)이 발생하더라도 이를 흡수할 수 있도록 각각의 구성요소가 수직 방향으로 자유롭게 늘어날 수 있는 구조로 결합된 상태³⁾		
구성 (청구범위)	- 전체적으로 상부가 개방되고 하부면이 밀폐되며 수직 방향으로 길게 늘어진 통 형상으로서, 지반에 천공된 심정(99)의 바닥면에 하부면이 고정 설치되고 상부는 지상으로 돌출되는 냉각수챔버(100), 돌출되도록 설치되는 외부배관(200), 내부배관(300),산화제의 공급통로가 되는 산화제공급관(400);을 포함하여 구성됨 - 냉각수챔버의 상단부 테두리를 따라 형성된 냉각수챔버상단체결부와 상기 외부배관지지부가 수밀성을 유지하도록 결합되고, 상기 외부배관의 상단부 테두리를 따라 형성된 외부배관상단체결부와 상기 내부배관지지부가 수밀성을 유지하도록 결합됨		
효과 (실시예)	- 온도 상승에 의한 열변형으로 외부배관의 상단이 상승하게 되면 이로 인하여 내부배관도 함께 상승하게 되고, 내부배관의 하부면과 외부배관의 하부면 사이의 거리가 멀어지게 되어 내부배관의 열변형을 흡수할 수 있는 영역을 더 확보할 수 있음. - 상호 결합 구조에 의하여 자체적으로 흡수되어 열변형으로 인한 장치의 손상을 방지할 수 있음		

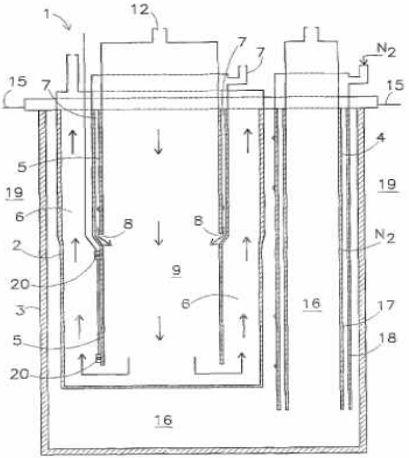
특허번호	US 5582715 A (1994.04.01.)	No.	4
패밀리 특허	JP 3576557 B2, DE 69511855 T2, ES 2100139 T3, DE 69511855 D1, US 5770174 A		
출원인	RPC Waste Management Services, Inc.		
발명의 명칭	Supercritical oxidation apparatus for treating water with side injection ports		
발명자	McBrayer, Jr.; Roy N.(US) Eller; James M. Swan; Jimmy G. Deaton; James E.		
발명의 동기 (문제점)	폐수 흐름을 처리하기 위한 반응기 조립체와 원자로 또는 반응 용기의 출력을 증가시키고 초임계 물 조건의 부근에 작동하기 위한 기술		
도면			
구성 (청구범위)	- 폐수 흐름을 치료하기 위한 장치가 모든 유기 물질을 안에 산화시키도록 요구된 그것보다 더 낮은 산화장치의 예열된 폐수와 양의 혼합물을 도입 함으로써 구성되고 가늘고 긴 관형 반응 용기의 전방 포트로의 폐기물 스트림이 초임계 온도와 압력에 유지시킴 - 주입된 옥시던트의 90-100%가 소모된 포인트에, 제2 포트는 비슷한 방법으로 그리고 비슷한 조건 하에 많은 옥시던트와 물을 도입하기 위해 사용됨		
효과 (실시예)	- 1차 폐수 흐름에 있는 유기 물질이 2차 스트림과 3차 스트림 이 그러한 비율에 혼합되도록 제 1제어기 653을 조절함으로써 감소될 수 있고 낮은 유기 물질 콘텐츠에 대하여 일차 스트림을 생산 - 반응 용기는 출원인에 의해 설립되면 온도 일차 스트림이 반응 챔버 118 에 엔터링 하였고, 550 °-705 ° F.의 레인지에서, 플래토 온도가 900 °-1100 ° F의 바람직한 레인지에서 임계 미만임		

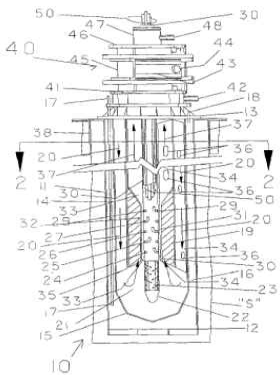
특허번호	US 5454950 A (1994.01.18)	No.	5
패밀리 특허	AU 2436192 A, US 5421998 A, US 5527466 A		
출원인	Board of Regents, The University of Texas		
발명의 명칭	Method and apparatus for reverse-injection wet oxidation, sintered material catalytic reaction, sintered material filtration at supercritical conditions, sintered material gas separation, and high temperature pressurization		
발명자	Li; Lixiong(US) Gloyna; Earnest F.(US)		
발명의 동기 (문제점)	산화 물질을 산화시키기 위해 물을 위한 임계 초과 조건 하에 옥시던트 스트림을 가진 유기적 또는 다른 산화 물질을 포함하는 물을 포함하는 공급 스트림을 치료하는 시스템		
도면			
구성 (청구범위)	- 산출 스트림을 형성하기 위한 반응 영역에서 뜨거운 oxidant-containing 스트림을 가진 산화 물질을 포함하고 물을 위한 임계 초과 조건 하에 생성 혼합물을 형성하는 수성 흐름을 혼합시켜 포함하고, 뜨거운 응축물을 형성하기 위한 산출 스트림에서 콘덴싱 물을 가진 간접 열교환에 의해 상기 혼합물을 가열시키고 포함 - 산화제 함유 스트림을 가열시키기 위해 뜨거운 응축물의 부분을 andrecycling 산화물질을 포함하는 수성 흐름을 조절하는 방법		
효과 (실시예)	- 원자로에서 잔류물 고체와 가스의 분리하고, 반응기 베슬에 옥시던트를 주입하기 위한 더 안전한 방법을 제공 - 습식 산화를 강화한 방법과 장치에 대한 기술이며 직접적으로 가압 수단과 뜨거운 리사이클 유체를 접촉시키는 것 없이 고온 유압을 증가시키는 신규의 방법을 제공하여 깊은 지하에서도 습식 산화를 가능하게 함		

특허번호	US 2006-0060541 A1(2004.09.23.)	No.	6
패밀리 특허			
출원인			
발명의 명칭	Waste disposal method and apparatus using wet oxidation and deep well injection		
발명자	Armen Abazajian N.(US)		
발명의 동기 (문제점)	폐기물 처리를 위하여 독립적인 기술을 이용하기 위한 발명이며 처리된 혼합물의 습식 산화 공정과 사출로 유기 폐기물을 처리하기 위한 시스템		
도면	 폐기물처리시스템의 개략도		
구성 (청구범위)	a) 수성 흐름에 압력을 가하는 것 b) 열 교환기에서 수성 흐름을 가열시키는 것 c) 수성 흐름 안으로 가압 공기 또는 다른 가압된 옥시다이징 화합물의 소스를 도입하는 것 d) 산화된 수성 폐기물 스트림을 형성하기 위한 수성 폐기물 스트림에 있는 폐기물 성분을 산화시키는 것 e) 산화된 수성 폐기물 스트림을 번쩍이는 것 f) 산화된 수성 폐기물 스트림에 있는 산화되지 않은 폐기물 성분을 phase-separating - 습식 산화 반응 또는 습식 공기 산화 반응 폐기물 처리 공정의 유출 제품의 주입성을 최적화하는 방법		
효과 (실시예)	- wo/WAO의 상승된 가공 속도에서 결과로서 생겨 깊은 우물 주입법을 가진 wo/WAO의 집적화를 나타냄. 산화 조건과 깊은 우물 결합구조 기타 등등 관련된 레인지가 실시예가 됨 - 폐기물 깊은 우물 주입법 튜빙은 더 일반적으로 2" 직경에서 6" 직경으로, 1" 직경에 대하여로부터 12" 직경을 가짐 - 폐처리 웰은 형성의 빈 공간을 충전함으로써 투과할 수 있는 소금물의 변위에 의해 기능을 하며, 그것을 주입한 것이 좋은 투과도를 유지하기 위한 기능 우수 처리우물을 위해 중요함 - 촉매가 코퍼 솔트, 망간계 염, 철의, 강산 산화제, 질소를 함유하는 질소 그룹 NOx 인 폐기물 처리 방법		

특허번호	EP 0228755 B1(1986.01.06.)	No.	7
패밀리 특허	DE 3683272 D1, AT 71069 T, EP 0228755 B1		
출원인	Burleson, James C.		
발명의 명칭	Method and apparatus for disposal of a broad spectrum of waste featuring oxidation of waste		
발명자	Burleson, James C.		
발명의 동기 (문제점)	버려진 폐기물을 광범위하게 쓰일 수 있게 임계초과 조건 아래 온도와 압력을 설정하여 습식 산화의 방법을 나타내는 기술		
도면	 경화된 오일 폐기물의 액상 산화법에 대한 가압된 반응 용기를 보여주는 케이스		
구성 (청구범위)	- 흐르는 폐수 흐름으로의 공기를 버블링시키기 위해 규정된 깊이에 우물을 따라 압축 공기를 유동시키고 큰 깊이에 연행 공기를 가진 스트림을 유동시키는 단계를 포함하고, 웰이 공기에 있는 산소까지 용해되고, 산소가 폐수에서 감소 표면 장력으로 용해시킨 부패성 유기물을 산화킴 - 유입구와 배출구 폐수관 유동화 수단을 therebeing, 파이프 수단은 웰로 확대 - 공기는 절연된 웰의 하부로부터 위로 향하여 폐수를 유동시킴으로써 예열된 아래쪽으로 흐르는 폐수 안으로 방전		
효과 (실시예)	- 부착된 케이싱으로 케이싱된 웰을 언급하고 시멘트에 의한 인접한 형성이 위치된다 사이에 케이싱과 형성하며, 웰이 우물의 바닥에 있는 반응 용기를 규정하는 것은 적절하게는 절연체임 - 웰이 높이에 대한 저압이 거의 22,000 kN/m²를 (3200 psi) 초과 - 반응 용기에 있는 압력이 3200 psi을 초과 - 임계 초과 조건에 있는 절연된 웰에서 폐기물의 연속 산화를 가능하게 하고 초임계 온도를 유지시킴		

특허번호	EP 0595858 B1 (1992.06.23.)	No.	8
패밀리 특허	JP 3036077 B2, KR 0250244 B1, IE 71028 B1, AU 2269092 A , CA 2111847 A1 , AU 656995 B2		
출원인	MODELL DEVELOPMENT CORPORATION		
발명의 명칭	SUPERCRITICAL WATER OXIDATION PROCESS AND APPARATUS OF ORGANICS WITH INORGANICS		
발명자	MODELL, Michael KUHARICH, Evan, F. ROONEY, Michael, R.		
발명의 동기 (문제점)	유기 물질을 산화시키는 방법에 대한 문제점을 극복하여 긴 터블러 반응기의 배출구를 이용하여 반응 혼합물을 냉각시키고 액체와 기상을 형성시키도록 하는 기술		
도면			
구성 (청구범위)	- 연장된 터블러 반응기의에게 배출구 거의 일정한 내경을 받고 다음 단계를 포함하는 가늘고 긴 터블러 반응기에서, 무기물과 물의 존재하에서도, 유기 재료제를 산화시키는 방법 - 터블러 반응기의 구성의 재료가 하스텔로이 C-276을 포함하며, 그것이 우수한 부식 저항성을 가진 곳에서, 바람직한 최고 온도는 약 550 °C 이하 - 터블러 반응기의 구성의 재료가 Inconel 625를 포함하며, 바람직한 최대 작동 온도는 약 650 °C 이하를 가짐		
효과 (실시예)	- 반응 혼합물의 고속은 현저하게 터블러 반응기에서 미립자의 세팅링을 감소시킨다. 고체 무기질염, 유기 물질로 존재하거나 터블러 반응기에서 반응 동안 형성된, 터블러 반응기의 고온역에 있는 고체 입자로 침전하고 반응 혼합물의 온도로서 용해될 수 있고 이고 낮아지고, 그러므로 현저하게 필요를 단축하고 장치를 클리닝하는 가능성을 보여줌 - 주파수 장치가 청소되고 연합된 처리하는 정지 시간의 비용이 또한 현저하게 감소되고 다소 원자료를 손상시키지 않는 세정 방법으로 사용됨		

특허번호	WO 2004-083128 A1(2003.03.20)	No.	9
패밀리 특허	EP 1646588 A1, AU 2003304008 A1		
출원인	VARTECH, B.V. (NL)		
발명의 명칭	APPARATUS AND METHOD FOR PERFORMING DEEP WELL WET OXIDATION		
발명자	FLEURKE, Marco, Jan, Hendrik, Patrick(NL)		
발명의 동기 (문제점)	이 시스템의 효율은 깊은 웰 습식 산화 처리를 수행 하기 위하여 효율 적이고 경제적인 장치를 제공하는 기술		
도면	 하수 슬러지로 액체 폐기물 스트림의 깊은 웰 산화 처리를 수행하기 위한 장치의 개략 단면도		
구성 (청구범위)	- 액체 폐기물 스트림 장치로 깊은 우물 웰 습식 산화 처리를 하여 현탁액이 있는 지하 구멍에 반응 용기 장치를 설비 - 파이프를 통해 흘러 온 액체 폐기물 현탁액을 반응 용기에 보관 - 열교환 관계를 적용하여 열 교환 반응기를 거쳐서 산화제를 공급하여 액체 폐기물 스트림을 원활하게 함 - 파이프를 연장하여 산화제 공급 수단으로 이용하는 것을 특징으로 함		
효과 (실시예)	- 이 시스템의 효율은 유체 폐기물 스트림을 주입하는 펌프는 폐기물의 마찰 및 유입, 유출 파이프 사이의 헤드를 극복할 수 있음 - 수직 파이프는 산화 반응을 완료하기 위하여 반응 존에 액체 폐기물 스트림의 충분한 체류 시간을 제공하도록 설계 되어 있음		

특허번호	WO2006-049897 A3 (2005.10.21)	No.	10
패밀리 특허	US 7211194 B2 ,		
출원인	EAU-VIRON INCORPORATED (US)		
발명의 명칭	GRAVITY PRESSURE VESSEL AND RELATED APPARATUS AND METHODS		
발명자	TITMAS, James(US)		
발명의 동기 (문제점)	열 에너지 요구를 가지는 중력압 베슬을 통하여 분해되는 및 비용해성 유기 재료제를 포함하는 유체 흐름을 처리하는 방법		
도면	 중력압 베슬의, 부분적으로 교차부에서 분할된, 수직의 절개도		
구성 (청구범위)	- 중력압 베슬의 제 1 반응 용기에서 부분적으로 유체 흐름의 분해되는 유기 재료제를 산화시키고에게 거의 중력압 베슬의 열 에너지 요구사항을 유지하여 유체 흐름 내에 다음에 적어도 하나의 비용해성 유기 물질의 가수분해를 유도하고, 유체 흐름 내에 가수분해된 물질을 제지함. 그리고 중력압 베슬로부터 가수분해된 소재를 포함하는 유체 흐름을 운반함 - 분해되는 유기 물질 앞에 사용된 모든 옥시던트가 산화되도록 함 - 중력압 베슬 내에 유동적인 스트립 진행으로부터 거의 침전물을 청소하기 위한 방법		
효과 (실시예)	- 한개 또는 그이상의 실시예의 또 하나의 양태가 GPV의 열 교환 표면의 연속 세척을 안에 제공한다 생산을 방해하고, 제한된 이용 가능한 발열성 열 에너지의 최대 실행성이 있는 장점을 획득하지 않는 방법을 제공하여, GPV에서 오목한 혼합 영역에 접근하고 리세스의 클리닝을 용이하게 함 - 분해되는 탄화수소 오염원은 적어도 탄화수소 오염원이 방전에 의해 이러한 오염물질에 환경을 노출시키는 것 없이 처리된 스트립에서 물 또는 공기로 제거됨 - 분해되는 탄화수소 오염원에 부가하여, 오염물질이 효과적인 방법에 있는 과정으로부터 추출되도록 함으로써, 흔적 금속 오염물질은 또한 산화될 수 있음		

사. 기술개발 트렌드 요약

- 습식산화에 대한 연도별 기술개발 현황을 살펴보면, 1986년 폐기물에 습식산화를 이용하여 우물로부터 배출 시키는 기술이 개발되었음
- 이후 1987년에는 지하 깊은 곳에 있는 슬러지와 수성 유기폐물을 습식 산화 방법을 이용하여 회수 하는 기술이 있고, 1990년대 초부터 임계 초과 장치가 개발되었음
- 2000년대에 들어 초임계 습식 산화 장치 및 방법이 개발 되었고, 2000년대 후반 특히, 2009년과 2010년에는 중력식 습식 산화 반응기에 대한 연구가 활발히 이루어지면서 특히 출원도 증가하고 있는 추세를 보여 이 기술의 시장성도 시장 하는 것으로 판단됨

3. 국내외 시장분석 및 산업동향

○ 시장 개요

- 국내외 시장에서 본 기술을 적용할 수 있는 분야는 하수처리장, 쓰레기소각장, 매립지 침출수 처리장 등이며, 현실적으로 개발 직후에 적용할 수 있는 분야는 하수처리장이 가능성이 가장 크다.
- 유럽, 미국 등에서는 광역단위의 도시쓰레기를 처리하면서 발생가스를 연료화하기 위한 시범사업이 진행되고 있어 관련 사업에 참여를 위한 국내 기반 마련의 적기로 보인다.
- 본 제안에서는 기초 데이터가 존재하는 국내 및 EU, 미국, 일본 시장을 대상으로 시장규모를 분석하였다.

○ 국내 시장

- 하수슬러지 (진입가능성이 가장 큼)
 - 하수슬러지의 해양투기 금지항목으로 분류되어 우리나라도 하수슬러지의 해양투기가 금지가 예상되는 상황
 - 총사업비 : 15,723억원(2014년 기준)
 - 하수처리시설 : 운영중인 곳 101 개소 + 건설중인 곳 15 개소 = 116개소(2014년 기준)
 - 하수처리시설 운영비 : 운영중시설(10,187톤/일, 사업비 10,800억)
건설중시설(2,523톤/일, 사업비 4,923억)
 - 처리공법(개소) : 건조(52)>소각(19)>탄화(16)>퇴비화(14)>고화(13)>미정(2)
 - 하수슬러지 소화가스 발생량 : 429,483 m³
 - ※ 산출근거
 - 재활용 : 10,187톤/일 하수슬러지(재활용 69.9 %)

표 2.3.1 하수슬러지 처리단가

구분	소각	건조	탄화	퇴비화	고화	분변토	육상매립
설치비 (백만원/톤)	158	52	174	209	137	380	-
처리단가 (원/톤)	71,721	28,782	76,728	57,407	67,000	88,000	38,567

- ※ 참고문헌 - 2030, 하수슬러지 감량 및 바이오가스 생산 활용 계획(안)(환경부, 2012)
 - 전국 하수슬러지 처리 현황(환경부, 2014)
 - 송철우 *et al.*,
 - 최지용과 김창덕, 2011

- 그 외의 유기성 폐기물
 - 대표적 유기성 폐자원은 음식물 쓰레기, 축산분뇨, 하수슬러지이며 위에서 언급한 하수슬러지를 제외한 두 물질의 발생량 및 방식별 처리현황은 표 3.2에 나타내었다.

표 2.3.2 그 외의 유기성 폐기물 처리현황

폐기물 종류 (통계년도)	발생량	처리현황(톤/일)	
		퇴비화 액비화	사료화
음식물쓰레기(2011년)	12,777(톤/일)	4,669	7,149
축산분뇨(2010년)	136,000(m ³ /일)	119,000	-

- 유기성폐자원 바이오가스화

- 2011년 말 기준 음식물류 등 유기성폐자원에서 바이오가스를 생산·이용하는 시설은 55 개소였다. 2008년 이전에 설치된 43개 시설 중에서 하수슬러지 및 병합 처리 시설이 34 개(79%)로 대부분을 차지하였으나, 2009년 이후에는 음폐수, 가축분뇨 처리시설이 증가 하는 추세이다(2011 유기성 폐자원 에너지 활용시설 현황조사).

표 2.3.3 바이오가스화시설의 연도별 설치 현황

(단위 : 개소수)

통계년도	계	음식물류	음폐수	가축분뇨	하수슬러지	병합
2008년	43	1	5	3	20	14
2009년	3	1		2		
2010년	6		2	1		3
2011년	3		2	1		
계	55	2	9	7	20	17

- 시설의 처리용량은 총 43,424 톤/일로 하수슬러지와 병합 처리시설이 각각 25,078 톤/일(57.8 %), 15,577 톤/일(35.9 %)로 대부분을 차지한다. 음식물쓰레기와 가축분뇨 처리 시설은 각각 298 톤/일(0.7 %), 640 톤/일(1.5 %)에 불과한 실정이다.⁴⁾ 2011년도 처리량은 13,384,000톤으로 조사되었는데, 병합 처리시설의 처리용량 대비 처리실적이 높은 것으로 나타났다. 일평균 처리실적은 36,668톤으로 평균 가동률은 약 84.4 %이다(2011 유기성 폐자원 에너지 활용시설 현황조사).

표 2.3.4 바이오가스화시설의 처리용량 및 처리실적(2011년)

통계년도		계	음식물 쓰레기	음폐수	가축분뇨	하수 슬러지	병합
처리 용량	규모(톤/일)	43,424	298	1,831	640	25,078	15,577
	비중(%)	100	0.7	4.2	1.5	57.8	35.9
처리 실적	규모(천톤/년)	13,384	86	384	125	6,925	5,864
	비중(%)	100	0.6	2.9	0.9	51.7	43.8

○ 국외 시장

- 유럽연합(EU)의 유기성 폐기물 에너지화 정책

- EU는 “매립지침(Landfill Directive, '99)”를 통해 에너지화가 가능한 폐기물에 대해 직매립을 금지하였으며, 생분해성 폐기물에 대해 연차별 감축 목표를 제시하였다.

- 스웨덴, 네덜란드, 독일, 스위스 및 오스트리아는 바이오 메탄가스의 그리드 주입기술

에 상당한 경험을 가지고 있으며, 바이오 가스화 시설 170여개 이상 운영중에 있으며, 여기에서 생산된 가스는 공공천연 가스망에 공급하고 있다.

- 영국과 프랑스는 발전차액지원제도, 독일은 열병합발전시설에 대한 발전 차액 지원제도, 스웨덴과 스위스는 주로 시장주도 발전에 관한 지원을 하고 있다.
- 국가별 유기성폐기물 처리 환경의 차이점 극복을 위해 인텔리전트 에너지(Intelligent Energy for Europe) 프로그램의 녹색 가스그리드 프로젝트(Green Gas Grids Project)등 회원국간 바이오 가스 시장 개발 연구를 진행 중이다.

- 국외 폐기물 에너지화 사례

- 최근 해외에서 개발되어 상용화된 주요 기술들을 아래 표 3.5에 나타내었다. 유럽에서는 주로 고형물 함량이 30 ~ 35%인 폐기물을 대상으로 짧은 시간에 처리가 가능한 건식 혐기성 소화기술이 개발되었다. 또한, 미국과 일본에서는 함수율이 높은 음식물 폐기물 및 가축분뇨를 대상으로 하는 습식 혐기성 소화기술이 개발되어 상용화되어 있다.

표 2.3.5 국외 유기성 바이오 폐기물 에너지화 사례(김영노와 김갑수, 환경논단)

나라		회사명	기술명	처리대상 폐기물
유럽 연합	독일	Linde AG Wies-baden	Linde BRY/KCA	습윤폐기물과 건조폐기물
		Schmack Biogas AG	Euco/Coccus	습윤폐기물
		Biotechnische Abfallverwertung GmbH & CoKG	BTA	습윤폐기물
	스위스 벨기에 프랑스	Kompogas AG	Kompogas	건조폐기물
		Organic Waste Systems	Dranco	건조폐기물
		Valorga International	Valorga	건조폐기물
미국		Biogas Energy Inc.	Flow-storage Process	축산분뇨, 윤활유, 농업부산물, 음식류폐기물
		Power-X	Enhanced anaerobic Treatment(ETA)	축산분뇨, 축산 폐기물, 해양폐기물, 농업폐기물
		Microgy, Inc.	Microgy system	축산분뇨, 축산폐기물
일본		(주) 에바라	온사이트형 메탄 발효장치	음식물쓰레기, 축산폐기물, 하수슬러지, 농업취락 배수슬러지
		(주) 카와사키중공업	Bison(bio cycle system on site)	축산폐기물, 생활쓰레기, 식품폐기물, 하수슬러지
		(주) Hitz 히타치 조선	하수처리장의 습윤 바이오 매스 종합처리시스템	음식물쓰레기
		(주) 오사카가스	바이오처리시스템 - 뷰라 시스템(buhler system)	산업폐수 슬러지, 하수슬러지, 가축분뇨
		(주) 다쿠마	고효율 메탄발효 가스 발전 시스템	음식물쓰레기, 종이, 초목류
		(주) 미스비시 조선	바이오가스 회수 플랜트	음식물쓰레기
		(주) 교와 엑시오	나까소라지 리싸이클링 센터	축산분뇨, 음식물 쓰레기
			PAMsys 바이오가스 시스템	

① EU의 하수슬러지

- EU 가입국이 1995년 15개국에서 2010년 28개국으로 확대되면서 하수슬러지 발생량은 1995년 739만톤(dry base)에서 2010년 1,178만톤(dry base)으로 증가하였다. 처리방법은 농업에 이용하는 것이 45%로 가장 많으며 소각, 매립순으로 처리하고 있다(최지용과 김창덕, 2011).

※ 1998년 OSPAR 협약에 의해 폐기물의 해양배출을 금지하고 있다.

② 미국의 하수슬러지 처리 현황

- 1980년대까지는 하수 슬러지를 강, 호수, 만등에 직접 투기하였으나 1992년 해양배출을 전면 금지하고 토지 주입을 적극 권장하고 있으며, 1994년 하수오니재사용에 관한 법률을 제정하여 전답, 골프장, 산림과 공원에 살포 가능하도록 하고 있다. 하수슬러지를 bio-solid로 정의하여 매립, 소각 및 복토재 이용, 슬러지 액체연료 등 다양한 방법으로 자원화하고 있다. 1998년 498만톤이 연간 발생하였고, 2010년 700만톤으로 증가 추세에 있다⁵⁾.

② 일본의 하수슬러지 처리 현황

- 일본은 그동안 하수슬러지 처리를 소각에 의존하여 1998년 소각 후 매립하거나 건설자재로 이용된 양은 전체 처리량의 82%인 1,53만톤으로 대부분을 차지하였다. 하지만, 하수도 보급 확대와 고도처리의 도입에 의해 하수슬러지가 꾸준히 증가하자 일본 정부는 하수슬러지를 포함한 유기성 폐기물의 양을 2010년에는 1999년의 1/2로 감소시킬 목표를 설정하여 재활용을 촉진하고 있다.⁵⁾ 에너지화 정책을 꾸준히 시행한 결과 2012년에는 하수슬러지의 소각 비율이 줄고 바이오가스화 고형연료 이용 비율이 증가하여 에너지 이용률이 13.5%에 달하고 있다. 1998년 187만톤이던 하수슬러지는 2012년 224만톤으로 크게 증가하지 않았다.⁵⁾

○ 사업화 전망 (후속 실용화 과제를 통하여)

- 해양오염의 주범인 하수슬러지의 해양투기를 금지하기 위해 96' 런던의정서의 발효로 하수슬러지의 해양투기정책을 해양투기제한에서 투기금지로 전환되었다.
- 이에 따라 슬러지의 해양투기 금지항목으로 분류되어 우리나라도 이 조약에 가입하여 하수슬러지의 해양투기가 금지가 예상되는 상황이다.
- 유기성 폐기물(음식물 쓰레기, 인분/축분)은 냄새 및 악취로 인하여 이러한 처리시설에 대하여 강한 혐오감을 유발하는 시설로 인식되어 왔고 2005년부터 음식물쓰레기의 직매립이 금지되는 상황에서 현 처리시스템의 운영저조와 많은 문제점이 대두되었다.
- 국제조약의 규제강화와 국내 처리방법으로 부재, 지역이기주의에 의한 처리시설의 설치의 어려움 등을 고려할 때 초 심층습식산화 반응시스템은 이러한 POPs, 유기성 폐기물 등을 2차 오염 없이 처리할 수 있는 시스템이다.
- 본 연구성과의 적용 대상은 하수처리장이나 매립장 등으로서 국내 대부분의 도시와 지방자치단체에 산재하여 있으며, 특히 하수처리 공정 개선과 환경 규제 강화에 따른 수요가 증가할 것으로 전망되어 후속 실용화 연구를 계획이다.

4. 시사점 및 종합

가. 기술흐름 (논문, 특허)

- 완전산화 및 반응조건 완화를 통해 공정효율을 개선시킴과 동시에 공정의 경제성을 제고시키기 위한 반응활성 및 내구성이 높은 습식 산화기술이 없는 실정
- 특히 소요동력이 가장 큰 문제로 남아 있으며, 심정에 GPR을 결합하여 소요동력을 획기적으로 저감할 수 있는 기술과 LCC 관점에서 장기 수명을 담보할 수 있는 소재 및 재료, 운용기술 미보유
- 현재 심정에 설치되는 GPR 기반의 습식산화기술은 국내에 적용된 사례가 없으며, 주요 핵심요소기술과 시스템을 자립화하기 위해서는 **라이센스 기반의 실용화 연구**가 중요함
- 따라서 **대심도 연속반응모델과 설계·해석코드에 관한 원천기술**을 확보하여 실용화 연구를 위한 기반을 마련할 필요가 있음

나. 산업동향(시장, 정책)

- 하수 슬러지 시장은 2014년 기준 연간 사업비가 1조 5723억원에 이를 정도로 큰 규모의 사업 시장임
- 또한, 이미 운영중인 101개소에 15%에 해당하는 추가 슬러지 처리시설을 건설하고 재 활용 비율이 69.9%에 이를 정도로 시장의 규모나 발전 가능성은 굉장히 클 것으로 예상됨
- 하루 바이오가스 발생량이 429,483 천m³/일에 이를 정도로 많은 양의 가스가 발생해 정부에서 바이오 가스 생산 활용을 계획하는 등 국가에서도 관심을 갖고 폐기물 자원화 연구를 지원하고 있음
- 곧 우리나라도 하수슬러지의 해양 투기가 금지될 것이기에 앞으로도 추가적인 하수처리시설은 필요할 것으로 보임

다. 기술개발여건

○ 기술수준

표 2.4.1 주요기술별 기술수준 및 인프라 비교

주요 기술	세계 수준	국내수준	비 고
GPR 시스템 설계기술	100	50	
GPR 반응기 설계기술	100	50	
반응 촉진기제	80	40	
GPR 제작기술	100	70	
Scale-up 기술	100	50	
심정 굴착 및 안정화기술	100	50	
시스템 설계 용량	23,000 ton/year	사례없음	
residue	3%	사례없음	
에너지 회수	90%	사례없음	

○ SWOT

외부요인 내부요인	O(기회) - 국제적인 환경규제 강화 추세 - 청정생산체계 적극 대응 - 국토부의 플랜트 기초원천기술 지원	T(위협) - 선진국의 기술력 차이 심화 - 선진기업의 기술/시장 카르텔 - 부처간 업역갈등
	S(강점) • 부품 소재 및 ICT 기술력 • 필수분야 연구인력의 역량 • 개발기술의 실증현장 확보	ST 전략 추진방향 ◦ 경쟁 우위 특화기술 개발 ◦ 기술제휴, 공동연구 추진
W(약점) • GPR 기초 및 선행실적 취약 • GPR 관련 인프라 미비 • 관련 산업 생태계 미비	SO 전략 추진방향 ◦ 유망 GPR 분야 전략적 지원 ◦ GPR 라이선스 확보전략을 추진	WO 전략 추진방향 ◦ 파급효과가 큰 원천기술에 집중 ◦ 인프라 확보를 통한 생태계 조성
	WT 전략 추진방향 ◦ 선진기관 교류협력활동 강화 ◦ 경쟁 기술 확보를 통한 협상력 강화	

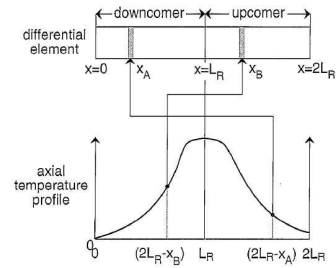
기본방향
▷ GPR 기초·원천기술 개발 투자 확대를 통하여 라이선스 확보를 위한 기반 마련 ▷ GPR 모델과 해석·설계코드에 집중하여 후속 실용화 과제 추진을 위한 기반 마련

제3장. 연구 수행 내용 및 성과

1. 연구개발결과 요약

(1) 연속산화반응메커니즘 규명

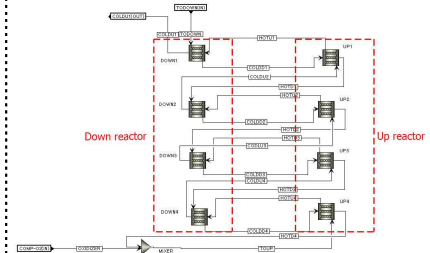
- 대심도 습식산화반응 메커니즘 및 영향인자 분석
 - 수직 관로 내 중력가압수두를 이용한 반응메커니즘과 반응물에 영향을 미치는 인자를 도출
 - * 분석서 및 논문등재: 별첨 성과집
- 산화제 주입부 유동해석 수행
 - 산화제 주입부 이상유동과 후류특성을 가시화 분석
 - * 논문 등재 : 별첨 성과집



<대심도 습식산화 메커니즘>

(2) GPR 이론모델 수립 및 가시화 특성 분석

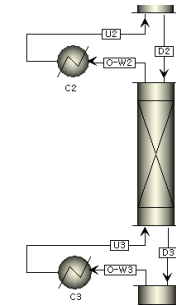
- 시뮬레이션 이론모델 수립
 - 속도모델, 압력을 고려한 모델 수립 및 평가
 - * 논문등재 : 별첨 성과집
- 선행 실험결과와 비교분석 및 시사점 도출
 - 속도모델의 사용범위 및 오차 등 분석



<습식산화반응 이론모델>

(3) GPR 반응 해석모델 도출 및 검증

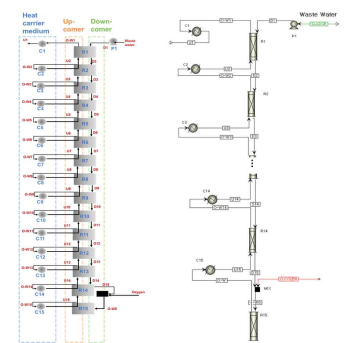
- 대심도 중력가압 습식산화반응 모델링 및 코드 구현
 - 대심도 연속산화반응모델 설계 및 프로그램 구현
 - * 프로그램 등록 : 별첨 성과집
- 선행연구결과와 비교를 통한 해석모델 검증평가
 - 다양한 변수에 대한 최적화 시뮬레이션 수행
 - * 논문 제출 : 별첨 성과집



<해석모델 도출 및 검증>

(4) GPR 해석·설계를 위한 민감도 분석 및 활용방안

- 해석·설계용 핵심변수별 민감도 분석
 - 실용급 유량에 대한 시뮬레이션 및 특성평가
 - * 프로그램 등록 : 별첨 성과집
- 실용급 (1 ton/h) 급 공정계통 구현
 - 전처리, 대심도 습식산화, 후처리 공정을 구현
 - * 프로그램 등록 : 별첨 성과집



<실용급 습식산화 해석코드>

(5) 후속 로드맵 수립

- 추진체계/기간 : 연구단, 5년 (2018 ~)
- 세부기술
 - GPR-WAO Plant 설계기술
 - 전처리 및 후처리 공정설비기술
 - GPR-WAO Pilot Plant 제작/시공기술



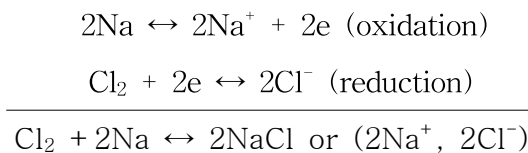
2. 연속산화반응메커니즘 규명

본 절은 습식산화반응의 원리를 이해하고, 아임계 조건(150 atm. 이하)하 액상화 유기 폐기물의 습식산화반응 메커니즘을 규명하고자 이론서와 연구 논문 조사·분석하였다. 이를 통해 습식산화반응 단계를 정립하고, 대심도 중력가압식 반응기 특성해석을 위한 이론식과 적용 가능성을 가늠하였다. 이는 질적성과지표인 속도모델의 사용범위 및 성능영향인자 확인을 위한 증빙으로 활용될 수 있다.

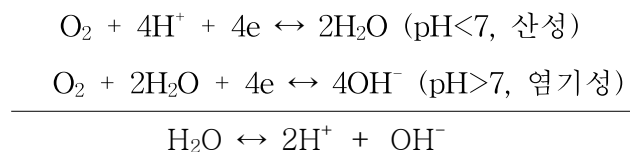
가. 습식산화반응 기본원리

(1) Oxidation

산화란 물질이 산소를 얻는 반응을 지칭하며, 화학반응이 일어날 때 한 물질이 산소를 얻으면 다른 물질이 산소를 잃는 동시성을 지닌다. 산화·환원의 기능상 허용가능한 정의의 대부분은 전자의 이동 관점에서 설명이 가능하며, 전위 전자를 받아들일 수 있는 물질은 산화제, 반대의 개념은 환원제이다. 아래의 염화나트륨 생성 반응을 통해 산화·환원 반응을 확인할 수 있다.



전체적인 반응은 두 개의 전자를 2개의 나트륨 원소로부터 받아 두 개의 염소 원소에 각각 전해주는 산화·환원반응으로 설명할 수 있다. 자연의 물에서 부패하기 쉬운 오염 물질의 제어는 용존산소의 제공에 의존하므로, 산소와 함께 화학적 산화는 일반적으로 자연의 물의 품질관리에 중요한 공정으로 인지된다(Carey, 2000; McMurry, 2000; Smith, 2010).



(2) 습식산화 (wet air oxidation, WAO)

습식산화(WAO)는 물속의 유기물질과 산소 사이의 액상 반응으로, 산업폐수와 슬러지를 처리하는데 사용된다. 습식산화는 180~315 °C, 2~20 MPa 조건 하에서 15~120 min. 동안 반응이 수행된다.

이러한 조건에서 복합 유기물질과 독성물질은 대부분 CO₂와 물의 단순한 형태로 생분해되어 대부분 산화된다. 다른 열적 프로세스와는 달리 WAO는 NO_x, SO₂, HCl, 다이옥신, 퓨란과 재 등을 생성하지 않는 친환경 공정이다(Luck, 1999; Kolaczowski *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2007)

보통 습식산화 장치의 초기 투자비는 보통 소각시설보다 크고, 운전비는 작다. 고온고압의 조건과 부식성으로 인해 내구성 재료의 반응기를 사용하여야 하기 때문에 높은 투자비가 필요하지만, 산화반응에 따른 반응열을 연속적인 산화반응에 이용할 수 있고 냉각기의 열교환

을 통해 반응시료를 예열 할 수 있기 때문에 유지관리비는 작다는 장점이 있다(Wang *et al.*, 2007)

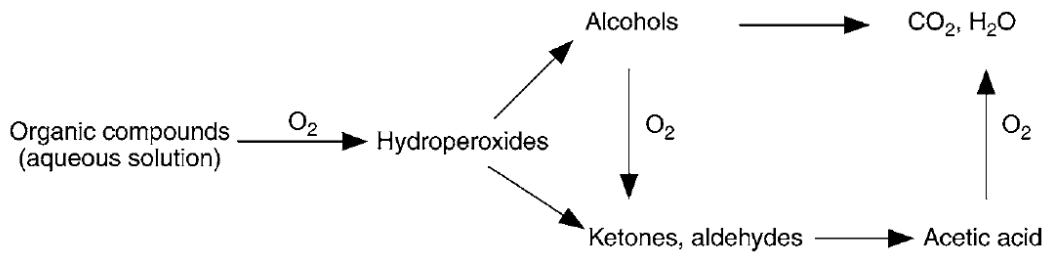


그림 3.2.1 습식 산화에서 유기물의 분해 도식(Sczechowski, et al., 1995)

폐기물 처리를 위한 습식산화 공정 적용의 초기 단계에서는 유기물 및 독성물질의 완전제거를 위해 고온 고압의 조건을 유지하였고, 이에 따른 장치의 안정성과 부식문제 등으로 장치비의 증가는 불가피한 것으로 여겨져 왔다. 이를 개선하는 방법으로 촉매 및 산화제의 변화시켜 반응조건을 완화하려는 연구도 진행되었다.

하지만, 반응물의 완전 산화가 아닌 탈질을 위한 탄소원 획득을 위해 습식산화 공정을 도입할 경우 비교적 저온 저압의 조건에서도 상당량의 탄소원을 부산물로 얻을 수 있기 때문에 장비 부식 및 고온고압 조건에 따른 높은 초기 투자비를 줄일 수 있다(Luck, 1999).

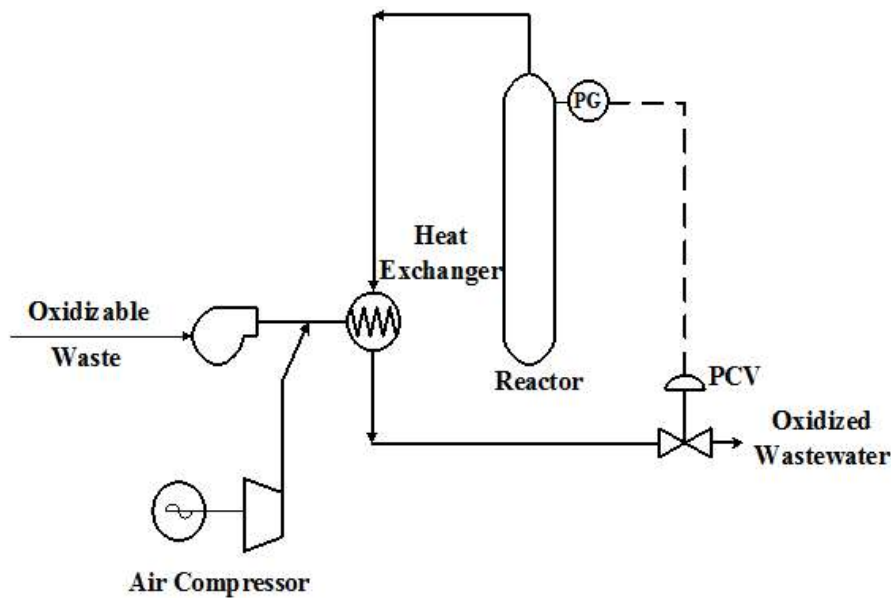


그림 3.2.2 기존 지상식 습식산화공정

WAO에서 온도와 압력 조건으로 크게 세 구간으로 구분할 수 있다. 250℃, 40 atm 이하의 저임계 영역과 374℃, 150 atm 이하의 아임계 영역, 반응온도 374℃, 218 atm 이상의 초임계 영역으로 나뉘는데, 고온과 고압, 충분한 체류시간의 조건하에서 유기물이 완전히 산화된다.

WAO에서 온도와 압력 조건을 크게 향상시켜 임계조건 이상에서 반응을 수행하는 초임계습식산화(supercritical wet air oxidation)반응으로 유기 폐기물을 분해할 경우 효율이 크게 향상되는 것으로 밝혀졌다(Kolaczkowski *et al.*, 1999).

유체의 온도와 압력조건이 유체의 임계점(유체가 액/기 평형상태로 존재할 수 있는 가장 높은 온도와 압력 조건) 이상으로 올라가는 것을 초임계 유체(점도, 밀도 및 확산계수의 관

점에서 일반적으로 액체 및 기체 사이임)라 정의하였다.

물의 임계점은 374℃, 221 기압이고 이 조건하에서 물리·화학적 특성의 극적 변화를 보인다. 임계점 이상에서의 물은 유기용매와 가스(O₂, N₂, CO₂...)에 대한 훌륭한 용제이고 초임계 조건의 물에 공기와 산소등의 산화제를 주입하면 빠르게 폐기물이 용해된다. 400~450℃에서 일산화탄소와 이산화탄소로의 전환이 5분내로 진행되며 600℃ ~ 650℃ 조건에서는 1분 내로 진행된다(Wang *et al.*, 2007).

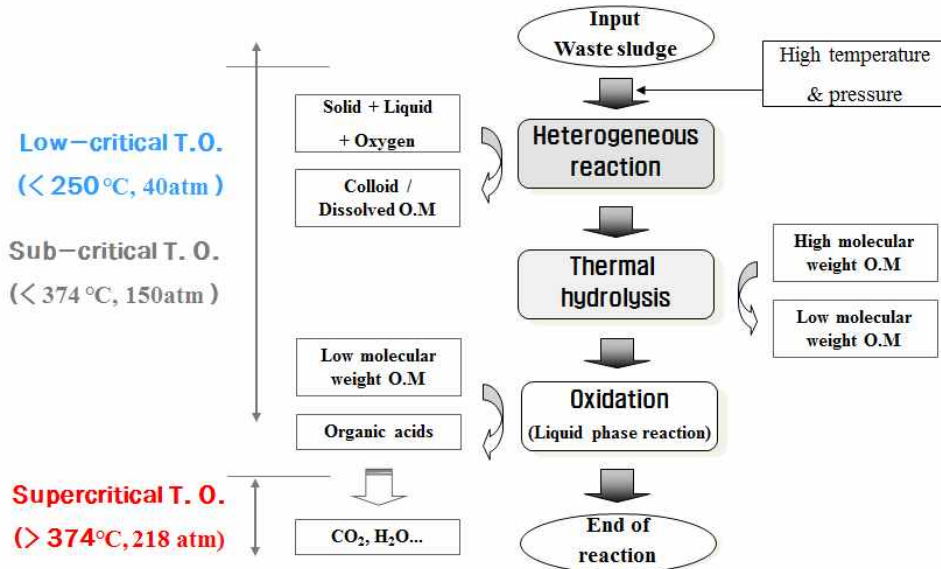


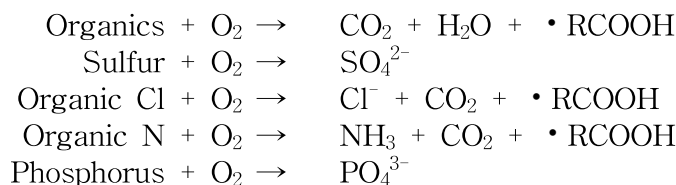
그림 3.2.3 저임계, 아임계, 초임계 조건하에서의 슬러지 처리 흐름도

나. 습식산화 메커니즘 및 영향인자

(1) WAO process

WAO는 폐수에서 용해된 물질과 현탁성 물질의 산화가 진행되는 반응으로, 공기에서 공급되는 산소를 산화제로 사용한다. WAO 공정은 일반적으로 간단한 구조의 초기 화합물이 수많은 산화반응과 가수분해반응과 연관되어 진행되는 공정이다.

WAO 공정이 완벽히 끝난 경우는, 위험성 유기 폐기물이 CO₂와 수증기, 암모니아(질소성분이 포함된 폐기물), 황화물(황 성분이 포함된 폐기물), 할로젠산(할로젠 성분이 포함된 폐기물)로 변환된다(Wang *et al.*, 2007).



습식산화는 3단계에 걸쳐 진행된다. 첫 번째 단계는 산화제인 산소 가스의 액체상으로의 이동하여 기/액 물질전달 현상이 일어나고, 두 번째 단계인 액상에서의 산화 반응이 일어난다. 마지막으로, 산화반응에 의해 생성된 물질의 액체로의 확산 또는 기체생성물의 배출단계로 구성된다. 유기물질의 습식산화에 있어서 산화반응이 주반응이지만 이외에도 열분해, 가수분해, 탈수와 같은 반응이 내재하며 주로 가수분해 반응에 의한 고분자량의 물질이 용해 가능한 저분자의 물질로 전환된다.⁶⁾

Armando(2002)등의 연구결과에 따르면 유기성 폐기물의 성상에 따라 분해경로가 달라지

는 것으로 확인되었다. 단백질성 폐기물의 경우는 아미노산이 생성되었다가 반응이 진행됨에 따라 저분자 카르복실산으로 분해되는 것으로 나타났으며, 셀룰로오스성 폐기물의 경우는 가수분해에 의해 글루코스로 전환되었다가 알데히드 및 케톤류로 분해 후 유기산을 생성하는 것으로 확인되었다(Armando *et al.*, 2002).

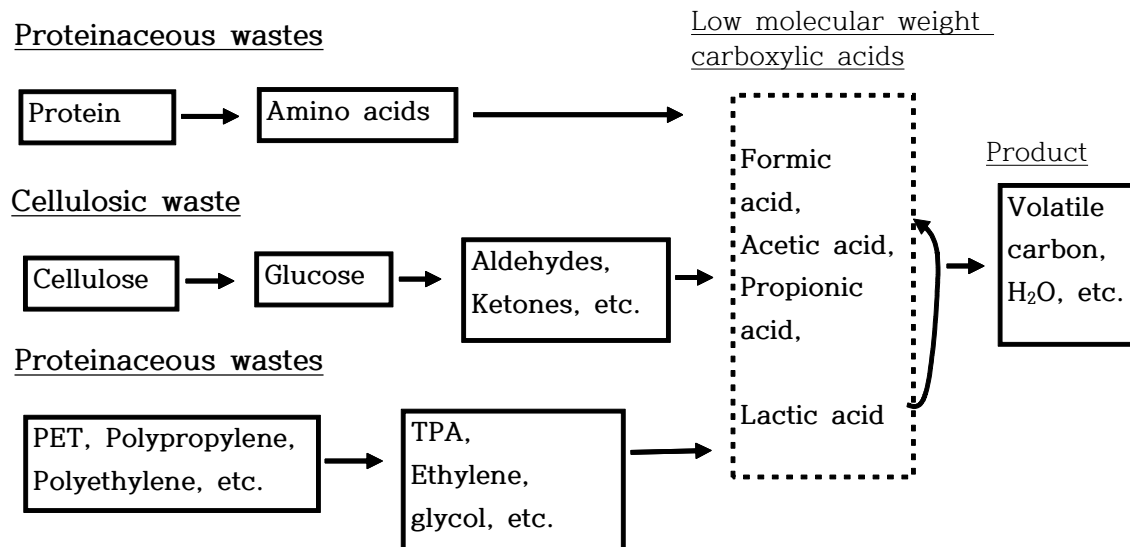


그림 3.2.4 유기물의 분해 반응 경로

플라스틱성 폐기물의 경우는 분해로 생성되는 단량체로부터 유기산이 생성되는 것으로 나타난다. 구체적으로, 가장 먼저 발생하는 반응은 반응 성격상 입자상 유기물 표면에 산소가 유기물과 직접 접촉을 통하여 일어나는 비균일상 산화반응이 발생한다. 그러나 슬러지 내의 입자상 유기물은 수분과 약하게 결합되어 있기 때문에 고온 고압 상태하에서 가수분해 반응에 의하여 곧 콜로이드상 또는 용존상 유기물로 분해된다. 따라서 비균일상 산화반응은 빠르게 소진되면서 가수분해가 주요반응이 된다.⁶⁾

가수분해는 고분자 물질을 저분자 물질로 전환시키는 반응으로서 유기물을 산화시키는 반응이 아니다. 마지막 단계로 콜로이드상 또는 용존상 유기물 등은 용액상태에서 용존산소에 의하여 산화되는데 이를 액체상 반응이라 한다. 이 액체상 산화반응은 용존산소가 용존 유기물을 수중 산화시키는 반응으로서 습식산화의 최종단계이며 전체 반응 중 가장 큰 비중을 차지하고 있다고 볼 수 있다.⁶⁾

액체상 산화반응은 최소한 3단계 반응경로를 거친다고 판단한다. 첫째로 공기 방울 중 산소가스가 슬러지 액체 내로 용해되어 용존산소가 된다. 둘째로 용존산소는 용존상 또는 콜로이드상 유기물과 용액상태에서 반응이 된다. 마지막으로 생성된 반응 물질은 용액내에서 확산되며, CO₂등 발생된 가스는 액체상에서 이탈하여 대기중으로 방출된다.⁷⁾ 이상 세 가지 반응 경로는 모두 액체상 산화반응속도에 영향을 미친다고 볼 수 있으나 산화반응에 필요한 산소가 액체에 용해되는 속도가 느리기 때문에 첫 번째 단계가 액체상 산화반응속도를 결정한다고 볼 수 있다.⁷⁾

6) 안재환, 열적산화공법에 의한 하수슬러지로부터 유기산 생산 및 생물학적 인, 질소 제거, 2015

7) 황인주, 이태원, 안재환, 이대영, 강성원, 이홍철, 서현석, 박준용, 김수영, GPV를 이용한 에너지 저감형 습식산화플랜트 개발 선행연구 관한기술개발, 2010

8) 박권우, 서태완, 이홍철, 황인주, 습식산화반응을 통한 중력식반응기로부터의 슬러지 처리 및 유기산 생산 공정모사, 2016

9) Tow-phase model for subcritical oxidation of aqueous waste in a deep-well reactor, 1995

10) B. R. Munson, D.F Young and T. H. Okiisshi, "Fundamentals of Fluid Mechanics," John Wiley and Sons, Inc., 1998.

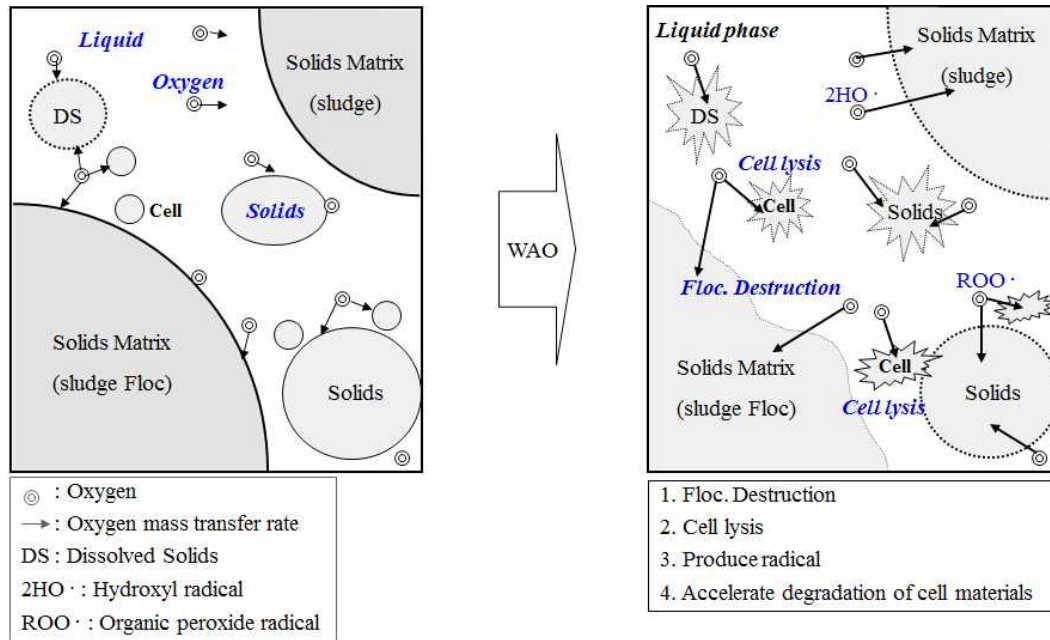


그림 3.2.5 슬러지 산화 메커니즘

산소를 용액 내로 전달시키기 위해서는 산기관 등을 이용하여야 하며 산소 전달 효율을 제고하기 위해서는 가능한 산소방울이 용액에 체류하는 시간을 증대시켜야 한다. 그 이유는 산소 전달 효율은 산소방울 표면에 비례하기 때문이며 따라서, 공급되는 산소 부피당 산소 방울의 표면적 증가가 절대적으로 요구된다.⁷⁾ 결국 슬러지를 습식산화 시키는 것은 액체상 산화반응에 의한 과정이고, 액체상 습식산화정도를 결정짓는 인자는 용존산소량과, 용존산소와 유기물간의 접촉 빈도수이다.⁷⁾

용존산소량을 결정짓는 요인은 산소전달 과정이며 반응물간의 접촉을 시켜 주는 것은 용액 내의 난류이며 이 난류는 산소방울이 부상되면서 발생되기도 하지만 기계적인 교반장치에 의하여 주로 생성된다고 본다. 그러므로 액체상 산화반응의 첫 번째 단계인 산소전달 과정과 기계적인 교반이 습식산화의 산화속도와 나아가서는 산화정도를 결정한다고 판단한다. 또한, 압력의 증가에 따라 용존산소량은 증가하게 되어 산화반응을 촉진시킬 수 있으며 물질전달저항을 최소화하기 위해 과산화수소와 같은 동일상 산화제의 사용도 반응속도를 증가시키는 요인으로 나타나있다.⁶⁾

(2) kinetics

- 일반적인 kinetics

Lixiong(1991)등은 유기물의 산화반응을 예측할 수 있는 일반적인 kinetic 모델을 아래의 그림 3.2.6과 같이 제안했다. Group A는 Group C로 바로 분해되기도 하지만 중간물질인 Group B를 거쳐 C로 분해되기도 한다.⁷⁾ A는 초기반응물, B와 C는 중간생성물과 최종 생성물을 의미하며, k_1 , k_2 , k_3 는 각각의 반응속도상수를 나타낸다.

아임계 조건하 습식산화반응에서 보통 중간생성물질로 분자량이 작은 휘발성물질인 acetic acid, methanol, ethanol이 발생되는데 저분자 중간생성물질의 활성화 에너지는 보통 170~350 kJ/mol로서 고분자물질의 20~100 kJ/mol보다 크기 때문에 반응 속도식은 최종물질의 생성속도 뿐 아니라 중간물질의 생성 및 분해 속도도 반영되어야 한다.

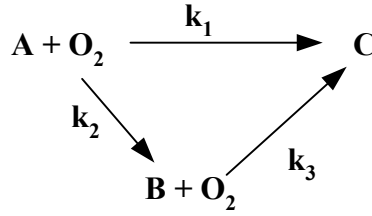


그림 3.2.6 일반적인 반응 모델

여기에서,

A = 반응전 유기성 물질(COD)

B = 중간생성물질(acetic acid 등)

C = 반응 종료 후 산화물질(이산화탄소, 물 등)

기존 실험된 자료로부터 다음 반응은 유기물에 대해 1차, 산소에 대해 n차로 반응하는 것으로 알려져 있다. 위 반응을 등은 이상(ideal) 반응기이며 부피변화를 무시하고 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1^0 e^{-E_1/RT} [A] [O_2]^{n_1} + k_2^0 e^{-E_2/RT} [A] [O_2]^{n_2} \quad \text{식(3.2.1)}$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_3^0 e^{-E_3/RT} [B] [O_2]^{n_3} - k_2^0 e^{-E_2/RT} [A] [O_2]^{n_2} \quad \text{식(3.2.2)}$$

여기에서, 기체상수 R과 활성화에너지 E, 온도 T의 값을 주입해주면 아래와 같이 상수 k_1 , k_2 , k_3 로 정리된다.

$$k_1 = k_1^0 e^{-E_1/RT}$$

$$k_2 = k_2^0 e^{-E_2/RT}$$

$$k_3 = k_3^0 e^{-E_3/RT}$$

- 위 식을 등은 이상 반응기의 반응식에 대입하면 아래와 같이 정리 할 수 있다.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] [O_2]^{n_1} + k_2 [A] [O_2]^{n_2} \quad \text{식(3.2.3)}$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_3 [B] [O_2]^{n_3} - k_2 [A] [O_2]^{n_2} \quad \text{식(3.2.4)}$$

n_1 , n_2 , n_3 은 거의 영차이며 산소를 과량 공급할 경우 상수로 취급하면 O_2 농도의 값인 $[O_2]^{nk}$ 의 값은 무시할 수 있게 된다.

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2) [A] \quad \text{식(3.2.5)}$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_3 [B] - k_2 [A] \quad \text{식(3.2.6)}$$

t=0 일 때, A의 농도는 $[A]_0$, B의 농도는 $[B]_0$ 라고 정의하고 양변을 적분하여 $[A]$, $[B]$ 에 관해 정리하면,

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad \text{식 (3.2.7)}$$

$$[B] = [B]_0 e^{-k_3 t} + \frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2 - k_3} [e^{-k_3 t} - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad \text{식 (3.2.8)}$$

그림 3.2.6의 일반적인 유기물의 분해 반응 모델에 따라, $[A+B]$ 의 변수는 COD나 TOC같은 유기물 양의 실제 값의 전체적인 표시이다. 따라서 유기물의 전환율은 A와 B 물질의 초기 값에서 변환 후 값인 A와 B의 값으로 나누어 주면 반응의 전환율을 계산할 수 있게 된다. 아래는 $[A+B]$ 의 물질 전환율을 나타낸 식이다.

$$\frac{[A+B]}{[A+B]_0} = \frac{[A]_0}{[A]_0 + [B]_0} \left[\frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1+k_2)t} \right] + \frac{[B]_0}{[A]_0 + [B]_0} e^{-k_3 t} \quad \text{식 (3.2.9)}$$

중간생성물인 B의 초기농도, $[B]_0 = 0$ 이면 위 식은 아래와 같이 표현된다.

$$\frac{[A+B]}{[A+B]_0} = \frac{k_2}{k_2 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{k_2 - k_3}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1+k_2)t} \quad \text{식 (3.2.10)}$$

위에서 정리된 식들을 통해 중간생성물질인 아세트산과 슬러지의 COD 제거율을 예측할 수 있으며, 설계인자인 반응속도 상수(k)를 계산할 수 있다(Lixiong et al., 1991).

- 자유 라디칼 메커니즘

일반적으로 산화는 산화력이 강한 물질(i.e. 오존, 염소) 투입을 통해 정수나 폐수 처리에 흔히 사용되고 있다. 하지만 염소의 경우 발암물질인 트리할로메탄이 생성되어 그 사용이 점점 줄어들고 있는 추세이다. 이를 대안으로 산화력이 더 뛰어난 오존이 나타나게 되었고 트리할로메탈에 대한 분해 능력도 있고 또한 용존산소를 증가시키기도 하였다. 하지만 유기물과 선택적으로 반응하기 때문에 유기물의 잔존량이 많다는 단점이 있다(Rook, 1974).

표 3.2.1에서 알 수 있듯이 hydroxyl radical(OH radical)은 산화력이 다른 산화제에 비하여 매우 뛰어나고 비선택적으로 반응을 하므로 유기염소화합물과 같은 난분해성 물질도 신속히 분해되는 것으로 알려져 있다.

표 3.2.1 Chemical에 따른 산화력 비교

Chemical	Relative to oxygen
OH radical	2.33
O ₃	1.68
H ₂ O ₂	1.48
HOCl	1.24
ClO ₂	1.06
Cl ₂	1.06
O ₂	1.00

이러한 OH radical을 인위적으로 생성시켜 오염물질을 제거하는 방법을 고급산화법이라

고 한다. 이와 같이 고급산화법은 OH radical의 생성량을 증가시키는 방법이 중요하고 펜톤 산화나 오존산화에서 알 수 있듯이 pH의 따라 OH radical 생성속도가 달라짐을 알 수 있다.

아임계 조건의 습식산화에 제안된 메커니즘의 핵심은 산화제인 산소가 α-carbon을 공격하여 분해가 진행된다는 것이다. 아임계 조건하 습식산화는 고급산화법과 마찬가지로 OH 라디칼의 비선택적 반응으로 탄소를 함유한 유기물은 이산화탄소로, 질소를 함유한 유기물은 질소, 암모니아, 질산염으로 분해된다. 또한 중간생성물로는 유기산이 생성되며, 이 중 대부분이 아세트산으로 알려져 있다. 유기산의 경우 아임계 영역에서는 분해가 잘 진행되지 않는 것으로 나타나고 촉매 반응이나 초임계 반응의 경우 분해 가능하다.

기존의 연구에 의하면 유기물의 산화는 free-radical mechanism을 따르는 것으로 알려져 있음. Day등(1973)과 Williams등(1973)의 논문에서는 프로피온산과 부틸산의 산화에는 free radical mechanism이 관여한다고 발표하였으며, Shibaeva 등(1969)은 산소를 사용한 페놀의 아임계 산화반응에 대한 메커니즘에 관한 연구에서 이온성의 세기가 페놀의 산화속도에 큰 영향을 미치지 않는다는 것으로 나타나서, free-radical mechanism 이론을 뒷받침 하였다.

제안된 메커니즘의 핵심은 산화제인 산소가 α-carbon을 공격하여 분해가 진행되며, 중간 생성물로는 아세트산이 생성되며, 아임계 영역에서는 분해가 잘 진행되지 않는 것으로 나타났다. Free-radical mechanism 은 유기물의 아임계 및 초임계 산화반응을 설명할 수 있는 적절한 수단으로 받아들여지고 있으며, 주요 반응경로는 아래와 같다.⁶⁾

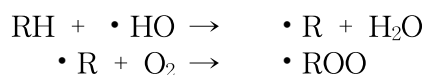
산화제로는 통상 산소와 과산화수소가 사용되는데 산소의 경우 개시제 없이 결합력이 약한 C-H bond를 공격하여 과산화수소가 되며 과산화수소는 다시 분해되어 강력한 산화제인 hydroxyl radical을 형성한다(*Day et al.*, 1973; *Shibaeva et al.*, 1969; *Williams et al.*, 1973).



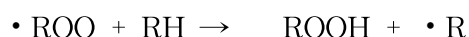
R : the organic functional group

M : homogeneous or heterogeneous species

생성된 hydroxyl radical은 유기물과 반응(탈수소)하여 organic radical을 형성하고 organic radical은 산소와 반응, organic peroxide radical을 형성한다.



organic peroxide radical은 다른 유기물과 반응하여 organic hydroperoxide와 다른 organic radical을 만들어낸다.



생성된 organic hydroperoxide는 분해되기 쉬운 물질이기 때문에, 저분자 물질로 쉽게 분해되며 계속적인 분해로 아세트산 및 포름산으로 전환된다. 생성된 저분자 유기산은 결국

CO₂와 H₂O로 분해되지만 아임계 영역의 경우 분해가 잘 진행되지 않는 것으로 알려져 있다.

(2) 반응 온도와 압력이 반응속도에 미치는 영향

반응속도는 온도에 따라 지수함수적으로 달라진다는 전이상태 이론을 따라 실험적으로 반응속도상수 A는 온도에 무관한 지수 앞자리 인자 A₀와 온도에 따라 달라지는 지수함수항의 곱인 Arrhenius 식으로 나타낸다. Arrhenius 식은 반응속도 상수를 온도, 활성화 에너지를 고려한 상수로 나타낸 관계식으로 아래와 같다

$$[A] = [A]_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{식(3.2.11)}$$

슬러지는 위치, 시간에 따라 특성이 약간 달라지고 혼합물형태로 존재하기 때문에 반응물에 대한 정확한 분석이 되지 않아 반응경로를 명확하게 규명하기 어렵다. 허나 이를 COD에 적용하여 습식산화에 적용되는 일반적인 속도식 형태에 적용할 수 있다. 여기에서 반응속도 상수, k는 농도와 무관하지만 온도에 의존하는 변수이고, 이는 Arrhenius식으로 알 수 있다. (Kolaczowski et al., 1999; Ploors et al., 1973; Rogers and Mayher, 1980; Wang et al., 2007).

$$-\frac{dC}{dt} = k[C]^m [O]^n = k_0 \exp(-E_a/RT) [C]^m [O]^n \quad \text{식(3.2.12)}$$

여기에서,

- k₀ = 빈도 인자(m과 n에 의존)
- E_a = 활성화 에너지, kJ/mol
- R = 기체 상수, 8.314 J/mol
- T = 온도, K
- C = 유기 반응물의 농도, mol/L
- O = 산화제의 농도, mol/L
- m = 유기반응물의 기대 반응 차수
- n = 산화제의 기대 반응 차수
- t = 시간, s

반응식에 따르면 유기물의 분해속도는 반응온도 및 유기물의 농도, 산화제의 농도에 의해 결정된다. Ploors 등(1973)의 연구에 의하면, 슬러지의 경우 농도 및 산화제량에 1차 함수인 것으로 보고되고 있으며, 대부분의 유기물의 경우 유기물 농도에 대해 1차 반응이며, 산화제 유량에 대해 0~1사이의 반응차수를 보이고 있다고 보고하였다(Ploors et al., 1973).

수증기압의 일정 온도 구간을 넘어서면 압력이 지수적으로 증가하는데 이는 산소의 부분압력을 유지하기 위해 전체 압력의 증가가 필요한 원리를 따르는 것이다. 산소의 부분압과 용해도의 상관관계 그림을 보면 반응온도와 압력이 상승할 때 용해도도 상승하고 이는 더 많은 산화제가 반응물질과 작용할 수 있게 하는 아래 식으로 설명할 수 있다. 따라서 반응에서 온도와 압력이 상승함에 따라 산소의 용해도가 증가하며 이는 산소의 물질 전달 속도를 높이는 현상을 보여 반응성을 높이는 역할을 한다.

$$r_m = k_L \times a \times (C_{O_2}^* - C_{O_2,L}) \quad \text{식(3.2.13)}$$

여기에서,

r_m = 산소 물질 전달 속도

k_L = 액상의 물질 전달 계수

a = 기-액 표면

$C_{O_2}^*$ = 포화 산소 농도

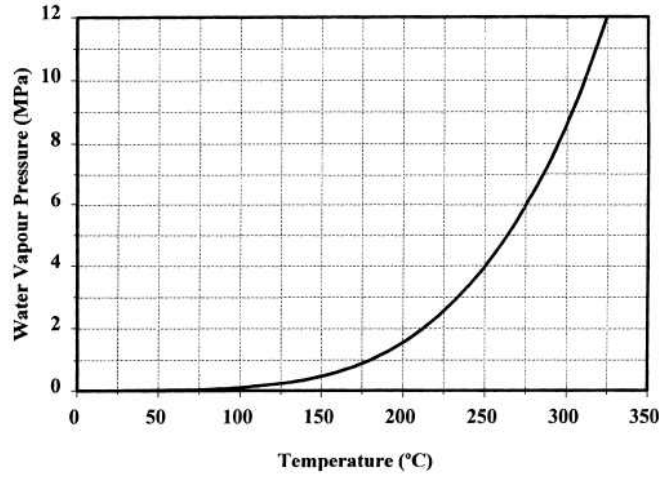


그림 3.2.7 수증기압과 온도간의 상관관계

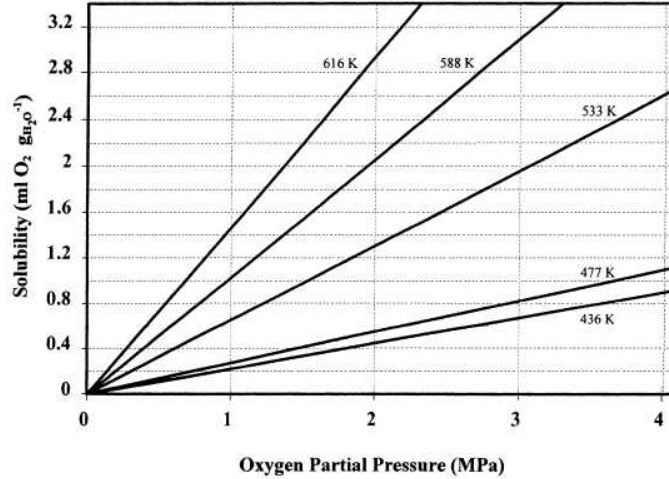


그림 3.2.8 산소의 부분압과 산소의 용해도간 상관관계

전체적으로 2단계의 WAO 메커니즘이 존재하는데, 하나는 액상에 용해된 유기물질과 산소 사이의 화학적 반응이고, 다른 하나는 기체상에서 산소를 액체상으로 보내고 액체상에서 생성된 이산화탄소를 기체상으로 전달하는 물리적 반응이다.

반응 메커니즘은 아래와 같다. 또한 압력 증가는 아래의 식을 통해 물질 전달 속도에 영향을 미치는 변수임을 확인할 수 있다(Wang *et al.*, 2007).

$$r_{t,i} = w_i \left(Y_i \Phi_i \frac{P}{\gamma_i} H_{i/w} F P_i - X_i \right) \quad \text{식(3.2.14)}$$

여기에서,

$r_{t,i}$ = 두 가지의 상에서 i 물질의 전달 속도
 w_i = 물질 이동계수
 Y_i = 기체상에서 i 물질의 물분율
 Φ_i = i 물질의 퓨가시티(액체 혼합물의 한 성분이 혼합물로부터 증발하는 정도를 나타내는 양) 계수
 P = 전체 압력
 γ_i = 용액내에서 i 물질의 활동계수
 $H_{i/w}$ = 물에서 기체 용해도에 대한 헨리 법칙 상수
 FP_i = 구체적인 i 물질에 대한 pointing factor
 X_i = 액체상에서 i 물질의 물분율

(3) 체류시간이 반응속도에 미치는 영향

기체의 물질전달 속도식은 아래와 같은데, 가스의 용해도 향상은 교환 속도를 높여 난류를 형성하여 반응 표면적 넓히거나, 온도나 압력을 증가시켜 포화용해농도를 넓히는 방법과 마지막으로 체류시간을 증가시켜 용해도를 상승시킬 수 있다(Kolaczkowski *et al.*, 1999; Ploors *et al.*, 1973; Rogers and Mayher, 1980; Wang *et al.*, 2007).

$$dC/dt = k_1 A (C_s - C) \quad \text{식(3.2.15)}$$

여기에서,

C = 가스의 용해농도(mg/L)
 t = 시간(h)
 k_1 = 속도상수
 A = 반응 표면적(m²)
 C_s = 포화용해농도(mg/L)

다. 관련 모델

(1) Exponential 실험 모델

실험적인 방법으로는 일반적인 분해식을 이용하여 실험적인 데이터에 의해 반응차수를 결정하는 방법을 사용한다. Chu등의 연구에 의하면 보편적인 속도식인 Arrhenius 식을 이용하여 $\ln(-\Delta\text{COD}/\Delta t)$ 와 $\ln(\text{COD})$, $\ln(-\Delta\text{COD}/\Delta t)$ 와 $\ln(\text{PO}_2)$ 를 도시화하여 반응차수 및 속도상수를 결정한다(Chu *et al.*, 2003).

$$-\frac{d\text{COD}}{dt} = 0.09463 \exp\left(-\frac{45.928 \times 10^3}{RT}\right) \times [C]^{2.015} [O]^{0.3118} \quad \text{식(3.2.16)}$$

상기의 모델들은 COD예측의 정확성 및 단순성으로 인해 슬러지 분해 경로를 예측하는데 일반적으로 사용된다. 하지만, 기존에 제안된 모델들은 슬러지에 포함된 유기성물질의 제거를 위하여 제안된 모델이기 때문에 액상상태로 전환된 COD농도와 고상상태로 잔존하는 유기물의 농도를 예측하는데 제한을 가지고 있다.⁷⁾

따라서 폐기물의 유기성 자원을 활용하려는 측면에서는 고형물의 폐기를 위해 잔존유기물의 농도와 액상상태의 유기물 농도변화가 중요하기 때문에 기존 식을 대체할 수 있는 새로운 모델이 요구된다.⁷⁾

(2) 광촉매 산화(photocatalytic oxidation)공정

물 분해에 TiO_2 가 효과적임을 최초로 입증해낸 것은 Carey등이다. 그들은 polychlorinated biphenyl을 탈염소화 하기 위해 TiO_2 의 현탁액을 사용했다. 현재 많은 연구가 진행중이며, 이러한 연구성과는 지하수, 식수, 제초제, 생활폐수, 산업폐수 등의 토양과 공기에 오염된 오염물 처리에 이용. 광촉매의 분해속도에 미치는 요인으로서는 조도, 광촉매 타입, 산소농도, pH값, 무기 이온의 유무, 유기반응물의 농도 등 여러 요인에 따라 다른 kinetic 모델에 의해 모델링 된다.

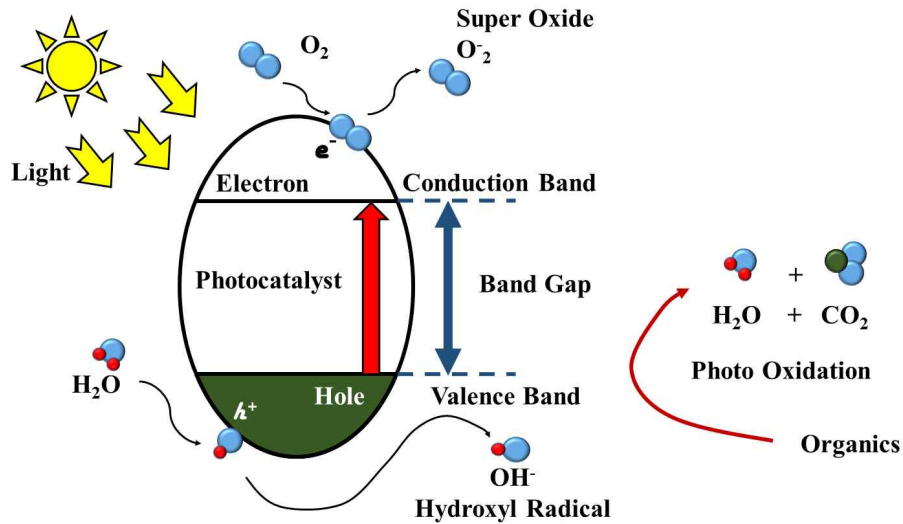


그림 3.2.9 광촉매 반응 메커니즘(정진훈과 이승우, 2011)

Langmuir-Hinshelwood(L-H) 반응속도는 상당히 잘 반응의 많은 부분을 설명할 수 있는 것으로 보인다. 분해 속도는 아래와 같이 정리 되고, 반응상수 K_1 과 K_2 가 평가된 후에 다른 요인들이 일정하게 유지된다면 반응물의 소멸을 추정할 수 있다. 또한, L-H 반응속도식은 낮은 용질 농도 C 에 대하여 일차식으로 정리가 가능하다(Goswami, 1995; Lichtin *et al.*, 1996; Romeo *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2007).

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{K_1 K_2 C}{1 + K_2 C} \quad \text{식(3.2.17)}$$

여기에서,

C = 용액의 농도

t = 시간

K_1 = 반응 속도

K_2 = 흡착 평형 상수

$$-\frac{dC}{dt} = K_1 K_2 C = kC \quad \text{식(3.2.18)}$$

ppm 정도의 농도를 보이는 산업 오염은 농도가 낮기 때문에 많은 광촉매 반응에 적용이 되어왔다. 이는 유사 1차 반응속도식은 이러한 공정을 잘 설명할 수 있다. 광촉매 산화 공정에서 오염물의 소멸은 다른 요소가 일정하게 유지되는 경우 아래 식에 의해 계산이 될 수

있다.

$$C = C_0 e^{-kt} \quad \text{식(3.2.19)}$$

(3) 초임계 습식 산화(supercritical wet air oxidation)

일반적으로 유기물의 산화는 아임계 조건에서보다 초임계 조건에서 높게 이루어진다. 높은 온도는 높은 분해 수율과 함께 활성화 에너지와 반응의 진행도와 같은 물리 화학적 변수와 반응 조건에서 선호하는 반응조건이다. Weber등은 PCBs(polychlorinated biphenyls)의 소멸 효율이 아임계 조건(350 °C)에서 20 %이하였지만, 초임계 조건(450 °C)에서 99.99 %로 증가한다고 결과를 발표했다(Weber *et al.*, 2002).

아임계와 초임계 물 조건에서 반응의 kinetics와 속도는 완전히 이해되지 않기에 많은 연구자들이 엄격하게 제어된 조건하에서 기본적인 반응 개념과 작업 보다 유기물의 분해가 더 높게 이루어지는 공정을 만들고 최적화하려는 노력을 기울이고 있다. 대부분의 경우에 특정한 반응 메커니즘 및 반응 속도론을 이해하는데 큰 도움이 된다. 일부 연구는 이산화탄소, 메탄올, 수소, 암모니아와 같은 기본 물질의 반응 메커니즘을 수행하였고, 초임계 조건하에서 페놀과 같은 복잡한 유기화학물의 분해 경로에 관해 알아보았다.

중간생성물과 부반응으로 인해 수많은 산화의 가능 경로가 존재하며, 생성물에 도착하는데 한 가지 이상의 경로가 존재한다. Tester 등은 큰 분자의 분해는 종종 저분자량으로의 부분적 산화와 함께 빠르게 발생하는 것을 발견했다. 이러한 작은 종의 산화는 결국에는 간단한 컴파운드의 산화보다 느리게 일어나는데 이는 속도 제한이 걸리는 일산화탄소와 암모니아와 같은 물질 때문이다(Tester *et al.*, 1991).

Portela 등은 아임계와 초임계 수 조건에서의 페놀의 반응 속도론에 관해 연구하고 다른 제안 모델의 결과값과 비교해 보았는데, 많은 모델에서 두 조건과 정확하게 일치하는 결과는 얻을 수 없었다. 이 연구는 아임계 및 초임계 영역에서의 속도식은 아임계 조건에서 페놀에 관한 유사 1차 반응식과 유사하며, 초임계 영역에서는 거의 일치함을 확인할 수 있었다. Gloyna와 Li도 유사 1차반응속도는 초임계 조건에서 합리적으로 판단했다. 그들은 속도 제한 테이블을 인지하여 아래 표에 정리했다(Gloyna and Li, 1993; Portela *et al.*, 2001).

표 3.2.2 아임계와 초임계 물 산화에 대한 속도 조절 중간생성물

Organic compound category	key intermediate	Oxidation end product	Conditions
Hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons	CH ₃ COOH	CO ₂ ·H ₂ O	Subcritical and supercritical
Nitrogen containing organics	NH ₃ ·N ₂ O	N ₂ ·H ₂ O	Supercritical
Chlorinated organics	CH ₃ Cl, CH ₃ OH	HCl, H ₂ O	Supercritical

라. 대심도 중력가압식 습식산화 메커니즘

(1) 반응경로

유기물질의 분해경로는 크게 2단계로 구분할 수 있는데, 1단계는 down flow 과정에서 슬러지와 같은 유기성 고형물질의 액상화 단계로서, 가수분해 반응에 의해 고형상의 유기물질(A)이 액상상태로 전환된다. 2단계는 대심도 반응시스템의 up flow 과정으로, 액상화된 물질(S)중에서 분해되기 쉬운 유기물질(type A)은 산화반응에 의해 이산화탄소와 물(D)로 직접 전환되었다.

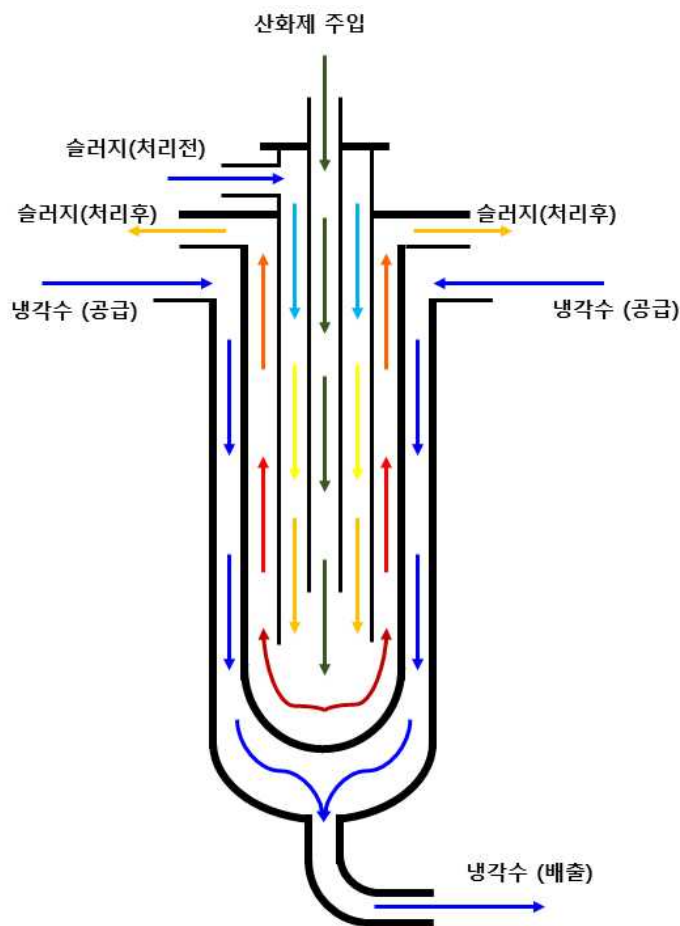


그림 3.2.10 대심도 습식 산화 반응기

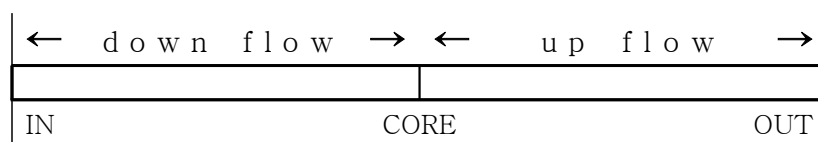


그림 3.2.11 대심도 반응기내 반응 모델

그러나 분해가 용이하지 않은 대부분의 유기물질(type B)의 경우 중간물질인 유기산(C)으로 전환되었으며, 중간생성물질인 유기산(C)은 액상상태로 잔존하지만 일부는 분해되어 최종생성물인 이산화탄소와 물(D)로 전환되었다. 제안된 분해경로는 아래와 같다(Lixiong *et*

al., 1991; Bernal *et al.*, 1999).

일반적인 습식산화공정에서는 반응시간에 따라 A의 분해가 결정되어 S, C 및 D로 분해되나, 대심도 기반 습식산화 공정에서는 plug flow 특성상 반응기의 깊이에 따라 A의 분해정도가 결정된다. 또한, 반응기의 깊이에 따라 수두압이 작용하는 정도가 다르고, 그로인해 온도와 압력조건이 변화하는 특징을 가진다.

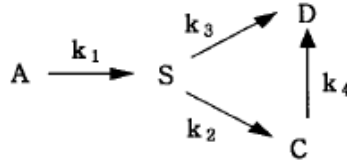


그림 3.2.12 분해경로

A : 초기 슬러지(고형 COD)

S : 액상화된 슬러지 (액상 COD(SCOD))

C : 중간물질인 유기산(VFA; volatile fatty acids)

D : 최종 분해산물인 이산화탄소와 물

분해경로를 대심도 반응기의 down flow와 up flow로 구분하여 고려할 수 있다. 대심도 반응기의 깊이가 1,500m임을 고려하면 A에서 S로 전환되는 단계의 반응이 down flow에서 발생하고, S에서 C를 거쳐 D로 분해되거나, S에서 직접 D로 분해되는 반응이 up flow에서 주로 일어나겠고 산화제 분출위치를 어디에 하느냐에 따라 down flow에서도 C와 D의 생성물을 확인 할 수 있다.

Lixiong등(1991)과 Bernal등(1999)의 연구에 의하면 슬러지의 가수분해반응 및 산화반응은 1차 반응이며, 과량의 산소를 공급할 경우 산소 농도에 의한 의존성이 배제되어 다음과 같은 분해식으로 나타낼 수 있다(Lixiong *et al.*, 1991; Bernal *et al.*, 1999).

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad \text{식(3.2.20)}$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_1 C_A - (k_2 + k_3) C_S \quad \text{식(3.2.21)}$$

$$\frac{dC_{VFA}}{dt} = k_2 C_S - k_4 C_{VFA} \quad \text{식(3.2.22)}$$

C_A : 고체 슬러지의 농도(mg/L)

C_S : 액상화된 슬러지의 농도(mg/L)

C_{VFA} : 유기산의 농도(mg/L)

반응 속도 상수 k_1, k_2, k_3, k_4 는 반응의 반응상수로서 온도에 대한 함수이며, Arrhenius 식으로 표현할 수 있다.

$$k_i = k_i^0 e^{E_i/RT} \quad \text{식(3.2.23)}$$

k_i^0 : 빈도인자 (pre-exponential factor)

E_i : 활성화에너지 (activation energy)

t=0에서의 농도를 각각 C_{A0} , C_{S0} , C_{VFA0} 라 하면, 위의 분해식은 아래와 같이 정리된다.

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1 t} \quad \text{식(3.2.24)}$$

$$\frac{C_S}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 + k_3 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-(k_2 + k_3)t}) \quad \text{식(3.2.25)}$$

$$\frac{C_{VFA}}{C_{A0}} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_3 - k_1} \left(\frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_4 t}}{k_4 - k_1} - \frac{e^{-(k_2 + k_3)t} - e^{-k_4 t}}{k_2 + k_3 - k_4} \right) \quad \text{식(3.2.26)}$$

(2) 지배방정식

- 연속방정식 (continuity equation)

1) Up tube (상류)

$$\frac{d(v_{lu}\rho_{lu})}{dz} + \frac{d(v_{gu}\rho_{gu})}{dz} = 0 \quad \text{식(3.2.27)}$$

v : 속도(m/s), ρ : 밀도(kg/m³), z : 축의 높이(m), l : 액상, g : 기상, u : 상류

2) Down tube(하류)

$$\frac{d(v_d\rho_d)}{dz} = 0 \quad \text{식(3.2.28)}$$

- 에너지수지식(energy balance)

$$(Energy\ Accumulation) = (Energy\ flow\ in) - (Energy\ flow\ out) + \dot{Q} + \dot{W}_s + \dot{W}_{flow}$$

steady-state 이므로 energy accumulation은 0이므로,

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{inlets} \left[U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right] \dot{m}_{in} - \sum_{outlets} \left[U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right] \dot{m}_{out} + \dot{Q} + \dot{W}_s + \dot{W}_{flow} \\ 0 &= \sum_{inlets} \left[U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right] \dot{m}_{in} - \sum_{outlets} \left[U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right] \dot{m}_{out} + \dot{Q} + \dot{W}_s + \sum_{inlets} (PV)_{in} \dot{m}_{in} \quad \text{식(3.2.29)} \\ &\quad + \sum_{outlets} (PV)_{out} \dot{m}_{out} \end{aligned}$$

$$0 = \sum_{inlets} \left[U + PV + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right] \dot{m}_{in} - \sum_{outlets} \left[U + PV + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right] \dot{m}_{out} + \dot{Q} + \dot{W}_s \quad \text{식(3.2.30)}$$

$$0 = \sum_{inlets} \left[H + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right] \dot{m}_{in} - \sum_{outlets} \left[H + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right] \dot{m}_{out} + \dot{Q} + \dot{W}_s$$

운동에너지, 위치에너지, 축일을 무시하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$A_d v_d \rho_d C_{pd} \frac{dT_d}{dz} - p_d U_d (T_u - T_d) = 0 \quad \text{식(3.2.31)}$$

$$A_d v_d \rho_d C_{pd} \frac{dT_d}{dz} : \text{열 생성}, p_d U_d (T_u - T_d) : \text{열 제거}$$

A : 단면적(m²), v : 속도(m/s), ρ : 밀도(kg/m³), C_p : 일정 압력하에서 비열, T : 절대온도 (K), p : 튜브의 둘레(m), U : 열전달 상수(W·m²/K), d : 하류, u : 상류

(3) 압력강하

산소는 반응기 하부에서 반응 혼합물에 주입되는 이 구간은 up tube로 반응이 일어나며, 두 상 흐름이 존재한다. Up tube에서 유체의 총 압력강하는 유체의 운동에너지와 위치에너지의 변화와 유로의 벽 마찰 때문이다. 따라서 총 압력강하는 정압강하(수두), 운동량 압력강하(가속도) 그리고 마찰 압력강하의 합은 아래와 같다.

$$\Delta p_{total} = \Delta p_{static} + \Delta p_{mom} + \Delta p_{frict}$$

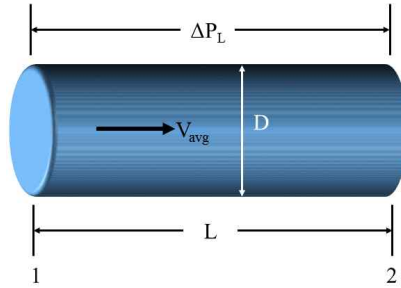


그림 3.2.13 대심도 습식 산화 반응기

$$\text{Pressure loss} : \Delta P_L = f \frac{L}{D} \frac{\rho V_{avg}^2}{2} \quad \text{식(3.2.31)}$$

$$\text{Head loss} : h_L = \frac{\Delta P_L}{\rho g} = f \frac{L}{D} \frac{V_{avg}^2}{2g} \quad \text{식(3.2.32)}$$

- 정압강하 : H는 수직 높이이며, θ는 수평에 대한 각도이며, 밀도 ρ_H는 다음과 같다.

$$\rho_H = \rho_L \cdot (1 - \varepsilon) + \rho_G \cdot \varepsilon \quad \text{식(3.2.33)}$$

ρ_L는 액체밀도, ρ_G는 기체밀도. ε는 공극율이며 공극률을 예측에는 수많은 방법들이 활용하였다. Rouhni 와 Axelsson (1970)의 drift flux를 사용하며, 식은 다음과 같다.

$$\varepsilon = \frac{x}{\rho_G} \left[(1 + 0.12(1 - x)) \left(\frac{x}{\rho_G} + \frac{1 - x}{\rho_L} \right) + \frac{1.18(1 - x)[g\sigma(\rho_L - \rho_G)]^{0.25}}{m_{total}^2 \rho_L^{0.5}} \right] \quad \text{식(3.2.34)}$$

- 운동량압력강하

$$\Delta p_{mom} = m_{total}^2 \left\{ \left[\frac{(1-x)^2}{\rho_L(1-\varepsilon)} + \frac{x^2}{\rho_G \cdot \varepsilon} \right]_{out} - \left[\frac{(1-x)^2}{\rho_L(1-\varepsilon)} + \frac{x^2}{\rho_G \cdot \varepsilon} \right]_{in} \right\} \quad \text{식(3.2.35)}$$

운동량 압력강하는 유체의 운동에너지 변화를 반영하며 위 식과 같이 주어진다. 운동량 압력 변화는 inlet과 outlet 기체 량에 의해 계산되며, 중력식 습식산화의 경우, inlet과 outlet 의 온도 압력 조건이 비슷하기 때문에 기체량 또한 비슷하므로, 변화가 거의 없다고(운동량 압력강하가 0) 가정한다.

- 마찰압력강하

$$\Delta p_{frict} = \frac{2 \cdot f_{tp} \cdot L \cdot m_{total}^2}{d_i \rho_{tp}} \quad \text{식(3.2.36)}$$

two-phase friction factor f_{tp} 의 함수로 표현될 수 있으며, 일정 단면적을 갖는 channel에서 지속적인 흐름에 대한 것이다. friction factor는 Blasius equation에 의해 레이놀즈수(reynolds number)의 향으로 표현되는데,

$$: f_{tp} = \frac{0.079}{Re^{0.25}} \quad \text{식(3.2.37)}$$

레이놀즈수는 아래와 같고,

$$Re = \frac{m_{total} \cdot d_i}{\mu_{tp}} \quad \text{식(3.2.38)}$$

레이놀즈수를 계산하기 위한 점도는 액상의 점도 또는 quality averaged viscosity μ_{tp} 로 선택 될 수 있다.

(4) Two phase flow patterns

Two-phase 흐름의 경우, 유로 내에서 기체와 액체상의 분포는 기체와 액체상을 설명하는 데 있어서 중요하다. 각각의 분포는 일부 공통적인 흐름 구조, 열전달계수, 압력강하를 취하며, 유체의 local two-phase 흐름 구조와 밀접하게 연관되어있다. 또한 two-phase 패턴 예측은 기화와 응축 모델링 부분에 있어서 중요하다. Vertical tube 내에 기체와 액체의 병류 상향 경우, 기체와 액체상은 구분할 수 있는 아래의 네 개의 흐름 구조로 나눈다 (Kelessidis and Dukler, 1989).

- bubbly flow : 기체로 관측할 수 있는 수많은 기포가 연속 액체상에서 별개의 기포 형태로 분산되어 있다. 기포는 크기, 모양이 광범위하게 변할 수 있으나, 일반적으로 거의 구형이며, 튜브 자체의 직경보다 훨씬 작다.

- slug flow : 기체 공극률(void fraction) 증가로 기포의 근접도가 매우 가까워서 기포가 충돌하여 더 큰 기포의 형태로 합쳐진다. 그리고 그것은 튜브 직경 치수와 유사해진다. 이러한 기포들은 뭉툭한 꼬리 끝이 반구형의 nose를 가진 충알과 유사한 형태를 갖는다. 그것들은 taylor bubbles이라고 부른다. taylor bubble은 액체 슬러그에 의해 서로 분리되며, taylor bubbles은 작은 기포를 포함할 수도 있다. taylor bubbles은 그들과 tube wall 사이에 액체의 얇은 막으로 둘러싸여있으며, 비록 유체의 순 흐름이 상승류 일지라도 중력 때문에 하강할 수도 있다.

- churn flow : 유속 증가에 따라, 유체의 구조는 순 상승류를 가지지만, 진동 방식으로 상하 이동하면서 불안정하게 된다. 불안정성은 taylor bubbles의 얇은 액체 막에 반대방향으로 작용하는 중력과 전단력의 상대적 parity의 결과이다. 이러한 유동 패턴은 slug flow와 annular flow 사이의 중간체제이다. 작은 직경의 관에서 churn flow는 형성되지 않을 수 있으며, 유동은 바로 slug flow에서 annular flow로 바로 이동한다(나아간다). churn flow는 슬러그 질량이 배관계통에 파괴적인 결과를 가져올 수 있기 때문에 일반적으로 two-phase transfer lines에서 무효화되는 유동체계이다.

- annular flow : 액체 막에 대한 고속 기체의 계면 전단이 중력보다 우세하게 되면 (dominant), 액체는 관 중앙으로부터 토출 되고, 관의 중앙에서 연속인 기체 흐름이 상승하는 동안 벽(forming an annular ring of liquid)에 얇은 막으로 흐른다. 그 인터페이스는 고주파와 잔물결에 의해 교란된다(방해된다). 더욱이 액체는 막에서의 것과 유사하게 된다. 이런 흐름 체계는 특히 안정되고 two-phase 흐름에 대한 흐름 패턴이 요구된다.

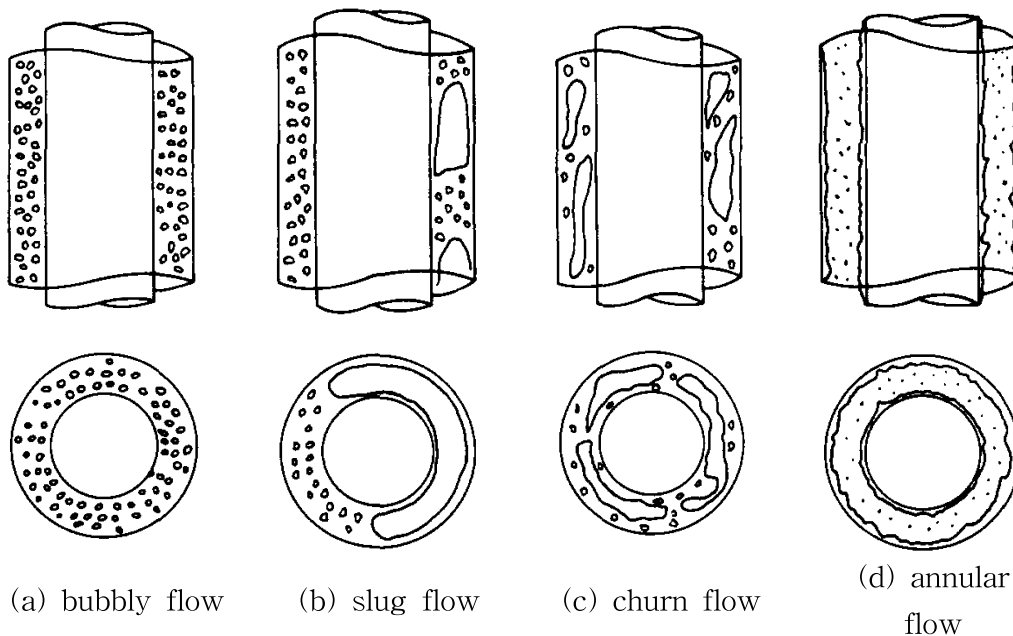


그림 3.2.14 Two phase 흐름에 대한 흐름 패턴

3. GPR 이론모델 수립 및 보정

본 절에서는 대심도 중력가압식 습식산화반응 시뮬레이션 해석을 위한 이론모델 수립에 관한 접근법과 과정, 결과에 대하여 기술하고 있다. 또한 수립된 모델을 기초로 시뮬레이션 프로그램을 1차 구현하고 파라미터 변화에 따른 적용한계와 레퍼런스 결과와 비교를 통한 차이를 검토하였다. 이는 질적성과지표인 속도모델의 오차범위 및 성능영향인자 확인을 위한 증빙으로 활용될 수 있다.

가. 열역학 모델 선택

본 연구에서 다루는 중력식반응기에서의 습식산화반응은 실제 조업조건에서 기/액 이상유동과 아임계조건을 모사하기 위해 Aspen Plus에서 제공하는 PSRK(Predictive Soave-Redlich-Kwong) 상태방정식을 사용하였다. PSRK 방정식은 SRK 상태방정식과 특히, 고압에서의 기액 평형을 UNIFAC 변수를 사용하여 높은 온도 및 압력 에서 열역학적 특성을 예측할 수 있으며 모델식과 혼합법칙(mixing rule)에 따른 활동도 계수는 다음과 같이 표현된다.⁸⁾

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad , \quad a_i = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad , \quad b_i = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{식(3.3.1)}$$

Pure component 매개변수 a와 b는 임계 특성인 Tc와 Pc로부터 계산할 수 있다. PSRK 상태방정식에서 α는 a의 온도의존함수로 식 (18)와 같다.

$$\alpha(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) + c_2(1 - T_r^{0.5})^2 + c_3(1 - T_r^{0.5})^3]^2 \quad \text{식(3.3.2)}$$

여기서 Tr은 환원온도, Tc는 임계온도이며 c1,c2,c3는 Mathias-Copeman부터 얻어진 empirical parameter이고 Tr이 1보다 클경우 C2와 C3는 0이되어 식을 간소화 할 수 있다.

$$\alpha(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad \text{식(3.3.3)}$$

Fluid mixture에서 PSRK방정식의 매개변수인 a와 b는 혼합규칙의 의해 계산할 수 있고 A1의 값은 -0.64663 이다.

$$a = b \left[\frac{g^E}{A_1} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{A_1} \sum x_i \ln \frac{b_i}{b} \right] \quad , \quad b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad \text{식(3.3.4)}$$

액상인 슬러지와 기상인 산소를 통한 기액반응에서 습식산화는 액상에서 반응이 진행되므로 물질전달이 매우 핵심이라고 할 수 있다. 이상유동에서의 Mass flux는 Two film 모델을 통해 설명 할 수 있다.

여기서 k_L은 liquid film coefficient이고 c*L은 liquid interface concentration, c는 bulk concentration 이다. c*L은 기액 표면의 포화 산소농도이므로 산소 용해도가 커야 기체물질

전달이 잘 됨을 알 수 있다. 특히 고압조건에서의 기체는 Henry의 법칙에 따라 용해도가 증가하기 때문에 압력에 따른 공정모사가 잘 수행해야 하고 따라서 Aspen Plus 내에서 고압의 환경상태에서 제공하는 상태방정식 모델인 PSRK, SRK, PRMHV2, PRWS에 대해 용해도를 조사해 보았다.

그림 3.3.1에서 알 수 있듯이 온도와 압력에서의 시뮬레이션 산소용해도 값과 문헌(Geng, 2010)과 비교해 보았고 PRMHV2와 PRWS는 오차범위가 너무 크기 때문에 그래프 데이터는 생략하였다.

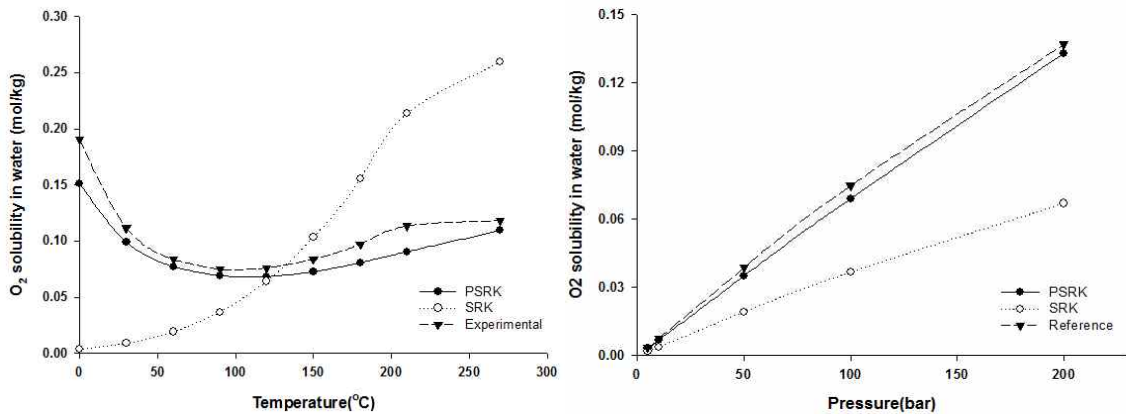


그림 3.3.1 온도 및 압력에 따른 산소용해도(압력조건: 100bar, 온도 조건 90°C)

100 bar에서의 온도에 따른 산소용해도를 Aspen Plus를 통해 모사해 보았고, SRK는 120~150 °C에서의 용해도는 실제 데이터와 비슷하였지만 그 외의 경우 경향이 많이 벗어났고 온도에 따라 용해도가 증가하는 경향을 보였다.

PSRK 상태방정식은 120 °C까지 온도에 따라서 용해도가 감소하다 그 이후에 증가하는 경향으로 실제 데이터와 경향이 일치하였다. 기체의 용해도는 발열과정이었어서 온도에 따라 용해도가 낮아진다. 고온고압에서 물 분자의 유전을 변화로 산소기체의 용해도가 올라가게 된다. 90 °C에서의 각 상태방정식에 따른 용해도 조사결과 SRK 상태방정식도 문헌수치에 비해 값이 50%의 수준정도를 보여주었지만 PSRK 상태방정식은 실제 문헌치와 매우 비슷함을 확인 할 수 있었다.

나. 습식산화 공정모사 설계

공정모사는 열역학물성과 풍부한 화공 데이터베이스를 갖춘 상용 프로그램인 Aspen Plus V8.6를 이용하였고 공정흐름도(PFD)는 그림 3.3.2에서 확인 할 수 있으며 각각의 블록 및 스트림은 표 3.3.2에 나타냈다. PFD에서 중력식반응기(GPR)를 모사함에 있어서 산화제 위치를 GPR 가장 하단부분에서 반응할 경우를 모사하였다.

이는 실제로 슬러지는 단일 물질이 아니고 또한 샘플에 따라서 성분이 다 다르기 때문에 정의하기가 어려운 complex하기 때문에 Aspen Plus에 데이터 물성이 존재하지 않는다. 유기물의 습식산화반응을 간단하게 표현하면 $(CH_2)_n + \frac{3}{2}nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$ 같이 나타 낼 수 있다.

따라서 모델 물질로 탄수화물에서 가장 기본적인 포도당을 이용하여 모사하였다. 또한 유

기산의 경우 아세트산, 프로피오닉산, 부티르산 등의 여러 유기산이 실제로는 발생되지만 대부분 아세트산이 나오는 것으로 알려져 있고 VFAs의 모델 물질로 아세트산으로 모사하였다. 중력식 습식산화의 그림은 3.3.2와 같고 이는 산화반응을 통해 발열된 고온 슬러지가 중력식 반응기에 유입되는 슬러지에 전처리 효과를 주는 열교환기 역할을 한다.

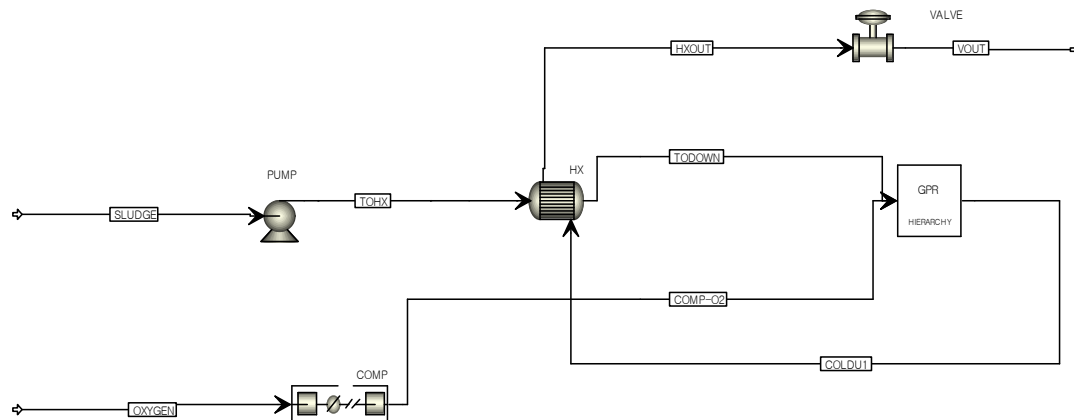


그림 3.3.2 습식산화반응 장치 PFD

표3.3.2에 Aspen Plus에서 사용한 블록에 대하여 정리하였다. GPR 반응기는 산화제를 가장 하단부분에 주입한다 가장하여, PFR reactor model에서 thermal fluid 열전달은 하회 화학반응은 하지 않은 down flow를 가정하였고 process fluid는 up flow로 설정하여 하나의 반응기에서 공정모사를 할 수 있다. Down flow와 Up flow는 서로 열교환을 하기 때문에 counter-current 열교환을 설정하였으며 이 때 소재를 스틸로 가정하여 $U=25\text{W/m}^2\text{K}$ 로 설정해 두었다.

습식산화 반응은 세 단계의 반응경로로써, 슬러지가 유기산으로 전화되는 단계, 유기산이 CO_2 와 H_2O 로 되는 단계 그리고 슬러지가 바로 CO_2 와 H_2O 로 전환되고 반응식은 다음과 같다

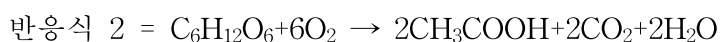
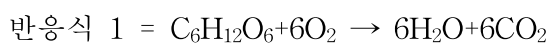


표 3.3.1처럼 각 단계의 반응속도상수와 활성화에너지는 Ahn(2005)의 데이터를 사용하였다. 포도당을 산화하기 위한 이론적 필요 산소량은 $1.07\text{g of O}_2/\text{g of glucose}$ 이므로 1 ton/h 의 슬러지에는 약 $53.5\text{ kg of O}_2/\text{h}$ 의 유량이 필요하다.

표 3.3.1 반응경로에 따른 반응속도상수 및 활성화에너지

Kinetic coefficient	$k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Activation energy (kJ/mol)
k_1	71.52	28.4
k_2	0.811	12.3
k_3	1211.97	54.4

표 3.3.2 Aspen Plus에서 사용한 블록

Category	Block	content
Feed	SLUDGE	Glucose = 0.05 ton/h, Water = 0.95 ton/h at 25°C, 1bar
Oxidizer	OXYGEN	Air, Oxygen
GPR reactor	UP, DOWN	Length = 1000 m Diameter = 0.05 m U=25w/m ² k
Heat exchanger	HX	Cold outlet temperature: 100°C
Pump	PUMP	10bar
Compressor	COMP	Isentropic efficiency =0.8, Mechanical efficiency= 0.9 Outlet Temp. 200°C, 4stages

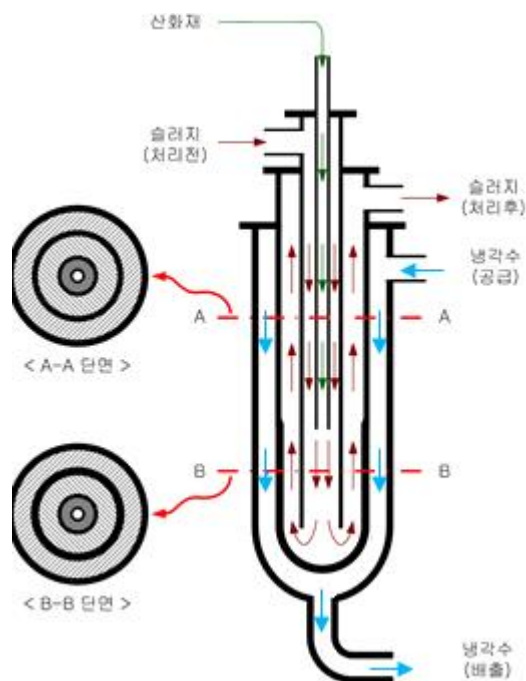


그림 3.3.3 중력식 습식산화반응기 개요

표 3.3.3 열교환기에서의 총괄열전달계수

Hot side	Cold side	U value(W/m ² K)
Liquid	Liquid	1000
Liquid	Boiling	500
Liquid	Vapor	30
Condensing	Liquid	2000
Condensing	Boiling	4000
Condensing	Vapor	30
Vapor	Liquid	30
Vapor	Boiling	30
Vapor	Vapor	30

다. 시뮬레이션 결과

(1) GPR 반응기 길이

GPR 반응기는 길이가 길면 길수록 수두압이 높게 형성 되기 때문에 높은 압력조건하에 산소의 높은 용해도와 그로 인하여 높은 전환율을 얻을 것으로 예상할 수 있다. 각각에 대하여 300 m, 500 m, 1000 m에 대하여 모사를 해보았다.

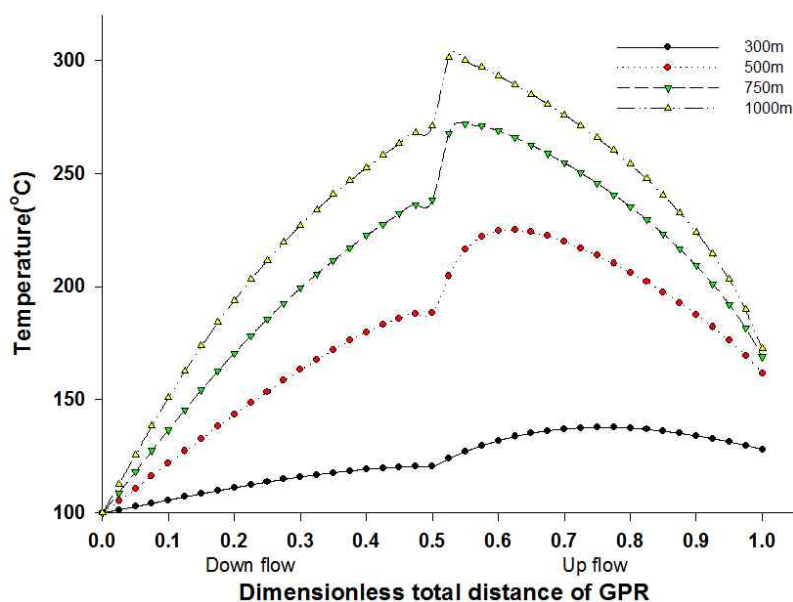


그림 3.3.4 반응기 길이 별 GPR 내부 온도

반응기 길이 별 온도 분포양상은 그림 3.4에 나타나 있다. 0.0에서 0.5까지는 down flow를 나타내고 0.5부터 1.0까지는 up flow를 나타낸다. 특히 0.5에서는 온도가 급격하는데 산화제와의 화학반응에 따른 발열로 인하여 온도가 상승하게 된다. 중력식반응기 길이가 길어질수록 내부온도가 올라감을 알 수 있으며 이는 높은 수두압에 따른 용해된 산화제와의 액상 반응을 할 수 있고, 반응기의 부피도 커짐에 따라 체류시간 길어지므로 down flow와 up flow 간의 열교환에 있어서도 유리하여 발열량이 증가함을 알 수 있었다.

각 길이별로 열교환은 $Q = 21023, 90565, 145676, 185816$ kcal/hr 이였고 1000 m에서의 발열량은 300 m보다 약 8.8배임을 알 수 있다. 또한 그림 3.3.5처럼 Upflow에서 vapor fraction을 확인하여 보았고 온도가 높기 때문에 vapor fraction 역시 1000 m에서 가장 높았고 그만큼 화학반응을 통해 많은 기체생성이나 물의 증기화가 됨을 예상 할 수 있고, 높이가 올라갈수록 압력이 낮아짐에 따라 vapor fraction이 감소함을 알 수 있다.

유기물인 glucose의 전환율의 경우 300 m에서는 27.73%로 매우 저조하였으나, 1000 m에서 97.72%로 거의 전환이 가능함을 알 수 있었고 슬러지 전처리용이 아닌 무해화용으로 플랜트를 지어야 한다면 깊이를 500 m 이상에서는 해주어야 한다.

유기산 생성은 300 m에서는 수율이 0.106로 다른 것보다는 30%정도 낮은 결과를 얻었고 그 이상에서는 glucose 전환율과는 다르게 수율이 0.15 g/g 근처로 거의 일정하였다. 특히 500 m에서 가장 높은 유기산생산 효율을 얻었으며 이 때 내부 최고온도는 225 °C 정도로 슬러지의 유기물 전환률도 64%로 많이 낮지만, 유기산 생산에 있어서 지나친 고온은 필요 없

음을 알 수 있다.

더욱이 유기산의 효율을 전환된 유기물을 기준으로 설정하면 각 높이별로 0.38, 0.25, 0.20, 0.16 g/g으로 가장 반응기 온도가 낮은 300 m에서 효율이 좋음을 알 수 있다. 전환률과 마찬가지로 산소 소비의 효율 역시 깊이에 따라 크게 변함을 알 수 있었다.

GPR의 경우 산소를 재활용하려면 CO₂나 암모니아 탈거를 해야 하기 때문에 그 비용을 무시할 수 없고 따라서 가장 효율적인 조건인 1000 m나 그 이상의 반응기가 적합한 것으로 알 수 있다.

표 3.3.4 GPR 길이에 따른 시뮬레이션 결과

Category	GPR depth(m)			
	300	500	750	1000
Conversion(%)	27.73	64.18	80.88	97.72
VFAs yield(g/g)	0.106	0.162	0.159	0.154
Max temperature(oC)	137.75	224.98	271.77	301.21
Dewatering(%)	0.64	5.60	10.61	16.17
O ₂ efficiency(%)	17.04	47.75	64.75	82.02
Heat(kcal/h)	21,023	90,565	163,274	185,816

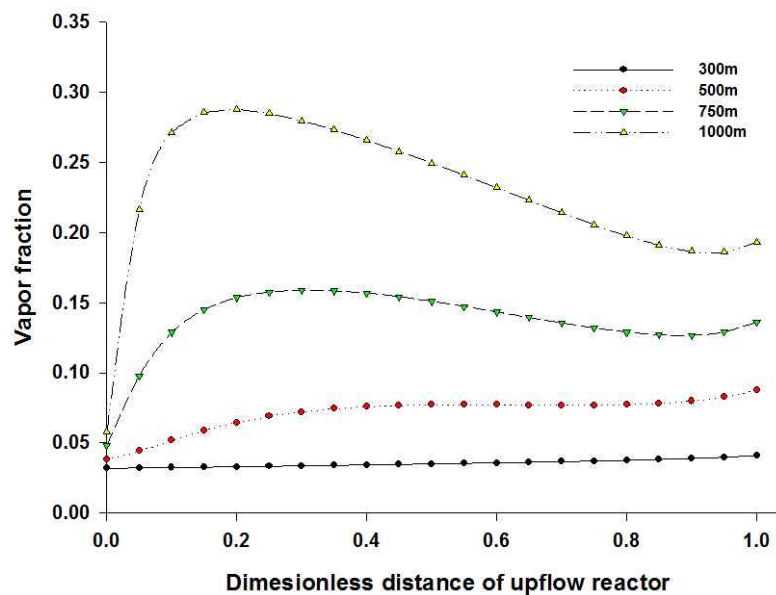


그림 3.3.5 Upflow에서 각 길이 반응기 별 vapor fraction

(2) 슬러지 유량

표 3.3.5에서는 슬러지 유량을 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ton/hr으로 하여 시뮬레이션을 한 결과를 정리하였다. 1000 m 반응기 기준으로 하였고 반응기 하단에서 산화제를 투입하였다. 글루코즈의 전환율의 경우 유량이 2.5배 증가해도 7.4% 정도만 감소하였다.

유량의 증가함에 따라서 유기산을 생산을 제외한 모든 부분에 있어서 감소했다. 유기물 처리량의 측면으로 보면 1 ton/h에서는 48.86 kg/h 이고 2.5 ton/h 에서는 113.06 kg/h 로 처리량이 2.32배이지만 산소 효율은 12.34%로 소량 감소하였다. 따라서 1000 m 길이 반응기의 경우 2.5 ton/h 이상의 유량으로 설정하는 것이 적합하다. 추가적으로 반응기 길이를

1500 m로 및 유량을 5 ton/h로 하였을 때에, 전환율은 99.5%로 시간당 248.75 kg 유기물 처리가 가능하고 유기산 효율은 0.173, 탈수율은 16.1%이며 산소 효율은 81.8% 였다.

중력 가압식 반응기가 더 길수록 슬러지 유량을 증가시켜도 되기 때문에 유기물 처리량이 크게 증가 할 것이고 유기산 생산 효율도 더 높아 질 것으로 예상된다.

표 3.3.5 슬러지 유량에 따른 시뮬레이션 결과

Category	Sludge flow rate(ton/h)			
	1.0	1.5	2.0	2.5
Conversion(%)	97.72	94.42	92.02	90.45
VFAs yield(g/g)	0.15	0.16	0.17	0.18
Max temperature(°C)	301.21	293.81	284.51	274.08
Dewatering(%)	16.17	14.82	13.76	12.92
O ₂ efficiency(%)	82.02	77.88	74.55	71.90
Heat(kcal/h)	185,816	235,783	265,349	280,656

(3) 산화제 종류

실제 산소생성기나 봄베의 경우 가격이 매우 높기 때문에 현장에서는 에어 컴프레서를 이용하여 압축하는 것이 효율적일 것이다. 따라서 산소와 다르게 산화제를 공기로 사용하는 경우의 차이를 알아보아야 한다.

위 시뮬레이션 역시 1000m 길이의 GPR을 통해 모사하였다. 1 ton/h의 유량의 슬러지에 50 g/L의 glucose가 있으므로 53.5 kg/h의 산소가 필요로 한데 공기이므로 질소:산소= 4:1로 하여 이론적 요구량이 100% 일때에 267.5 kg/h 유량으로 주입해주었다. 또한 비교를 위해 요구량의 50%, 75%로도 시뮬레이션을 하였다. 그림 3.6에서 알 수 있듯이, 산소효율의 경우 100%로 주입할 때 24%에 불과하였지만, 50%로 주입했을 때에 70%까지 증가하였다.

더욱이 전환율도 35.3%에서 오히려 공기를 조금 넣은 50%일때에 47.1%로 증가하였다. 공기를 조금 넣었을 때 오히려 전환율이 더 높은 결과를 나타내었다. 많은 유량으로 인하여 산소요구량이 100%의 경우 Upflow에서 체류시간이 0.24h임에 불구하고 50%에서는 0.35h로 45.8% 더 높음을 알 수 있고 반응에 있어 충분한 시간이 아니었으므로 전환율과 산소효율이 낮음을 알 수 있었다.

위 경우에는 반응기의 diameter를 넓히는 방법 또는 슬러지 유량을 줄이는 방법, GPR 길이를 늘리는 방법과 같이 체류시간을 늘리는 방법을 강구하여야 한다. 따라서 에어컴프레서를 통해 공기를 산화제로 넣어주는 경우 순수산소를 공급하는 것에 비해 필요한 기체의 부피가 커지므로 비용은 싸도 전환률, 처리량, 산소의 효율적 사용도 등의 측면에서 모두 낮을 것으로 예상된다.

- 11) J. McGovern, "Friction factor diagrams for pipe flow," Dublin Institute of Technology, 2011.
- 12) blog.naver.com, 무차원수들에 대한 정리
- 13) 유동훈, "유체역학의 공학원리," 새론, 1997.
- 14) ko.m.wikipedia.org, 이상 기체 법칙
- 15) "Aspen physical property system," Aspen Technology, 2011.
- 16) Modelling and simulation of a deep well reactor for the net air oxidation of sewage sludge, 1995
- 17) 아세트산에 대한 촉매의 Screen Test, 박기선, 한국에너지기술연구소
- 18) Tow-phase model for subcritical oxidation of aqueous waste in a deep-well reactor, 1995
- 19) 제혜리, 수치해석법을 이용한 화장품용 미분무수 노즐의 분무특성 예측에 관한 연구, 인천대학교 대학원, 2014

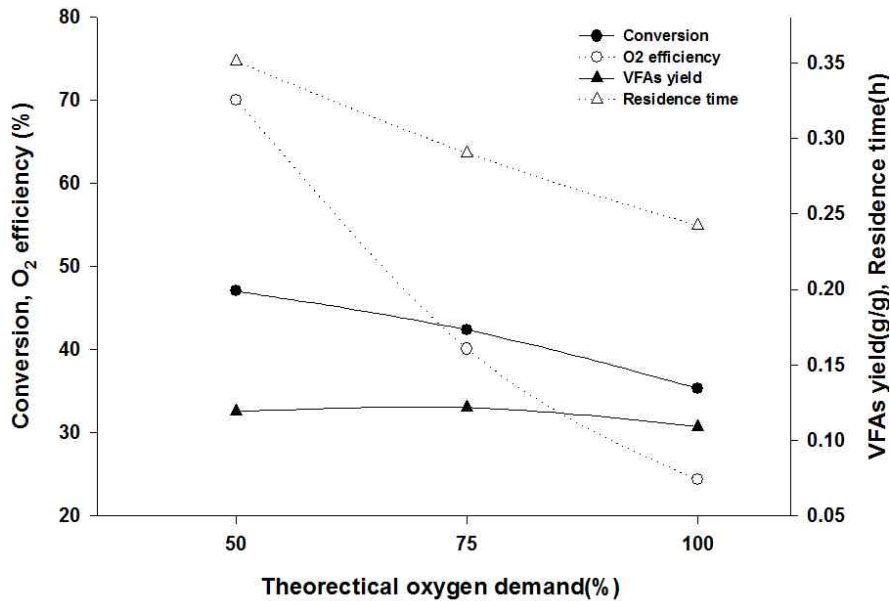


그림 3.3.6 공기를 산화제로 했을 때 이론적 산소요구량에 대한 전환율, 산소효율, VFAs, 체류시간

(4) 산화제 주입 위치

산화제 주입위치에 따라서 반응의 시작이 일어나 발열반응을 일으키게 되어, 산소의 효율이나 전환율의 향상에 도움이 될 수 있지만 주입위치가 짧을수록 수두압 형성이 낮은 상태이기 때문에 반응초기부분 및 산화제가 슬러지로의 물질전달의 한계가 있을 것이고 산화제 위치가 너무 짧은 경우에는 back-flow에 의한 산화제의 유출을 예상할 수도 있다.

Aspen Plus에서 제공하는 PFR reactor 모델은 thermal fluid와 process fluid로 나뉘는데 지금까지 산화제를 가장 밑 부분에 투입을 할 경우 Down flow에는 열전달에만 관여하고 화학반응에는 참여하지 않기 때문에 thermal fluid로 지정을 하여 설정을 할 수 있다. 하지만 산화제 위치를 down flow의 중간이나 3/4지점과 같이 특정 한 군데에 한다면 위의 모델을 수정하여야 한다.

다른 방법으로의 모사를 위해 그림 3.3.7처럼 각각의 stream을 대응하는 reactor에 thermal substream으로 넣었고 반응기가 1000 m처럼 1쌍일 때 500 m씩 2쌍, 350 m, 350 m, 300 m 3쌍, 250 m씩 4쌍으로 구연해 보았다.

Down reactor에서의 온도분포와 각 쌍마다 비교를 해보면 1쌍의 경우 제외하고는 2~4쌍의 경우 거동이 비슷하였고 초기 온도분포에서 약간의 오차를 보여주었다. 각 단에서 불연속적으로 온도의 차이를 보여주는 것은 Down flow와 Up flow 간 열교환을 통해 온도가 올라가거나 냉각되고 나서야 다음 단으로 유입되기 때문에 n-stage out 온도와 n+1 stage inlet 온도간의 차이가 생긴다.

하지만 쌍이 많아질수록 그 정도의 차이는 줄어들음을 그림 3.3.8을 통해 확인 할 수 있다. 이는 쌍의 개수를 더욱 많이 하면 연속적인 그래프를 얻을 수 있겠지만, Up reactor의 거동의 차이가 2쌍이상의 경우에 큰 차이가 없기 때문에, 모사에 있어서 신뢰할 수 있다 추정하였다. 1000 m에서 온도가 크게 상승하는 이유는 산화제 주입위치를 1000 m로 모사하였기 때문에 이 근처에서 산화반응에 따른 발열을 통해 온도가 상승하게 된다.

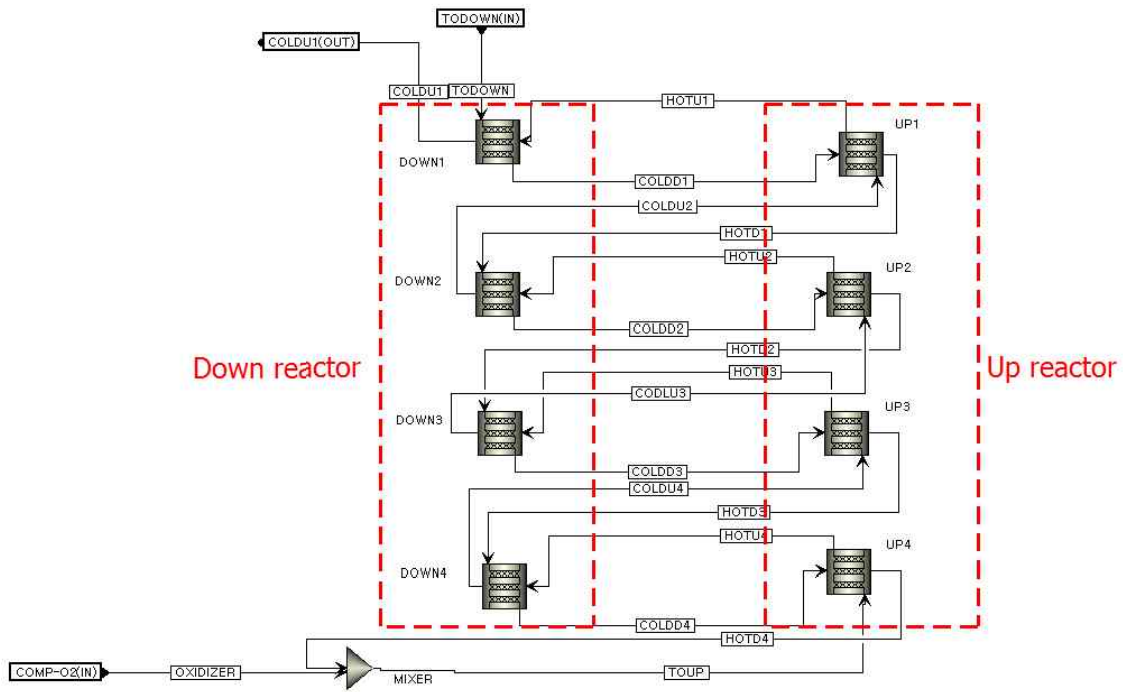


그림 3.3.7 새로운 GPR PFD(4쌍 기준)

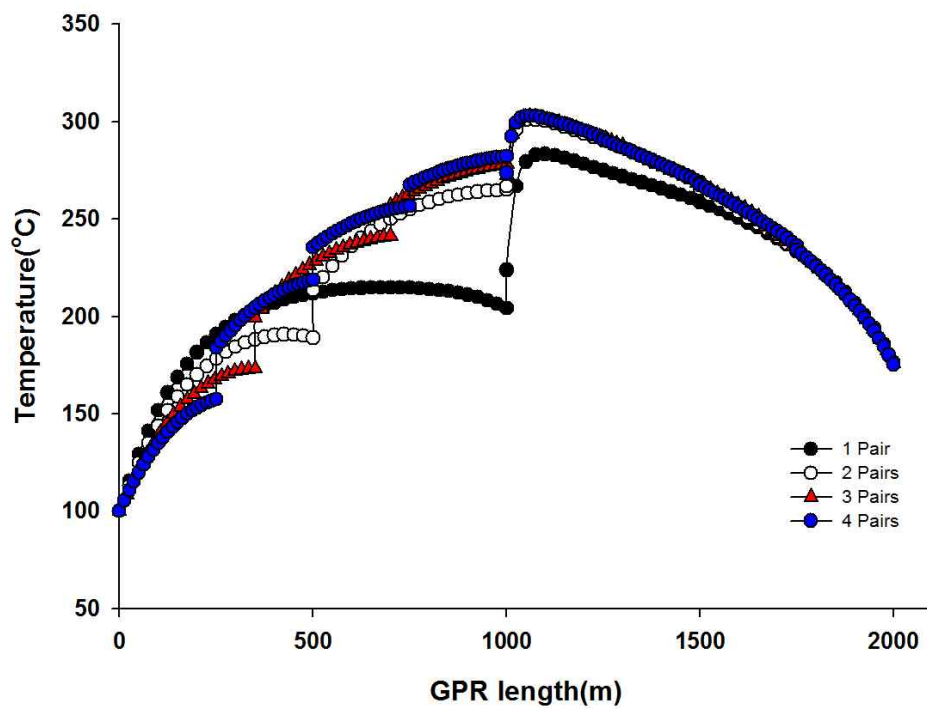


그림 3.3.8 반응기 쌍에 따른 GPR 내부 온도 분포

표 3.3.6 GPR PFD 방법차이에 따른 시뮬레이션 결과

Compound	Method 1	Method 2	Error(%)
Conversion(%)	97.72	97.92	0.20
VFAs yield(g/g)	0.15	0.15	0.00
Dewatering(%)	16.17	16.34	1.05
O ₂ efficiency(%)	82.02	82.63	0.74

표 3.6의 경우 1000m 길이의 GPR에서 산화제를 하단에 주입했을 때 두가지의 방법을 비교해 본 것으로 전환율, VFAs 수율, 탈수율, 산소 효율의 면에서 오차가 1%정도나 혹은 그 보다 작기 때문에 매우 신뢰 할 수 있다.

산화제 주입위치에 따라서 반응의 시작이 일어나 발열반응을 일으키게 되지만, 주입위치가 짧을수록 수두압 형성이 낮은 상태이기 때문에 반응초기부분 및 산화제가 슬러지로 물질 전달의 한계가 있을 것이고 산화제 위치가 너무 짧은 경우에는 back-flow에 의한 산화제의 유출을 예상할 수 있다. 산화제 주입위치 시뮬레이션은 반응기 길이가 500m일 때에 125m, 250m, 375m 그리고 제일 하단인 500m에 주입을 해 보았다.

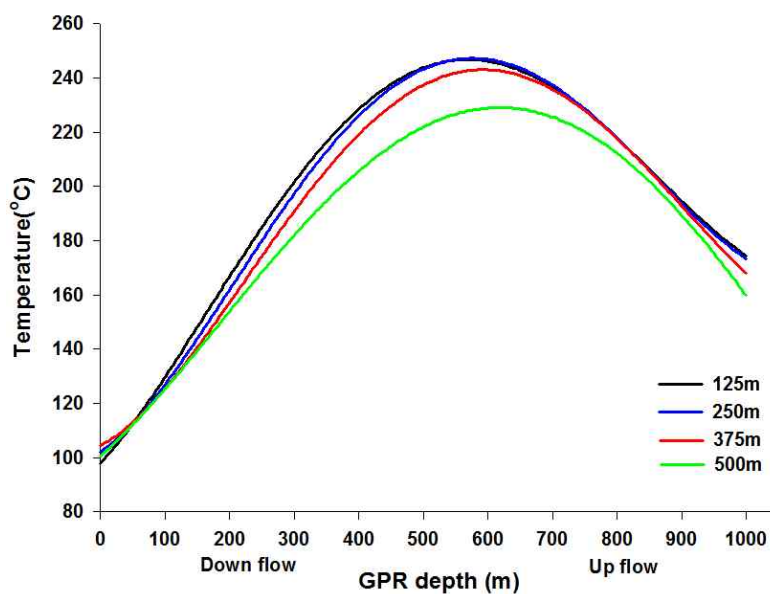


그림 3.3.9 산화제 주입위치에 따른 GPR에서의 내부 온도 변화

그림 3.3.9는 산화제 주입위치에 따른 GPR 내부 온도양상으로써 시뮬레이션으로 얻은 값을 추세선으로 표현하였다. 산화제 주입을 down flow의 125m에서 산화제 주입을 해 주었을 때 가장 온도가 많이 올라갔고 하단으로 갈수록 낮은 경향을 나타내었다.

이와 마찬가지로 산화제 위치를 하단에 가깝게 주입해 주었을 때 전환율 67.5%에서 50.3%로 감소하였고, 산소효율도 50.3%에서 38.3%로 낮아졌다. 하지만 이는 산화제가 down flow에서 슬러지와 함께 반응을 할 때에 밀도차에 의해 back flow가 일어나야 하는 데 이 점이 Aspen Plus에서는 적용이 되지 않으므로 다상수치해석을 통해 산화제의 유동이 어떻게 되는지 해석해서 보정을 해주어야 한다.

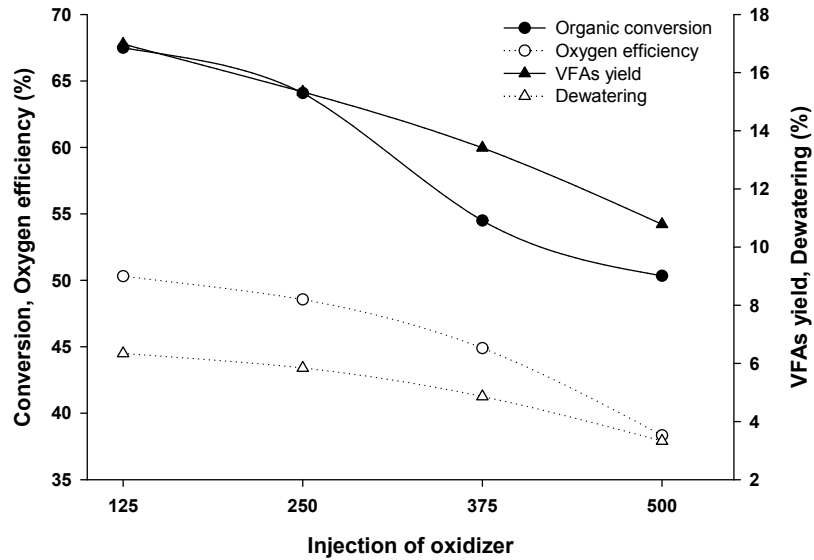


그림 3.3.10 산화제 주입 위치에 따른 전환율, 산화제 효율, VFAs 생산, 탈수율

(5) 중력식 반응기 소재

현재 중력식 반응기의 소재를 스틸로 가정하여 주변 유체를 스팀이나 공기로 하였을 때 U 값을 $25 \text{ W/m}^2\text{K}$ 로 주었다. 소재의 가격이나 반응조건에 따른 부식, 견고성에 따라서 중력식 반응기의 시공에 어려움이 있을 수 있으므로 다양한 소재에 따라 열전도율이 다르므로 down flow와 up flow간의 열효율을 확인하여야 하고 열전도율을 두께로 나눈 값인 열관류율의 데이터를 통해 각 소재 및 유체에 따른 값을 확인 할 수 있다. 열관류율은 0, 10, 25, $50 \text{ W/m}^2\text{K}$ 로 나누어서 공정모사를 해보았다.

*참고 : (http://www.engineeringtoolbox.com/overall-heat-transfer-coefficients-d_284.html)

열관류율이 $0 \text{ W/m}^2\text{K}$ 의 경우에는 down flow와 up flow의 열교환이 전혀 없기 때문에 그림 3.3.11에서 알 수 있듯이 down flow의 온도변화가 거의 없음을 알 수 있다. 열관류율이 증가함에 따라서 upflow 흐름에서의 화학반응에 따른 발열량에 따라서 down flow의 흐름의 온도가 크게 상승함을 알 수 있고, up flow에서는 급격히 하강함을 알 수 있지만, 열관류율이 높을수록 반응기내 최대 온도가 높았고 열관류율이 0일 때 최대 온도는 163°C 인 반면에 $50 \text{ W/m}^2\text{K}$ 일때의 최대온도는 239°C 였다.

그림 3.3.12에서 알 수 있듯이, 열관류율이 증가할수록 발열량은 0, 39297, 90565, 127577 kcal/h증가하였고 반응기내부 온도 역시 열관류율 증가에 따라 증가하는 경향을 보여주었다. 전환율은 $10 \text{ W/m}^2\text{K}$ 에서 가장 높고 점차 하강하는 경향을 보여주었다.

따라서 내부온도가 높아진다 하더라도 전환률이 높아지는 것은 아니었고 이 때의 체류시간을 확인해보면 up-flow에서 0.305, 0.247, 0.182, 0.146/h 으로 점점 줄어들기 때문에 반응에 충분한 시간 필요함을 알 수 있다.

유기산 생산효율은 열관류율이 낮을 때, 가장 높은 효율을 보였고 반응의 최종산물인 CO_2 의 생산모사 통해서, 전환률이 $10 \text{ W/m}^2\text{K}$ 보다는 낮더라도 $25 \text{ W/m}^2\text{K}$ 에서 가장 높음을

알 수 있었으며 이는 유기산이 추가적으로 분해되기 때문이다.

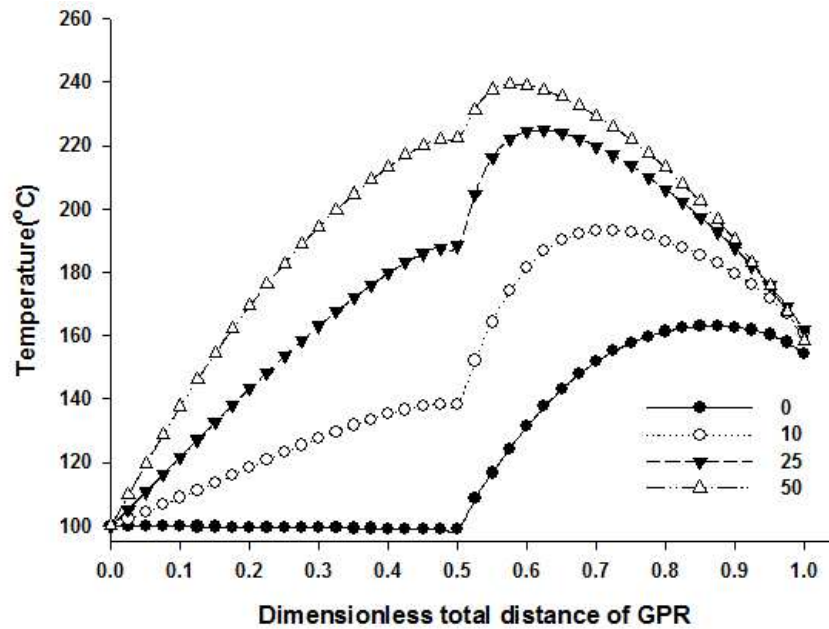


그림 3.3.11 열관류율에 따른 내부온도 분포(500m 기준)

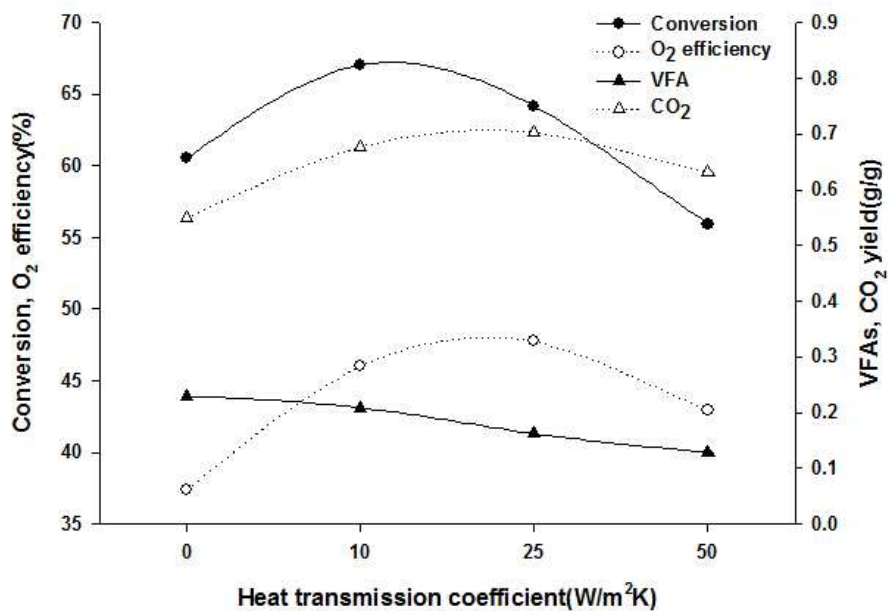


그림 3.3.12 열관류율에 따른 시뮬레이션 결과(전환률, 산소 효율, 유기산 효율, 이산화탄소 생성율, 500 m 기준)

(6) 레퍼런스 비교

다음은 batch reactor를 통한 안재환(2005) 데이터와 시뮬레이션 값을 비교해보았다. Aspen Plus의 Rbatch 모델을 이용하여 회분식반응에 대하여 비교를 해보았다. 50 atm에서, 온도와 체류시간에 따른 유기산 생성의 몇 가지 선택하여 비교하였다.

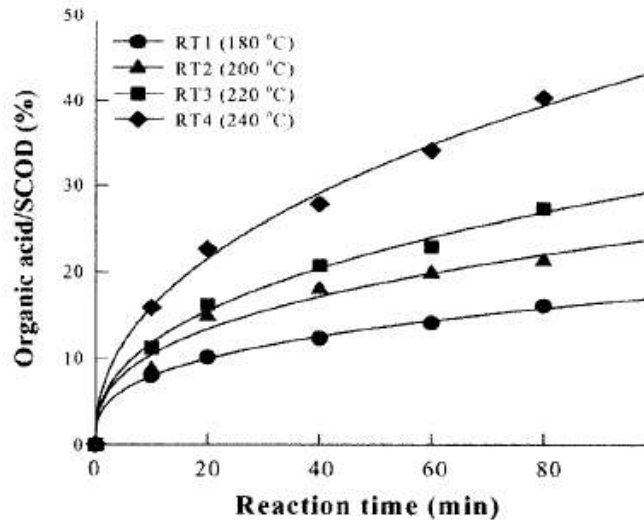


그림 3.3.13 반응시간에 따른 유기산 비율

표 3.3.7 문헌에 대한 오차율

Run	조건	오차율(%)
1	10 min, 180 °C	9.62
2	10 min, 200 °C	10.23
3	10 min, 220 °C	9.30
4	40 min, 180 °C	13.3
5	40 min, 240 °C	16.5
6	80 min, 220 °C	12.0

표 3.3.7에서 알 수 있듯이, 약 10~15%의 오차율을 보여 주었다. 또한 Gran-Heedfeld(1995)의 슬러지를 통한 습식산화 모델링에 따르면 1200 m의 반응기에서 COD가 20~30g/L의 기질에 있어서 최고 온도가 300℃까지 육박하였으며 COD 분해도 99% 이상 분해되었기에 위의 중력식 반응기 길이에 따른 데이터와 매우 일치하는 경향을 보여주었으며 Dusan(1993)의 모델링 논문의 반응기의 하단의 온도가 약 290℃로 중력식반응기 내부 온도 profile의 비슷한 경향을 보여주었으며 John(1986)의 아임계 조건 습식산화 장치 설계에서 유기물 처리율이 80~99.9%로써 본 연구에서의 conversion이 범위 안에 들어감을 알 수 있다.

라. 소결 및 개선점

물의 경우에 수두압(P)은 pgh에서 10 m당 1 bar씩 증가하므로 중력식 반응기를 300 m, 500 m, 750 m, 1000 m로 설정하여 반응기 제일 하단에서 받는 압력조건으로 30 bar, 50 bar, 75 bar, 100 bar로 시뮬레이션을 해보았다. 또한 1000 m 반응기에서 유량을 1 ton/h에서 2.5 ton/h으로 되었을 때 유기물의 제거는 97.7%에서 90.5%가 되면서 점차 감소하였지만 반응기 길이를 1500 m로 하여 압력이 150 bar 조건하에 5 ton/h의 유량으로 설정하면 유량이 더 증가했음에 불구하고 99.5%의 제거율을 보여주었다.

또한 문헌의 실험치와 비교하여 VFAs의 생산효율은 최소 9.3%의 차이를 보여주었다(표 3.7). Gran-Heedfeld(1995), Dusan(1993)의 모델논문의 결과와 비교하면, 바닥온도가 약 290~300℃ 정도로서, 본 시뮬레이션에서는 유량에 따라 바닥온도가 274~301℃ 이므로 10%이 내의 차이를 보인다.

중력식 반응기는 관의 길이가 1000 m이상이므로 유체가 흘렀을 때 관내마찰로 인한 압력 강하를 무시할 수 없고 관의 굴곡 및 배관 이음쇠에 따른 손실은 무시하였다. 실제로 VerTech 1200~1500 m의 반응기에서 하단의 압력은 85~110 bar정도이다(Kolaczowski, 1999).

또한 중력식 반응기에서는 중력장에 의한 액기둥인 수두압의 정압으로 인하여 깊이별 압력분포를 하고 있다. 위 압력은 $P=\rho gh$ 에 의하여 계산되어지고 따라서 밀도에 의해 반응기 내 압력이 달라지게 된다. Downflow에는 산화제가 하단에서 유입되는 경우 upflow가기 전까지는 화학반응이 없기 때문에 밀도가 단순히 온도나 압력에 따라 물성이 약간 달라지며 liquid hold up도 1에 가깝게 되어 있으므로 큰 차이가 없다. 하지만 화학반응이 일어난 경우 발열로 인한 기화와 반응 생성물인 CO₂처럼 vapor fraction의 크게 변화 될 수 있기 때문에 밀도 변화를 무시 할 수 없다.

그림 3.3.14는 upflow의 밀도를 나타낸 것으로, 하단에서의 산소의 대량유입과 고압으로 밀도가 0.2 g/L 이하이고 표면에 가까워졌을 때 CO₂나 증기화의 영향도 있지만 방향이 위로 갈수록 압력이 낮아지므로 0.4 g/L까지 올라가게 된다. 유량과 본 시뮬레이션에서는 밀도를 1g/cm³로 가정하고 하였으므로 이를 추후에 보정을 해 주어야 한다.

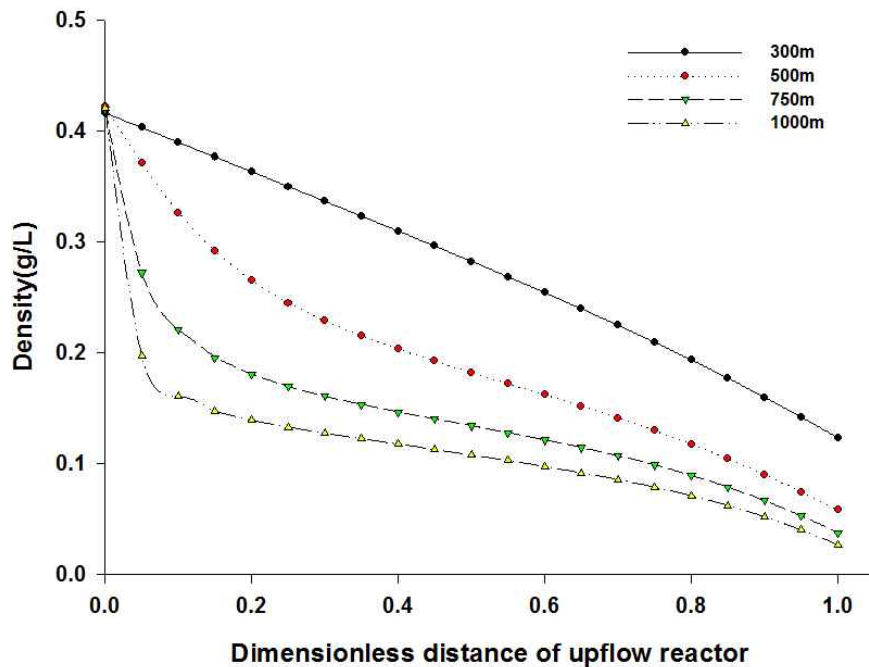


그림 3.3.14 Upflow에서 각 길이 반응기 별 밀도

4. GPR 반응 해석모델 도출 및 검증

가. 반응기 해석모델 개선방향

중력식습식산화 반응기는 근본적으로 하나의 유닛에 반응기와 열교환기가 결합된 것이다. 3개의 같은 축을 중심으로 하는 1,200~1,500m 길이의 튜브로 구성되어있고 지하부에 설치되어 있다.

앞서 해석대상 반응기에서 산화제와 유기폐기물은 각각 inner tube(down tube) 아래로 흘러(downcomer) 반응기로 들어가고, 반응기 하부 근처에서 함께 고압, 상승된 온도로 만난다. 유기물의 산화는 이러한 상태에서 자발적으로 개시된다. 생성물은 middle tube(uptube)를 통해 표면으로 돌아간다(upcomer). 올라가는 생성물은 반응기의 outer cooling jacket에 열전달 매체 수단에 의해서 향류 방식으로 냉각된다.

산화 반응은 일반적인 물의 끓는점 (100℃) 이상, 임계점 이하 (374℃) 온도로 과열된 물에서 발생한다. 고온 및 고압의 반응조건 하에서 산소 혹은 공기를 이용하여 산화가능한 용해 혹은 부유 유기물을 산화시키는 공정을 의미한다. 고압조건은 물을 액체상태로 유지시키며 산소의 용해도를 증가시켜 최소한의 산소요구량을 충족시키는데 유리하다. 시스템은 물의 과도한 증발을 피하기 위해 고압 하에 유지되어야한다. 이것은 기화 잠열 에너지 소비를 제어하기 위해 수행된다.

1차년도에 기 수립한 모델에서 중력가압식 습식산화 반응기의 흐름 구성은 슬러지 흐름과 산화된 슬러지 흐름, 2가지이다. 반응기는 지하에서 지상을 향하는 상류흐름을 다루는 자켓 반응기와 지상에서 지하로 향하는 하류흐름을 다루는 자켓 반응기를 플랫폼으로 이용하여 모델링되었다.

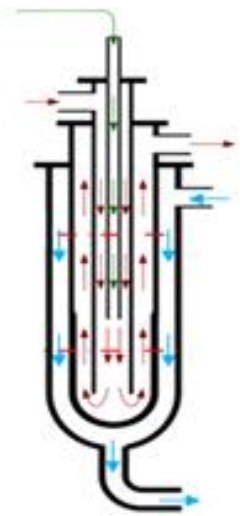
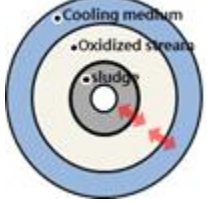
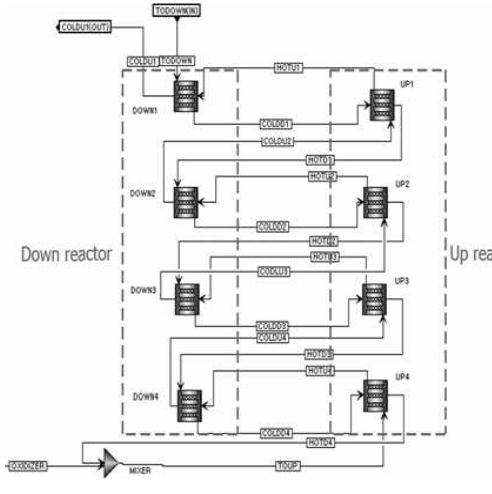
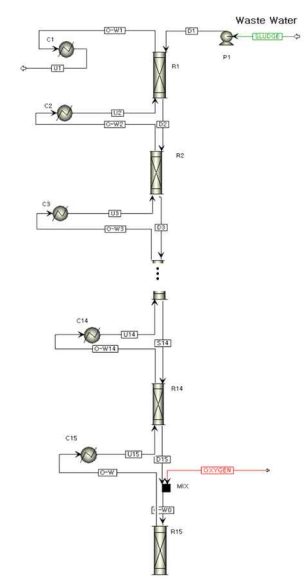
이 모델에서는 몇 가지 문제점이 존재하는데, 먼저 실제 장치에서는 상류 흐름에서만 반응이 일어나지만 이 모델에서는 상류와 하류 흐름에 대한 각각의 자켓 반응기를 사용하여 상류와 하류흐름 모두 반응이 일어난다. 반응은 발열반응이며, 하류 흐름과 열 교환이 이루어져도 지상으로 나가 배출되기에는 온도가 높기 때문에 열전달매체(냉각매체)를 사용하여 상류흐름의 냉각이 필요하다.

또한 반응과 열 교환이 동시에 일어나지 않고, 반응기를 지나는 동안 열을 빼앗기지 않고 반응기 끝 이후 열 교환이 이루어진다. 이를 보완하기 위해 자켓 반응기 하나를 사용하였다. 하지만 여전히 1차 수정 모델에서도 냉각매체 흐름이 포함되지 않았다.

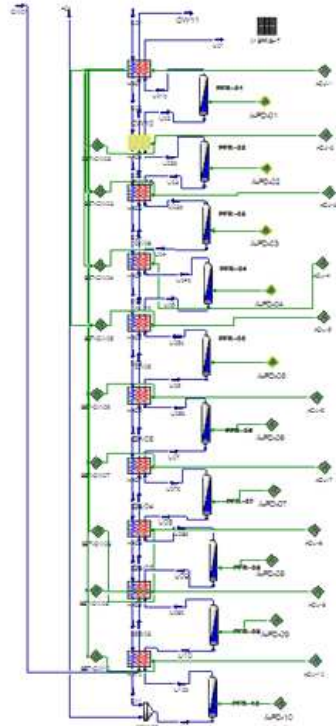
이와 같은 기존 반응기에서 상류와 하류흐름에서 모두 반응이 일어나는 점을 개선하기 위해 상류와 하류 흐름에 대해 동일한 자켓반응기를 사용하여 하류는 열전달, 상류는 열전달과 반응이 일어나도록 설정해 주었다.

냉각매체 문제를 보완하기 위해 반응기를 100 m 길이 단위로 up-tube 흐름과 down-tube 흐름을 열 교환시키고, 열 교환된 up-tube 흐름은 냉각매체와 열 교환하는 대신 cooler를 사용하여 중력가압식 습식산화 반응기 시스템의 출구 온도조건 50℃(Dusan kodra and Vemuri balakotaiah)를 충족시키기 위한 냉각 열량을 계산하였다. 위에서 설명한 기존 반응기에 대한 개선사항들과 개선 방안은 표 3.4.1에 정리하였으며, 그림 3.4.1에 시뮬레이션 모델을 도식화하여 나타내었다.

표 3.4.1 기존(1차년도) 해석모델의 개선방안

중력가압식 습식산화 반응기		 반응기 내 열교환 • 열교환 - Cold stream 1 (sludge) - Hot stream 1 (oxidized sludge) - Cold stream 2 (cooling medium stream)  산화반응 • 산화반응 - sludge 흐름이 반응기 하부에서 산소와 혼합됨 - 혼합된 흐름은 up-tube로 이동하면서 산화반응이 일어남
중력가압식 습식산화 반응기 이론모델		• Stream - 슬러지, 산화된 슬러지 • 중력가압식 습식산화 반응기 모델 - 자켓반응기 1(down tube or inner tube), - 자켓반응기 2(up tube or middle tube) • 문제점 : - 반응과 열교환이 동시에 일어나지 않음. (반응 후, 열교환) ☞ 슬러지는 cold steam, 산화된 슬러지는 hot stream이며, 산화 반응 후에 슬러지와 열교환 됨. - 냉각매체 스트림이 고려되지 않음. ☞ 실제 반응기에서는 up-tube stream과 down-tube stream만으로 감온되지 않아 냉각매체와 열교환시키므로 본 모델은 이론상 맞지 않음. - 반응이 down-tube reactor와 up-tube reactor에서 일어남 ☞ 실제 반응기에서는 up-tube reactor에서만 반응함
중력가압식 습식산화 반응기 개선모델1		• Stream - 슬러지, 산화된 슬러지, 냉각매체 • 중력가압식 습식산화 반응기 모델 - 자켓반응기 1, 냉각기 • 수정사항 : - 냉각매체 스트림 보완함 (지상으로 향하는 up-tube stream을 산화반응과 down-tube stream과 열 교환을 동시에 이론 후에 냉각시킴) - 산화반응은 up-tube에서 일어남. • 문제점 : - 슬러지와 산화된 슬러지의 열교환은 동시에 일어나지만, 냉각매체와의 열교환은 동시에 일어나지 않음. (반응 후, 열교환) ☞ 반응기를 여러 개로 쪼개어 반응 후에 냉각되지 않은 스트림이 무시 가능하다는 가정 하에 모델링하는 것을 대안으로 하였음

중력가압식
습식산화
반응기
개선모델2



- Stream
 - 슬러지, 산화된 슬러지, 냉각매체
- 중력가압식 습식산화 반응기 모델
 - 반응기, 열교환기
- 수정사항 :
 - 지상으로 향하는 up-tube stream은 산화반응 후에 down-tube 흐름, cooling medium 흐름과 열교환이 동시에 이루어짐.
 - 산화반응은 up-tube에서 일어남.
- 문제점 :
 - 슬러지와 산화된 슬러지의 열교환은 동시에 일어나지만, 냉각매체와의 열교환은 동시에 일어나지 않음. (반응 후, 열교환) ⇨ 반응기를 여러 개로 쪼개어 반응 후에 냉각되지 않은 스트림이 무시 가능하다는 가정 하에 모델링하는 것을 대안으로 하였음

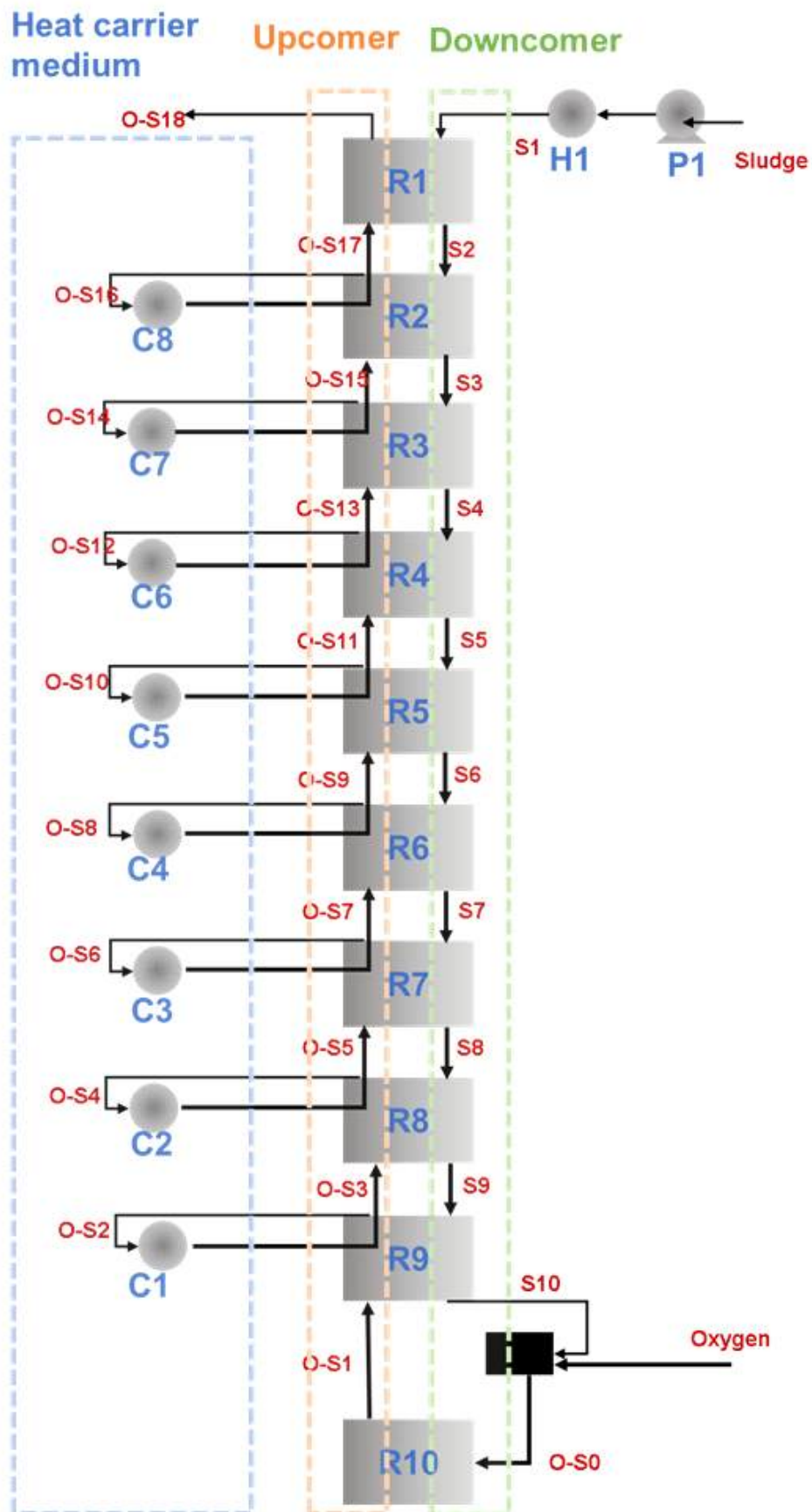


그림 3.4.1 대심도 중력가압식 습식산화반응기 개선모델1 도식화

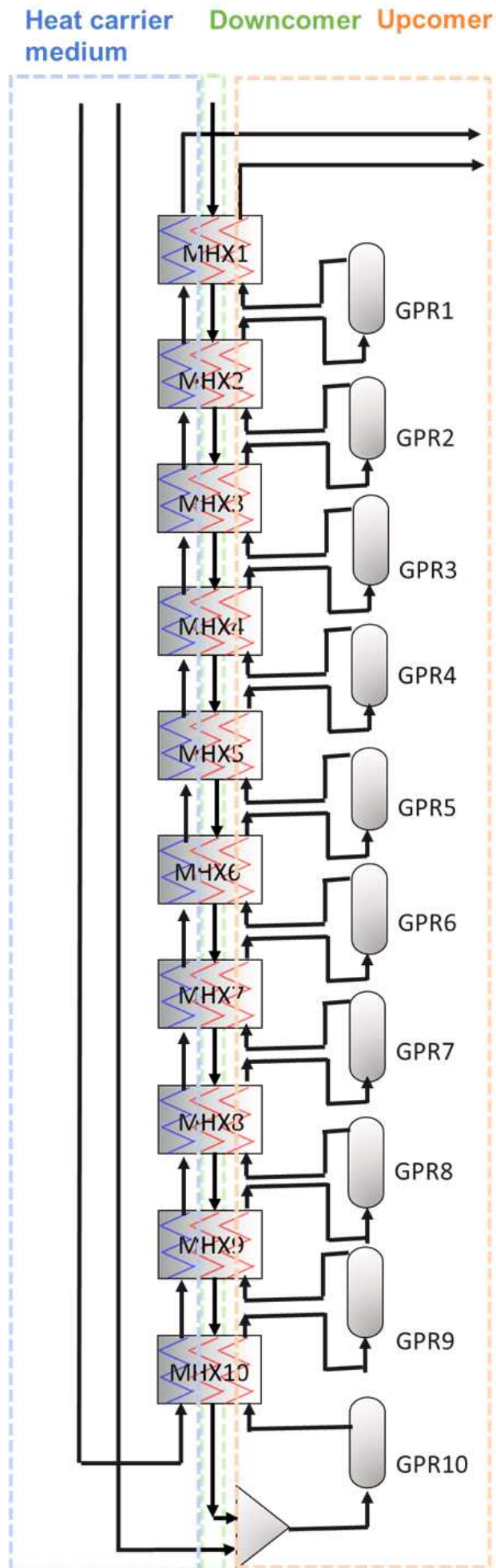


그림 3.4.2 대심도 중력가압식 습식산화반응기 개선모델1 도식화

나. 대심도 중력가압 연속습식산화반응기 모델링

(1) Components

본 시뮬레이션에서는 슬러지를 구성하고 있는 유기성 고형물질 물리변화(용해)된 상태로 간주하였다. 또한 슬러지(organic compound) 및 중간물질(organic acid)은 수많은 성분들이 혼합되어있으나, 시뮬레이션을 위해 단일물질로 간주했다. (반응물 A: C₅H₇O₂N, 중간물 B: C₂H₄O₂, 생산물 C: CO₂, H₂O, HNO₃)

본 시뮬레이션에서 다루는 슬러지와 산화제(산소)에 대한 공급물 조건은 표3.4.2에 나타내었다. 슬러지는 상온, 상압 조건으로 펌프를 통해 가압되어 반응기 상부로 들어간다. 반응기 상부 중앙 튜브를 통해 들어가는 산소는 down-tube와 열전달은 무시 가능하므로, 반응기 하부 온도, 압력조건으로 주입된다고 가정하였다.

표 3.4.2 공급물질의 정상

Name	SLUDGE		OXYGEN	
Temperature	20	°C	283.8	°C
Pressure	1	atm	133.6	atm
Mass flow	20	kg/s	0.436	kg/s
Component	Mass fraction		Mass fraction	
O ₂	0.00		1.00	
CO ₂	0.00		0.00	
HNO ₃	0.00		0.00	
H ₂ O	0.99		0.00	
C ₂ H ₄ O ₂	0.00		0.00	
C ₅ H ₇ O ₂ N	0.01		0.00	

(2) 열역학모델

시뮬레이션 모델의 정확성을 높이기 위해서는 각 물질의 열역학적 성질과 물리적인 현상을 잘 반영하여야 한다. Aspen 모사기에서는 여러 가지 물성 데이터와 상태방정식을 나타내는 physical properties를 제공하고 있다. 적용되는 physical property에 따라 혼합물의 상거동이 달라지므로 알맞은 physical property 선정이 중요하다.

폐수처리플랜트 공정설계에 일반적으로 NRTL (non-random two-liquid) 모델이 사용된다(Wolfgang Schmidt, Process simulation-an efficient and capable tool in environmental technology). Olsson과 Zacchi(Physichemical processes ,2002)은 Kraft mill 폐기물에서 7가지 유해 유기화합물 축합물을 처리하기 위해 기-액, 액-액 평형 계산에 대해 NRTL 식을 사용하였다.

Steven G. 등(US8828231, Method for recovering carboxylic acids from dilute aqueous streams, 2010)은 폐수에서 카르복실 산을 회수하는 공정 시뮬레이션에서 물질수지, 혼합물 물성 등을 계산하기 위해 NRTL식을 사용하였다.

NRTL 모델식은 혼합물의 non-randomness를 고려하기 위하여 Wilson이 사용한 국소물분율 (x)를 수정하여 다음과 같이 가정한다.

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-a_{12}g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-a_{12}g_{11}/RT)}, \quad \frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-a_{12}g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-a_{12}g_{22}/RT)} \quad \text{식(3.4.1)}$$

여기서 a_{12} 는 온도에 무관한 non-randomness의 특성상수이다. 국소 몰 분율은 다음과 같은 관계가 있다.

$$x_{21} + x_{11} = 1, \quad x_{12} + x_{22} = 1, \quad \text{식(3.4.2)}$$

위 식들로부터 국소 몰 분율은 각각 다음과 같다.

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp(-a_{12}(g_{21} - g_{11}/RT))}{x_1 + x_2 \exp(-a_{12}(g_{21} - g_{11}/RT))}, \quad x_{12} = \frac{x_1 \exp(-a_{12}(g_{12} - g_{22}/RT))}{x_2 + x_1 \exp(-a_{12}(g_{12} - g_{22}/RT))} \quad \text{식(3.4.3)}$$

Gibbs 에너지는 몰분율에 영향을 받는다는 Scott의 2액이론을 적용하면 2성분계 과잉 Gibbs 자유에너지는 다음 같다.

$$G^E = x_1 x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12}(g_{12} - g_{22}) \quad \text{식(3.4.4)}$$

이 식을 다성분계로 일반화하면 다음 식으로 된다.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^n X_i \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} X_k} \quad \text{식(3.4.5)}$$

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT, \quad G_{ji} = \exp(-a_{ji}\tau_{ji})$$

열역학적 관계로부터 $RT \ln \gamma_k = \left(\frac{\partial n_i G^E}{\partial n_k} \right)$ 식에 대입하고 정리하면 활동도 계수는 다음과 같다.

$$\ln \gamma_i = - \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} X_k} + \sum_{j=1}^n \frac{X_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} X_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} X_k} \right] \quad \text{식(3.4.6)}$$

(3) 습식산화반응

슬러지를 구성하고 있는 유기성 고형물질은 물리변화(용해)는 용해된 상태로 간주하고, 유기물이 중간물질로 전환되는 반응을 다음과 같이 가정한다. (* a, b, c, d, e, f 는 양론계수)

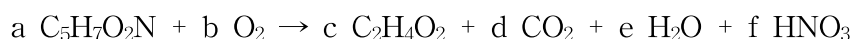
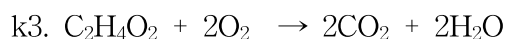
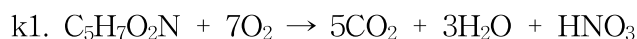


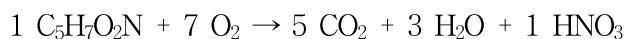
표 3.4.3 양론계수에 따른 원자수 구성표

	C ₅ H ₇ O ₂ N	b O ₂	c C ₂ H ₄ O ₂	d CO ₂	e H ₂ O	f HNO ₃
C	5	0	2×c	d	0	0
H	7	0	4×c	0	2×e	1×f
O	2	2×b	2×c	2×d	1×e	3×f
N	1	0	0	0	0	1×f

반응물에 속한 원자별 수의 합은 생성물에 속한 원자별 수의 합과 같아야 한다. a를 1로 두면 각 물질의 원자 수는 표3.4.3과 같다. 위 식으로부터 반응식의 양론계수를 구하면, 반응식을 다음과 같이 정의할 수 있다.



C₅H₇O₂N의 산화반응은 3개의 기초 반응을 포함하는 연속평행반응이며, 다음과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 1몰의 C₅H₇O₂N를 산화시키는데 7몰의 산소가 요구된다. 즉, 산소 몰 유량은 C₅H₇O₂N 몰 유량의 7배가 필요하다.



(4) 반응속도모델

반응속도는 다음과 같이 쓸 수 있으며, C₅H₇O₂N은 연속-평행반응이다. 이 경우 온도, 시간에 따라 물질들이 생성되거나 반응하며, 반응조건에 따라 중간물질의 생성량이 바뀌므로 중간물질 및 최종물질이 시간에 따라 어떻게 변하는지 모델링해야한다. 이를 위해 반응메커니즘으로부터 반응속도식을 정의한다. 여기서 산화반응은 1차 반응으로 간주한다.

$$-r_A = kC_A^m = k_0 e^{-E/RT} C_A^m \quad \text{식(3.4.7)}$$

반응속도상수는 농도와는 무관하지만 온도에 의존하는 함수이다. 반응속도상수가 온도에 의존하는 정도는 Arrhenius식으로 알 수 있다. Arrhenius식은 반응속도상수를 온도, 활성화 에너지를 고려한 상수로 나타낸 관계식이며, 다음과 같다.

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad \text{식(3.4.8)}$$

k_0 : 빈도인자(frequency factor) 또는 지수앞자리인자(Pre-exponential factor)

E : 활성화에너지

안재환 등(2003)은 완전혼합반응시스템의 습식산화조건(온도 180~240 °C, 압력 30 bar)에서 고형상 슬러지의 액상전환 속도실험을 수행하고 $\ln \frac{C_A}{C_{AO}}$ 과 t를 plot하여 기울기로부터 k1을 계산하였고, VFA 및 SCOD의 농도 데이터에 Levenberg-Marquardt algorithm을 이용하여 iteration법으로 계산 하여 k2, k3, k4 값을 구하였다. 반응온도별 반응속도상수는 표 3.4.5와 같다.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A, \quad \ln \frac{C_A}{C_{AO}} = -k_1 t \quad \text{식(3.4.9)}$$

또한 반응온도의 증가에 따라 반응속도상수는 증가하는 것을 보였다. k_1 의 증가는 유기성 고형물의 가수분해에 의한 액상화 반응속도의 증가를 의미한다. k_2 과 k_3 도 반응온도의 증가에 따라 커지는 것으로 나타나 유기산(C)으로의 분해 및 최종산물인 이산화탄소와 물(D)이 증가되는 것을 나타낸다.

k_4 는 다른 속도상수에 비하여 작은 값을 나타내나 실험조건과 같이 저임계의 습식산화에서는 생성된 유기산이 분해가 이뤄지지 않거나 아세트산과 같은 안정한 물질로 존재하는 것으로 나타나 실험결과와 일치하였다. 또한, k_2 과 k_3 의 경우, k_2/k_3 비율이 반응온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내어 유기산의 생성보다는 완전산화 반응이 우세한 것으로 판단하였다.

관형흐름방식(PFR)의 GPR 시스템은 반응기의 깊이가 깊어질수록 반응의 최저점에서는 더 높은 압력과 온도조건이 생성되어 k_2 , k_3 및 k_4 가 증가하게 되므로 유기산(C)과 최종 산물인 이산화탄소와 물(D)로의 분해 및 전환효율이 더욱 증가할 것으로 예측하였다.

표 3.4.4 Reaction speed constant according to temperature

Temperatures	Reaction rate coefficient, k				k2/k3	R2
	k1	k2	k3	k4		
180 °C	0.0520	0.0331	0.0397	0.0007	0.83	0.98
200 °C	0.0714	0.0336	0.0513	3.28×10 ⁻¹¹	0.65	0.99
220 °C	0.0762	0.0377	0.0635	0.0016	0.59	0.96
240 °C	0.104	0.0490	0.0991	0.0042	0.49	0.98

온도에 따른 반응속도상수에 의해 k1, k2, k3, k4의 활성화에너지 및 빈도인자를 Arrhenius식을 이용하여 구할 수 있다. 즉 $\ln k_i$ 와 1/T를 plot하여 기울기와 절편 값으로 E_i 와 k_{0i} 를 계산할 수 있다.

Aspen Plus 시뮬레이션에 사용한 빈도인자(k_{40})와 활성화에너지(E_i)는 위에서 설명한 안재환 등(2005)이 완전혼합반응 시스템의 습식산화조건(온도 180~240 °C, 압력 30 bar)에서 수행한 결과와 Lavric 등(2005)이 초임계습식산화 시스템에 사용된 값을 참고했으며, 슬러지는 완전히 액상화된 상태라고 가정하였다. 이는 표 3.4.5에 나타나 있다.

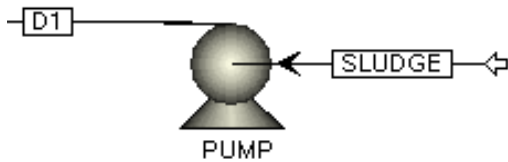
표 3.4.5 Arrhenius parameter for rate coefficients

Rate coefficient	$k_0(\text{s}^{-1})$	$E(\text{kJ/mol})$
k_{0_1}	0	0
k_{0_2}	0.811	12.3
k_{0_3}	71.52	28.4
k_{0_4}	1,211.97	54.4

(5) 펌프 (pump)

액체는 일반적으로 회전장치인 펌프에 의해 공급된다. 본 시뮬레이션에서 펌프는 슬러지 흐름을 중력가압식 습식산화 반응기 상부로 수송하고, 반응기로 들어가는 압력조건으로 가압시키기 위해 사용한 단열펌프이다. 압력 변화량이나, 동력 요구량을 알고 있을 때 사용 가능하며, inlet stream인 sludge stream 압력 1 atm에서 20 atm으로 가압시켜주기 위해 19 atm 만큼 증가한다고 설정해 주었다. 펌프의 기본정인 상관관계식은 다음과 같다.

$$W_s(isentropic) = (\Delta H)_s = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad \text{식(3.4.10)}$$



Connections		
Name	PUMP	
Inlet	SLUDGE	
Outlet	D1	
Parameter		
Pressure increase	19	atm

(6) Cooler

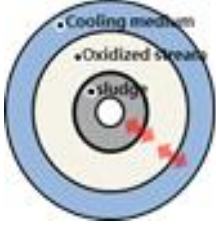
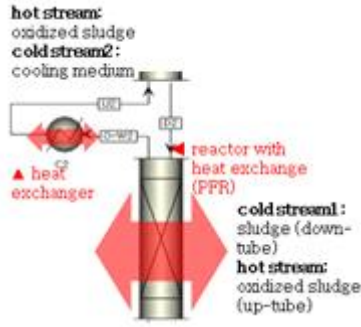
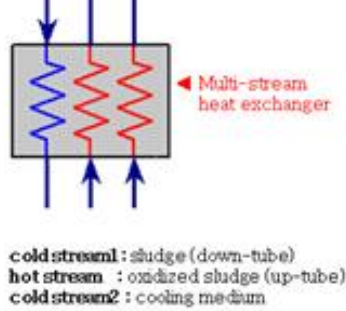
본래의 습식산화 반응기는 down-tube stream(inner tube), up-tube stream(middle tube), 냉각매체(outer tube)와 동시에 열 교환이 일어난다. 이때 down-tube stream과 냉각매체 stream은 cold stream, down-tube stream은 hot stream이다.

모델 1 시뮬레이션 상에서 3개의 스트림이 동시에 열교환이 일어나는 반응기에 대한 모델이 없으므로 반응기를 150 m 길이 단위로 up-tube stream과 down-tube 스트림을 열 교환시키고, 열 교환된 up-tube stream은 냉각매체와 열 교환하는 대신 cooler를 사용하여 냉각시키도록 설정해 주었다.

모델 2 시뮬레이션 상에서는 슬러지가 반응기를 거친 후에 반응기에서 나오는 슬러지 흐름인 up-tube와 슬러지 흐름인 down-tube, 냉각수 흐름이 동시에 열교환기로 들어가 열교환되도록 설정해 주었다.

여기서 냉각수 흐름과 down-tube stream은 cold stream이고 up-tube stream은 hot stream이므로, 냉각수 흐름, up-tube stream의 온도는 down-tube stream의 온도 보다 높아야 하며, 중력가압식 습식산화 반응기 시스템의 outlet 온도조건(Dusan kodra and Vemuri balakotaiah)를 충족시키기 위해 반응기 하부에서 up-tube 흐름의 온도가 150 m 간격으로 냉각되는 냉열에너지를 계산하였다. 냉각기 내 압력강하는 없다고 가정하였다.

중력가압식 습식산화 반응기, 지하 0 m, 150 m, 300 m, 450 m, 600 m, 750 m, 900 m, 1050 m, 1,200 m, 1,350 m 위치에 대한 냉각기 데이터는 아래 표와 같다.

GPR	모델 1	모델 2
Model	Aspen plus	HYSYS
		

산화된 슬러지 흐름의 온도 조건		
Length (m)	Temperature (K)	Pressure-drop (atm)
0	325	0
150	370	0
300	420	0
450	465	0
600	500	0
750	522	0
900	540	0
1050	551	0
1200	560	0
1350	564	0
1500	588.9	0

(7) 중력가압식 습식산화반응기

반응기 모델에서는 up-tube와 down-tube이 열 교환되고 up-tube에서의 산화반응이 이루어지도록 설정해 주었다. 냉각기 모델이 반응기에서 나온 up-tube의 온도를 낮추도록 설정해 주었다. 이는 실제 반응기에서 outer cooling jacket역할을 하며, 유기물이 처리된 스트림의 최종 온도를 맞추기 위해 필요한 에너지를 계산할 수 있다. 반응기 모델에 대한 입력조건은 Dusan kodra and Vemuri balakotaiah가 중력식습식산화 반응기의 수학적 모델에 적용한 데이터를 이용하였다.

펌프를 통해 가압된 흐름 D1은 반응기로 들어가는 하향류이다.. 이 스트림은 down-tube의 stream이며, up-tube의 stream과 열 교환하며 시뮬레이션 상에서 thermal fluid stream이라고 한다. up tube의 stream은 시뮬레이션 상에서 반응기 하부에서 산소가 혼합되어 반응이 일어나는 process stream이다. up-tube stream과 counter-current 방식으로 열 교환하는 down-tube stream이다.

반응기에 대한 총 길이, 직경은 Dusan kodra와 Vemuri balakotaiah가 중력식습식산화 반응기의 수학적 모델에 적용한 데이터를 이용하였다. process stream에는 유기물(C5H7O2N), 물, 산소가 혼합되어 액상과 기상이 공존하므로 vapor-liquid-liquid 이 고려되어 계산된다.

thermal fluid stream에는 액상만 존재한다고 가정하였으므로, liquid-only로 설정해주었다.

반응기는 1,500m 길이의 튜브로 구성되어있고 지하부에 설치되므로, 반응기 내 유체의 위치에 따라 압력이 다르며 150m 단위로 inlet 압력과 압력강하를 계산하여 각각 입력해 주었다. 총 압력강하는 정압강하, 운동량압력강하 그리고 마찰압력강하(frictional pressure drop)의 합이다. 운동량압력강하는 inlet과 outlet 기체 량에 의해 계산되며, inlet과 outlet의 온도 압력 조건이 비슷하기 때문에 기체 량 또한 비슷하므로, 변화가 거의 없다고(운동량 압력강하가 0이라고 가정했다. 마찰압력 강하는 부력에 의해 상쇄된다고 가정하여 무시하였다. 따라서 up-stream의 총 압력강하는 정압강하이며, 다음 식을 통해 계산하였다.

$$\Delta p_{total} = \Delta p_{static} = \rho_H \cdot g \cdot H \cdot \sin\theta = [\rho_L \cdot (1 - \varepsilon) + \rho_G \cdot \varepsilon] \cdot g \cdot H \cdot \sin\theta \quad \text{식(3.4.11)}$$

공극율 ε 값의 예측에는 수많은 방법들이 활용된다. concentric annulus tube에서 Griffth와 Synder (1964)는 공극률이 0.25~0.30 범위로 나타남을 실험적으로 보였으며, Taitel et al.(1980)은 최대 0.25값을 산출했다. Venkateswararao et al.(1982)는 실험데이터를 통해 또한 공극률 0.25 값을 유도했다. 본 시뮬레이션 모델에서는 기존 논문을 참고하여 공극률 ε 를 최대 0.25로 계산하였다

운동량 압력강하는 inlet과 outlet 기체 량에 의해 계산되며, down-tube의 경우 액상만 존재하므로 공극율 ε 값이 0으로, 다음 식과 같이 정리된다. 마찰압력 강하는 부력에 의해 상쇄된다고 가정하여 무시하였다. 따라서 down-stream의 총 압력강하는 정압강하이며, 다음 식을 통해 계산하였다.

$$\Delta p_{total} = \Delta p_{static} = \rho_H \cdot g \cdot H \cdot \sin\theta = \rho_L \cdot g \cdot H \cdot \sin\theta \quad \text{식(3.4.12)}$$

화학반응 중에 열의 전달이나 온도의 변화를 수반하게 되며, 중력가압습식산화 반응기 모델에서는 이 두 가지를 동시에 수반한다. 이러한 효과는 반응물과 생성물의 분자구조의 차이, 그리고 그에 따른 에너지의 차이 때문에 나타나는 것이다. 본 모델에서는 반응열은 주어진 조건에서 화합물의 엔탈피를 산출하여 계산한다. 반응열은 반응기에 들어가고 나가는 흐름의 엔탈피 차이이며, 아래와 같이 정의할 수 있다.

$$\text{Heat of reaction} = \text{Enthalpy leaving block} - \text{Enthalpy entering block} - \text{Heating or Cooling duty}$$

$$Q = \Delta H$$

다. 시뮬레이션 프로그램(코드) 구현

(1) 대심도 습식산화반응기 계산절차

대심도 습식산화반응기 모델은 초기 입력 및 운전조건에 따라 유기물이 함유된 폐수에서 유기물이 얼마나 분해되었는가를 전환율 또는 COD로 최종적인 결과를 얻을 수 있다. 이 모델의 계산절차는 크게 대심도 압력강하, 산화반응, 열교환으로 구분할 수 있으며, 이는 다음 그림에 구간별로 나타내었다.

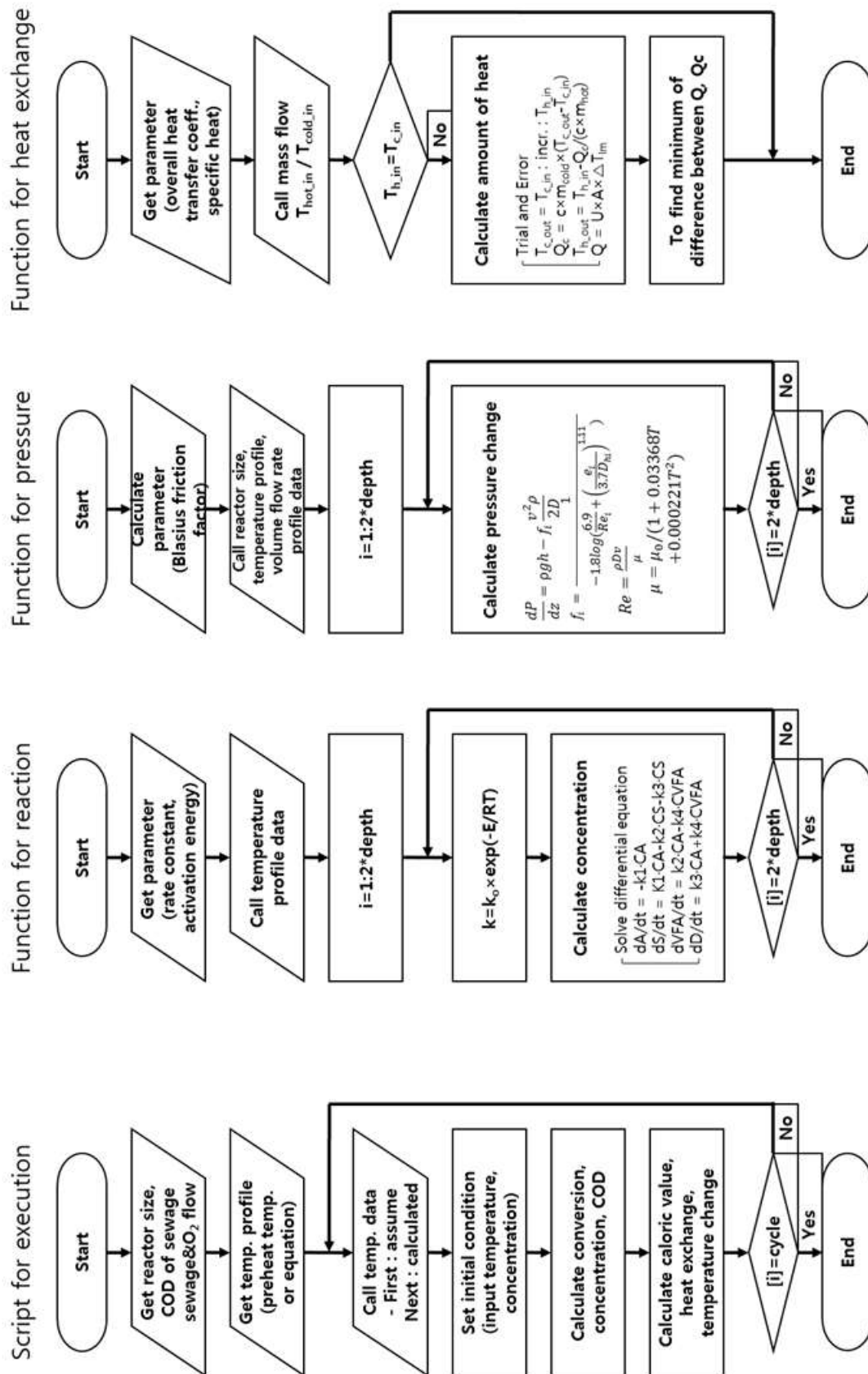


그림 3.4.3 대심도 습식산화반응기 모델 계산 절차

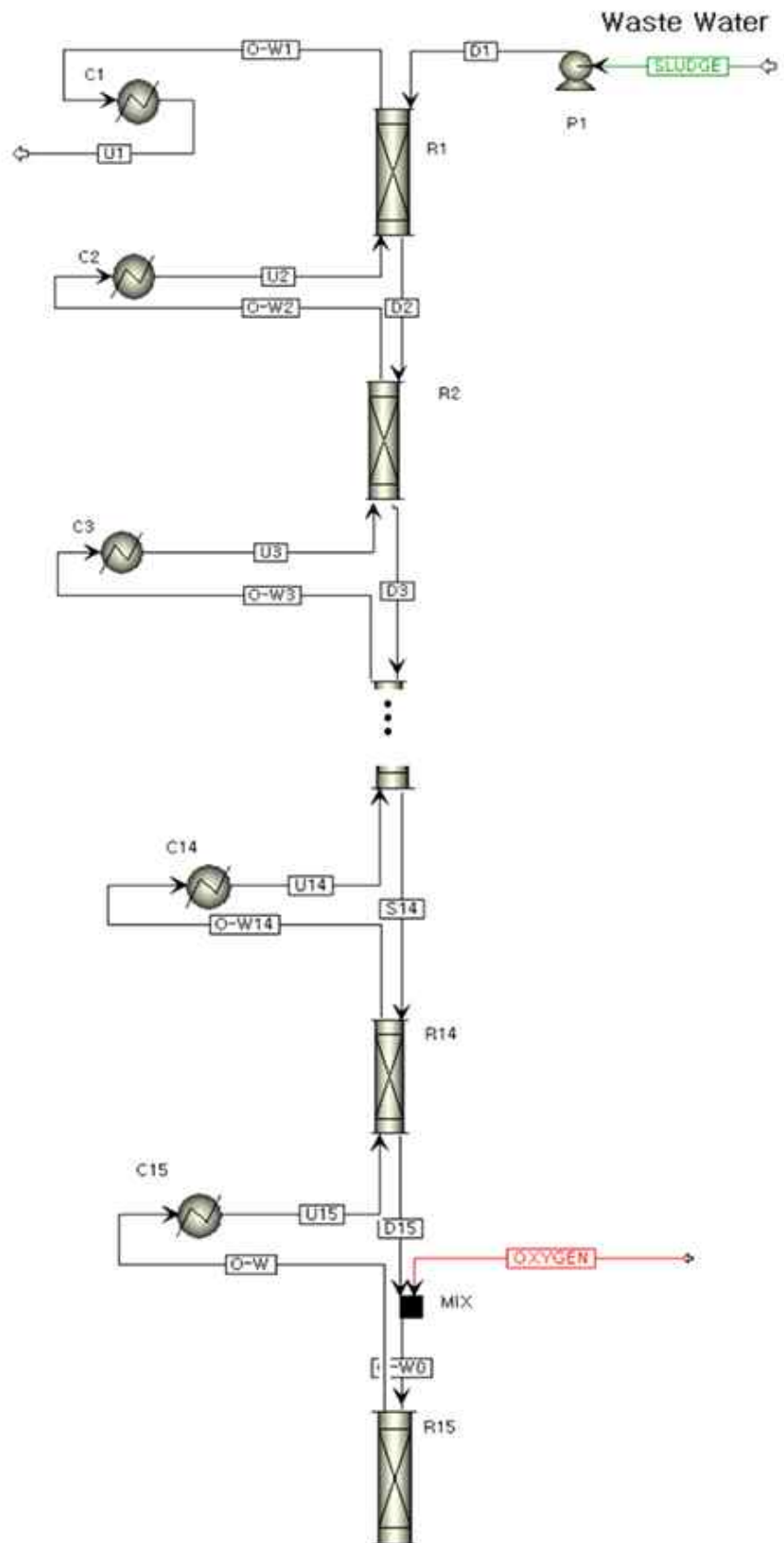


그림 3.4.4 중력가압식 습식산화반응기 시뮬레이션 모델 1

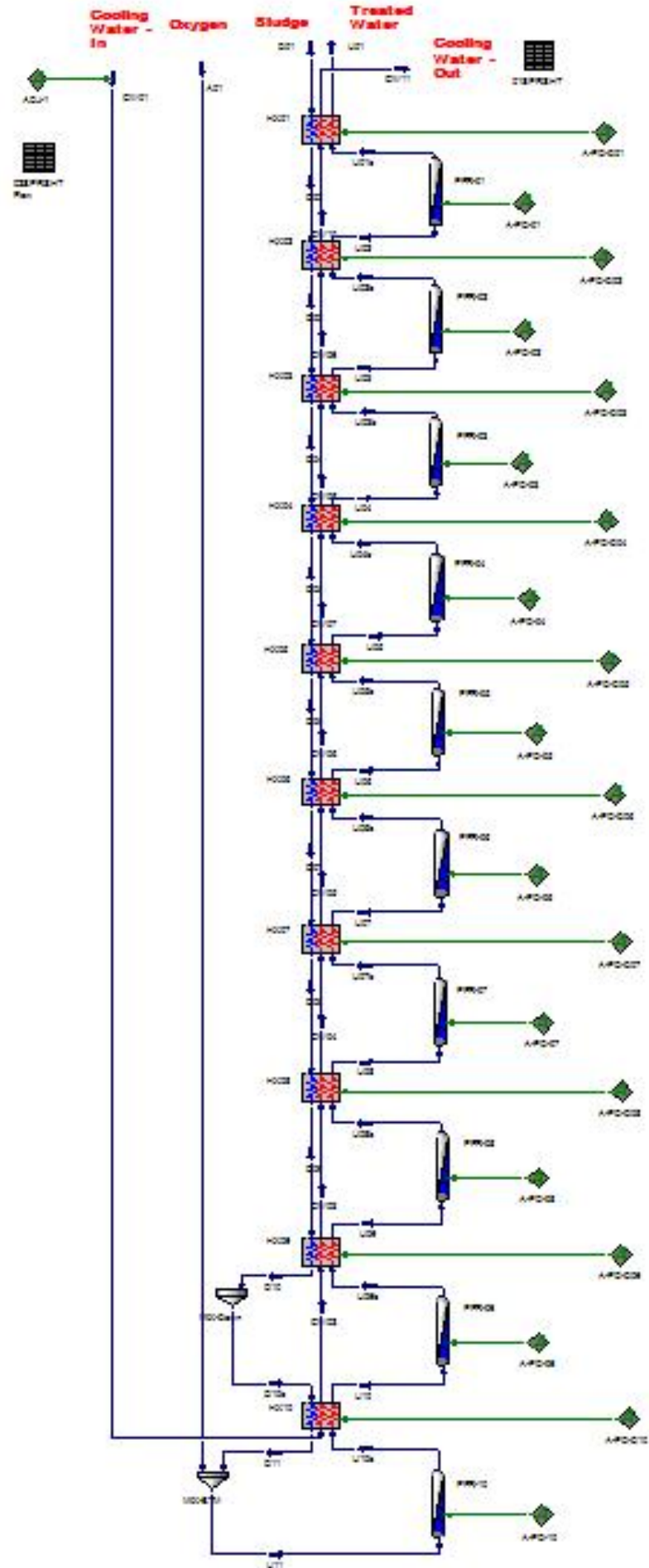
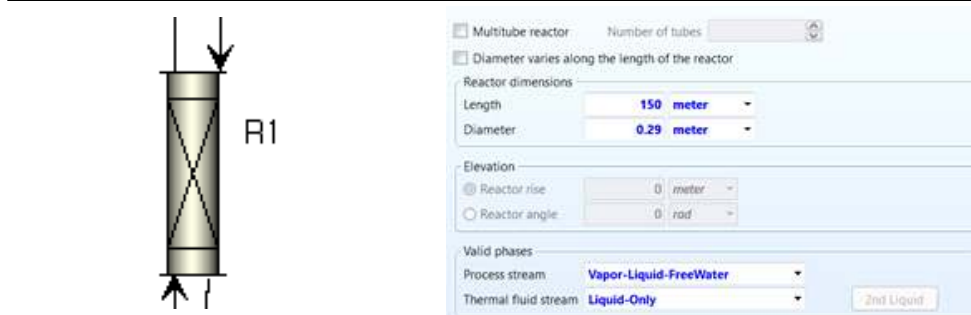


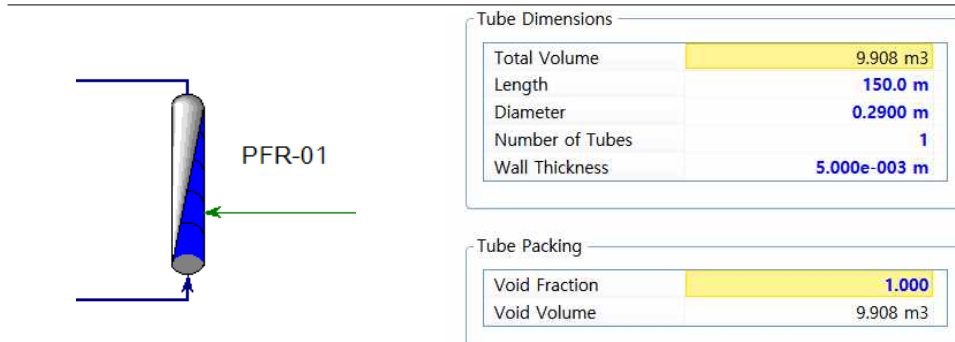
그림 3.4.5 중력가압식 습식산화반응기 시뮬레이션 모델 2

시뮬레이션 상에서 반응기를 150 m 길이 단위로 up-tube stream과 down-tube스트림을 열 교환시키고, 열 교환된 up-tube stream은 냉각매체와 열 교환하는 대신 cooler를 사용하여 중력가압식 습식산화 반응기 시스템의 outlet 온도조건 50 °C(Dusan kodra and Vemuri balakotaiah)를 충족시키기 위해 설정해 준 값들은 다음 표에 나타내었다.

- 중력가압식 습식산화 반응기, 지하 0~150m



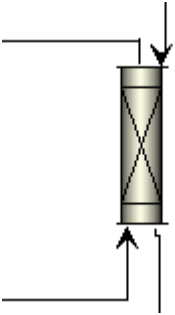
- 모델 1 (Aspen plus)



- 모델 2 (Aspen HYSYS)

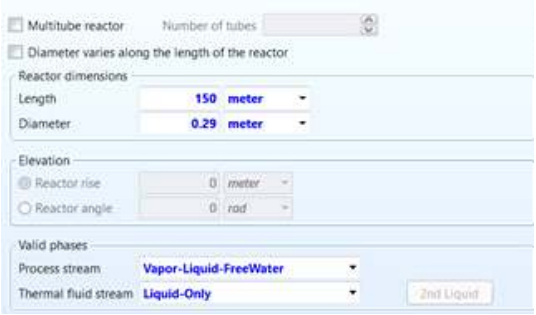
Connections		
Name	R1	
Inlet 1 (thermal fluid stream)	D1	
Inlet 2 (process stream)	U2	
Outlet 1 (thermal fluid stream)	D2	
Outlet 2 (process stream)	O-W1	
Parameters		
Specifications		
Reactor type	reactor with counter-current thermal fluid	
Heat transfer parameters	20	Watt/sqm·K
Thermal fluid outlet vapor fraction	0	
Configuration		
Reactor length	150	m
Reactor diameter	0.29	m
Process stream valid phase	Vapor-Liquid-Liquid	
Thermal fluid valid phase	Liquid-Only	
Pressure		
Process stream pressure at reactor inlet	42.24	bar
thermal fluid stream pressure at reactor	20	bar
Process stream pressure drop	13.21	bar
thermal fluid stream pressure drop	-34.46	bar

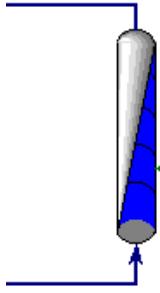
- 중력가압식 습식산화 반응기, 지하 150~300m



R2

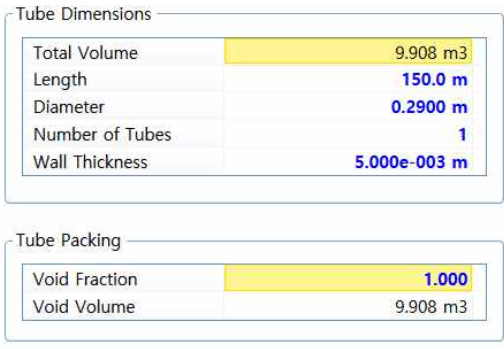
- 모델 1 (Aspen plus)





PFR-02

- 모델 2 (Aspen HYSYS)



Connections

Name	R2
Inlet 1 (thermal fluid stream)	D2
Inlet 2 (process stream)	U3
Outlet 1 (thermal fluid stream)	D3
Outlet 2 (process stream)	O-W2

Parameters

Specifications

Reactor type	reactor with counter-current thermal fluid	
Heat transfer parameters	20	Watt/sqm·K
Thermal fluid outlet vapor fraction	0	

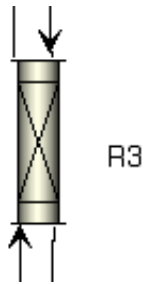
Configuration

Reactor length	150	m
Reactor diameter	0.29	m
Process stream valid phase	Vapor-Liquid-Liquid	
Thermal fluid valid phase	Liquid-Only	

Pressure

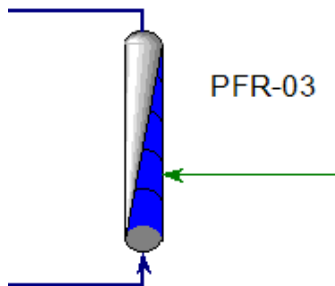
Process stream pressure at reactor inlet	55.03	bar
thermal fluid stream pressure at reactor	34.36	bar
Process stream pressure drop	12.8	bar
thermal fluid stream pressure drop	-48.42	bar

- 중력가압식 습식산화 반응기, 지하 300~450 m



☐ Multitube reactor: Number of tubes
☐ Diameter varies along the length of the reactor
 Reactor dimensions
 Length: meter
 Diameter: meter
 Elevation
☒ Reactor rise: meter
☐ Reactor angle: rad
 Valid phases
 Process stream:
 Thermal fluid stream:

- 모델 1 (Aspen plus)



Tube Dimensions
 Total Volume: m3
 Length: m
 Diameter: m
 Number of Tubes:
 Wall Thickness: m
 Tube Packing
 Void Fraction:
 Void Volume: m3

- 모델 2 (Aspen HYSYS)

Connections		
Name	R3	
Inlet 1 (thermal fluid stream)	D3	
Inlet 2 (process stream)	U4	
Outlet 1 (thermal fluid stream)	D4	
Outlet 2 (process stream)	O-W3	
Parameters		
Specifications		
Reactor type	reactor with counter-current thermal fluid	
Heat transfer parameters	20	Watt/sqm·K
Thermal fluid outlet vapor fraction	0	
Configuration		
Reactor length	150	m
Reactor diameter	0.29	m
Process stream valid phase	Vapor-Liquid-Liquid	
Thermal fluid valid phase	Liquid-Only	
Pressure		
Process stream pressure at reactor inlet	67.29	bar
thermal fluid stream pressure at reactor	48.44	bar
Process stream pressure drop	12.26	bar
thermal fluid stream pressure drop	-61.78	bar

- 중력가압식 습식산화 반응기, 지하 450~600 m



R4

☐ Multitube reactor Number of tubes:

☐ Diameter varies along the length of the reactor

Reactor dimensions

Length: meter

Diameter: meter

Elevation

☒ Reactor rise: meter

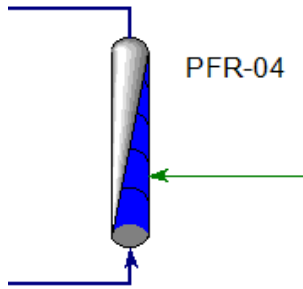
☐ Reactor angle: rad

Valid phases

Process stream:

Thermal fluid stream:

- 모델 1 (Aspen plus)



PFR-04

Tube Dimensions

Total Volume	9.908 m3
Length	150.0 m
Diameter	0.2900 m
Number of Tubes	1
Wall Thickness	5.000e-003 m

Tube Packing

Void Fraction	1.000
Void Volume	9.908 m3

- 모델 2 (Aspen HYSYS)

Connections

Name	R4
Inlet 1 (thermal fluid stream)	D4
Inlet 2 (process stream)	U5
Outlet 1 (thermal fluid stream)	D5
Outlet 2 (process stream)	O-W4

Parameters

Specifications

Reactor type	reactor with counter-current thermal fluid	
Heat transfer parameters	20	Watt/sqm·K
Thermal fluid outlet vapor fraction	0	

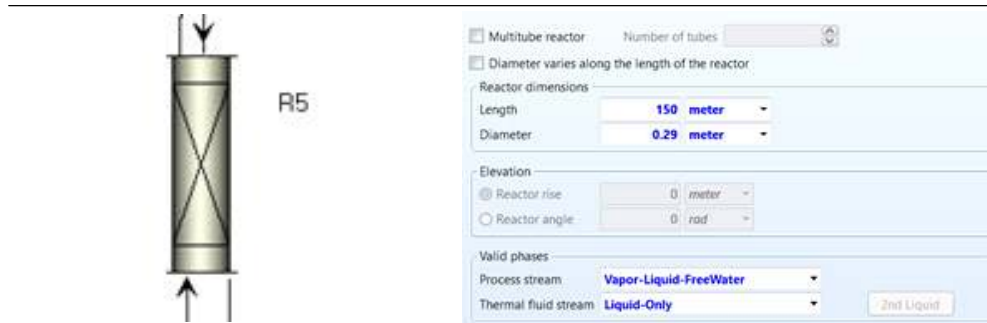
Configuration

Reactor length	150	m
Reactor diameter	0.29	m
Process stream valid phase	Vapor-Liquid-Liquid	
Thermal fluid valid phase	Liquid-Only	

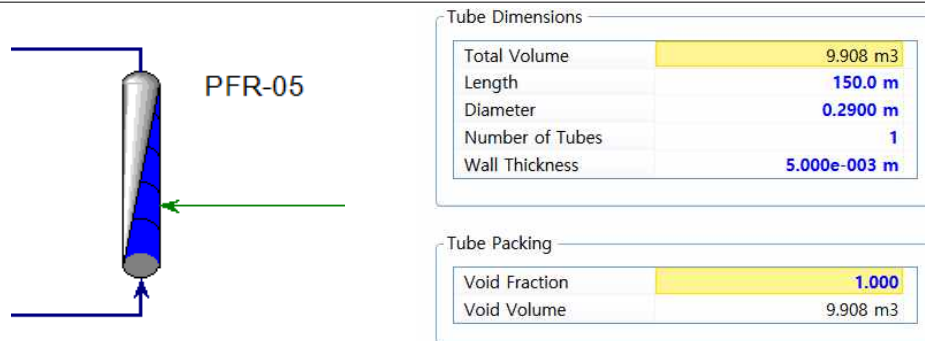
Pressure

Process stream pressure at reactor inlet	78.99	bar
thermal fluid stream pressure at reactor	61.82	bar
Process stream pressure drop	11.7	bar
thermal fluid stream pressure drop	-74.51	bar

- 중력가압식 습식산화 반응기, 지하 600~750 m



- 모델 1 (Aspen plus)



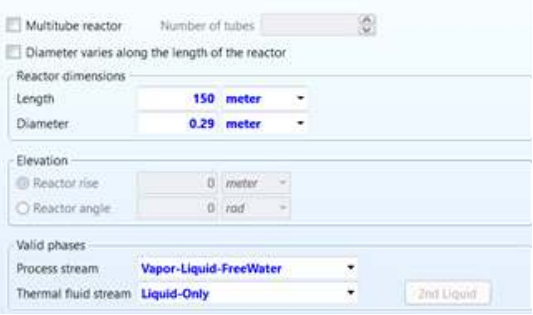
- 모델 2 (Aspen HYSYS)

Connections		
Name	R5	
Inlet 1 (thermal fluid stream)	D5	
Inlet 2 (process stream)	U6	
Outlet 1 (thermal fluid stream)	D6	
Outlet 2 (process stream)	O-W5	
Parameters		
Specifications		
Reactor type	reactor with counter-current thermal fluid	
Heat transfer parameters	20	Watt/sqm·K
Thermal fluid outlet vapor fraction	0	
Configuration		
Reactor length	150	m
Reactor diameter	0.29	m
Process stream valid phase	Vapor-Liquid-Liquid	
Thermal fluid valid phase	Liquid-Only	
Pressure		
Process stream pressure at reactor inlet	90.18	bar
thermal fluid stream pressure at reactor	74.56	bar
Process stream pressure drop	11.19	bar
thermal fluid stream pressure drop	-86.64	bar

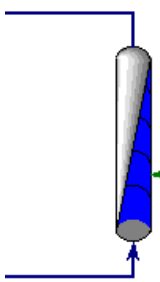
- 중력가압식 습식산화 반응기, 지하 750~900 m



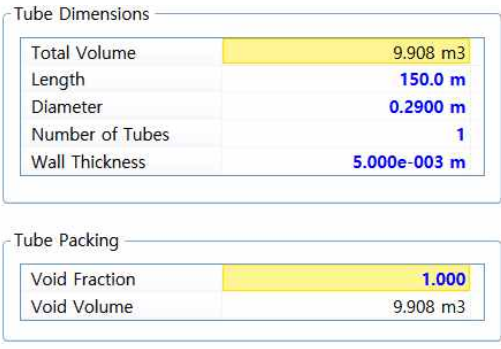
R6



- 모델 1 (Aspen plus)



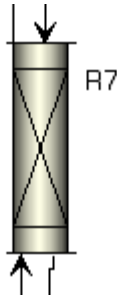
PFR-06



- 모델 2 (Aspen HYSYS)

Connections		
Name	R6	
Inlet 1 (thermal fluid stream)	D6	
Inlet 2 (process stream)	U7	
Outlet 1 (thermal fluid stream)	D7	
Outlet 2 (process stream)	O-W6	
Parameters		
Specifications		
Reactor type	reactor with counter-current thermal fluid	
Heat transfer parameters	20	Watt/sqm·K
Thermal fluid outlet vapor fraction	0	
Configuration		
Reactor length	150	m
Reactor diameter	0.29	m
Process stream valid phase	Vapor-Liquid-Liquid	
Thermal fluid valid phase	Liquid-Only	
Pressure		
Process stream pressure at reactor inlet	101	bar
thermal fluid stream pressure at reactor	86.69	bar
Process stream pressure drop	10.82	bar
thermal fluid stream pressure drop	-98.31	bar

- 중력가압식 습식산화 반응기, 지하 900~1050 m



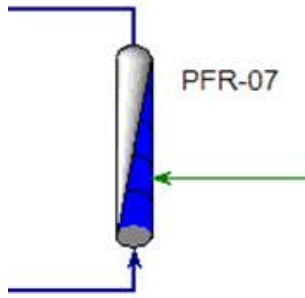
☐ Multitube reactor: Number of tubes
☐ Diameter varies along the length of the reactor

Reactor dimensions
 Length: meter
 Diameter: meter

Elevation
☒ Reactor rise: meter
☐ Reactor angle: rad

Valid phases
 Process stream:
 Thermal fluid stream:

- 모델 1 (Aspen plus)



Tube Dimensions
 Total Volume: m3
 Length: m
 Diameter: m
 Number of Tubes:
 Wall Thickness: m

Tube Packing
 Void Fraction:
 Void Volume: m3

- 모델 2 (Aspen HYSYS)

Connections

Name	R7
Inlet 1 (thermal fluid stream)	D7
Inlet 2 (process stream)	U8
Outlet 1 (thermal fluid stream)	D8
Outlet 2 (process stream)	O-W7

Parameters

Specifications

Reactor type	reactor with counter-current thermal fluid	
Heat transfer parameters	20	Watt/sqm·K
Thermal fluid outlet vapor fraction	0	

Configuration

Reactor length	150	m
Reactor diameter	0.29	m
Process stream valid phase	Vapor-Liquid-Liquid	
Thermal fluid valid phase	Liquid-Only	

Pressure

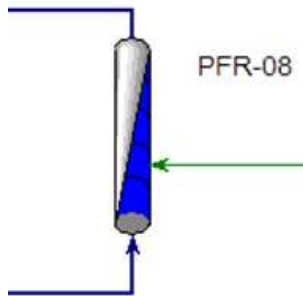
Process stream pressure at reactor inlet	111.49	bar
thermal fluid stream pressure at reactor	98.35	bar
Process stream pressure drop	10.49	bar
thermal fluid stream pressure drop	109.56	bar

- 중력가압식 습식산화 반응기, 지하 1050~ 1200 m



☐ Multitube reactor: Number of tubes
☐ Diameter varies along the length of the reactor
 Reactor dimensions
 Length: meter
 Diameter: meter
 Elevation
☒ Reactor rise: meter
☐ Reactor angle: rad
 Valid phases
 Process stream:
 Thermal fluid stream:

- 모델 1 (Aspen plus)

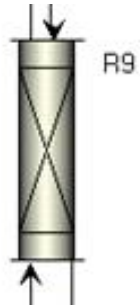


Tube Dimensions
 Total Volume: m3
 Length: m
 Diameter: m
 Number of Tubes:
 Wall Thickness: m
 Tube Packing
 Void Fraction:
 Void Volume: m3

- 모델 2 (Aspen HYSYS)

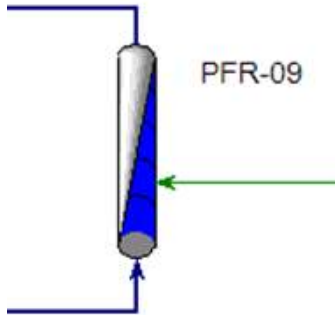
Connections		
Name	R8	
Inlet 1 (thermal fluid stream)	D8	
Inlet 2 (process stream)	U9	
Outlet 1 (thermal fluid stream)	D9	
Outlet 2 (process stream)	O-W8	
Parameters		
Specifications		
Reactor type	reactor with counter-current thermal fluid	
Heat transfer parameters	20	Watt/sqm·K
Thermal fluid outlet vapor fraction	0	
Configuration		
Reactor length	150	m
Reactor diameter	0.29	m
Process stream valid phase	Vapor-Liquid-Liquid	
Thermal fluid valid phase	Liquid-Only	
Pressure		
Process stream pressure at reactor inlet	121.75	bar
thermal fluid stream pressure at reactor	109.59	bar
Process stream pressure drop	10.26	bar
thermal fluid stream pressure drop	-120.53	bar

- 중력가압식 습식산화 반응기, 지하 1200 ~ 1350 m



☐ Multitube reactor: Number of tubes
☐ Diameter varies along the length of the reactor
 Reactor dimensions
 Length: meter
 Diameter: meter
 Elevation
☒ Reactor rise: meter
☐ Reactor angle: rad
 Valid phases
 Process stream:
 Thermal fluid stream:

- 모델 1 (Aspen plus)

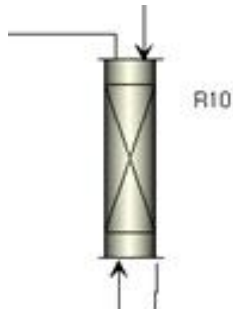


Tube Dimensions
 Total Volume: m3
 Length: m
 Diameter: m
 Number of Tubes:
 Wall Thickness: m
 Tube Packing
 Void Fraction:
 Void Volume: m3

- 모델 2 (Aspen HYSYS)

Connections		
Name	R9	
Inlet 1 (thermal fluid stream)	D9	
Inlet 2 (process stream)	U10	
Outlet 1 (thermal fluid stream)	D10	
Outlet 2 (process stream)	O-W9	
Parameters		
Specifications		
Reactor type	reactor with counter-current thermal fluid	
Heat transfer parameters	20	Watt/sqm·K
Thermal fluid outlet vapor fraction	0	
Configuration		
Reactor length	150	m
Reactor diameter	0.29	m
Process stream valid phase	Vapor-Liquid-Liquid	
Thermal fluid valid phase	Liquid-Only	
Pressure		
Process stream pressure at reactor inlet	131.82	bar
thermal fluid stream pressure at reactor	120.53	bar
Process stream pressure drop	10.07	bar
thermal fluid stream pressure drop	-141.81	bar

- 중력가압식 습식산화 반응기, 지하 1350~1,500 m



☐ Multitube reactor Number of tubes:

☐ Diameter varies along the length of the reactor

Reactor dimensions

Length: meter

Diameter: meter

Elevation

☒ Reactor rise: meter

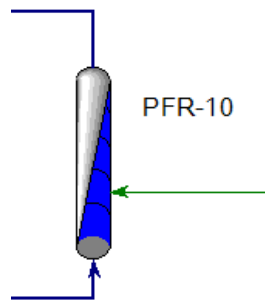
☐ Reactor angle: rad

Valid phases

Process stream:

Thermal fluid stream:

- 모델 1 (Aspen plus)



Tube Dimensions

Total Volume	9.908 m3
Length	150.0 m
Diameter	0.2900 m
Number of Tubes	1
Wall Thickness	5.000e-003 m

Tube Packing

Void Fraction	1.000
Void Volume	9.908 m3

- 모델 2 (Aspen HYSYS)

Connections

Name	R10
Inlet 1 (thermal fluid stream)	D10
Inlet 2 (process stream)	U11
Outlet 1 (thermal fluid stream)	D11
Outlet 2 (process stream)	O-W10

Parameters

Specifications

Reactor type	reactor with counter-current thermal fluid	
Heat transfer parameters	20	Watt/sqm·K
Thermal fluid outlet vapor fraction	0	

Configuration

Reactor length	150	m
Reactor diameter	0.29	m
Process stream valid phase	Vapor-Liquid-Liquid	
Thermal fluid valid phase	Liquid-Only	

Pressure

Process stream pressure at reactor inlet	141.8	bar
thermal fluid stream pressure at reactor	131.2	bar
Process stream pressure drop	9.98	bar
thermal fluid stream pressure drop	-141.8	bar

라. 중력식 습식산화반응기 해석모델 검증

본 시뮬레이션 모델을 Dusan Kodra와 Vemuri balakotaiah⁹⁾가 개발한 수학적 모델에 입력 조건으로 적용한 값을 참고하여 슬러지 농도, 입구 온도 및 압력, 반응기 길이 등을 설정해 주었다. 반응기 내 온도, 밀도, 압력, 전환율에 대해 수학적 모델링 결과 값과 시뮬레이션 모델의 결과를 비교하여 검증하고자 한다.

반응기 모델에서 각 위치에 대한 압력은 유속과 밀도를 이용하여 압력강하를 계산하여 도출해야하며, 반응기 내 각 위치에 대한 유속은 온도의 영향을 받는다. 즉 온도가 결정된 후에 그 온도기준에 대한 부피유속에 따라 유속, 밀도, 압력변화가 계산될 수 있다. 때문에 온도는 계산되어 나오는 밀도, 압력을 비교하기 위한 초기 값으로 문헌과 동일하게 설정해 주었다.

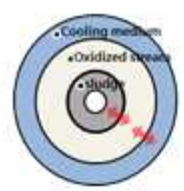
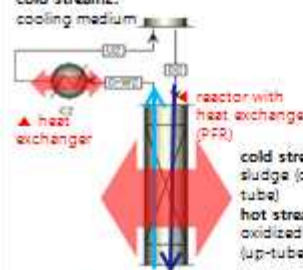
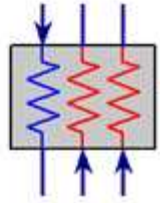
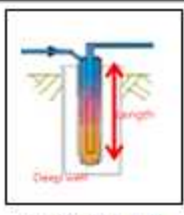
GPR	Model 1	Model 2	Model 3
Model	Aspen plus	Mathematical	HYSYS
		반응기내 압력변화 1. 데이터(초기값) 추출 : 부피유속, 온도 2. 유속(m/s) 계산 : (부피유속)/(반응기의 단위면적) 3. 밀도계산 : DIPPR 105 model	
	Plug flow reactor (with heat exchange)의 up-tube 에서 유기물이 분해됨 $-r_A = kC_A^n = k_p e^{-\frac{E}{RT}} C_A^n$ 속도상수는 문헌참고 (습식산화에 의한 하수슬러지의 분해 및 유기산 생성특성 (안재환, 2004))	4. 점성계수 계산 : Helmholtz의 점성계수 실험식 5. 레이놀즈수 계산 6. 마찰계수 계산 : S.E. Haaland 의 마찰계수 관계식	Plug flow reactor에서 유기물이 분해됨 $-r_A = kC_A^n = k_p e^{-\frac{E}{RT}} C_A^n$ 속도상수는 문헌참고 (습식산화에 의한 하수슬러지의 분해 및 유기산 생성특성 (안재환, 2004))
		↓ 압력변화 계산 : Bernoulli's equation $\frac{P_1}{\rho} + \frac{v_1^2}{2g} + z_1 = \frac{P_2}{\rho} + \frac{v_2^2}{2g} + z_2 - h_f$ $\Delta h_f = \left(\frac{P_1 - P_2}{\rho} \right) = f \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g}$	

그림 3.4.6 중력식 습식산화 반응기 검증을 위한 해석모델

- 반응기내 온도 프로파일 (temperature profile)

그림 3.4.7는 반응기 내부에서 각 위치에 따른 up-tube 흐름과 down-tube 흐름의 온도를 나타낸 것이다. up-comer에서는 발열반응인 산화반응이 일어나므로, down-comer 흐름보다 온도가 높다. 산소는 반응기 하부에 주입되고 산화반응이 시작된다. 반응기 하부에서 유기물 분해가 대부분 이루어지므로 온도가 상대적으로 높다.

반응기 상부로 갈수록 반응은 이루어지지 않으며, 산화시킨 슬러지를 배출시키기 위해 냉각매체와 추가적으로 열 교환되므로 흐름의 온도가 낮아진다. 본 연구에서 중력식 습식산화 반응기 해석모델 검증을 위해 참고문헌과 동일한 온도조건으로 설정해 주었다.

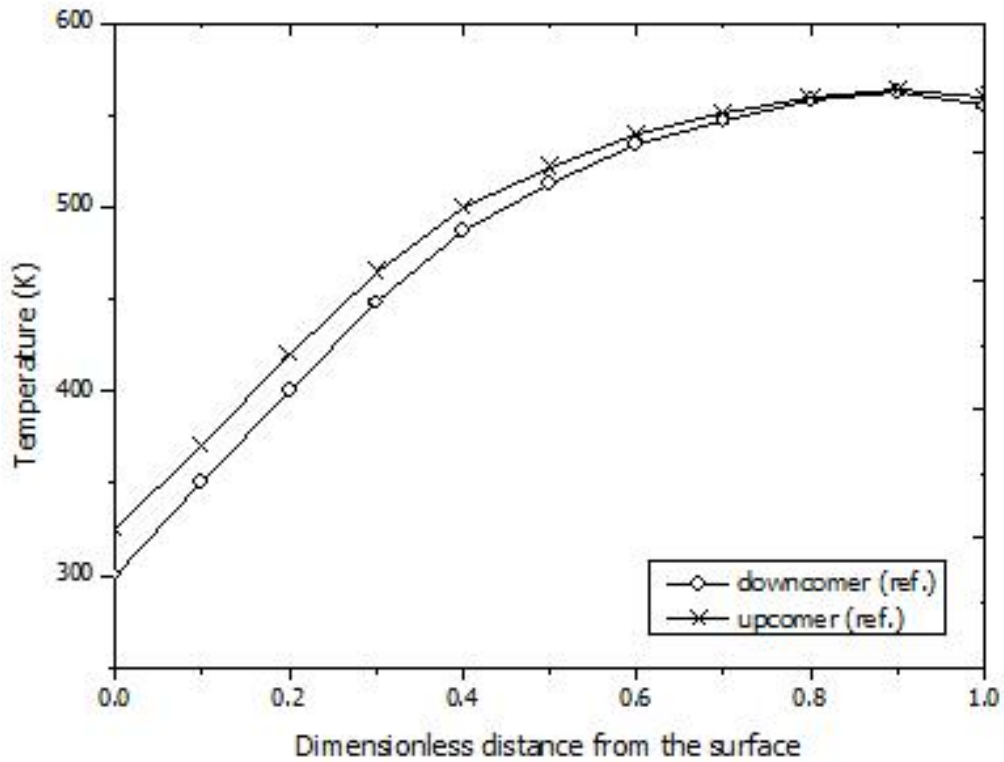


그림 3.4.7 반응기 내 온도 프로파일

표 3.4.6 Dusan Kordra and Vemuri balakotaiah의 모델[ref.] 조건

Parameter			Base case
T_0	inlet temperature	K	298.15
T_i	outlet temperature	K	323.15
P_0	inlet pressure	bar	20.0
x_0	weight fraction of organics in the feed	wt. frac.	1.0
L	reactor length	m	1,500
D	up tube diameter	cm	29
z	Reaction zone (Oxygen is injected) (the bottom 10-20 percent of the reactor)	m	1,500
τ	residence time	min	50~50

- 반응기내 압력 프로파일 (pressure profile)

유체가 반응기 내부에서 흐를 때는 유체의 운동에너지에 의한 속도수두, 위치에너지에 의한 위치수두, 압력에너지에 대한 압력수두를 가지며, 마찰에 의한 수두손실이 발생한다. 정적인 상태에 있을 때 압력은 높이와 유속에 관계되며, 대심도 중력가압식 습식산화 반응기의 경우 반응기 내부에서 흐를 때 중력에 의한 압력상승 마찰에 의한 수두손실을 고려해 주어야 한다.

이상유체의 흐름에 관한 압력, 유속 그리고 높이와 관계된 방정식을 베르누이 방정식이라 부르며 식(3.4.13)과 같다.¹⁰⁾ 이 식은 액체의 경우 사용하는 베르누이 방정식이며, 기체의 경우 위치에너지를 무시할 수 있으므로 식(3.4.14)의 형태로 사용한다.

$$\frac{p_1}{r} + \frac{v_1^2}{2g} + z_1 = \frac{p_2}{r} + \frac{v_2^2}{2g} + z_2 - h_{ls} \quad \text{식(3.4.13)}$$

$$p_1 + \frac{v_1^2}{2\rho} = p_2 + \frac{v_2^2}{2\rho} - h_{ls} \quad \text{식(3.4.14)}$$

p = 그 점에서의 압력

ρ = 유체의 밀도

v = 그 점에서의 유체 흐름 속도

z = 그 점의 기준면에 대한 높이

g = 중력 가속도

r = 유체의 비중량

여기에서 h_{ls} 은 손실수두(hydraulic loss) 이라 하며, 식(3.4.15)와 같다.

$$h_{ls} = \left(\frac{p_1 - p_2}{r} \right) + \left(\frac{v_1^2 - v_2^2}{2g} \right) + (z_1 - z_2) \quad \text{식(3.4.15)}$$

단면적이 일정한 관의 경우 $v_1 = v_2$, $z_1 = z_2$ 이므로 식(3.4.15)의 오른쪽 항의 두 번째 항과 세 번째 항이 각각 0이 되며, 유동에 따른 수두손실은(마찰손실)은 압력 에너지의 감소로 나타난다. 수두손실은 근사적으로 속도수두와 관의 길이에 비례하고 관의 직경에 반비례하여 변화하는데 이러한 관계를 Darcy-Weisbach 등은 식 (3.4.16)과 같은 방정식으로 표현하였다.

$$\Delta h_{ls} = \left(\frac{p_1 - p_2}{r} \right) = f \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g} \quad \text{식(3.4.16)}$$

f = 관의 마찰계수

L = 직관의 길이 (m)

D = 관의 내경 (m)

v = 관내 평균속도 (m/s)

일반적으로 마찰계수 f 는 식(3.4.17)과 같이 레이놀즈 수(Reynolds number)와 상대 조도(relative roughness)에 영향을 받는다.

$$f = \varphi(Re, \varepsilon/D) \quad \text{식(3.4.17)}$$

배관 종류(재질)에 따른 절대조도(ε)는 표 3.4.7과 같다.¹¹⁾

표 3.4.7 Surface roughness values for various engineering materials

Piping Material	Roughness ε mm
Cast iron	0.26
Commercial steel and wrought iron	0.045
Concrete	0.3-3.0
Drawn tubing	0.0015
Galvanized iron	0.15
Plastic and glass	0
Riveted steel	0.9-9.0

레이놀즈 수와 상대조도에 의존하는 마찰계수를 함수를 이용하여 계산하는 것은 어렵다. 이로 인해 많은 실험식이 개발되었으며, 본 연구에서 압력변화를 계산하기 위해서는 전이와 난류에 대한 모든 데이터를 결합하여 만든 식(3.4.18)의 Colebrook 실험식을 이용하였다.

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2.0 \log\left(\frac{\varepsilon/D}{3.7} + \frac{2.51}{Re \sqrt{f}}\right) \quad \text{식(3.4.18)}$$

Colebrook 방정식은 마찰계수를 구하기 위해 반복 수렴모델이 필요하다. 그래서 1983년 S. E. Haaland이 마찰계수 f 에 대한 관계식을 식(3.4.19)와 같이 정리하였다.

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -1.8 \log\left(\frac{6.9}{Re} + \left(\frac{\varepsilon/D}{3.7}\right)^{1.11}\right) \quad \text{식(3.4.19)}$$

레이놀즈 수(Reynolds number)는 관성에 의한 힘과 점성에 의한 힘의 비로서, 주어진

유동 조건에서 이 두 종류의 힘의 상대적인 중요도를 정량적으로 나타낸 것으로 식(3.4.20)과 같다.

$$Re = \frac{\text{Inertial forces}}{\text{Viscous forces}} = \frac{V_{avg} D}{\nu} = \frac{\rho V_{avg} D}{\mu} \quad \text{식(3.4.20)}$$

V_{avg} = 유동의 평균속도

L = 배관의 길이

μ = 유체의 점성계수(dynamic viscosity)

ν = 유체의 동점성 계수(kinematic viscosity)

ρ = 유체의 밀도

레이놀즈 수는 유동이 층류인지 난류인지 예측하는 데에도 사용된다. 층류는 점성력이 지배적인 유동으로서 레이놀즈 수가 낮고, 평탄하면서도 일정한 유동이 특징이다. 반면 난류는 관성력이 지배적인 유동으로서 레이놀즈 수가 높다.¹²⁾

점성계수는 유체의 점성의 크기를 나타내는 유체 고유의 상수이다. 유체유동에 대한 저항력의 척도이며, 각 유체는 온도와 압력에 따라 점성계수의 크기가 결정되며, 액체인 경우 점성계수는 일반 대기압 조건에서 온도의 함수로 산정된다.

Helmholtz는 Poiseuille의 정밀 실험으로 관측된 물의 점성계수를 회귀분석하여 온도에 대한 이차식으로 산정하는 실험식 개발하였으며, 식(3.4.21)과 같다.¹³⁾

$$\mu = \frac{\mu_0}{(1 + 0.03368 T + 0.000221 T^2)} \quad (3.4.21)$$

μ = T °C에서 점성계수 (kg/m·s)

μ_0 = 0 °C에서 점성계수 (물 0.00179kg/m·s)

T = 온도(°C)

- 기체밀도

밀도 (密度, Density, 기호 - 그리스어: ρ)는 단위 부피 당 질량을 나타내는 값이다. 부피가 일정할 때, 한 물체의 밀도가 클수록 그 물체의 질량은 크다. 한 물체의 평균 밀도는 그 전체 질량을 그 전체 부피로 나눈 것이며, 식(3.4.22)과 같다.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{식(3.4.22)}$$

ρ = 물체의 밀도 (kg/m³)

m = 물체의 전체질량 (kg)

v = 물체의 전체부피 (m³)

이상기체 법칙(理想氣體法則, ideal gas law)은 이상 기체를 다루는 상태 방정식이다. 이상기체 법칙은 기체 분자 운동론의 기본을 이룬다. 보일의 법칙, 샤를의 법칙, 보일-샤를의 법칙 및 돌턴의 법칙 등을 포함하며, 이를 이용해 기체의 분자량을 구할 수 있다.¹⁴⁾ 다만, 실제기체는 이상기체 법칙에 어긋나는 현상을 보일 때도 있는데, 이런 결함을 보완하려면 Van der Waals 상태방정식을 사용한다. 하지만 온도가 높은 경우에는 실제 기체도 이상기체와 비슷한 현상을 나타낸다. 이상기체 상태방정식은 식(3.4.23)과 같다.

$$PV = nRT \quad \text{식(3.4.23)}$$

P = 압력 (atm)

V = 부피 (L)

n = 기체의 몰수 (mol)

R = 기체상수 (8.314472 J/K · mol)

T = 온도(K)

상기 방정식을 조합하여 식(3.4.24)를 이용하여 기체의 밀도를 계산이 가능하다.

$$\rho = \frac{mP}{nRT} \quad \text{식(3.4.24)}$$

원소별 몰분자량은 표 3.4.8과 같다.

표 3.4.8 molecular mass

	원소명		constant
1	Carbon	C	12.011
2	Oxygen	O	15.999

- 액체밀도

액체밀도를 계산하기 위해 적용한 DIPPR 105 방정식은 식(3.4.25)와 같다.¹⁵⁾ 여기에서 파라미터는 Dortmund Data Bank의 실험데이터를 적용했다.

$$\rho = \frac{A}{B^{1+(1-\frac{T}{C})^D}} [kg/m^3] \quad \text{식(3.4.25)}$$

T = 온도 (K)

그림 3.4.6는 반응기 내부에서 각 위치에 따른 up-comer 흐름과 down-comer 흐름의 밀도를 나타낸 것이다. 그림 1에서 반응기 하부로 갈수록 온도가 높아지므로 열팽창으로 유체의 부피가 커지므로 밀도가 감소하게 된다. down-comer는 액체상태, up-comer는 기체와 액체가 공존하는 상태이므로 기체가 포함된 up-comer의 밀도가 상대적으로 더 작다.

Model 2에서 밀도 추산을 위해 사용한 식은 DIPPR 105 방정식이이며, Model 1과 3에서 밀도 추산을 위해 사용한 식은 Rackett model 이다. 시뮬레이션에서는 NRTL 모델을 사용하였으며, 시뮬레이션을 위해 이용한 공정모사 프로그램 Aspen plus와 HYSYS에서는 NRTL 모델에서 밀도 추산을 위해 Rackett 모델을 이용하도록 default화 되어 있으며 식 (3.4.26)과 같으며, 여기서 Z_{RA} 는 각 화합물에 대해 실험적으로 결정되는 correlating parameter이다.

$$V_s = \frac{RT_c}{P_c} Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} = \frac{M}{\rho} \quad \text{식(3.4.26)}$$

V_s : molar volume of saturated liquids

R : gas ideal constant

M : molecular weight

V_c : (estimated) critical volume

T_c : critical temperature

P_c : critical pressure

Z_{RA} : Rackett parameter

밀도를 문헌과 시뮬레이션 모델과 비교하였으며, 오차가 낮은 순은 Model 2,3,1 이며 이는 표 3.4.8에 나타내었다. 지하부에 1,500m 반응기는 각 위치에 따라 다른 수두압을 가지며 계산된 밀도는 반응기 각 위치에서 압력을 계산하는데 적용된다. 그림 3.4.9 반응기 내부에서 각 위치에 따른 up-comer 흐름과 down-comer 흐름의 압력을 나타낸 것이며, 참고문헌에서 계산된 결과와 동일한 경향을 나타낸다. 압력변화는 비선형그래프로 나타내어지며, 압력은 부피에 대한 함수이고 각 구간에서 마찰력에 대해 본래의 압력에서 감압되므로 나타나는 현상으로 추측할 수 있다.

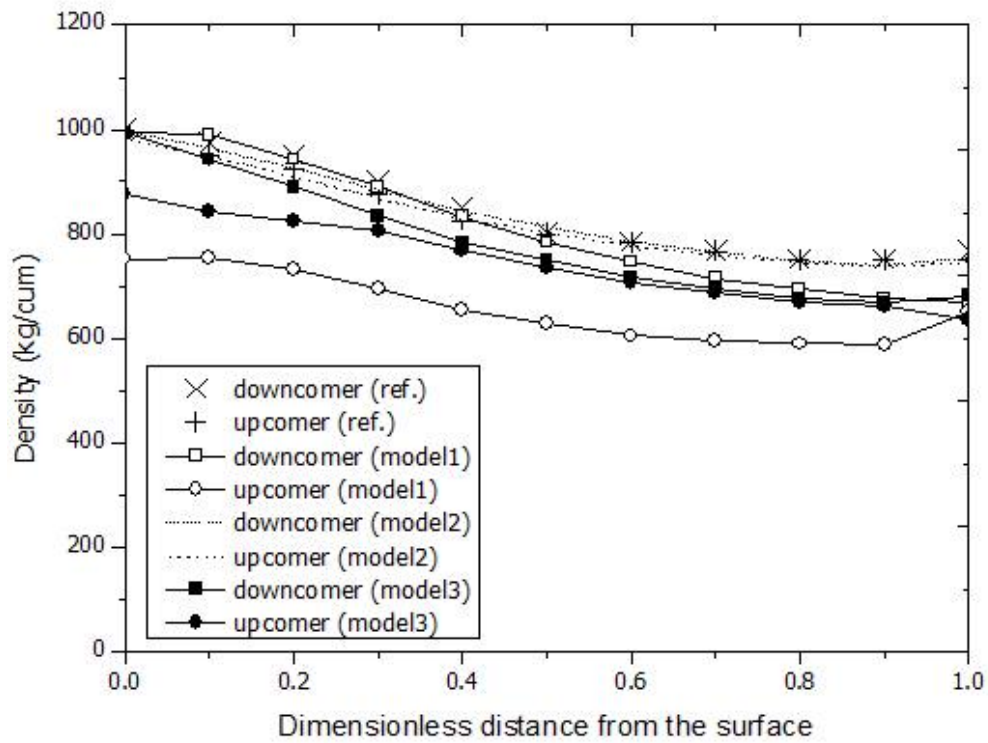


그림 3.4.8 반응기 내 밀도 프로파일

표 3.4.9 밀도 오차

Error, %		Model 1	Model 2	Model 3
GPR	밀도	12.7%	1.0%	8.9%

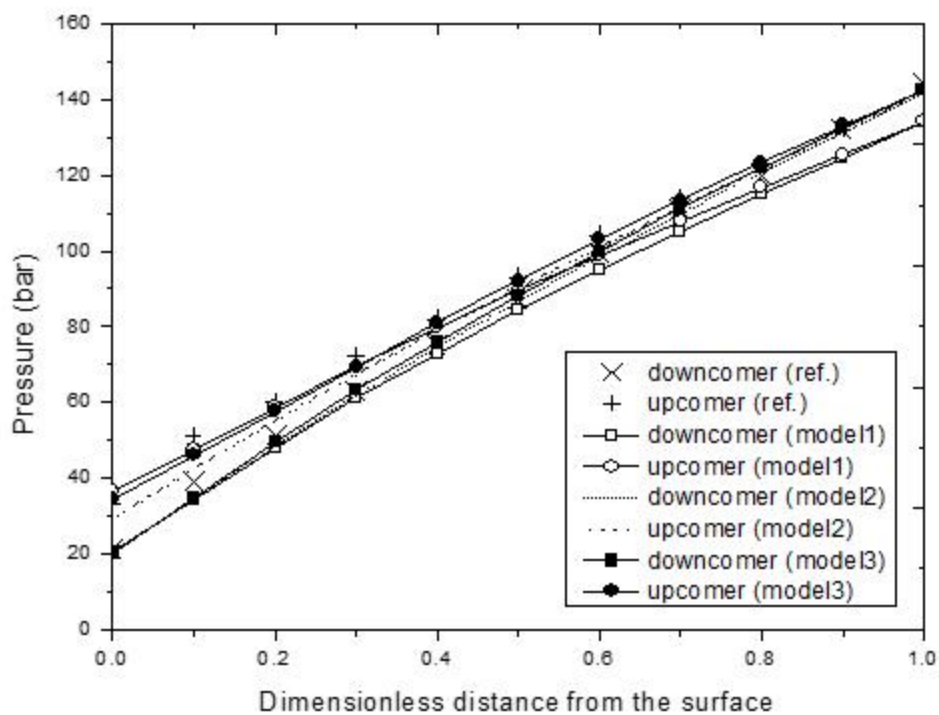


그림 3.4.9 반응기 내 압력 프로파일

표 3.4.10 압력 오차

Error, %		Model 1	Model 2	Model 3
GPR	압력	4.5%	3.7%	2.3%

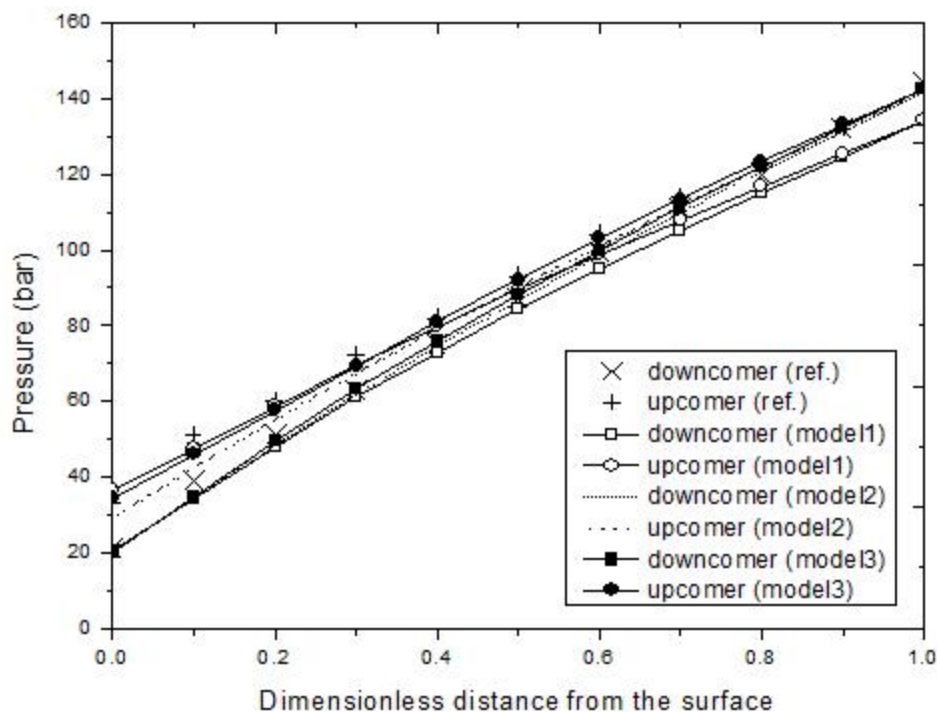


그림 3.4.10 용기 내 압력프로파일

대심도 습식산화 반응기 시뮬레이션 모델에 위에서 설정해준 온도 값과 이를 이용하여 계산된 밀도 값들은 반복계산을 통해 압력 변화를 계산할 수 있으며, 이 압력 변화 값들을 시뮬레이션 반응기 모델의 각 위치에 대하여 입력해주었다. 그림 3.4.10은 반복계산을 통해 계산된 반응기 위치에 대한 압력 값이다. 오차가 낮은 순은 Model 3, 2, 1이며, 이는 표 3.4.10에 나타내었다.

그림 3.4.11은 시뮬레이션에서 반응기 내 유기물 전환율 결과를 그래프로 나타낸 것이며, 유기물은 반응기 하부(0.6~1 구간)에서 대부분 분해되지만, ref.와 simulation 결과에서 반응기 하부 위치에 따른 전환율은 약 10% 이내 차이를 보였다. ref.와 시뮬레이션의 운전조건은 동일하나, 반응물에, 메커니즘, 반응속도 에 대한 데이터가 주어지지 않아 시뮬레이션과는 반응속도가 다른 것으로 추정된다.

표 3.4.11 전환율 오차

Error, %		Model 1	Model 2	Model 3
GPR	전환율	10.3%	-	1.6%

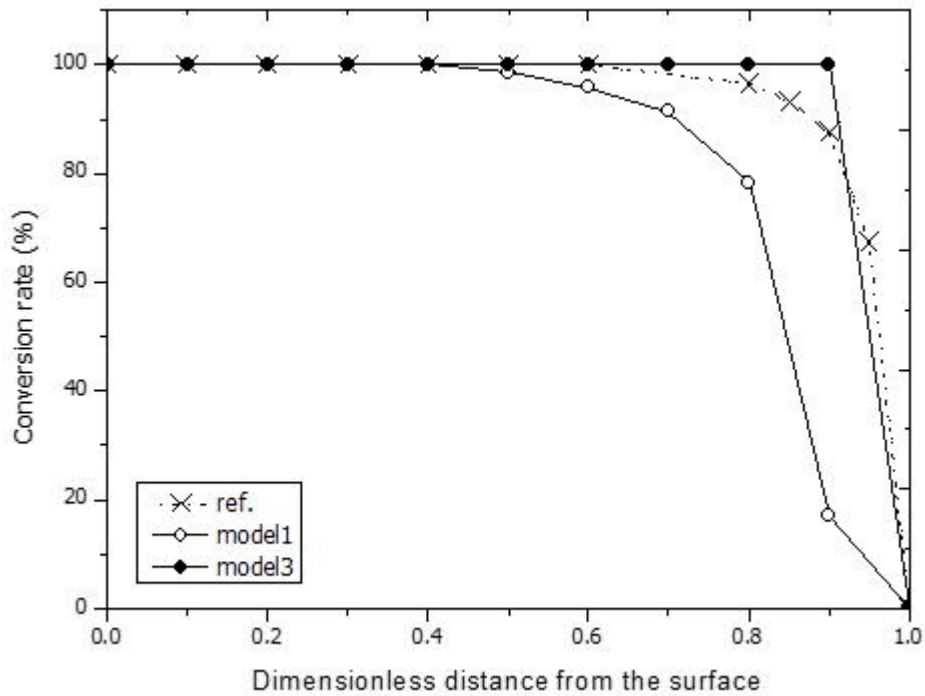


그림 3.4.11 반응기 내 전환율 프로파일

그림 3.4.12는 Gran-Heedfeld¹⁶⁾의 대심도 습식산화 반응기에 대한 수학적 모델과 본 연구에서 simulation으로 반응기 내 유기물 전환율 결과를 그래프로 나타낸 것이다. Gran-Heedfeld의 모델에서는 초기조건이 제한적이므로 무차원하여 반응기내 온도프로파일 결과를 비교해 보았다.

산소주입 위치 800m 에서부터 유기물이 급격히 감소하여 반응기 하부에서 대부분 분해가 되며 유사한 경향을 나타냈다. TOC의 경우 위치별로 최소 0%, 최대 22.8%의 차이를 보였으며, 이 차이는 마찬가지로 산화시키는 반응물이 다르기 때문에 반응속도에 영향을 미치는 빈도인자, 활성화 에너지가 다르고, 반응기 모델 내에서 압력분포가 다르기 때문인 것으로 추측할 수 있다.

표 3.4.12 J. Gran-Heedfeld의 모델의 조건

Parameter			Base case
T_0	inlet temperature	°C	25
T_i	outlet temperature	°C	45
L	reactor length	m	1,200
z	Reaction zone	m	800
τ	residence time	min	30

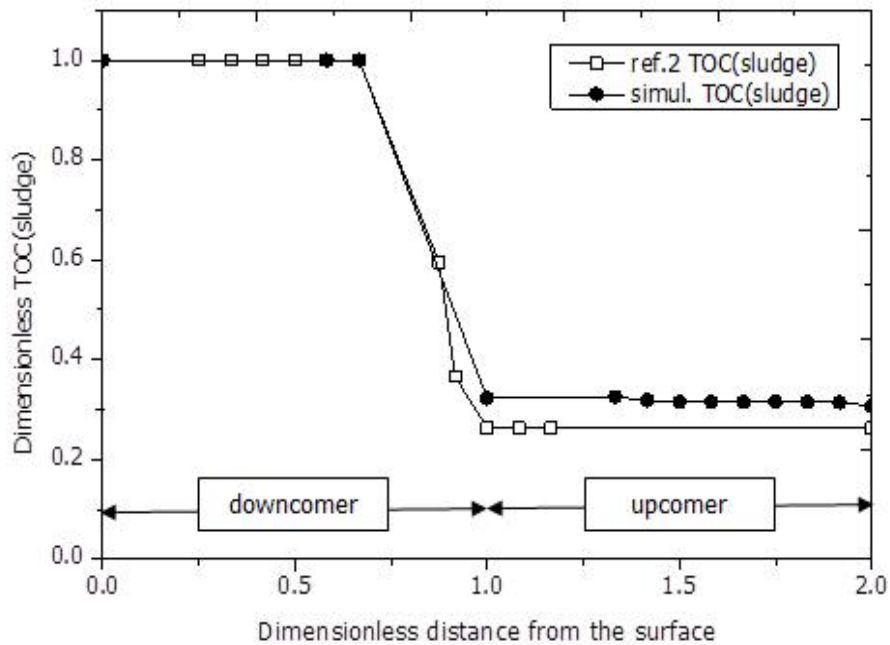


그림 3.4.12 반응기 내 TOC 프로파일

마. GPR 특성해석·설계를 위한 민감도 분석

반응기의 성능은 유기물의 분해정도(유기물 전환율)로 판단할 수 있으며, 유기물은 체류시간이 길어질수록 더 많이 분해된다. 산화반응에 영향을 미치는 인자들은 제3장에서도 설명되어 있으며, 그 중 체류시간은 반응기 부피와 반응기로 통해 흐르는 스트림의 부피유량에 대한 함수이다.

여기서 반응물 유속은 일정하며, 반응기 부피를 증가시키는 경우, 체류시간이 증가하여 유기물이 더 많이 분해된다. 반응기 직경을 증가시킴으로써 체류시간을 증가시키고 플러그 흐름 반응기에서 유체의 조성은 흐름경로를 따라 각 지점에서 변화하므로 반응기 내 각 성분의 유량과 반응기 내 전환율에 대해 분석하였다.

○ 체류시간(residence time)

- 독립변수 : 직경 0.073 m, 0.15 m, 0.29 m
- 고정변수 : 공급폐수 조성비 (99% $C_5H_7O_2N$ mass%, 0.1% O_2 mass%), 공급폐수 운전 조건 ($20^\circ C$, 20atm), 과잉산소주입률 (10%), 공급폐수 유량(20 kg/s), 산소주입위치 (1,400 m)
- 종속변수 : $C_5H_7O_2N$ 전환율 %, 체류시간(min)

반응기 직경은 체류시간과 연관되어 있으며, 제3장에서 알 수 있듯이 반응흐름의 밀도가 변하지 않는 경우, 즉 부피유량이 일정한 경우에 반응기 부피가 클수록 체류시간이 길어지므로 반응이 더 많이 일어남을 알 수 있다. 1,500m 반응기 모델에서 tube의 직경을 0.19, 0.29, 0.36m으로 설정해 줌으로써 체류시간을 변화시켜 체류시간이 산화반응에 미치는 영향을 알아보았다.

위에서 언급했듯이 반응기 직경이 클수록 체류시간이 커지며, 그림 3.4.13은 반응기 직경에 따른 GPR 내 유기물 유량을 나타낸 것이며, 반응기 하부(0.75~1.00)에서 유기물의 분해

량은 큰 차이를 보이지 않았고 중간물질인 유기산($C_2H_4O_2$)은 난분해성 저분자라고 하며, 이러한 물질들은 안정적이고 산화에 대한 저항성이 크기 때문에 완전산화를 위해서 보다 엄격한 산화조건이 요구되는 물질이다.¹⁷⁾ 유기산은 체류시간이 긴 경우에 더 많이 분해되었다. 또한 반응기 하부(0.8~1)에서 유기물이 급격히 분해되면서 중간생성물이 생성되었고, 반응기 하부(0.4~0)에서 중간생성물의 소량이 분해되었다.

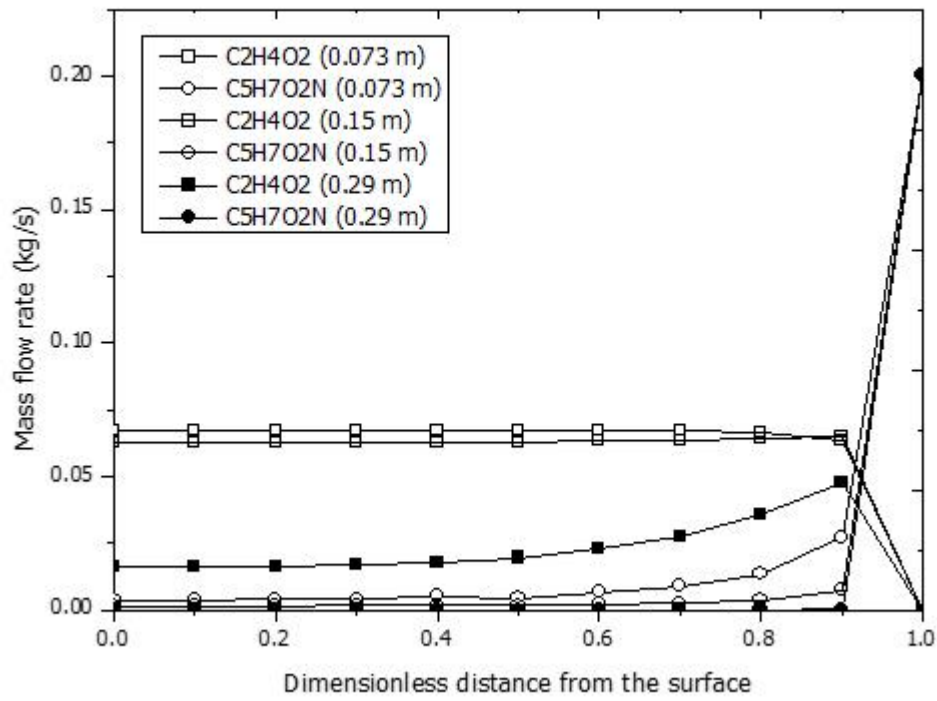


그림 3.4.13 반응기 직경에 따른 GPR내 $C_5H_7O_2N$, $C_2H_4O_2$ 유량

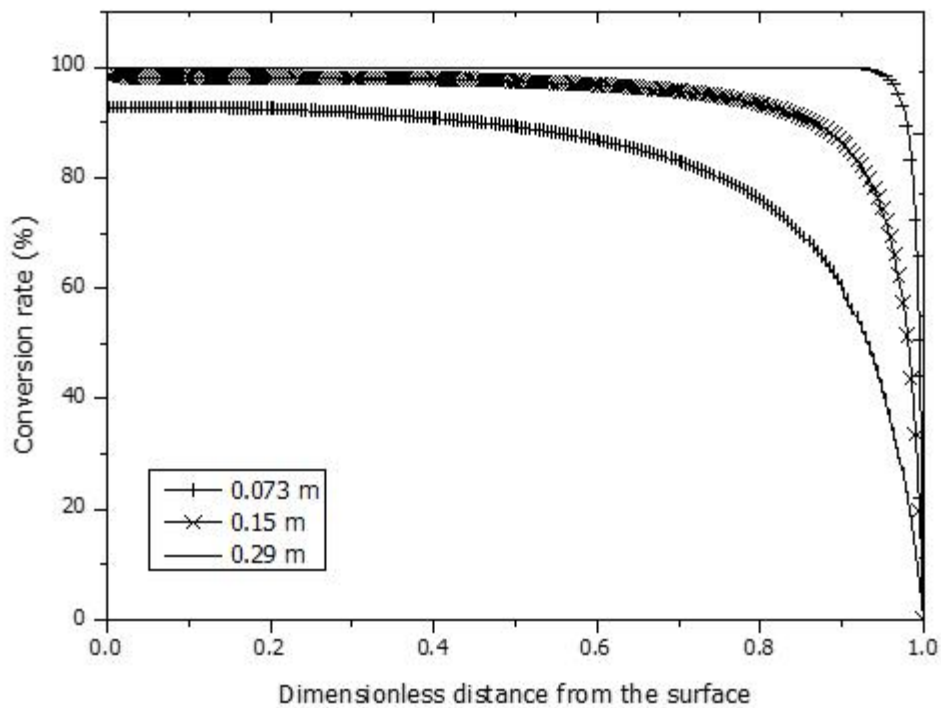


그림 3.4.14 반응기 직경에 따른 GPR내 유기물 전환율

그림 3.4.13에서 볼 수 있듯이 0.8구간까지는 초기반응물의 산화로 최종생성물이 급격히 많아졌고 유기산이 분해되는 반응기 상부(0.4~10)구간에서도 최종 생성물이 증가함을 알 수 있었다.

그림 3.4.14은 반응기 직경에 따른 GPR내 $C_5H_5O_2N$ 의 전환율을 나타낸 그래프이다. 반응기 하부에서 산소가 주입되어 $C_5H_7O_2N$ 의 산화가 급격히 이루어졌으며, 반응기 직경이 0.073, 0.15, 0.29일 때 유기물 전환율은 각각 92.7, 98.2, 100%를 나타냈다.

○ 공급물(폐수) 압력

- 독립변수 : 공급폐수 압력 10, 20, 40 atm
- 고정변수 : 공급유량 (20 kg/s), 공급폐수 온도조건 (20°C), 공급물 조성비 (99% $C_5H_7O_2N$ mass%, 0.1% O_2 mass%), 과잉산소주입률 (10%), 반응기 부피, 산소주입위치 (1,400 m)
- 종속변수 : $C_5H_7O_2N$ 전환율 %, 체류시간(min), 부피유량

GPR 반응기의 공급압력이 높을수록 반응기에 전반적인 압력이 높게 형성되기 때문에 높은 압력조건하에서 산소의 높은 용해도와 그로 인하여 높은 전환율을 얻을 것으로 예상할 수 있다. 이는 Dusan kodra(1993)의 연구에서도 보여주는 결과이다.¹⁸⁾ 동일한 하지만 공급물을 가압시켜주기 위해서는 에너지가 소모되므로 반응기 압력을 증가시키기 위해 반응기 길이를 증가시켜주는 방법도 생각해 볼 수 있다. 이는 추후에 경제성을 고려하여 더 적절한 방법을 선택하는 중요하다.

공급물의 압력을 10 atm, 20 atm, 40 atm에 대하여 모사를 해보았다. 그림 3.4.15는 공급물 압력에 따른 GPR 내 유기물 유량을 나타낸 것이며, 반응기 압력에 따른 반응기 내 각 위치에서 유기물과 유기산의 유량의 변화는 거의 없었다.

그림 3.4.16은 공급물 압력에 따른 전환율이며, 공급물 압력이 10 atm, 20 atm, 40 atm일 때 반응기 하부 압력은 각각 133, 143, 163 bar이며, 유기물은 1380 m 로 거의 동일한 위치에서 유기물이 대부분 분해됨을 알 수 있었다. 습식산화의 경우, 압력이 산화반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

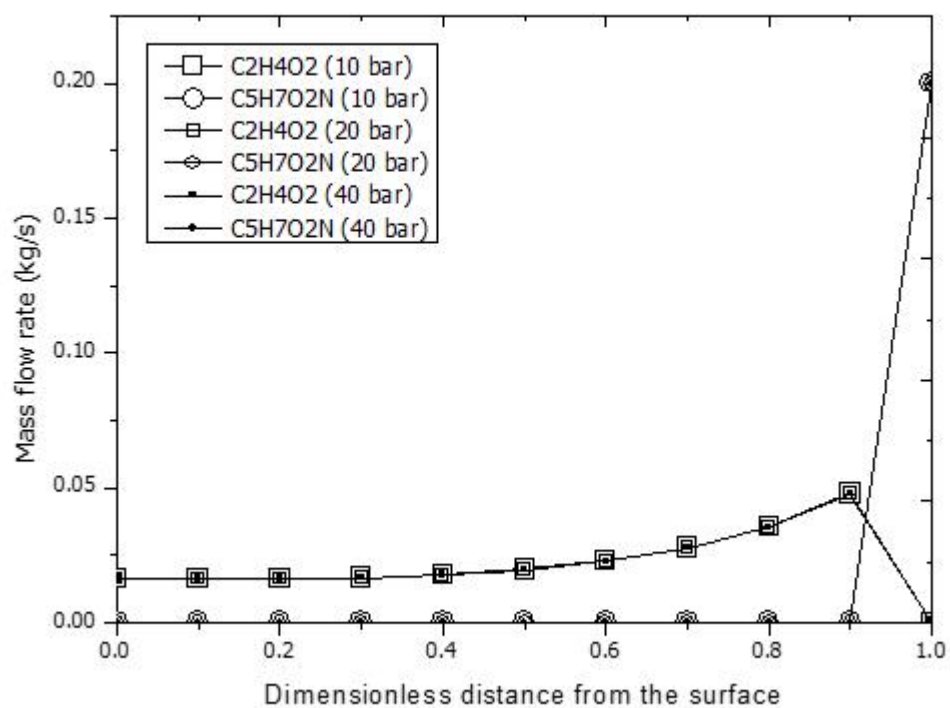


그림 3.4.15. 공급물 압력에 따른 GPR 내 $C_5H_7O_2N$, $C_2H_4O_2$ 유량

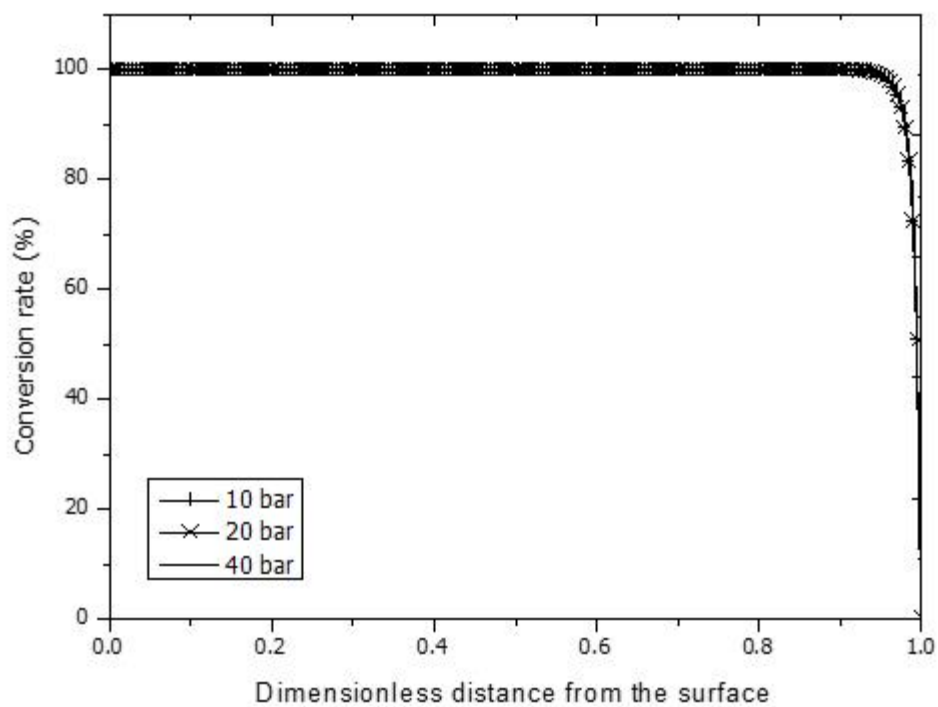


그림 3.4.16 공급물 압력에 따른 GPR내 $C_5H_7O_2N$ 의 전환율

○ 산소주입율

- 독립변수 : 산소요구량의 50%, 75%, 100%
- 고정변수 : 공급유량 (20 kg/s), 공급폐수 온도조건 (20°C), 공급물 조성비 (99% C₅H₇O₂N mass%, 0.1% O₂ mass%), 반응기 부피, 산소주입위치 (1,500 m)
- 종속변수 : C₅H₇O₂N 전환율 %, 체류시간(min), 부피유량

실제 습식산화 공정 현장에서는 에어 컴프레서를 이용하여 압축하여 사용한다. 산소요구량 95%, 75%, 100%일 때의 유량으로 주입하여 모델링하였다.

그림 3.4.17은 산소주입율에 따른 GPR 내 C₅H₇O₂N와 C₂H₄O₂ 유량을 나타낸 그래프이며, 산소를 보다 적게 주입할수록 (50%, 70%)에는 유기물과 유기산을 분해하기 위한 조건이 충족되지 못하기 때문에 각각 전환율 69%, 99%로 분해가 완전히 이루어지지 않았다. 100% 산소를 주입한 경우에 유기물이 분해되는 조건을 충족시키므로 100% 분해되었다. 그림 3.4.18은 산소주입율에 따른 유기물의 전환율을 나타낸 그래프이다.

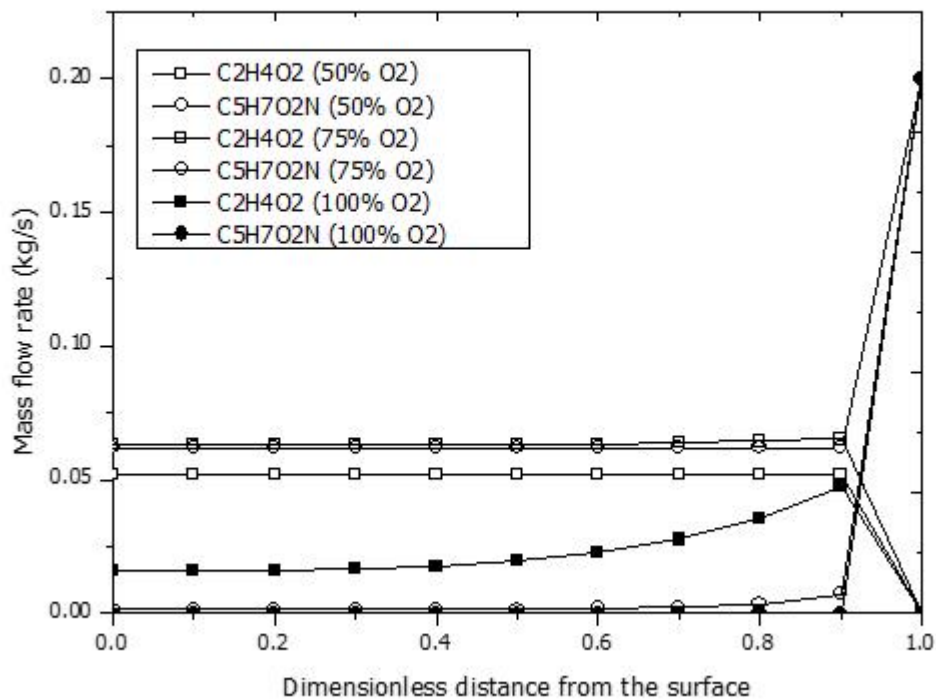


그림 3.4.17 과잉산소주입율에 따른 반응기 내 C₂H₄O₂, C₅H₇O₂N 유량

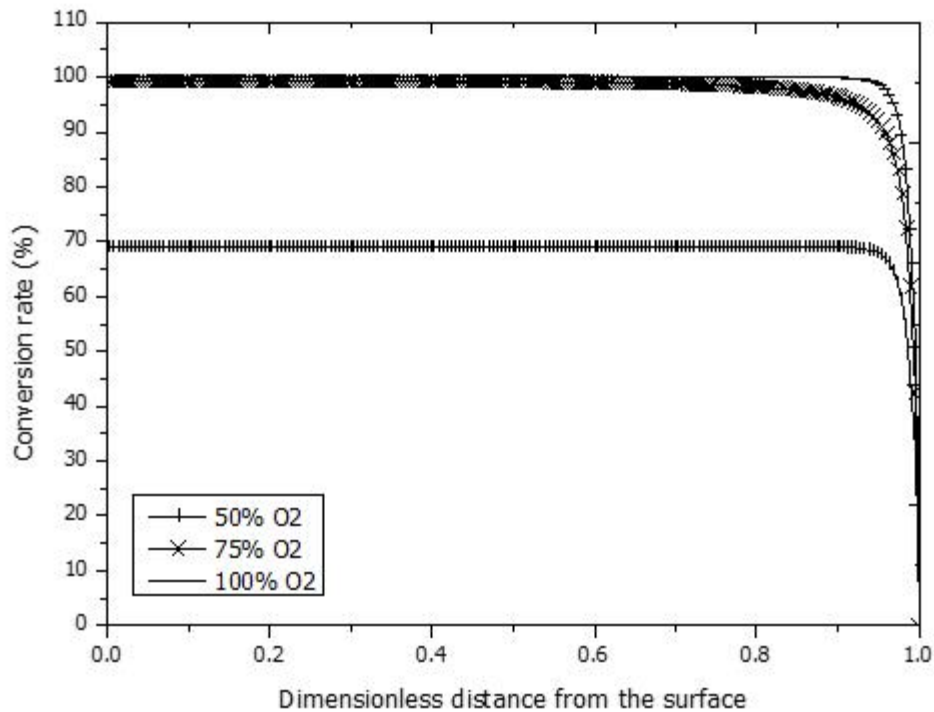


그림 3.4.18 과잉산소주입률에 따른 반응기 내 전환율

○ 빈도인자

- 독립변수 : 빈도인자

	k_{01}	k_{02}	k_{03}
case 1	0.406	35.76	150.99
case 2 (base)	0.811	71.52	1121.97

- 고정변수 : 공급유량 (20 kg/s), 공급폐수 온도 및 압력조건 (20°C, 20 atm), 공급물 조성비 (99% C5H7O2N mass%, 0.1% O2 mass%), 반응기 부피, 산소주입위치 (1,500 m)

- 종속변수 : C5H7O2N 전환율 %, 부피유량,

속도상수는 빈도인자, 온도, 활성화 에너지의 함수이며 빈도인자는 반응에 관여하는 결합의 진동수, 단위 시간당의 충돌 횟수에 대응하는 물리적 내용을 부여한 상수이다. 빈도인자 값이 증가하면, 반응속도가 커지므로 반응속도가 빨라질 것이라 예상할 수 있다. 빈도인자는 실험을 통해 얻어지는 값으로, 불확실하고 물질과 반응에 따라 다른 값을 가진다. 때문에 임의로 빈도인자 k_{01} 의 값을 변화시킴으로써 빈도인자가 반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 위 표에서처럼 2가지 케이스에 대한 빈도인자를 모델링 하였다..

그림 3.4.19은 빈도인자 2가지 케이스에 대한 반응기 내 C2H4O2, C5H7O2N의 유량을 나타낸 그래프이다. case1과 case2에서 반응기내 C5H7O2N의 유량은 거의 동일한 값을 보이므로 그래프 상에 보이지 않는다. C2H4O2의 경우 case 1의 분해율이 더 낮다.

그림 3.4.20은 반응기내 속도상수에 따른 전환율을 나타낸 그래프이며, Case 1의 유기물 전환율은 99.5%, Case 2의 유기물 전환율은 100%이며 각각 반응기 위치 900m, 1300m에서부터 전환율 변화는 거의 없었다.

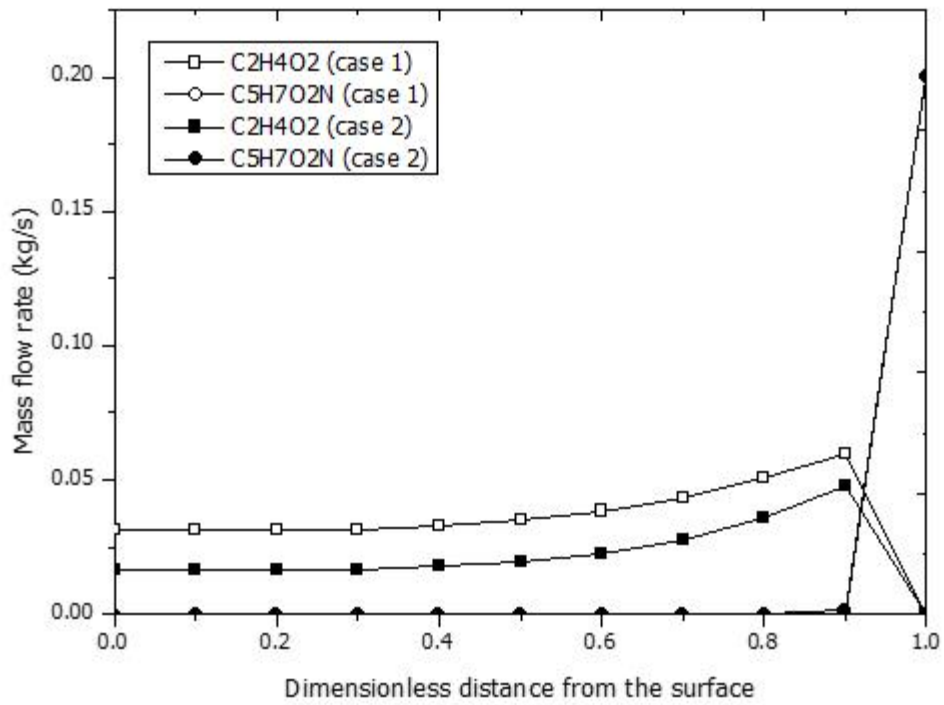


그림 3.4.19 빈도인자에 따른 반응기 내 C2H4O2, C5H7O2N 유량

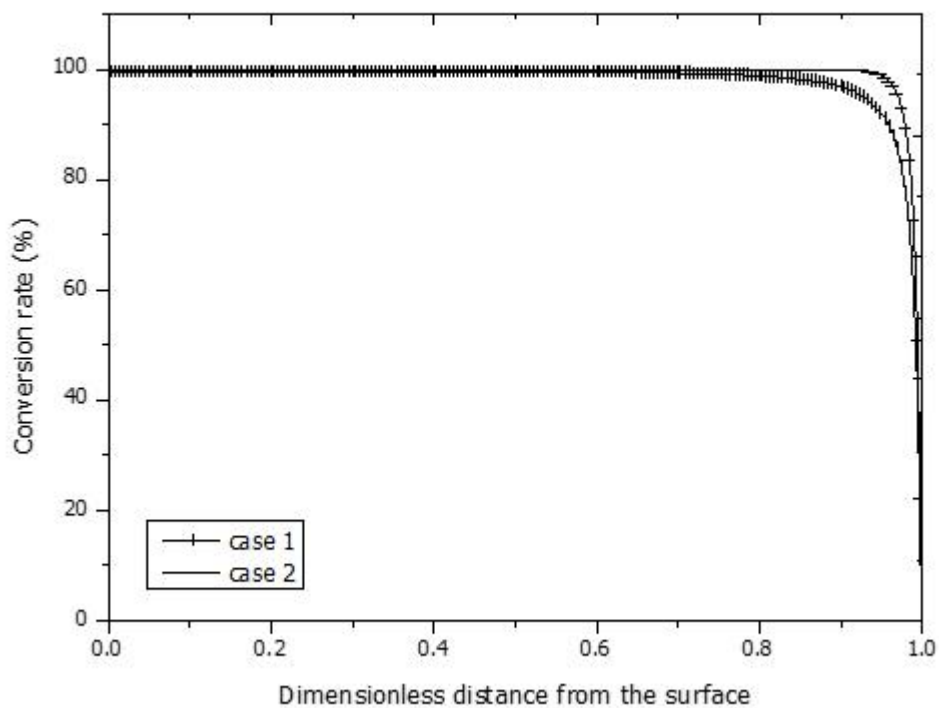


그림 3.4.20. 빈도인자에 따른 반응기 내 전환율

5. GPR 다상유동 시뮬레이션 및 반응유닛 평가

본 절에서는 습식산화반응에 영향을 미치는 유동특성을 평가하고, 실제시료에 대한 특성평가를 시행하였다. 이를 위하여 다상유동이론 및 시뮬레이션 모델을 정리하였고, 특히 산화제 공급부에 대한 개선방안을 제시하였다. 그리고 시료의 특성실험을 수행할 수 있는 Batch 유닛을 설계·제작하였다. 이러한 결과는 질적성과지표인 실험장치 용량, 연속운전방법 등에 관한 근거로 활용될 수 있다.

가. 다상유동 시뮬레이션 및 가시화

습식산화 반응은 액상반응이기 때문에 산화반응에 필요한 산소가 액체로 전달되는 것이 매우 중요하다. 산소가 액상에 용존산소 형태로의 전달은 기포 표면에서 이루어지며, 산소를 용액 내 용존산소 형태로 전달시키기 위해서는 가능한 표면적 증가를 통해 산소방울이 용액에 체류하는 시간을 증대시켜야 한다.

반응물간의 접촉을 시켜 주는 것은 용액 내의 난류에 의한 산소 방울의 분할에 따른 미세기포의 발생 정도에 따라 습식산화의 산화속도, 산화정도를 결정한다. 또한, 압력의 증가에 따라 용존산소량은 증가하게 되어 산화반응을 촉진시킬 수 있으며 물질전달저항을 최소화하기 위해 과산화수소와 같은 동일 상 산화제의 사용도 반응속도를 증가시키는 요인으로 작용한다.

이에 습식 산화반응기 내 유동 특성에 따른 미세기포의 발생 효과를 평가하기 위한 이상 유동 해석 모델을 검토하였다.

(1) 다상유동 해석이론

일반적으로 상(phase)이란 명확한 경계를 가지고 있으며, 물리적으로나 화학적으로 균일하고 균등한 물질의 양을 의미한다. 상은 일반적으로 입자 상태, 액체 상태, 기체 상태로 구분되며, 같은 상이라 하더라도 물리적, 화학적 특성이 다른 경우, 다른 상으로 표현될 수 있다. 동일한 상태 또는 상(phase)에서도 다른 화학적 특성을 가진다.

다상 유동에서는 primary, multiple secondary phases로 구성 되어 있다. 여기서, 여러 가지 상들 중에서 하나는 primary로 정의하게 되는데, 주로 시스템에서 많이 차지하고 있는 상을 연속상의 Primary Phase로 정의한다. Secondary는 연속상인 continuous phase에서 분산되는 상이며, 크기가 다른 입자로 구성되어진 secondary phase 로 구성할 수 있다.

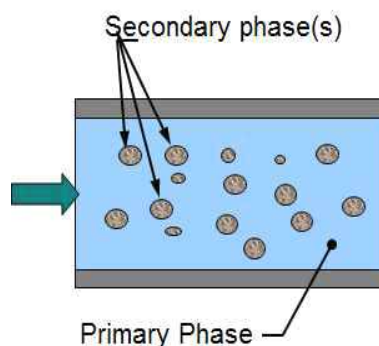


그림 3.5.1 다상유동 형태의 기본 개념

일반적으로 가스/액체, 액체/액체, 가스/입자 또는 액체/입자 등 서로 상이 다른 유동이 존재하게 된다.

표 3.5.1 다상유동 형상 구분

구분		유동형상
가스-액체 액체-액체	버블유동	◦ 액체에서 기체의 버블이 있는 유동 (흡수, 증발, 스파저 등)
	기포유동	◦ 기체에서 기포가 존재하는 유동 (atomizers, combustors)
	슬러그류	◦ 액체에서 큰 버블이 존재 하는 유동
	성 층 류	◦ 상들이 혼합하지 않고 정확하게 구별이 되어 경계층이 존재하는 유동
가스-입자	입자수송유동	◦ 입자가 기체와 뒤섞여 흐르는 유동
액체-입자	슬러리	◦ solids suspension, sedimentation, hydro-transport 등

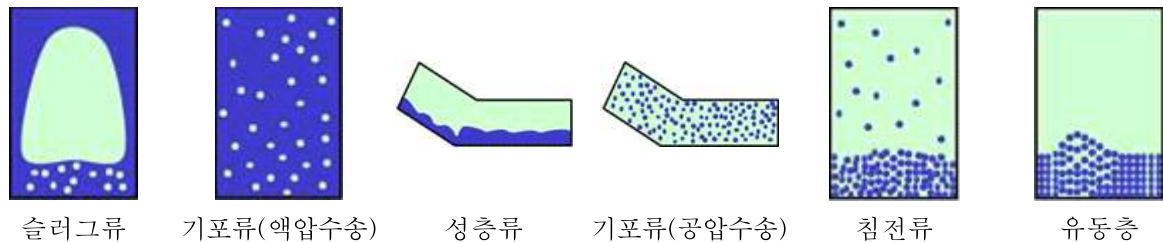


그림 3.5.2 다상유동 형태 구분

다상 유동에 대한 해석을 할 경우, 유동의 특성에 따라 서로 다른 수치 모델을 적용해야 하며 어떠한 모델을 선택하여 해석을 수행할지 다음 도표에 의해 결정할 수 있다. 유동간에 계면을 형성하는 경우에는 VOF 모델을 적용할 수 있으며, 연속체에 입자가 분산되는 경우에는 Volume fraction을 기준으로 10% 미만에는 DPM을, 10% 이상의 dense한 flow에 대해서는 Euler model과 DDPM 등을 적용할 수 있다.

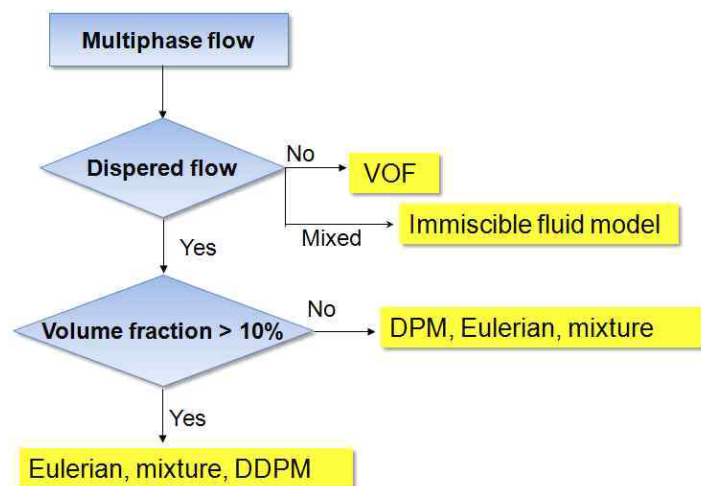


그림 3.5.3 다상 해석 모델의 적용 방법

- Discrete Phase Model (DPM model)

Lagrangian 방법으로 입자의 궤적을 계산하는 Particle Tracking 모델, 즉 DPM 모델은

가스상과 운동량, 에너지, 질량을 서로 교환할 수 있으며, 다만 개별 입자들 간의 영향력은 고려하지 않는다..¹⁾ 따라서 원칙적으로는 공급되는 질량 유량에 관계없이 입자(discrete phase)의 체적 분율이 전체의 10% 미만일 경우 적용할 수 있는 모델이다..¹⁾

그리고 각 입자의 궤적은 서로 동일한 초기 조건을 가지고 있는 입자 그룹 단위를 표현한다..¹⁾

○ 지배방정식

$$m_p \frac{du_p}{dt} = F_{drag} + F_{pressure} + F_{virtualmass} + F_{gravity} + F_{other} \quad \text{식(3.5.1)}$$

○ Drag Force

$$F_{drag} = \frac{\rho A_p}{2} C_D \|u - u_p\| (u - u_p) = \frac{3}{4} m_p \frac{\rho}{\rho_p} \frac{C_D}{d_p} \|u - u_p\| \quad \text{식(3.5.2)}$$

○ Pressure Force

$$F_{pressure} = \int_A -pdA = \int_V \nabla p dV = -\frac{m_p}{\rho_p} \nabla p \quad \text{식(3.5.3)}$$

○ Virtual Mass Force

$$F_{virtualmass} = \frac{m_p}{2} \frac{\rho}{\rho_p} \frac{d(u - u_p)}{dt} \quad \text{식(3.5.4)}$$

○ Gravitation

$$F_{gravity} = m_p \frac{\rho_p - \rho}{\rho_p} g \quad \text{식(3.5.5)}$$

연속상인 gas와 입자상의 연계 해석은 크게 두 가지 방법론으로 나뉘 질 수 있다. 즉, 유체의 영향이 입자의 거동에 영향을 미치지만 입자는 기체에 영향을 주지 않는 경우, 1way Coupling 방법을 통해 가스상의 항력과 난류 효과를 입자의 운동량에 전달할 수 있다. 하지만, 입자의 온도 변화, 상변화에 의한 질량 변화, 또는 파이프 라인 내 입자에 의한 마모/축적(Erosion/Accretion) 해석 등의 경우는 2way Coupling 방법을 통해 유체는 항력과 난류 효과를 통해 입자에 영향을 주고, 입자는 질량, 운동량, 에너지 방정식 등의 소스 항을 통해 유체에 영향을 주도록 계산을 수행해야 한다.

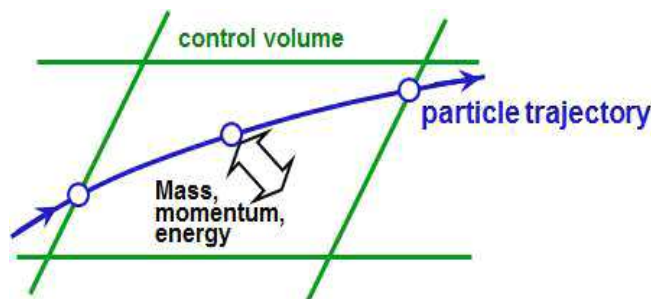


그림 3.5.4 양방향 연성해석 개요(Two-Way Coupling)

- Volume of Fluid Model (VOF model)

VOF 모델은 고정된 격자계(Fixed Eulerian Mesh)에서 적용되는 표면 추적 기법을 사용하는 다상 유동 해석 모델로 2개 이상의 상의 경계면 분포를 해석 목적으로 한다.

즉, 2개 이상의 혼합되지 않는 유체(Immiscible Fluids)가 존재할 때 각 유체 사이의 상호 작용에 따른 계면(Free-Surface)에 관심을 두고 해석하게 되는데 VOF 모델은 단 하나의 운동 방정식을 각 상에서 공유하고, 계산되는 격자에서의 각 상의 부피비만을 고려하여 계산을 진행하게 된다. VOF 모델을 이용하여 정확한 계면 추적을 하기 위해서는 계면의 길이(Interface Length)보다 해석에 사용되는 격자의 크기를 작게 적용하여야 한다. 현재 VOF 모델은 Pressure-Based Solver에서만 적용 가능하고, Steady/Transient 모드에서 모두 사용 가능하다. 또한, 대부분 해석 대상에서 중력(Gravity)을 고려해야 한다.

○ 운동량방정식

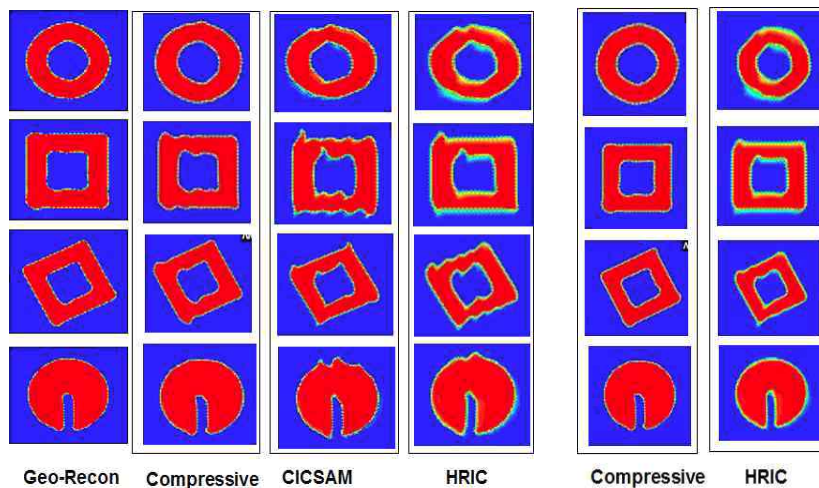
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_j) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial P}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_i} \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \rho g_j + F_j F_{gravity} = m_p \frac{\rho_p - \rho}{\rho_p} g \quad \text{식(3.5.6)}$$

○ Volume Fraction 보존방정식

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + u_j \frac{\partial c_k}{\partial x_i} = S_{ik} \quad \text{식(3.5.7)}$$

Surface tension 과 Wall Adhesion은 운동 방정식에 추가적인 Source Term으로 처리하여 계산한다. 상간의 계면 추적은 격자 내에서 각 상의 부피비를 계산하여 결정하게 되며, 상변화 혹은 화학 반응에 의한 계면의 질량 전달은 사용자 정의 함수(UDFs)를 사용하여 처리할 수 있다.

VOF 모델은 적용 기법 및 사용되는 Scheme에 따라 계면의 형태를 추적하는 수준이 달라지는데, VOF Explicit Scheme을 이용한 경우, Geo-Reconstruct Scheme 을 이용한 계면이 비교적 깨끗하게 묘사된다.



(a)VOF Explicit

(b)VOF Implicit

그림 3.5.5 Scheme 별 Interface scheme 비교

계면을 추적하는 해석을 수행할 때, 고려되어야 할 물리적 현상이 있는데, 액체의 분자 사이 인력의 결과로 발생하는 표면 장력(surface tension)이다. 액체 표면에서의 힘의 방향은

반경 방향 내측이며, 전체 구면에 걸쳐 힘의 방사형 구성요소의 결합이 있으므로, 표면의 오목한 면에서 압력이 증가한다. 표면 장력은 표면 반경 방향 바깥쪽의 압력 구배 힘으로 반경 방향 내측 분자 간 인력의 균형에 영향을 준다.

19)

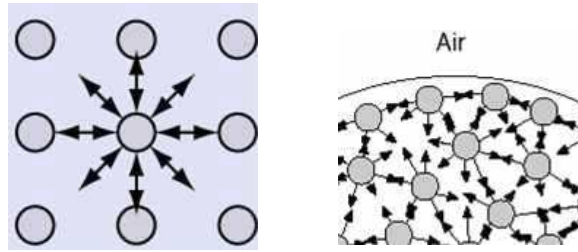


그림 3.5.6 표면 장력의 개요

표면 장력을 고려한 해석 문제의 경우, 해석 기법 사용 시 Coupled Level set + VOF 방법을 사용할 수 있는데, 이 방법을 사용하게 되면 표면 장력이 영향을 미치는 계면을 좀 더 정확하게 추적할 수 있다.

$$\begin{aligned} Re \ll 1, \text{ Capillary number} & \quad Ca = \frac{\mu U}{\sigma} \\ Re \gg 1, \text{ Weber number} & \quad We = \frac{\rho L U^2}{\sigma} \end{aligned} \quad \text{식(3.5.8)}$$

표면 장력의 영향은 운동량 보존 방정식에서 추가적인 소스항으로 처리하여 다음과 같이 모델링 된다.

$$\overrightarrow{F_{\sigma}} = \frac{\sigma(\alpha_p \rho_p k_p \nabla \alpha_p) + (\alpha_g \rho_g k_g \nabla \alpha_g)}{\frac{1}{2}(\rho_p + \rho_g)}, \quad k = \nabla \cdot \left(\frac{\nabla \alpha}{|\nabla \alpha|} \right) \quad \text{식(3.5.9)}$$

- Eulerian Model

Eulerian 모델은 액적(Droplet)이나 버블(Bubble)과 같은 기체-액체(Gas-Liquid), 기체-고체(Gas-Solid) 또는 액체-액체(Liquid-Liquid)간의 흐름을 포함하는 모든 다상 유동 해석에 적합한 모델이며, 계면을 추적하는 VOF 모델과는 달리 연속체에 분산되는 형태인 분산상(dispersed phase)의 혼합과 분리에 대한 해석이 가능하다.

Eulerian 모델은 각 상에 대한 운동량, 에너지, 연속 방정식을 각각 계산하며, 지배방정식은 다음과 같다.

○ 질량보전방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \overrightarrow{v_g}) = \underbrace{\sum_{p=1}^n (m_{pg} - m_{gp})}_{\text{mass transfer}} + \underbrace{S_g}_{\text{source}} \quad \text{식(3.5.10)}$$

○ 운동량보전방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q \bar{\nu}_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \bar{\nu}_q^2) = \underbrace{-\alpha_q \nabla p}_{\text{Pressure}} + \underbrace{\nabla \cdot \bar{\tau}_q}_{\text{Friction}} + \underbrace{\alpha_q \rho_q \bar{g}}_{\text{Buoyancy}} + \sum_{p=1}^n \underbrace{(K_{pq}(\bar{\nu}_p - \bar{\nu}_q))}_{\text{Interfacial Force}} +$$

$$+ \left(\underbrace{\bar{F}_q}_{\text{external Force}} + \underbrace{\bar{F}_{\text{lift},q}}_{\text{Lift Force}} + \underbrace{\bar{F}_{\text{wall},q}}_{\text{Wall Lubrication Force}} + \underbrace{\bar{F}_{\text{vm},q}}_{\text{Virtual Mass Force}} + \underbrace{\bar{F}_{\text{td},q}}_{\text{Turbulent Dispersion Force}} \right) \quad \text{식(3.5.11)}$$

다상 유동 해석 시 난류에 의한 영향을 고려해야 할 필요가 있으며, 이때 난류 모델 설정 시 영향력을 고려할 수 있도록 세 가지 모델을 제공하는데, 모든 상을 하나의 유체로 가정하여 난류의 영향을 고려하는 Mixture 모델, 연속상의 난류의 영향만을 계산하는 Dispersed 모델, 그리고, 각 상의 난류를 모두 계산하는 방법인 Per Phase 모델이다.

다상 유동 해석 시 고려되는 Interphase Exchange Force는 아래와 같으며, 상간에 상대적으로 발생하는 영향력을 고려하여 다상 유동의 거동을 예측하는데 중요하다.

○ Interphase Exchange Forces : Drag

$$f_{\text{drag}} = \frac{1}{2} C_D \rho_q A_p |\bar{\nu}_q - \bar{\nu}_p| (\bar{\nu}_q - \bar{\nu}_p)$$

$$f_{\text{drag}} = \left(\frac{6\alpha_p}{\pi d_p^3} \right) \frac{1}{2} C_D \rho_q A_p |\bar{\nu}_q - \bar{\nu}_p| (\bar{\nu}_q - \bar{\nu}_p) = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_p \rho_q}{d_p} |\bar{\nu}_q - \bar{\nu}_p| (\bar{\nu}_q - \bar{\nu}_p) \quad \text{식(3.5.12)}$$

항력은 상간의 상대적인 운동에 의해 발생하며, 단일 입자에 작용하는 정상 상태의 항력은 위 식과 같다.

입자와 유체의 전단 효과에 의해 발생하며, 입자의 크기가 매우 작은 경우 적합하지 않으며, 표면 장력에 의해 버블이 벽면에 근접하지 못하게 되고, 벽면에서 밀리게 된다.

유량 변화가 없어도 속도와 압력장은 난류에 의해 변동하게 되는데, 이때 작용하는 Interfacial force term은 아래와 같다.

○ Interphase Exchange Forces : Lift

$$F_{\text{lift}} = \alpha_p \rho_q C_L (\bar{\nu}_q - \bar{\nu}_p) \times (\nabla \times \bar{\nu}_q) \quad \text{식(3.5.13)}$$

○ Interphase Exchange Forces : Wall Lubrication

○ Interphase Exchange Forces : Turbulent Dispersion

$$\underbrace{K_{pq}(\bar{\nu}'_p - \bar{\nu}'_q)}_{\text{instantaneous drag}} = \underbrace{K_{pq}(\bar{\nu}_p - \bar{\nu}_q)}_{\text{mean drag}} - \underbrace{K_{pq} \bar{\nu}_{\text{dr}}}_{\text{turbulent dispersion force}} \quad \text{식(3.5.14)}$$

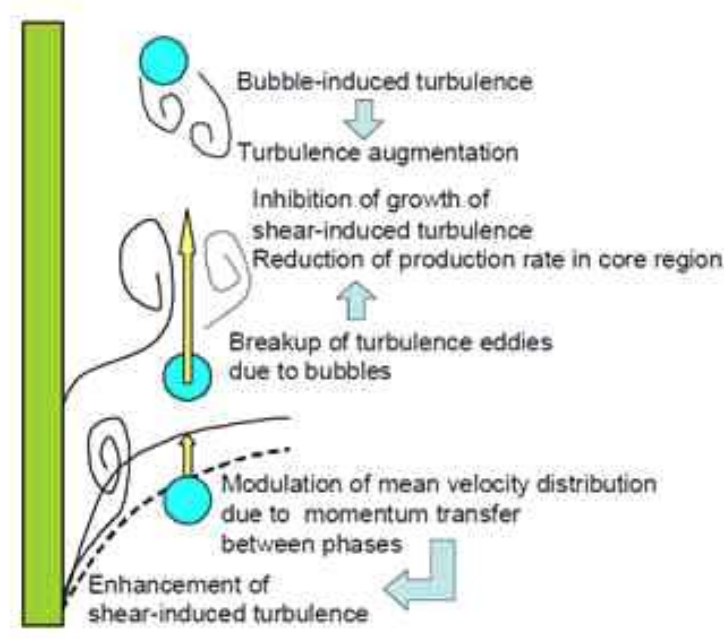


그림 3.5.7 버블 유동 중 난류 현상

(3) 산화제 공급부 유동특성 평가 모델

- 평가 모델 및 지배방정식

중력식 습식산화반응기 산화제 공급부 주변 유동 해석을 위한 기본 모델은 슬러지 및 산화제 유로가 동심으로 설치된 형태를 고려하였으며, 지하 0~500 m 구간에 설치된 반응기 중 산화제 공급부 주변 500 mm 구간을 대상으로 유동 특성을 검토하였다.

반응기의 형상은 직경 32.4 mm(32A #80 배관 형상 가정)의 슬러지 유로 내부에 직경 12.0 mm(10A #40 배관 형상 가정)의 산화제 공급관이 설치된 형태로 구성되어 있으며, 운전 중 산화제 부유 특성 개선을 위하여 산화제 공급부 말단에 미세기포 생성 촉진을 위한 스페이서, 미세홀 등이 설치된 형태를 취하고 있다.

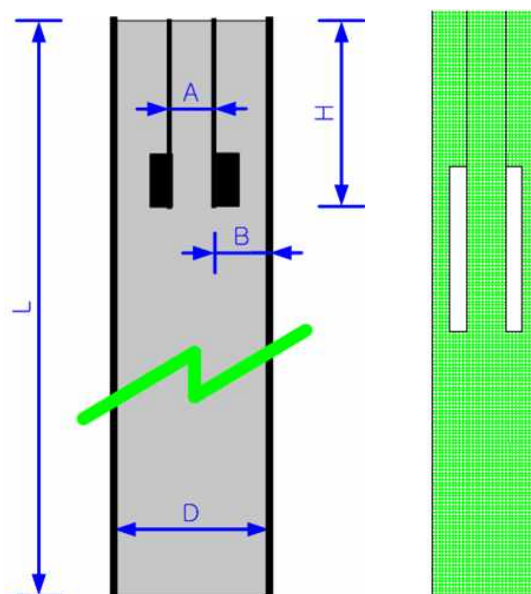


그림 3.5.8 스페이서 형태 산화제 공급부 해석 모델

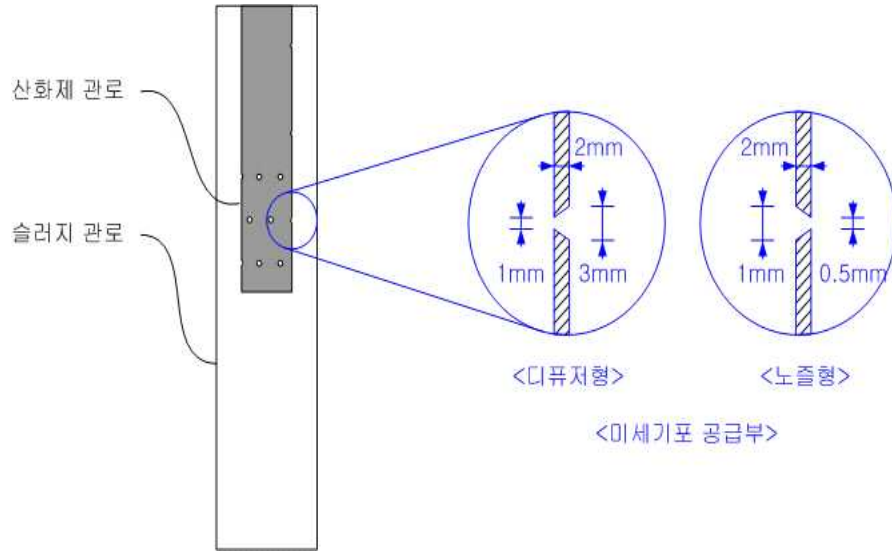


그림 3.5.9 미세혼 형태 산화제 공급부 해석 모델

중력식 습식산화 반응기 내부 산화제의 부유 특성 및 슬러지와 산화제의 혼합 특성의 검토를 위하여 비정상상태 이상 난류유동을 가정하였으며, 질량보존법칙, 운동량보존법칙을 적용하였다. 난류유동의 모사를 위하여 표준 k-ε 난류모델을 적용하였으며, 이상유동의 모사를 위하여 VOF(volume of fluid) 모델을 적용하였다.⁷⁾ VOF 모델은 운동량방정식과 부분체적량방정식을 지배방정식으로 각 상 간의 표면을 추적하여 계산하는 모델이다.⁷⁾

- Mass conservation

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad \text{식(3.5.15)}$$

- Momentum conservation :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \rho g_i + F_i \quad \text{식(3.5.16)}$$

- Turbulent model(standard k-ε) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_i}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} + G_k - \rho E \right] \quad \text{식(3.5.17)}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \epsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_i}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right] + C_1 G_k \frac{\epsilon}{k} - C_2 \rho \frac{\epsilon^2}{k} \quad \text{식(3.5.18)}$$

- Volume fraction

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\alpha_q \rho_q u_{iq}) = S \alpha_q + \sum_{p=1}^n (m_{pq} - m_{qp}) \quad \text{식(3.5.19)}$$

- 해석 모델의 검증

중력식 습식산화용 수직 반응기 내 슬러지수용액과 산화제의 혼합유동특성을 평가하기 위한 수치해석모델의 검증을 위하여 산화제 공급부를 실물 크기로 제작하여 유동양상을 비교하였다.

실험 장치는 유동 가시화를 위한 시험, 계측부, 순환수 공급, 순환장치, 가압공기 공급, 순환장치, 제어, 모니터링 장치, 순환수 저장 탱크, 설치베드, 기타 부대 장치로 구성하였다. 이상유동 시험, 계측부의 경우 직경이 각각 32.4 mm, 12.0 mm의 이중관으로 구성되며, 10 kg/cm² 이상의 내압 성능을 확보하였다.

이상유동 시험, 계측부 외측 유로에는 순환수가 공급되고, 내측 유로에는 압축공기가 공급되도록 하였다. 이상유동 시험, 계측부 내측에 설치된 압축공기 공급관의 경우 공급관 말단부의 형상 교체가 가능하도록 설계하였다.

시험장치의 운전을 위하여 순환펌프 on/off, 공급수 by-pass, 산화제 가압시스템 on/off, 산화제 공급압 제어, 산화제 공급량 제어를 실시하였으며, 유동특성의 평가를 위하여 운전 중 순환수 공급유량, 입출구 압력, 산화제 공급유량, 입구압력에 대한 모니터링을 실시하였다.

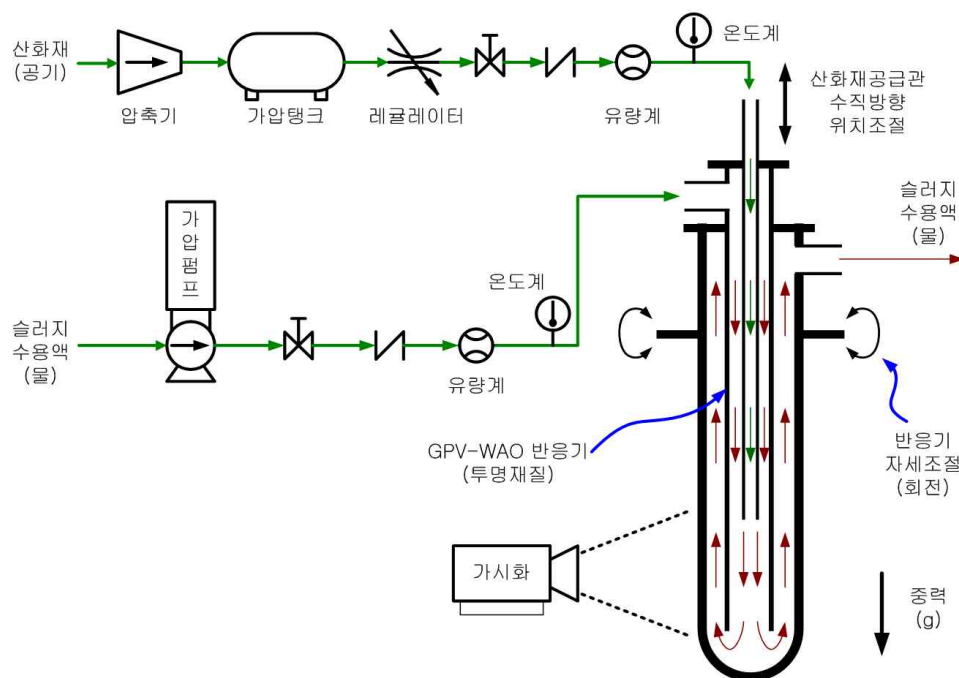


그림 3.5.10 GPR 반응기 내 산화제 공급부 이상유동 평가시스템 구성

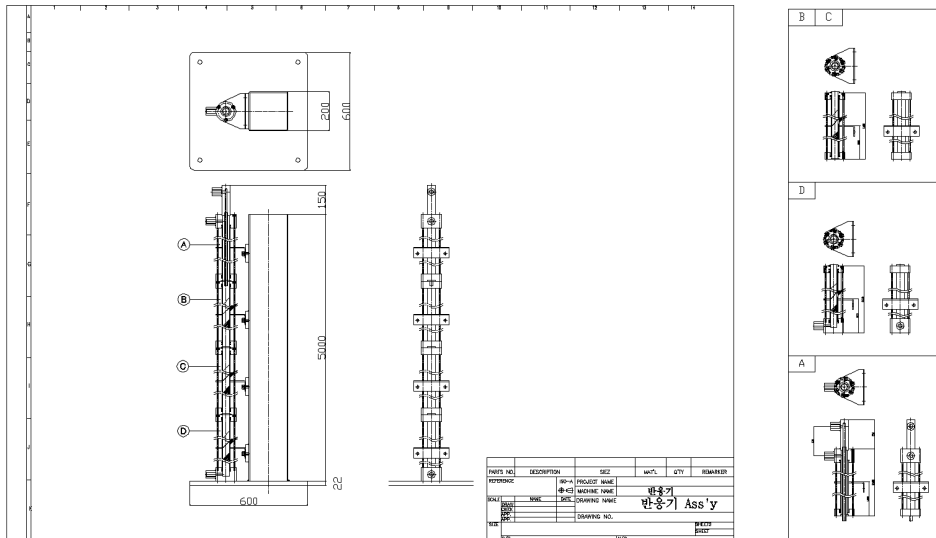


그림 3.5.11 중력식 습식산화반응기 산화제 공급특성 평가 장치 설계

슬러지 수용액의 유량(msludge) 0.3 m³/hr, 이론적 산화제 요구량 대비 산화제 공급량 (moxidizer) 20% 조건에서 수치해석과 실험 결과 비교를 통하여 수치해석 모델의 타당성을 검토하였다.

수치해석 모델의 정성적 평가를 위하여 산화제 공급부 아래에 형성되는 에어포켓의 형태와 크기, 에어포켓 하단에 형성되는 산화제 미소기포의 형태를 비교하였으며, 상호 유사한 유동 형태를 나타내고 있음을 확인하였다.

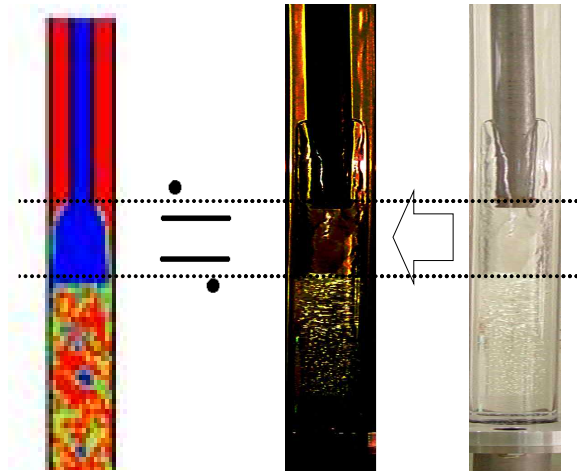


그림 3.5.12 실험결과 기반 수치해석모델 정성적 비교
(at $Q_{\text{sludge}}=0.30 \text{ m}^3/\text{hr}$, $Q_{\text{oxidizer}}=20\%$)

산화제 공급부 이상유동 특성의 정량적 평가를 위하여 PIV 유동 평가 장비를 이용하였다. PIV 유동장 평가 기법의 기본원리는 주어진 시간간격(Δt)동안 움직인 tracer 입자들의 변위정보를 화상입력장치에 저장한 후, 디지털 화상처리기법을 이용하여 입자변위를 계측하고 시간간격(Δt)로 나누어 줌으로써 속도벡터를 추출하는 것이다.

또한 이 과정에서 추출된 이미지를 이용하여 유동장 내부의 기포 크기를 측정하여 산화제 전달을 위한 표면적을 추산할 수 있다.

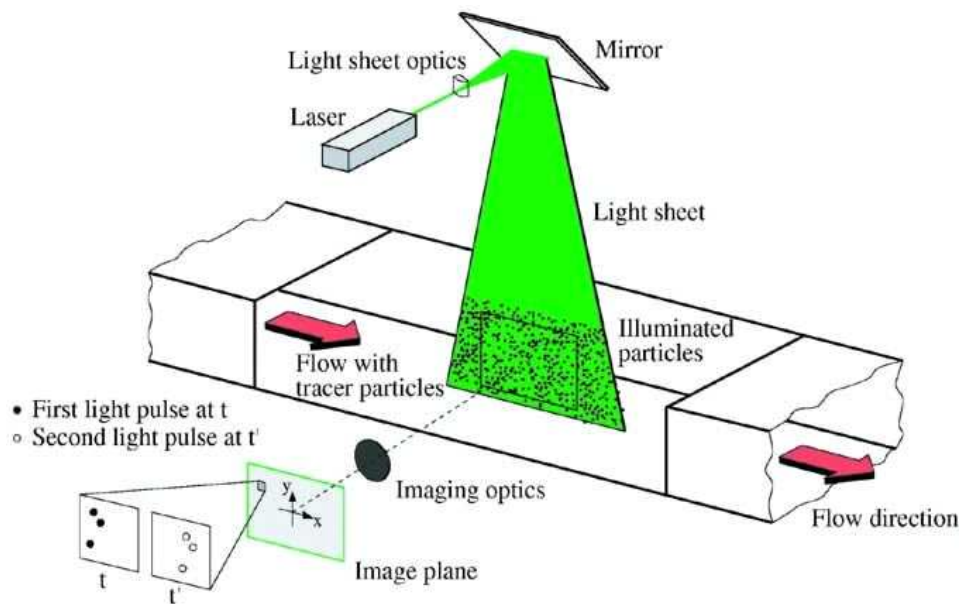


그림 3.5.13 PIV 유동특성 평가 장치 개요

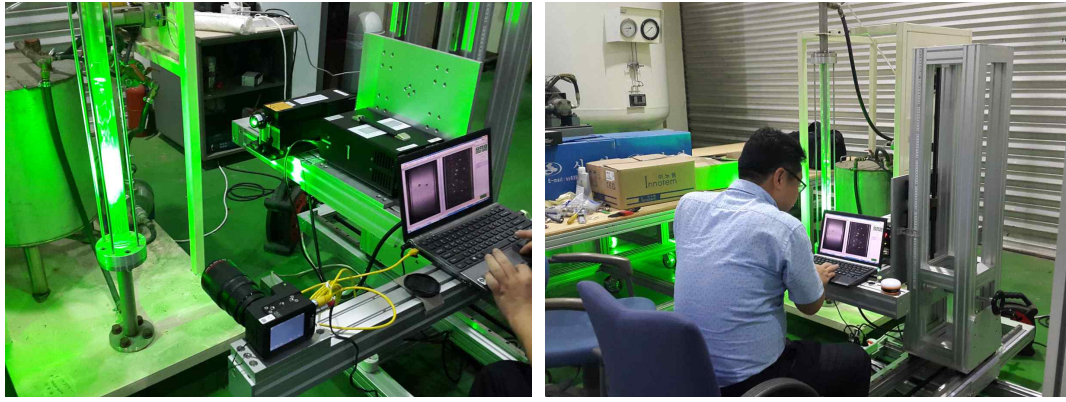
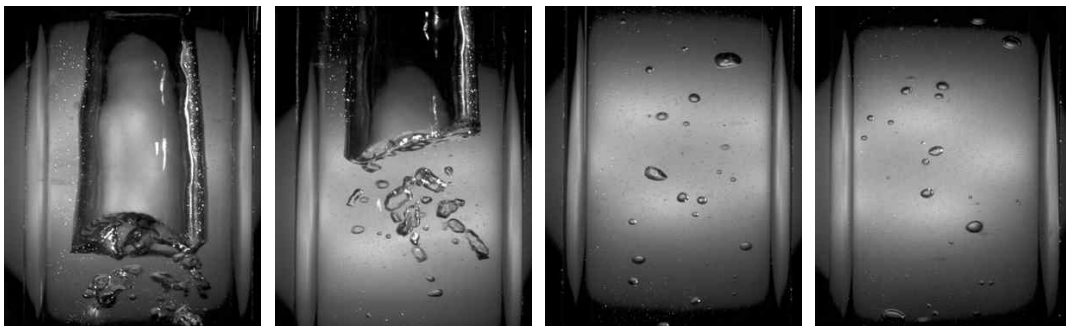


그림 3.5.14 산화제 공급부 주변 유동가시화 실험 전경

산화제 공급부를 통하여 공급된 액적은 공급관 토출부에서는 기둥 형태의 에어포켓을 형성한 뒤 후류의 난류 에너지에 의하여 미소 기포로의 분할이 이루어지며, 미소 기포로 분할된 산화제는 슬러지 유동을 따라서 하류 방향으로 이동한다.

그러나 슬러지 공급량이 작아 유동이 느린 경우 미소기포는 부력에 의하여 상류 방향으로 역류하게 되고, 산화제 공급량이 과도한 경우 에어포켓은 분할이 이루어지지 못하고 하류 공기층을 형성하게 된다.



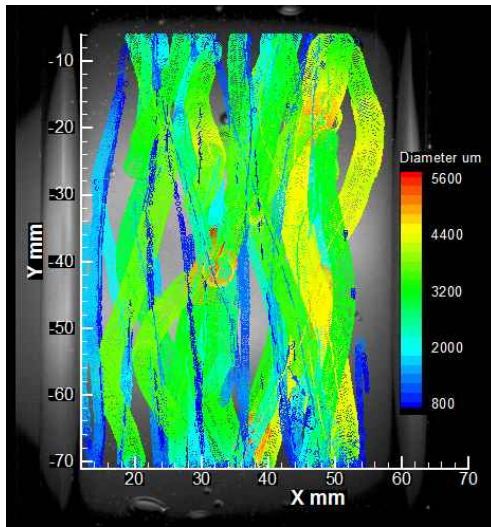
(a) 30 mm 후류 (b) 60 mm 후류 (c) 160 mm 후류 (d) 280 mm 후류

그림 3.5.15 산화제 공급부 주변 액적 분리 및 유동장 형태

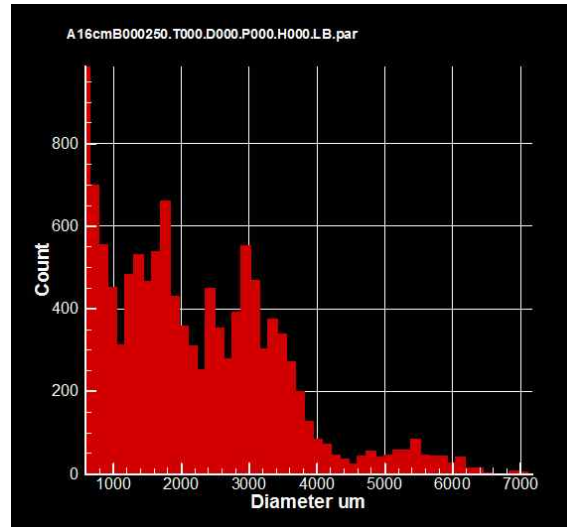
산화제 공급부 하류 유동에 대한 수치해석 모델 정량적 평가를 위하여 유동 가시화 과정에서 취득된 이미지를 이용하여 미소기포 크기, 수량을 상호 비교하였다. 유동장 이미지 취득은 초 당 1,000 프레임의 이미지를 취득하였으며, 0.25초(250 프레임) 동안 취득된 이미지의 미소기포 크기, 수량을 평가하였다.

그림 3.5.16의 (a)에 도시된 미소기포 유동선 및 그림 3.5.16의 (b)에 도시된 미소기포 크기별 수량 분포는 총 250 프레임의 이미지를 누적하여 작성되었다. 그림 3.5.17은 VOF 수치해석 모델에 의한 해석 결과를 유동 가시화 결과와 비교한 결과로서 상호 결과에 약 88.81%의 상관관계를 나타내고 있다.

이 때, 유동 가시화를 위하여 유동장 내부에 인위적으로 공급한 파티클의 영향을 최소화하기 위하여 수치해석 모델과 실험 결과의 비교는 미소기포 크기 2,100~6,000 μm 범위에서 수행되었다.



(a) 미소기포 유동선



(b) 미소기포 크기 분포

그림 3.5.16 산화제 공급 후류 160 mm 주변 미소기포 유선 및 크기 분석

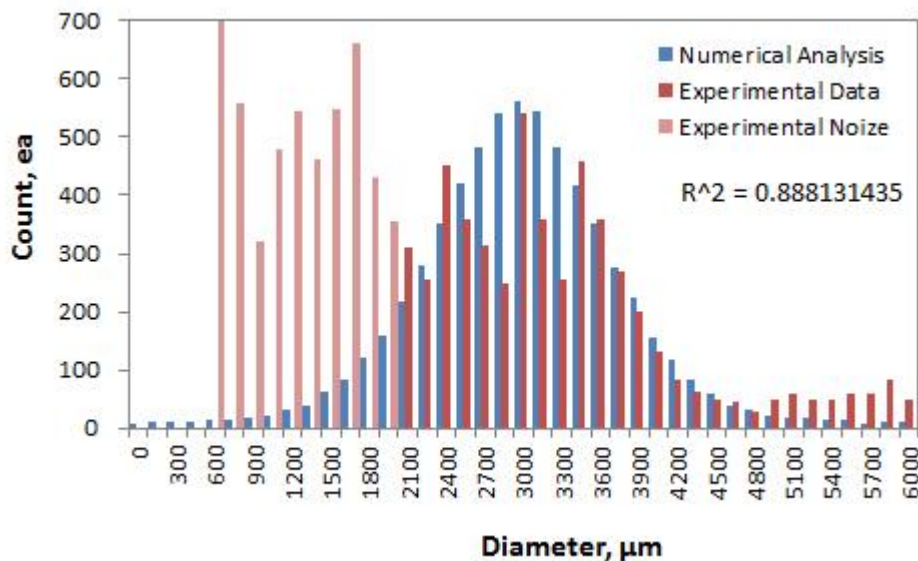


그림 3.5.17 미소기포 크기, 수량 기반 수치해석 모델 검증

- 반응기 내부 압력, 온도 변화에 따른 유동특성 평가

반응기 내부 유동특성 결정 요소의 평가를 위하여 내부 압력 및 하류 방향 심부 온도 변화에 의한 슬러지, 산화제의 유동 특성을 검토하였다.

표 4.2는 내부 압력의 영향에 따른 유동 형태를 도시하고 있는 그림으로 슬러지 0.30 m³/hr, 산화제 0.014 m³/hr인 경우 및 슬러지 0.45 m³/hr, 산화제 0.204 m³/hr인 경우 모두 내부 압력이 1 atm, 128 atm 조건에서 유동장에 큰 변화를 나타내지 않고 있다.

표 4.3은 심부 온도의 영향에 따른 유동 형태를 도시하고 있는 그림으로 슬러지 0.30 m³/hr, 산화제 0.014 m³/hr인 경우 심부 온도 273.16K, 573.16K 조건에서 유동장에 큰 변화를 나타내지 않고 있다.

이는 온도 T와 장력 p에서 바뀌지 않는 상태에 있는 기브스 자유 에너지 G에 대한 면적 A의 편미분 형태로 결정되는 표면장력 σ 의 특성을 반영한 결과로 판단되어지며, 산화제 표면적을 최대화하기 위한 미소 버블 형태를 유지하기 위해서는 에어 포켓의 표면장력 이상의 난류에너지가 필요할 것으로 판단된다.

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p}$$

표 3.5.2 반응기 내부 압력에 따른 유동장 형태

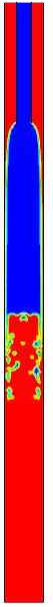
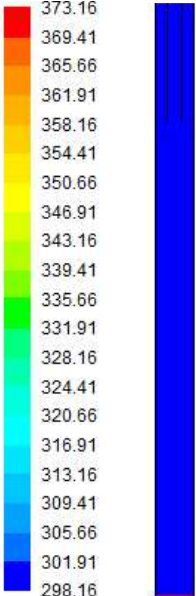
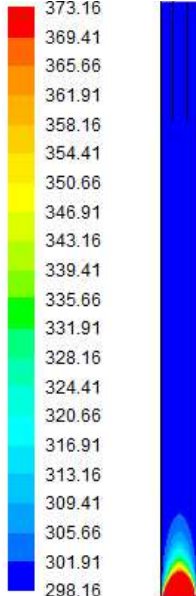
슬러지 0.30 m ³ /hr, 산화제 0.014 m ³ /hr (Calculation time = 5.00 sec)		슬러지 0.45 m ³ /hr, 산화제 0.204 m ³ /hr (Calculation time = 1.00 sec)	
1 atm	128 atm	1 atm	128 atm
			

표 3.5.3 반응기 하류(심부) 온도에 따른 유동장 형태

슬러지 0.45 m ³ /hr, 산화제 0.204 m ³ /hr (Calculation time = 1.00 sec)			
Bottom Temp = 273.16K		Bottom Temp = 573.16K	
Temp. contour	Phase contour	Temp. contour	Phase contour
			

- 슬러지 공급량 변화에 따른 유동특성 평가 (산화제 역류 방지)

반응기 내부 슬러지와 산화제의 밀도 차이에 의한 미세 기포의 부유를 방지하기 위하여 슬러지 공급량(유동 속도) 변화에 따른 유동특성을 검토하였다.

표 3.5.4는 산화제 공급량이 이론적 소요량의 5%를 공급되고 있는 상태에서의 슬러지 공급량 변화에 따른 유동 특성을 검토 결과이다. 슬러지 공급량이 0.30 m³/hr인 경우 반응기 내부에 공급된 산화제의 일부가 반응기 상부로 부유하여 에어포켓을 형성하고 있다. 이러한 기포층은 시간의 경과에 따라 반응기 상부로 점차 확산되어 슬러지와 산화제 접촉면적의 축소를 야기하게 되는 이유로 최소 공급량을 확보하여야 한다.

표 3.5.4 슬러지 공급량에 따른 반응기 내부 유동장 형태(산화제 0.014 m³/hr, 5%th)

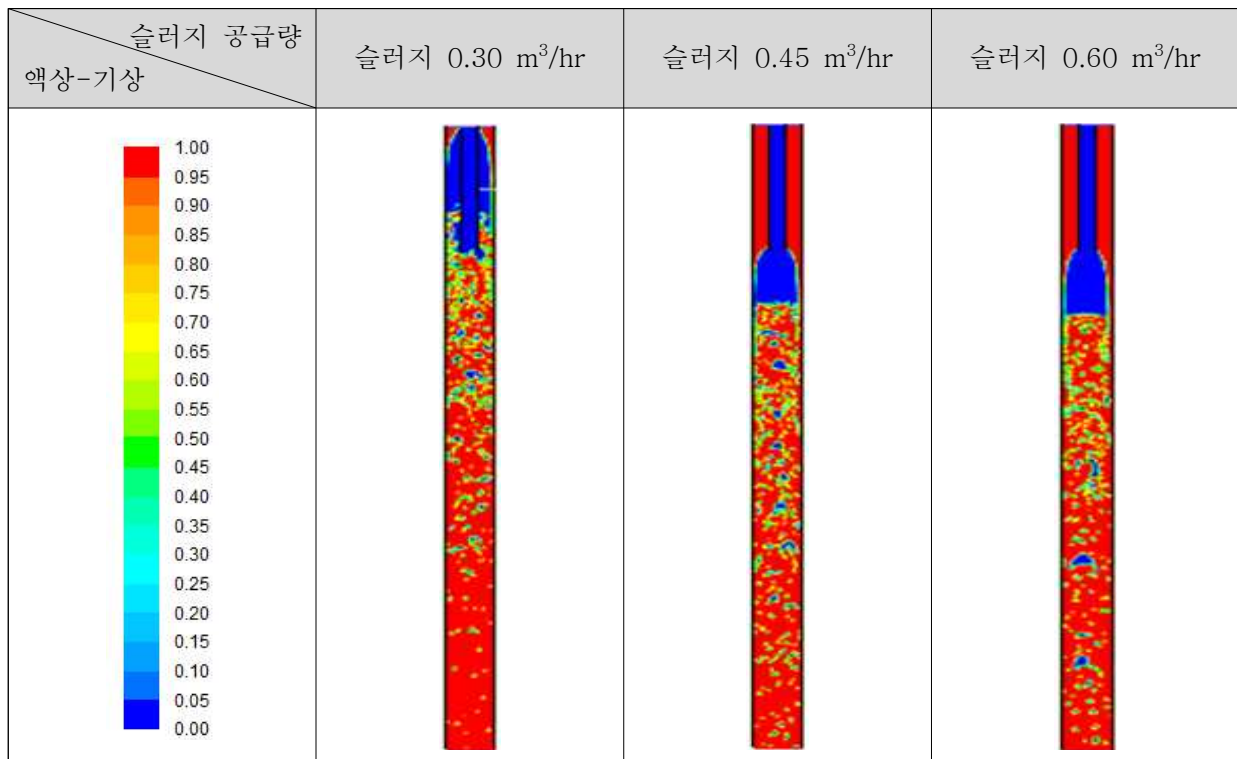


표 3.5.5는 산화제 부유 방지를 위하여 산화제 공급부에 별도의 유동 제어용 가이드를 설치한 경우로서 산화제 공급부 유로 간극별 유동 특성을 도시한 그림이다.

산화제 공급부 유로 간극이 10.2, 9.2 mm인 경우 반응기 내부에 공급된 산화제가 슬러지 유동에 역행하여 상부로 부유하는 특성을 도시하고 있으나, 산화제 공급부 유로 간극이 8.2, 7.2, 6.2, 5.2 mm인 경우 산화제 부유가 발생하지 않고 있다.

그림 3.5.7에 도시한 슬러지 공급부에 유동 제어용 가이드가 설치에 따른 산화제 공급부 주변 슬러지 유속이 슬러지와 산화제의 밀도차에 따른 부유속도 이상(0.1762 m/s)으로 유지할 경우 산화제 부유가 발생하지 않는 것으로 평가되었다.

표 3.5.5 슬러지 공급 유로 간격에 따른 산화제 부유 특성 검토(슬러지 공급 0.30 m³/hr)

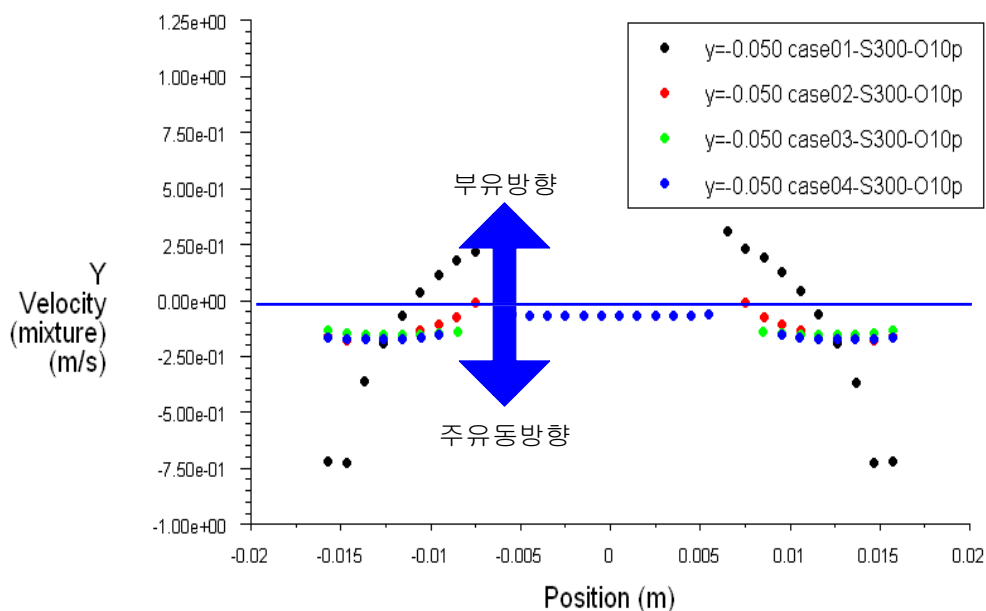
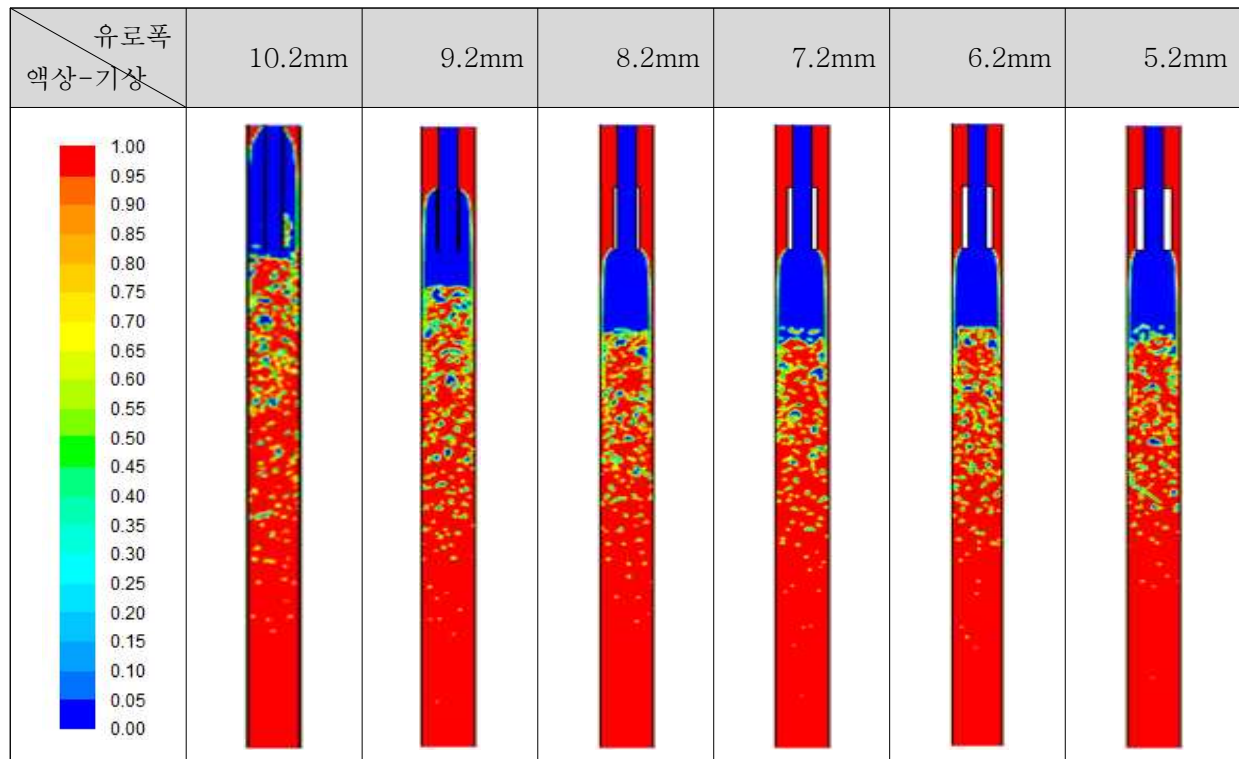


그림 3.5.17 슬러지 공급 유로 간격에 따른 유속 분포(슬러지 공급 0.30 m³/hr)

- 산화제 공급량 변화에 따른 유동특성 평가 (산화제 에어포켓 형성 방지)

표 3.5.6은 산화제 공급량 변화에 따른 유동 특성을 도시하고 있는 그림으로 산화제 공급량 증가에 따라 산화제가 미소 체적으로 분할되지 못하고 공기층을 형성하고 있음을 도시하고 있다.

이는 표 3.5.7에 도시하고 있는 산화제 공급부 주변의 난류강도 형태와 같이 슬러지와 산화제의 상대유속에 감소 및 기포층 성장에 따라 유동 중 난류에너지가 하류에 전달되지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

표 3.5.6 산화제 공급량에 따른 반응기 내부 유동장 형태(슬러지 0.45 m³/hr)

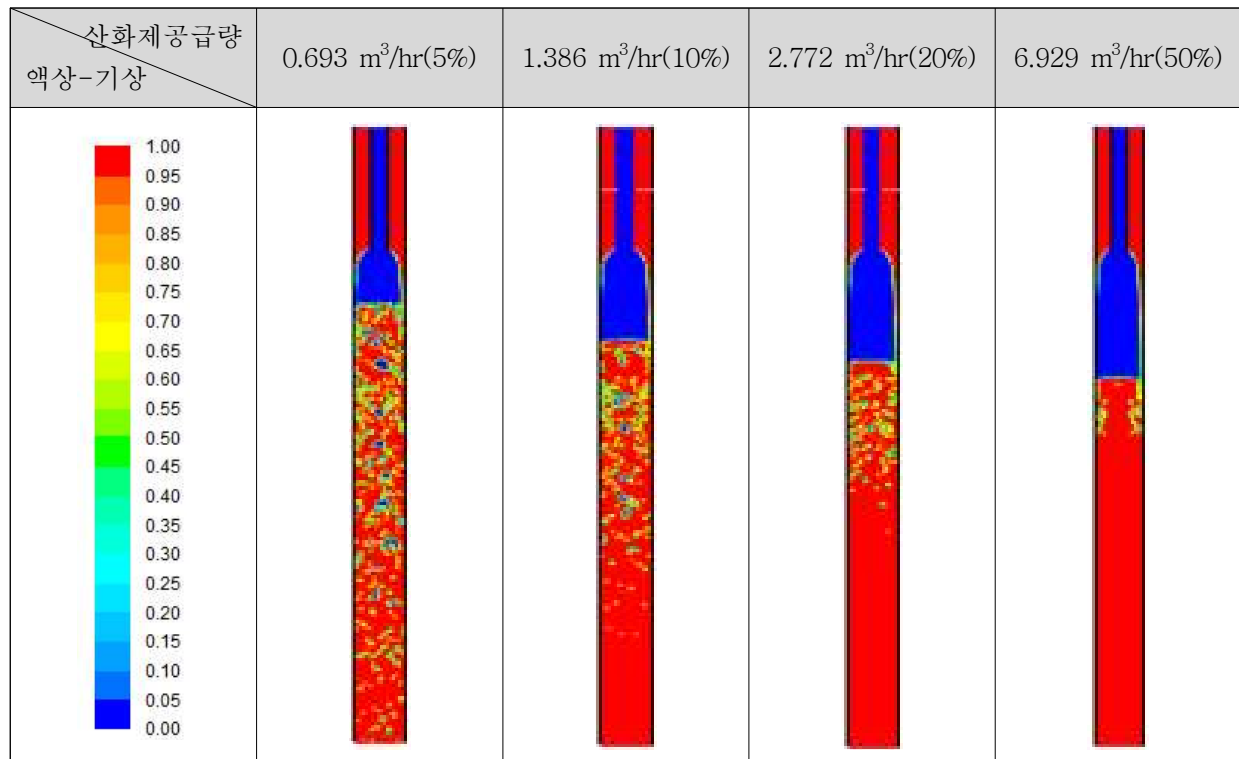
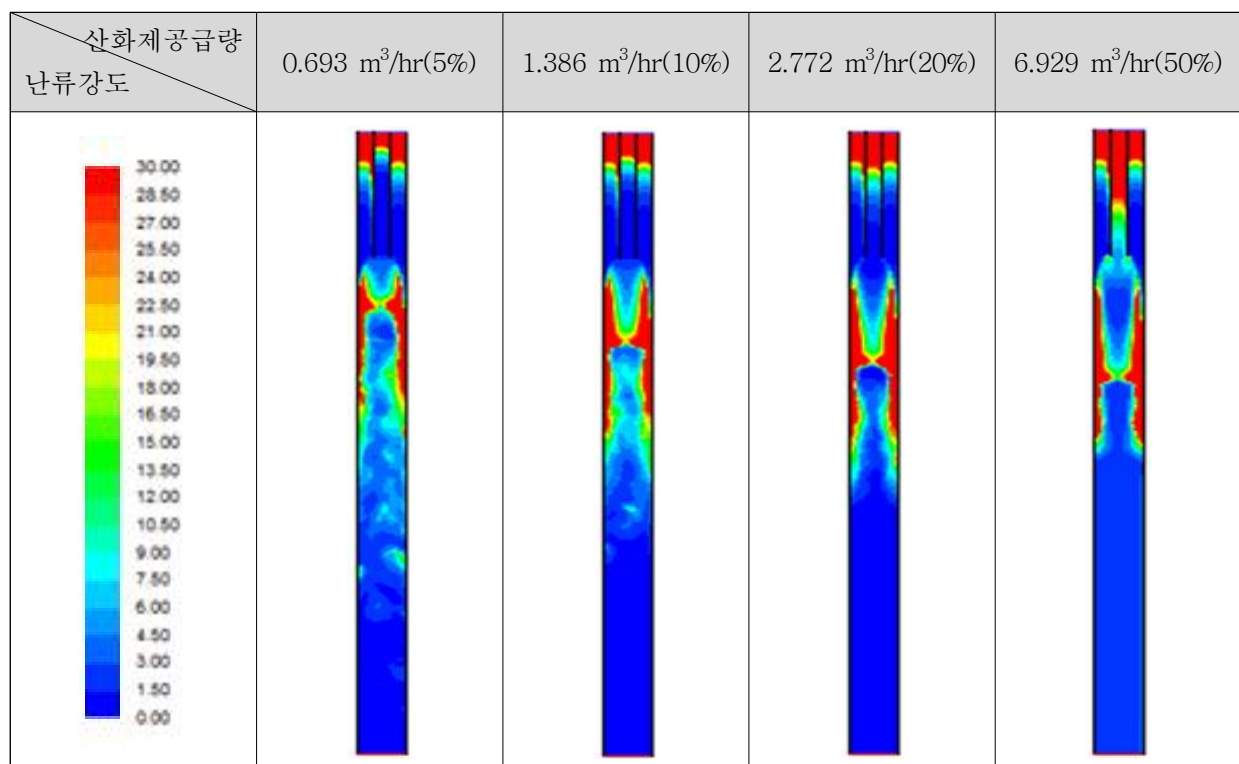


표 3.5.7 산화제 공급량에 따른 반응기 내부 난류강도 형태(슬러지 0.45 m³/hr)



- 산화제 공급부 형상에 따른 유동특성 평가

이상과 같이 산화제 공급, 미소 버블 형태의 유동장 확보를 위하여 반응기 내부 압력, 심부 온도, 슬러지 공급량, 산화제 공급량 등 다양한 영향요인을 검토하였으며, 버블의 부유방지를 위해서는 슬러지 유동부 최소 유속(0.1762 m/s)의 확보 및 산화제 공급량의 최소화가 필요함이 확인되었다.

다만, 슬러지의 산화반응 유지를 위해 필수적인 산화제 공급량 확보를 위해서는 다수의 산화제 공급부를 반복적으로 설치하거나, 높은 난류 강도를 유발하는 산화제 공급부 형상 개발이 필요하다.

산화제 공급부 난류강도를 높이기 위하여 슬러지 공급 유로에 설치된 스페이서와 미세공의 조합 형상을 개선하였다.

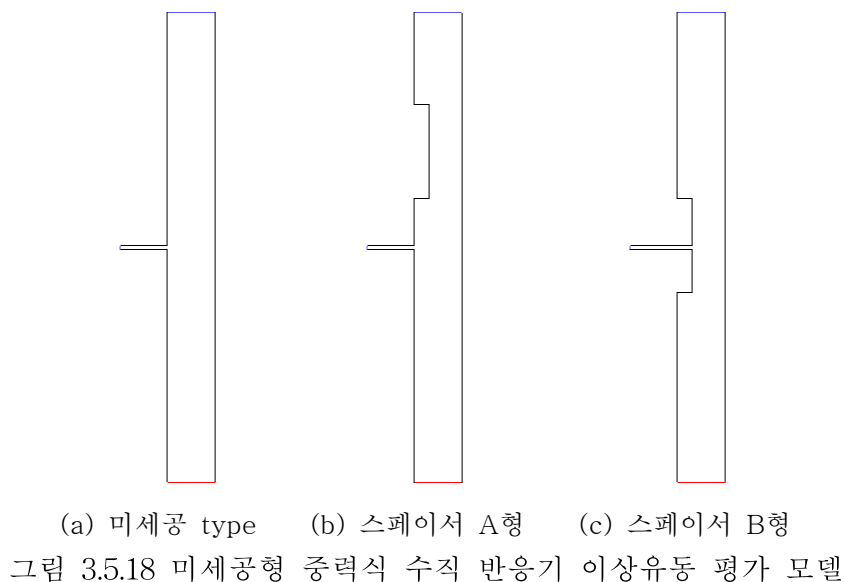


그림 3.5.19는 실린더형 미세공이 설치된 반응기 내부의 유동 형태를 도시하고 있는 그림으로 미세공 형태의 경우 공급된 산화제가 상부로 부유하고 있음을 직관적으로 도시하고 있으며, 스페이서 A형, 스페이서 B형의 경우 일정 구간 산화제가 상부로 부유하고 있으나, spacer 이상으로 부유가 발생하지 않고 있음을 직관적으로 도시하고 있다.

이는 슬러지 수용액에 공급된 산화제는 기본형과, 스페이서 A형의 경우 일정 구간 부유 상승 후 미소 체적으로 분할되고 있으나, 스페이서 B형의 경우 비교적 대부분의 산화제가 공급 직후 미소체적으로 분할되어 하부로 유동되는 현상을 도시하고 있다.

이는 유로상에 설치된 스페이서에 의해서 슬러지 수용액 유속 증가 및 복잡한 형상에 의하여 난류에너지 증가에 따른 것으로 평가되어진다.

그림 3.5.20은 미세공형 중력식 수직 반응기 내부 속도벡터를 도시하고 있는 그림으로 미세공 형태의 경우 슬러지 유로 25 mm 지점에서 산화제의 부유에 의한 역류가 발생하는 것을 도시하고 있다.

스페이서 A형, spacer B형의 경우 슬러지수용액 유동 구간에서 안정적인 수직방향 유동패턴을 도시하고 있으며, 일부 구간에 제한적으로 산화제 부유가 발생하고 있다.

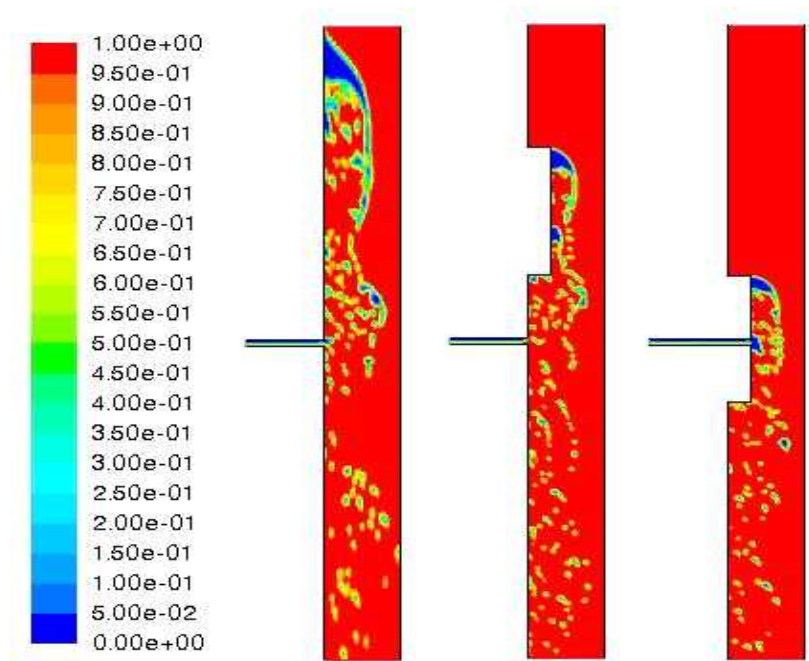


그림 3.5.19 미세공형 중력식 수직 반응기 내부 유동

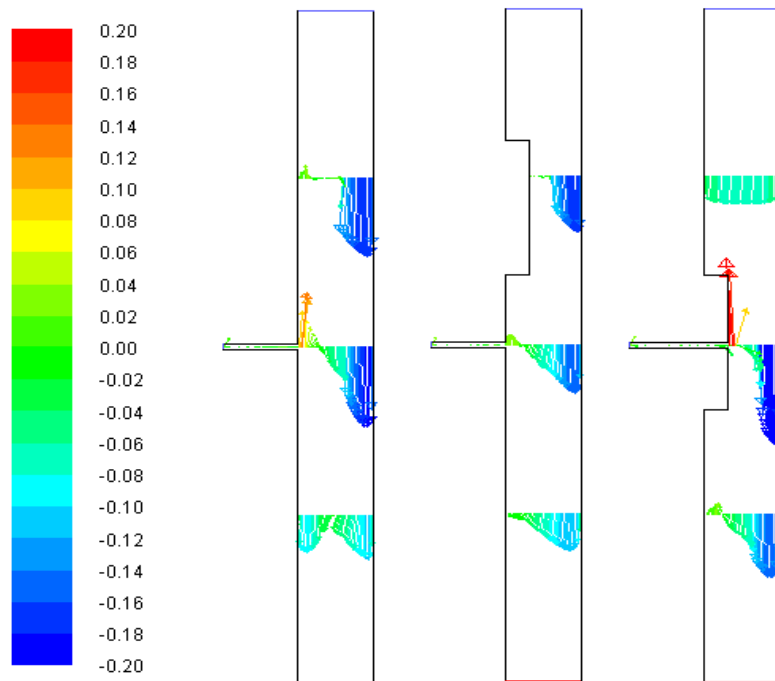


그림 3.5.20 미세공형 중력식 수직 반응기 내부 속도벡터

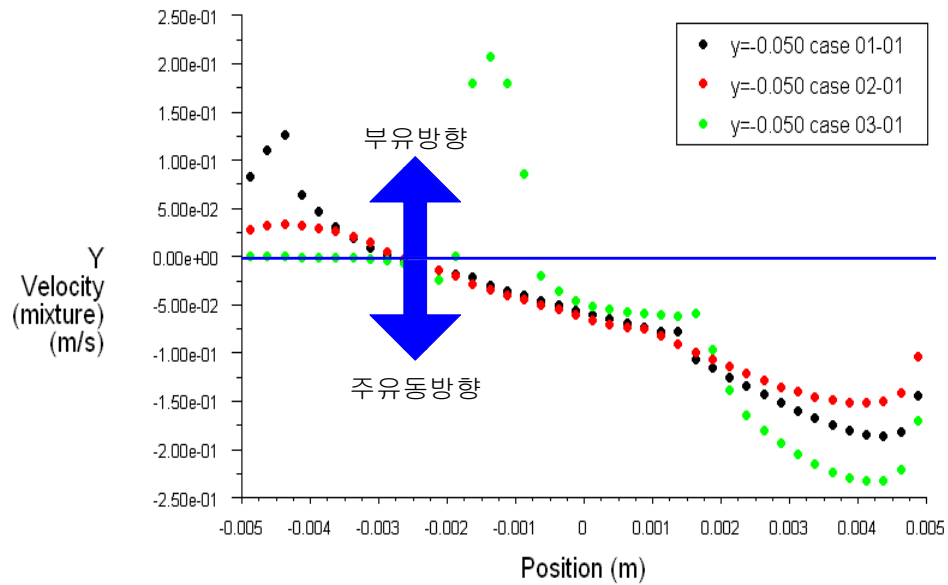


그림 3.5.21 반응기 내 수직방향 유속분포 (실린더 type 미세공 형태)

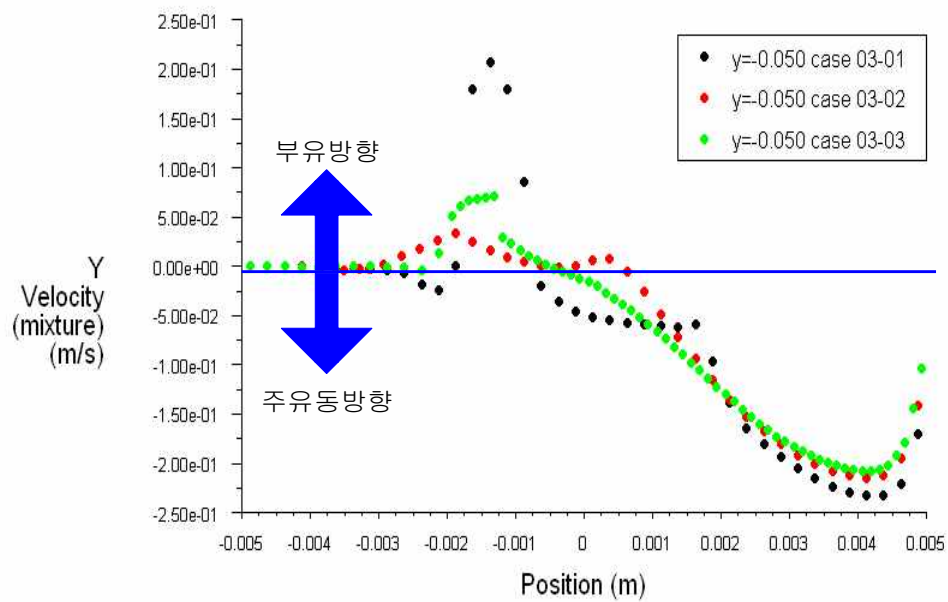


그림 3.5.22 반응기 내 수직방향 유속분포 (스페이스 B-type 미세공 형태)

나. 습식산화반응 실험장치 제작·평가

(1) 실험장치 설계·제작

중력식 습식 산화 반응기를 bench-scale로 설계하기 위하여 연속운전이 가능한 batch type 반응 유닛으로 설계 및 제작하였다. 시험 장치의 설계도면은 아래의 그림에 도시한 것과 같이 O_2 가스 부스터와 O_2 버퍼 탱크, auto-back pressure 레귤레이터, drain 밸브와 반응조로 이루어져있다.



그림 3.5.1 습식산화반응 실험장치

본 연구에서 제작한 습식산화 반응기는 capacity는 20 L이고 직경 224.6 mm, 높이 525 mm의 원형 배치반응기로 이루어져있다. 배치반응기로 중력식 습식산화 반응기로 가정하여 유기물의 산화 반응 메커니즘을 수행하기 위해 시뮬레이션 데이터와 유사한 조건에서 반응을 수행하였다.

중력식 습식산화 반응기에서 유기물의 분해가 효과적으로 일어나는 깊이 1000~1500 m의 반응기 모델을 설계하여 동일한 조건에서 반응을 수행하고자 배치 반응 시스템을 설계하였다.

본 연구에서 제작한 반응기는 316 SS 재질로 제작하고 최대 반응온도 400℃, 180 bar까지 가압 가능한 가압습식반응기이다. 반응기는 온도 조절을 위한 heating&cooling 시스템이 갖추어져 있으며, 압력 조절을 위한 air buffer tank(cap. : 10L, P : 100 bar)와 가스 주입을 위한 mass flow controller로 이루어져있다. 그 위에 혼합을 위한 임펠러와 온도와 압력 조건별 실험 후 샘플링을 할 수 있는 샘플러 파트로 이루어져 있다.

PFR로 이루어진 중력식 습식산화 반응기를 배치형태로 제작한 것에 두 가지 이유가 있다. 첫 번째는 저렴한 초기 설치 비용문제이다. 실제 유기물 제거에 효율적인 성능을 보이기 위해서는 1000~1500 m 깊이의 반응기를 설계하여 설치하여야 하는데 이는 초기 설치비용이 비싸다는 단점이 있다. 또한, 깊이별 반응 진행률을 가정이나 시뮬레이션 데이터를 통한 계산된 값이 아닌 샘플링 과정을 통해 원하는 조건에서 실험을 진행할 수 있다는 장점이 있

어 이와 같이 batch type 반응기를 설계 및 제작하였다.

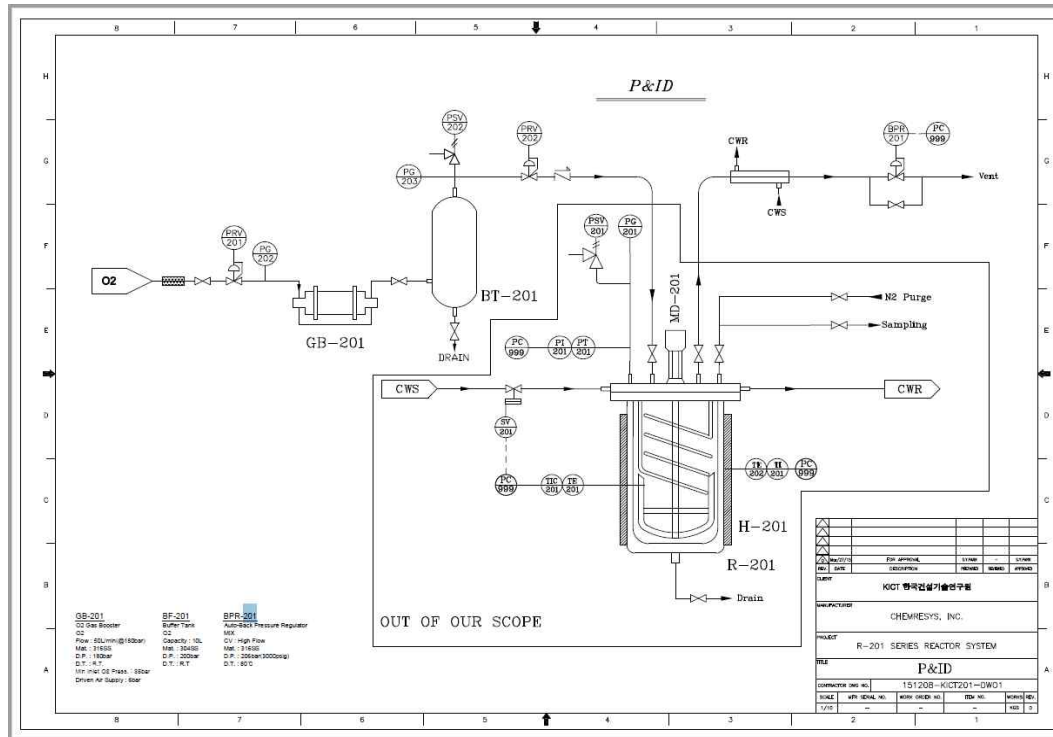


그림 3.5.2 습식산화반응시스템의 P&ID

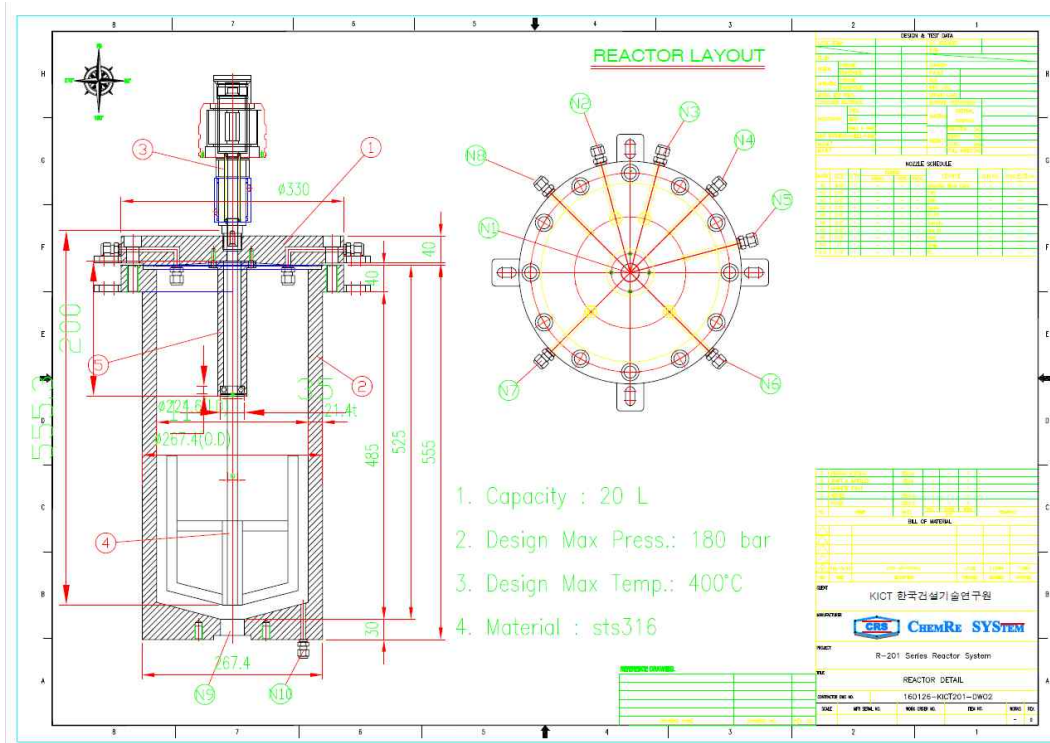


그림 3.5.3. 배치 반응기의 layout

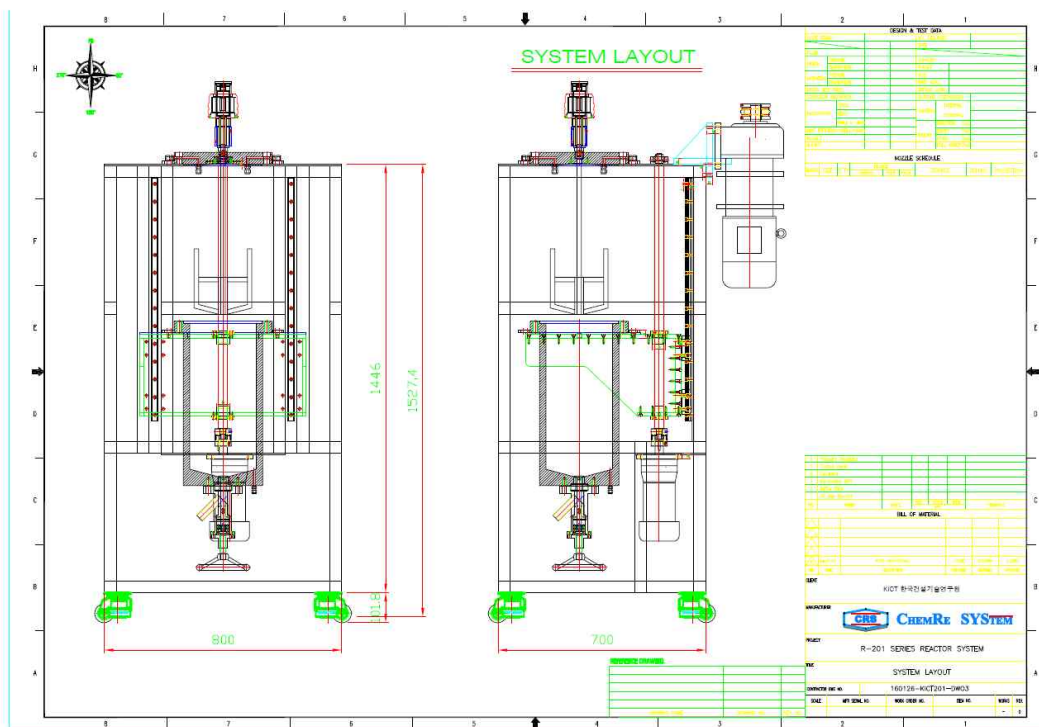


그림 3.5.4 습식산화반응 시스템의 layout

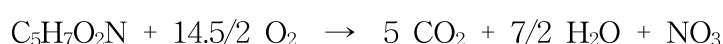
(2) 반응 조건

유체의 흐름은 down flow에서 up flow로 진행되는데 down flow 끝 지점에서 산화제가 공급되므로 그 부분부터 산화 반응이 이루어짐. 따라서 up flow에서의 반응기의 높이 별 온도, 압력, 체류시간 조건을 계산하여 batch 반응기에서 구현하였다. 실험 조건 값은 아래 표에 나타내었다. 체류시간은 100 m의 높이를 3분 동안 지나는 시뮬레이션 결과 값을 이용하여 계산하였다.

표 3.5.1. 시뮬레이션 데이터를 이용한 반응기 높이에 따른 변수 조건

변수 반응기 높이	온도(°C)	압력(atm.)	체류시간(min.)
300 m	259	62	39
500 m	277	73	33
700 m	291	85	27
1000 m	303	97	18
1500 m	336	126	3

반응에 사용한 폐수의 슬러지의 유기물은 박테리아로 가정하여 필요 산소량을 계산하였다. 박테리아의 산화 반응 방정식은 아래와 같았고,



반응시 여과 후 용액을 사용하므로 아래 표 결과 총 유기탄소량은 42.9 mg/L가 포함되어 있으므로 박테리아의 양은 113 mg $\approx$ 120 mg 정도 포함되어 있다고 가정하고 계산하였다. 폐수 1 L에 포함된 탄소를 분해하는데 요구되는 산소량은 $232/113 = 2.053 \text{ gO}_2/\text{gsludge}$ 이고, 이를 부피로 환산할 경우 $(2.053 \text{ gO}_2/\text{gsludge})/(1.331 \text{ g/L}) = 1.542 \text{ LO}_2/\text{gsludge}$ 였다. 여기에서 사용된 밀도 조건은 20 °C, 1 atm. 조건에서 공기밀도이다. 슬러지 120 mg_{sludge} 주입시 $0.12 \text{ gsludge} \times 1.542 \text{ LO}_2/\text{gsludge} = 0.185 \text{ LO}_2$ 이고, 초기 실험을 16 L의 폐수로 실험을 수행할 경우 2.96 L $\approx$ 3 L 반응 조건으로 연구를 수행하였다.

표 3.5.2 산화제 소요량

실험 조건	양
슬러지 양	습식산화에서 적합한 슬러지양 10~100 g/L, 여과한 침출용액을 사용했으므로 실제 슬러지양은 120 mg/L
이론적 필요 산소량	2.0537 gO ₂ /gsludge
실험에 사용하는 하수 양	16 L
필요 산소량	120 mg _{sludge} 주입시 0.185 LO ₂ 산소 필요 16 L 주입시 2.96 LO ₂ 필요 3 LO ₂ 필요

시료는 여과 후 사용. 실험 조건은 표 3.5.3에 나타난 대로 수행하였다. Sample 1과 2는 산화제가 미치는 영향을 알아보기 위해 수행하였고, 반응기의 높이 기준 300 m 일 때의 시뮬레이션 결과에 맞추어 반응을 수행하였고, 3은 1000 m 기준일 때의 데이터였다.

표 3.5.3 실험 조건

시료명	높이 (upflow기준, m)	온도 (°C)	압력 (atm.)	반응시간 (min.)	산화제 (L)
Sample 1	300	259	40.5	39	X
Sample 2	300	259	40.5	39	O
Sample 3	1000	303	64	18	O

(3) 실험 방법 및 결과

- ① Buffer tank에 공기를 충분히 주입하여 O₂ buffer tank의 압력보다 높게 조절하여 O₂ 주입한다.
- ② 폐수를 주입한다.
- ③ Mass flow controller를 통해 분당 1000 ml의 속도로 산소를 주입한다.
- ④ 조건별(1500, 1000, 700, 500, 300 m) 세팅 온도와 압력을 설정한 후, 실험 수행한다.
- ⑤ 반응 시간을 조절한 후, 시료 샘플링한다.

여과한 원수와 반응을 진행한 Sample 1~3을 분석한 결과는 아래 표와 같았다.

표 3.5.4 분석결과(단위 mg/L, ppm)

시료명	BOD	COD	SS	TOC	DOC	T-N	T-P
오수	18.8	28.2	26.0	42.9	37.0	17.14	1.19
Sample 1			20.5	38.1	25.4	4.71	0.038
Sample 2			14.5	6.1	4.0	13.47	0.06
Sample 3			14.0	16.5	11.0	3.29	0.053

산화제의 주입 유무에 따라 SS는 오수 대비 23 %, 총 유기탄소는 74.6 %가 더 제거되었음을 확인할 수 있었다. 산화제를 넣지 않은 sample 1도 전체적으로 부유물질 21 %, 총 유기탄소 11 %, 용존 유기탄소 31 %, 총 질소 73 %, 총 인 97 %가 제거된 것을 분석을 통해 알 수 있었는데, 이는 반응기 내부의 공기 내에 산소와 반응한 것으로 예상할 수 있었다.

산화제가 제한반응물로 작용했기 때문에 충분히 주입한 sample 2에서는 sample 1에 비해 2배 이상 오염물질이 감소된 것을 확인할 수 있었다. 특히 총유기탄소의 경우 89 %가량 제거되어 효율적으로 산화제가 반응에 참여했음을 확인할 수 있었다.

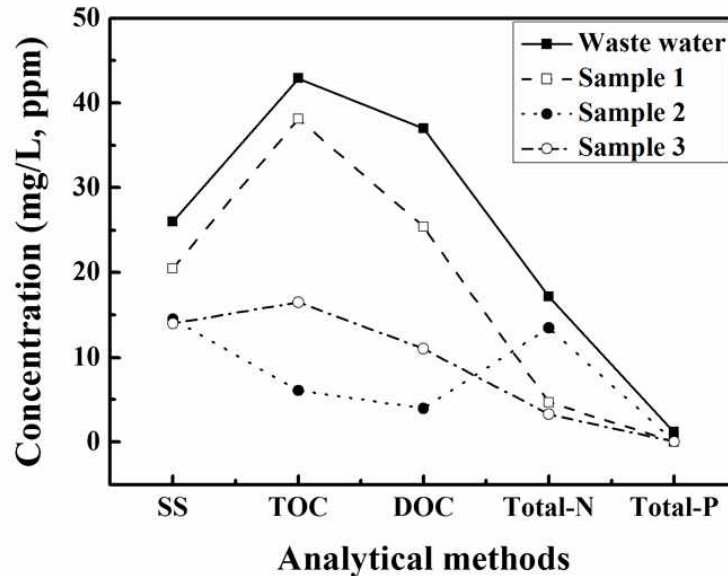


그림 3.5.5 시료 별 분석 결과

다. 시사점 및 소결

중력식 습식산화반응기 내부 산화제의 부유 특성 및 슬러지와 산화제의 혼합 특성의 검토를 위하여 비정상상태 난류유동 기반의 VOF(volume of fluid) 이상유동 평가 모델을 작성하였으며, 산화제 공급부 하류 유동 가시화 과정에서 취득된 이미지를 이용하여 수치해석 모델의 정성적 유사성 평가를 수행하였으며, 미소기포의 크기, 수량의 상호 비교를 통하여 정량적 상관관계(상관관계 88.81%)를 검증하였다.

반응기 내부 유동특성 결정 요소의 평가를 위하여 내부 압력 및 하류 방향 심부 온도 변화에 의한 슬러지, 산화제의 유동 특성을 검토하였으며, 반응기 내부 압력 변화, 하류 온도 변화가 유동장 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

이는 온도 T 와 장력 p 에서 바뀌지 않는 상태에 있는 기브스 자유 에너지 G 에 대한 면적 A 의 편미분 형태로 결정되는 표면장력 σ 의 특성이 반영된 것으로, 산화제 미소 버블화를 통한 표면적을 최대화하기 위해서는 표면장력 이상의 난류에너지가 필요한 것으로 평가되었다.

반응기 내부에 공급된 산화제의 부유를 방지하기 위해서는 슬러지 유동부 최소 유속이 슬러지와 산화제의 밀도 차에 의한 부유속도 이상(0.1762 m/s)으로 유지되어야 하는 것으로 평가되었다.

또한 산화제의 미소화 분할을 위해서는 슬러지와 산화제 유동층 사이에 유속차 등을 유도하여 난류강도를 증가시켜야 하는 것으로 평가되었으며, 이를 위해서는 미소 산화제 공급부를 반복적으로 다량 설치하거나, 산화제 공급부 형상 변화를 통하여 공급부 주변의 난류강도를 증가시켜야 하는 것으로 분석되었다.

6 GPR 경제성 분석

가. 경제성 검토결과

(1) 해외 유사사례 조사

지역	처리용량 및 성상	부산물	운영자	원청기술자	설치년도
Apeldoorn, Holland	하수슬러지 100톤·dry/일	- CO ₂ - 스팀	Vartech	Genesyst (USA)	1992년
Huston, USA	MSW중 유기성 폐기물 90톤 + 하수슬러지 10톤 = 100톤·dry/일	- 에탄올 - CO ₂ - 스팀	Oxidyne Corporation	Genesyst (USA)	1992년
New Jersey, USA	MSW중 유기성 폐기물 216톤 + 하수슬러지 24톤 = 100톤·dry/일	- 에탄올 - CO ₂ - 스팀	-	Genesyst (USA)	1996년
St. Louis, USA	MSW중 유기성 폐기물 680톤 + 하수슬러지 70톤 = 750톤·dry/일	- 에탄올 - CO ₂ - 스팀	-	Genesyst (USA)	1997년

(2) 경제성 검토

건설비는 크게 수진반응기를 설치하기 위한 심층굴착비와 전처리설비, 반응기, 후처리설비 등으로 대별된다. 심층 굴착비는 깊이에 따라 1 km 이내인 경우에 600,000원/m~700,000원/m, 2 km 이내인 경우에 750,000원/m~900,000원/m 정도로 조사되었다.

전처리설비를 포함한 반응시스템 설비비는 서울시에서 네덜란드 Vartech사 사례조사를 인용하였으며, 본 제안기술의 경우에 건설비는 1.28억원/ton으로 조사되었으며, 운영비는 43,000원으로 조사되었다. 슬러지 액상화 방식의 경우에 건설비가 1.65억원/ton, 운영비가 45,000원/ton인 것으로 조사되었다.

상기 설비의 경우에 내구년수 20년을 기준으로 계산하였으며, 액상화 공법 대비 본 제안기술의 건설비는 약 78%, 운영비는 약 95% 수준으로 평가되었다. 비교한 액상화 방식은 감량화율이 낮기 때문에 채택될 가능성이 적고, 지상식 WAO 방식을 도입할 경우에 소요동력이 크게 문제가 될 것으로 평가된다.

미국의 GeneSysts나 네덜란드의 Providentia Envio. Solutions 등은 비용 측면에 있어 기존 소각방식에 비하여 약 40%의 절감 효과가 있는 것으로 평가되고 있으나 열회수, 연료전환, 환경규제 등을 고려시 효과는 더 클 것으로 예측된다.

그리고 유기성 폐기물로부터 생산되는 가스를 정제, 변환하여 다양한 연료(에탄올, 알코올, 합성가스(CO+H₂)등의 생산이 가능하며, GPR 에너지 전달계통과 반응기를 건설하기 때문에 기술개발 성공시 천공 및 기자재 산업 연관 등 수반효과가 클 것으로 예상된다.

7. 후속 로드맵 수립

가. 개요

○ 배경

- 성능 혁신이 가능한 침단기술 개발 및 적용
- 비용 저감을 위한 보다 효율적인 설계기술 확보
- 상용급 안정성(RAM, 내구성, 유지보수성 등) 확보
- 기준, 규격, 시험방법 및 시설 등 표준 구축
- 시범적용을 통한 사례 및 사용적합성을 확보

○ 주요범위

선행연구를 기반으로 아래와 같은 세부과제를 도출하였으며, 세부수행범위는 다음 표와 같다.

- 과 제 명 : GPR를 이용한 에너지 저감형 습식산화플랜트 실용화 개발
- 1세부과제: GPR 기반 습식산화반응기 설계기술 개발
- 2세부과제: 전처리 및 후처리 연계공정기술 개발
- 3세부과제: GPR 기반 습식산화플랜트 제작 및 시공기술 개발

표 3.6.1 세부과제별 수행범위

세부과제	수행범위
1세부과제:	- GPR 반응기 개량 및 Scale-up 설계기술 - Scale-up 설계 솔루션 - 반응기 부식방지구조 - 통합운영제어시스템 설계기술
2세부과제:	- 슬러지 전처리공정 설계기술 - 산화반응 부산물 후처리공정 설계기술
3세부과제:	- GPR 기반 습식산화플랜트 사내표준 - GPR 반응기 및 기자재 제작기술 - 시스템 설치 및 유지보수기술

○ 추진전략 : 추진단계: 2단계 5년 제안

- 1단계 (2018-2020): 핵심기술 성능개선

선행연구에서 확보된 요소기술을 토대로 핵심기술별 비교 우위의 성능을 확보하고 기술역량을 집중하여 통합성능을 확보하는 단계임

※ 선행연구성과를 기반으로 실용화 수준의 Scale-up 및 효율 개선

- 2단계 (2021-2022): 시범적용사업 → 사용적합성 확보

제1단계에서 확보된 핵심기술을 기반으로 현장 적용성을 실증하는 단계임

※ 하수처리장 공정계통에 연계하여 성능 및 사용 적합성을 실증

나. 후속 실용화 과제의 필요성

(1) 유기성 폐기물 처리 및 에너지화 시급

- 국내외적으로 하수슬러지나 음식물 등 해양투기 및 처리와 관련하여 규제가 강화되고 있음
- 이에 대한 최적의 대안으로 효율적인 처리기술과 에너지화 기술을 동시에 적용하여 사업성을 높일 필요가 있음

(2) 선진기술과 경쟁이 가능한 첨단기술을 확보

- 창의적 아이디어와 IT, NT, BT 등 첨단기술의 응용 및 접목을 통하여 핵심 기자재의 성능을 혁신하고,
- 컴팩트/모듈화 계통 등 응용설계기술 등 중기적인 관점에서 구동(driver) 역할을 하는 기술에 투자 필요
- 핵심기술은 첨단·융합기술(소재, 구조, 마이크로 응용, 기자재 등)을 기간 내에 개발하여 성능과 비용 측면에서 특화된 기술의 확보가 시급

(3) 첨단/핵심기술을 기반으로 상용설계기술력의 확보가 시급

- 응용기술(개발/기획-grand design, 공정, 기본설계, 핵심 장비)에 대한 선진사의 기술 장벽으로 후발기업의 접근은 제한적임
- 부분적으로 요소기술이나 선행기술이 추진되었으나 상용설계 및 시공기술로 집약하기에는 많은 기간과 투자가 선행되어야 할 것임
- 시스템의 안정성, 내구수명, 유지보전성, 가용도 등에 대한 신뢰성을 담보할 수 있는 데이터 확보 필요

(4) 기술표준과 제도, 시범사례, DB 등 보급인프라 구축

- 기준, 표준, 규격 등과 평가를 통하여 현장에서 사용적합성을 확보하여야 함
- 현장시범적용사례를 통하여 기술력 및 데이터의 신뢰를 확보하는 것이 필요
- 해외시장 진출 및 경쟁력을 확보하기 위해서는 허브(HUB)형 기반기술의 발굴과 지원여건의 구축이 필요

다. 후속 실용화 과제의 목표 및 내용

(1) 최종목표

- GPR을 이용한 실용급 습식산화플랜트 설계기술 및 사용적합성 확보
 - 25 ton/day 급 GPR 습식산화반응기 설계
 - 전처리 및 후처리 공정 최적설계기술 개발
 - 통합제어 및 운영시스템 개발
 - 통합설계용 상용솔루션
 - 시스템 RAM 성능 97% 이상 확보
 - 시스템 및 기자재 설계 및 제작 표준
 - 시범적용 및 사용적합성 확보

· 성능지표 (performance Index)

(주요성능 Spec ¹⁾)	단위	개발목표치		
		선행연구	실용화	상용화
용량	ton/h	0.5 ton/h	1.5 ton/h (prototype)	2.0 ton/h
residue	%	10%	7% (prototype)	5%
소비동력	%	60%	60% (prototype)	60%
에너지 회수	%	90%	92% (prototype)	93%
RAM	%	-	93% (prototype)	97%
			(prototype)	

(2) 연차별 목표 및 내용

구분	목표 및 내용	예상성과물
1차 년도	·실용급 GPR 플랜트(20톤/일) 실시설계 완료 ·에너지 저감을 위한 직접 열교환 방식의 열교환장치 설계 ·플랜트 에너지 및 물질수지 모의 ·자동운전 및 모니터링을 위한 프로그램 개발	·상용급 GPR 플랜트(10톤/일) 및 설계인자 ·고효율 열교환장치 ·자동운전 프로그램
2차 년도	·실용급 GPR 플랜트(20톤/일) 장치 제작 ·실용급 GPR 플랜트(20톤/일)의 하수처리장 적용, 시운전 ·실용급 플랜트 문제점 분석 및 보완 ·고효율 단일 혐기성 소화조 실내실험	·상용급 GPR 플랜트(10톤/일) ·상용급 GPR 플랜트시공 공정관리
3차 년도	·실용급 GPR 플랜트(20톤/일)의 하수처리장 적용, 운전 성능 확보 ·하수처리장 혐기성 소화조 효율성 평가(메탄생산능 평가) ·하수처리장 에너지자급방안 수립 ·고효율 단일 혐기성 소화조 개발 ·열, 유동해석에 의한 실용급 플랜트 설계	·상용급 GPR 플랜트 유지관리 및 운전 최적화 방안 매뉴얼 ·고효율 단일 혐기성 소화조 개발
4차 년도	·상용급 GPR 플랜트(25톤/일)의 하수처리장 적용, 운전 계속 ·상용급 GPR 플랜트+혐기성 소화조 적용, 시운전 ·상용급 GPR 플랜트 25톤/일 설계를 위한 Scale-up 인자 확보 ·슬러지 감량화 및 메탄가스 발생량 모니터링을 통한 사업	·상용급 GPR 플랜트 Scale-up 설계인자 ·개발기술의 환경신기술 확보

	성 평가	
5차 년도	·상용급 GPR 플랜트(25톤/일)의 하수처리장 적용, 운전 계속 ·국내·외 기술 수출방안 수립	·개발기술 상용화 ·국내·외 기술 수출전략 구축

라. 추진전략 및 체계

- (1) 산·학·연·관(지자체) 공동연구에 의한 개발기술의 실용화 추진
 - 하수처리시설 현장에 GPR 슬러지처리 플랜트 설치 및 운전
 - 환경관련 엔지니어사와 관련 연구를 수행한 실적인 있는 대학과 공동
- (2) 새로운 idea와 우수한 기술의 집목을 병렬적으로 진행
 - 기술분류 및 선택과 집중: 원천/일반/보유/중간진입/경쟁기술
 - 요구되는 기술수요와 투자효과, 투입 자원을 고려한 추진시기 결정
- (3) 독자기술의 성능평가, 시험을 위한 시설 구축
 - 연구 및 시험, 인증기반시설 구축방안
 - 독자 개발 기술의 인지도 제고
 - 부품 및 기자재의 신뢰성 확보
- (4) 사업수행에 중요한 핵심 Value Chain에 집중
 - value chain에 직접 관련되고 목표 달성에 영향이 큰 핵심기술 선정
(대형사업으로서 파급효과와 전략적 중요도, 기초/원천기술 개발 가능성)

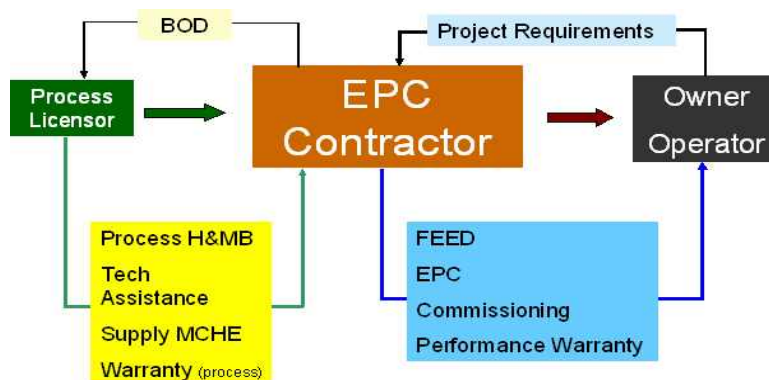


그림 3.6.1 공정라이센스와 EPC 연계성

마. 소요예산

통합과제 연구개발비는 표 3.6.2와 같이 총 10,500백만원이며 정부출연금 8,000백만원, 민간부담금 2,500백만원이다. 통합과제의 민간 부담금은 중소기업 기준으로 25% 이상을 책정하였다. 각 세부과제의 비용은 과제의 업무 내용에 따라 예상되는 인건비 및 직접비를 산출하여 계상하였다.

표 3.6.2 세부과제별 예산

(단위 : 백만원)

과제번호	세부과제	정부	민간	계
1-1	GPR 반응기 설계기술	4,900	1,500	6,400
1-2	전처리 및 후처리공정기술	5,000	2,000	7,000
1-3	시스템 제작 및 시공기술	13,000	4,000	17,000
계		22,900	7,500	30,400

바. 세부기술 선정기준

- ☐ 산업주도형 기술, 복합적 연구과제, 기술의 위험도 및 난이도, 상업화 가능성, 개발의 적시성, 기술트리 등 개발기술 순위결정을 위한 기술·정책적인 평가항목과 가중치를 이용하여 선정
- ☐ 본 사전기획에서는 핵심과제와 범위를 아래 절차에 따라 도출하였으며, 세부과제는 별도로 지정하지 않고 분야 또는 범주로 제시하였으며, 이는 향후 상세기획과 연구단장의 역할을 고려
 - 기술트리 분석을 통하여 플랜트 구성을 이해 ⇒ 기술분야 도출(H/W, S/W)
 - H/W 구성: 전처리, 습식산화공정, 후처리공정, 기자재
 - S/W 구성: 물성, 공정해석, 설계, 시공, 평가, 유지관리
 - 기술흐름(특허, 논문, 보고서) 분석 ⇒ 기술 주기 (도입⇒성장⇒발전⇒성숙)

표 3.6.3 기술변화에 기초한 기술발전주기 및 전개방향

기술분야	기술주기		기술전개방향
	선진사	국내	
GPR-WAO 반응기	성장	도입	과제 발굴 우선 순위에 가중치
전처리공정	발전	성장	집중적인 육성이 필요
후처리공정	발전	성장, 발전	과제 발굴 우선 순위에 가중치를 두고 육성
통합제어	발전	성장	과제 발굴 우선 순위에 가중치
RAM	성장	도입	집중적인 육성이 필요
기자재	발전	성장	집중적인 육성이 필요
시공기술	성숙, 발전	발전	안정적인 기간 사업화(고도화)
유지관리	발전	도입	집중적인 육성이 필요

- 기술수요 및 이슈 (산학연 전문가)와 연계한 평가 ⇒ 내부 연구진 의견 종합

표 3.6.4 세부기술 선정기준

항목	최우수	우수	보통	다소미 흡	미흡	비 고
1. 기술의 수요 및 이슈 대응 (시장, 기업, 환경)	5	4	3	2	1	
2. 개발의 적시성	5	4	3	2	1	
3. 기술의 파급성, 기여도 (기반)	5	4	3	2	1	
4. 개발의 가능성	5	4	3	2	1	
5. 미래 지향성	5	4	3	2	1	
총	총 35점 만 점					

사. 추진로드맵



제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 연구개발 최종목표 달성도

본 연구는 소비동력의 획기적 저감(60% 이상)과 열에너지 회수가 가능한 대심도 유기 폐기물 무해화 연속반응모델을 확보하여 관련기술의 실용화 추진을 위한 기반 마련을 위한 과제로서 다음과 같은 핵심 목표를 달성하였다.

- 아임계 조건하 대심도 유기폐기물 연속산화반응 해석모델(TRL3 수준)
- 대심도 연속·산화반응기 해석엔진 설계 소스코드(TRL4 수준)

본 연구의 수행을 통하여 정성적, 정량적인 최종 및 세부 목표를 달성하였으며, 이를 토대로 논문등재, 특허출원, S/W 등록 등 과학기술적 성과에 기여하였다.

1.1 정성적 목표 달성도

주요연구내용(연구성과)	1차년도~2차년도												달성도 (%)
	1차년도						2차년도						
연속산화반응메커니즘 규명													100%
GPR 이론모델 수립 및 보정													100%
GPR 반응모델 도출 및 검증													100%
GPR 소스코드 기초모델 작성/평가													100%
후속 로드맵 수립													100%

1.2 세부 목표별 달성도

목 표	달성도(%)	내 용
▪ 연속산화반응메커니즘 규명	100	◦ 대심도 습식산화반응 영향인자 검토 - 논문 등재: 별첨 성과집(SCI) ◦ 수직형 GPR 반응메커니즘 규명 - 영향인자 및 반응메커니즘 분석서 제시
▪ GPR 이론모델 수립 및 보정	100%	◦ 시뮬레이션 모델 수립 - 반응률(속도모델), 압력을 고려 - GPR 모델 설계서: 별첨 성과집

		◦ ANSYS 유동해석틀을 통한 습식산화반응에서의 산화제 공급부 해석 - 작성 : 별첨 성과집 - 논문등재 : 중력식 습식산화반응기 내 산화제 공급부의 유동특성에 관한 연구
▪ GPR 반응모델 도출 및 검증	100%	▪ 대심도 반응기 형식에 따른 Mass & energy 대심도 중력가압 연속습식산화반응기 모델링 - 대심도 연속산화반응기 모델 설계서 : 별첨 성과집 ◦ 시뮬레이션 프로그램 구현 - 프로그램 등록 : 별첨 성과집 ◦ 선행연구결과와 비교를 통한 해석모델의 완성도 평가 - 다양한 변수에 대한 최적화 시뮬레이션 수행 - 논문 등재 : 습식산화반응을 통한 중력식반응기로부터의 슬러지 처리 및 유기산 생산 공정모사
▪ GPR 설계코드 기초모델 작성 및 평가	100%	▪ 실용급 (1 ton/h) 급 공정계통 설계코드 구현 - 전처리, 대심도 습식산화, 후처리 공정을 구현 ◦ 결과 분석 및 활용성 평가 - 실용급 유량에 대한 시뮬레이션 및 특성 평가 - 작성: 별첨 성과집 * 논문 제출
▪ 후속 로드맵 수립	100%	▪ 추진체계/기간 : 연구단, 5년 (2018~) ◦ 세부기술 - GPR-WAO Plant 설계기술 - 전처리 및 후처리 공정설비기술 - GPR-WAO Plant 제작/시공기술

1.3 정량적 연구성과 달성도

성과지표		목표	실적	내 용
학술지 게재 논문	SCI	4	2	◦ Enhancement of volatile fatty acids production from rice straw via anaerobic digestion with chemical pretreatment ◦ Numerical Study on the Pool Boiling Heat Transfer of Water-Based Nanofluids on a Vertical Surface(예정, 2017.02)

	비SCI	7	5	◦ 습식산화반응을 통한 중력식반응기로부터의 슬러지 처리 및 유기산 생산 공정모사 ◦ Comprehensive study on volatile fatty acid production from Ettlia sp. residue with molecular analysis of the microbial community ◦ 중력식 습식산화반응기 내 산화제 공급부의 유동특성에 관한 연구 ◦ 비투멘 유체분리를 위한 오일처리공정의 설계와 평가 ◦ 익형 변화에 따른 유도공기 부상기 성능특성 연구 (2016.9 확정예정) ◦ Flow visualization of air-water two-phase flow in a rectangular mini-channel(예정, 2016.10) ◦ 대심도 관형 반응기 내 습식산화특성 모사에 관한 연구 (예정, 2016.12) ◦ 대심도 관형 습식산화반응에서 속도모델의 영향 분석 (예정, 2016.12)
특허출원	출원	2	3	◦ 습식산화반응 연속실험방법 및 장치구성 (2016.10) ◦ 대심도 관형 습식산화반응기와 결합된 후처리 및 연료화 활용방법(2016.10) ◦ 대심도 습식산화반응 촉진을 위한 미세기포 발생기구 및 제어방법(2016.10)
	등록	2	-	-
기술실시계약	건수	-		
전문인력양성			2	◦ 박사졸업(김정운) 박사후연구원 ◦ 석사졸업(조은비) 신진연구원
전문분야 국제협력		-		
시작품		-		
시제품		1	1	◦ 고온 고압용 습식산화반응 시스템
학술회의/발표		-	5	◦ Economical process of combined sludge disposal and volatile fatty acids production from gravity pressure reactor via wet air oxidation ◦ 습식산화반응을 통한 중력식 반응기로부터의 열전달 특성 및 슬러지 유래 유기산 생산 공정모사 ◦ Gravity pressure reactor economically dis-

				poses sludge with wet air oxidation re-action ◦ 대심도 습식산화 반응 모델과 가압 습식 반응기의 반응 결과 비교 및 해석(화학공학회, 2016. 10 발표)
기술확산 교류	-	10		◦ 이상유동, 비등 및 응축 초청 세미나 및 자문회의(2015년 4월 15일(수)) ◦ 아임계 산화반응 실험평가방안 전문가 자문(2016년 3월 7일(월)) ◦ 대심도 중력식 반응기 적용분야 및 효과 관련 전문가 자문(2015년 3월 4일(수)) ◦ Aspen plus 시뮬레이션 관련 전문가 자문(2015년 5월 22일(금)) ◦ 반응실험을 위한 장치구성 및 실험계획 등에 관한 자문(2015년 8월 5일(수)) ◦ GPR 공정 습식산화 성능인자 자문회의(2014년 11월 7일(금)) ◦ 한국화학공학회 2015년 봄 총회 및 학술대회 참여 (황인주 위원, 이홍철 수석, 박권우 박사후, 서태완 연구원, 장재영 학생연구원, 2015년 4월 22일(수)~24일(금)) ◦ 대한기계학회 플랜트 부문 2015년도 춘계학술대회 참여 (박권후 박사후, 서태완 연구원, 2015년 5월 21일(목)~22일(금)) ◦ YABEC(Young Asian Biochemical Engineers' Community) 2015 참여 (박권우 박사후, 2015년 10월 14일(수)~16일(금)) ◦ 한국화학공학회 2014년도 가을 학술대회 참여 (2014년 10월 22일(수)~24일(금))
기술지원	-			
산학연협력	-	1		◦ 산학연 연계 학생연구생 활용(장재영 학생)
연구 관련 홍보	-			
기타저작권	S/W	4	5	◦ 습식산화 반응에서의 중력식 반응기 내부온도 분포 시뮬레이션 프로그램 ◦ 중력식 반응기에서 슬러지 분해율 시뮬레이션 프로그램 ◦ 중력가압식 습식산화반응기 시뮬레이션을 위한 압력 계산 프로그램 ◦ 습식산화 반응 실험과 시뮬레이션 결과 비교 프로그램 ◦ 중력가압식 습식산화 공정에서 요구되는 에

2. 연구개발 목표의 기여도

구분	세부사항	비고
기술교류·확산	◦ 이상유동, 비등 및 응축 초청 세미나 및 자문 회의(2015년 4월 15일 (수)) ◦ 아임계 산화반응 실험평가방안 전문가 자문 (2016년 3월 7일(월)) ◦ 대심도 중력식 반응기 적용분야 및 효과 관련 전문가 자문(2015년 3월 4일(수)) ◦ Aspen plus 시뮬레이션 관련 전문가 자문 (2015년 5월 22일(금)) ◦ 반응실험을 위한 장치구성 및 실험계획 등에 관한 자문(2015년 8월 5일((수)) ◦ GPR 공정 습식산화 성능인자 자문회의(2014년 11월 7일(금)) ◦ 한국화학공학회 2015년 봄 총회 및 학술대회 참여 (황인주 위원, 이홍철 수석, 박권우 박사 후, 서태완 연구원, 장재영 학생연구원, 2015년 4월 22일(수)~24일(금)) ◦ 대한기계학회 플랜트 부문 2015년도 춘계학술대회 참여 (박권후 박사후, 서태완 연구원, 2015년 5월 21일(목)~22일(금)) ◦ YABEC(Young Asian Biochemical Engineers' Community) 2015 참여 (박권우 박사후, 2015년 10월 14일(수)~16일(금)) ◦ 한국화학공학회 2014년도 가을 학술대회 참여 (2014년 10월 22일(수)~24일(금))	위상제고, 성과확산
인력양성	◦ 장재영 학생연구생 ◦ 조은비 신진연구원 ◦ 김정운 박사후 연구원	인력 인프라 구축
관련분야 파급	◦ 건설엔지니어링사에서 습식산화공정 최적 설계 및 운용을 위한 기초데이터로 활용 ◦ 후속 로드맵 수립 - GPR-WAO Plant 설계기술 - 전처리 및 후처리 공정기술 - GPR-WAO Plant 제작/시공기술	성과 활용

제5장. 연구개발성과의 활용계획

1. 연구개발성과 활용방안

1.1 기본방향

가. 연구 성과물 신뢰성 향상 및 교류활동을 통한 연관분야 파악

- 향후 도출된 연구성과의 원천성 확보를 위한 이론 및 검증을 강화하고 다양한 교류 활동을 통하여 수요처, 개방형연구를 통한 시너지 제고

나. 연구 성과물의 실제적 활용도 제고를 위한 후속 실증연구와 연계

- 본 연구성과를 토대로 현장에 적용할 수 있는 실증기술의 확보에 기여할 수 있도록 중장기 로드맵을 준비하여 연구성과 접목을 통하여 실제적인 활용도 제고

연구성과	활용계획
▪ 습식산화, GPR, 촉매방식 등 기술(특허 포함)동향 분석결과	⇒ 해석모델의 회피특허, 반응기 형상·계통 설계, 후속 연구를 위한 공백기술 파악에 활용
▪ 수직형 GPR 반응 영향인자 및 반응메커니즘 분석, 산화제 공급부 해석결과	⇒ GPR 반응기 설계, 특허출원 아이디어, 후속 실용화 scale-up 모델개발에 활용
▪ GPR 시뮬레이션 모델 수립 및 비교·검증, 다양한 조건에 대한 최적화 시뮬레이션 결과	⇒ 해석엔진 설계 소스코드 개발, 후속 연구에서 상용급 설계코드 개발에 활용
▪ 유동 및 산화반응 실험을 위한 장치 설계/제작	⇒ 다상유동모델의 평가, 유동제어방법의 고안, 연속운전을 위한 시뮬레이터 설계에 활용

1.3 추진방안

가. 최종수요처 및 분야를 파악하여 실효성 제고

건설·에너지엔지니어링사 (태영건설, 벽산엔지니어링, TSK 등)에서 유기물 조성에 따라 습식산화 공정의 최적화 설계, 시스템 최적 운용을 위한 기초데이터로 활용하고자 한다.

나. 활용시기 및 방식을 검토하여 추진

본 연구는 기초연구로서 이의 Scale-up 및 실증 단계를 통하여 사용적합성을 확인이 필요하며, 현재 실용화 연구개발 추진을 위한 로드맵 반영, 차기 기술수요 제안 등을 통하여 '18년 착수를 목표로 추진하고자 한다.

2. 후속 연구계획

※ 3장의 후속연구로드맵으로 대체

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

해당사항 없음

제7장. 연구개발성과의 보안등급

해당사항 없음

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

해당사항 없음

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/ 기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	논문	Enhancement of volatile fatty acids production from rice straw via anaerobic digestion with chemical pretreatment	한국건설기술연구원		Bioproc. Biosyst. Eng.		2015.03.05	중복사사	
2	논문	습식산화반응을 통한 중력식 반응기로부터 슬러지 처리 및 유기산 생산 공정모사	한국건설기술연구원		한국화학공학회 논문집		2016.04.01	단독사사	
3	논문	중력식 습식산화반응기 내 산화제 공급부의 유동특성에 관한 연구	한국건설기술연구원		한국유체기계학회 논문집		2016.06.03	단독사사	
4	논문 발표	Gravity pressure reactor economically disposes sludge with wet air oxidation reaction	한국건설기술연구원		YABEC 2015		2015.11.00	단독사사	
5	SW	중력식 반응기에서 슬러지 분해율 시뮬레이션 프로그램	한국건설기술연구원		한국저작권위원회		2016.01.13	-	

참고 문헌

- A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (2000) 1 (1) 1.
- A. Goldstein, S. Lokatz, Sewage Sludge Oxidation at Chicago. Proceedings of the WPCF Conference, (1963) Seattle, WA
- A.K. Chowdury, W.C. Copa, Wet air oxidation of toxic and hazardous organics in industrial wastewaters, *Indian Chemical Engineer*, (1986) 28, 3.
- B.H. Cooke, M.R. Taylor, The environmental benefit of coal gasification using the BGL gasifier, *Fuel* (1993) 72, 305.
- B. Veriansyah, J.-D. Kim, J.-C. Lee, Destruction of chemical agent simulants in a supercritical water oxidation bench-scale reactor, *Journal of Hazardous Materials*, (2007) 147, 8.
- D.C. Day, R.R. Hudgins, and P.L. Silveston, Oxidation of propionic acid solution, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (1973) 51, 733.
- F. Luck, Wet air oxidation: past, present and future, *Catalysis Today*, (1999) 53, 81.
- G. Tezcanil-Guyer, N.H. Ince, Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes, *Ultrasonics*, (2004) 42 (1-9), 603.
- H.-C. Lee, J.-H. In, S.-Y. Lee, J.-H. Kim, C.-H. Lee, An anti-corrosive reactor for the decomposition of halogenated hydrocarbons with supercritical water oxidation, *Journal of Supercritical Fluids*, (2005) 36, 59.
- J. Gran-Heedfeld, S. Schluter, M. Daun, Modeling and simulation of deep well reactors for the wet air oxidation of sewage sludge, *Chemical Engineering and processing*, (1995) 34, 121.
- J. Herold, Proc. 4th Symp. Entretiens de la Technologie, Lyons, 11 April 1995.
- J.H. Carey, J. Lawrence, H. M. Tosine, Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, (1976) 16 (6), 697.
- J.J. Rook, Formation of Haloforms during Chlorination of natural Waters, *Water Treatment and Examination*, (1974) 23, 234.

-
- J.L. Bernal, J.R.P. Miguélez, E.N. Sanz, E.M. Ossa, Wet air oxidation of oily wastes generated aboard ships: kinetic modeling, *Journal of Hazardous Materials*, (1999) 67 (1), 61.
- J.-L. Shie, C.-H. Lee, C.-S. Chiou, C.-T. Chang, C.-C. Chang, C.-Y. Chang, Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst, *Journal of Hazardous Materials*, (2008) 155(1 - 2), 164.
- J.R. McDonald, V.W. Page, R.M. Belliss, Wet-air oxidation of sludge at Hockford sewage works, *Effluent and Water Treatment Journal* (1974) January, 13,
- K. Holzer, *Behandlung von Problemabwässern. Umwelt*, (1991) 21, 179.
- K. Kim, K. Kim, M. Choi, S. H. Son, J. H. Han, Treatment of ion exchange resins used in nuclear power plants by super- and sub-critical water oxidation - A road to commercial plant from bench-scale facility, *Chemical Engineering Journal*, (2012) 189 - 190, 213.
- L. Janez, and P. Albin, Catalytic wet-air oxidation process: A review, *Catalysis Today*, (2007) 124, 172.
- L. Lixiong, C. Peishi, and F.G. Earnest, Generalized kinetic model for wet oxidation organic compounds, *AIChE*, (1991) 37, 1687.
- L.K. Wang, Y.-T. Hung, N.K. Shammas, *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*, (2007) 5.
- M. Falcon, B. Peyrille, P. Peilhac, J.N. Foussard, H. Debellefontaine, *Journal of Water Science* (1993) 6, 411.
- M. Fukatawa, H. Takahashi, G. Inoue, T. Fujioka, *Proceedings IDA/WRPC World Conference on Desalin Water Treatment*, (1993) 1, 231.
- M.J. Dietrich, T.L. Randall, and P.J. Canney, Wet Air Oxidation of Hazardous Organics in Wastewater, *Environmental Progress* (1985) 4 (3) 171.
- M. Lovo, H.A. Deans, V. Balakotaiah, Modeling and simulation of aqueous hazardous waste oxidation in deep well reactors, *Chemical Engineering Science*, (1990) 45 (8), 2703.
- NS-LC Wastewater Treatment System - Catalytic Oxidation', *Nippon Shokubai Technical Leaflet*.
-

-
- Passaic Valley Sewerage Commissioners, Annual Report (1996).
- P.C.M. Knops, D.L. Bowers, A. Krielen, F.J. Romano, The start-up and operation of a commercial below-ground aqueous phase oxidation system for processing sewage sludge. VerTech Treatment Systems Technical Documentation (1993).
- P.E.L. Williams, D.C. Day, R.R. Hudgins, and P.L. Silveston, Wet air oxidation low molecular weight organic acids, Water pollution Resources (1973) 8, 224.
- Ph. Botella, F. Cansell, Th. Jaszay, J.P. Frayret, M.H. Delville, Experimental set-up for electrochemical measurements in hydrothermal sub- and supercritical oxidation: polarization curves, determination of corrosion rates and evaluation of the degradability of reactors during hydrothermal treatments of aqueous wastes, Journal of Supercritical Fluids, (2003) 26, 157.
- Ph. Striolo, J.L. Pech, H. Debellefontaine, Proceedings of the First International Conference On Advanced Oxidation Technologies, London, Ontario, (1994) 184.
- Ph. Striolo, J.L. Pech, H. Debellefontaine, Proceedings of the First International Conference On Advanced Oxidation Technologies, London, Ontario, (1994) 363.
- Q. Zhang and K.T. Chuang, Kinetics of wet oxidation of black liquor over a Pt-Pd-Ce/alumina catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, (1998) 17, 321.
- R.P. Shibaeva, L.O. Atovmyan, and L.P. Rozenberg, The crystal structure of the ionic 1:1-complex of ditoluenochromium and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, $[(C_6H_5CH_3)_2Cr]^+(C_{12}H_4N_4)^-$, Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, (1969) 12, 649b.
- S. Bachir, M. Ambrosio, V. Federici, H. Barnier, Optimization of the degradation of organic complexants by Wet Air Oxidation, Analysis, (1998) 26, 389.
- S.J. Gerdemann, A. Landsberg, The gravity-pressurized reactor as a means to efficiently carry out metallurgically important reactions, Chemical Engineering Science, (1992) 47 (13-14), 3753.
- S. Na, Y.-G. Ahn, M. Cui, J. Khim, Significant diethyl phthalate (DEP) degradation by combined advanced oxidation process in aqueous solution, Journal of Environmental Management, (2012) 101 (30), 104.
- S. Schlüter, J. Grän-Heedfeld, M. Daun, Modelling and simulation of a deep well reactor for the wet air oxidation of sewage sludge, Chemical Engineering & Processing:
-

- S.T. Kolaczowski, P. Plucinski, F.J. Beltran, F.J. Rivas, D.B. McLurgh, Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design, Chemical Engineering Journal, (1999) 73, 143.
- S.Z. Rouhani, E. Axelsson, Calculation of void volume fraction in the subcooled and quality boiling regions, International Journal of Heat and Mass Transfer, (1970) 13 (2), 383.
- T. Nam, J.-M. Kim, M.-K. Kim and H. Kim, W.-H. Kim, Low-temperature Atomic Layer Deposition of TiO_2 , Al_2O_3 , and ZnO Thin Films, Journal of the Korean Physical Society, (2011) 59 (2) 452.
- T.Q. Armando, F. Muhammad, K.Y. Kang, D. Hiroyuki, and F. koichi, Low molecular weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic waste, Journal of Hazardous Materials, (2002) B93, 209.
- T. Wenwei, Z. Xingping, Z. Jianfu, G. Guowei, L. Yiju, and N. Yaming, The study on the wet air oxidation of highly concentrated emulsified wastewater and its kinetics, Separation and Purification Technology, (2003) 31, 77.
- W.-W. Chu, V. Yang, J. Majdalani, Premixed flame response to acoustic waves in a porous-walled chamber with surface mass injection, Combustion and Flame, (2003) 133 (3), 359.
- Y. Calzavara, C. Jousset-Dubien, H.-A. Turc, E. Fauvel, S. Sarrade, A new reactor concept for hydrothermal oxidation, Journal of Supercritical Fluids, (2004) 31, 195.
- Y.-C. Chien, H. P. Wang, K.-S. Lin, Y. W. Yang, Oxidation of printed circuit board wastes in supercritical water, Water Resources, (2000) 34 (17) 4279.
- Y. Harada, K. Yamasaki, Proceedings IDA/WRPC World Conference on DesalinWater Treatment, (1993) 2, 505.
- 2011 유기성 폐자원 에너지 활용시설 현황조사, 환경부, 2012.
- 2030, 하수슬러지 감량 및 바이오가스 생산 활용 계획(안), 환경부, 2012.
- 김영노, 김갑수, 유기성 폐수 처리기술 개발동향 및 향후 과제, 환경논단.
- 송철우, 김남찬, 류재근, 최신 하수슬러지 처리 및 자원화 기술동향, 환경논단.
- 안재환, 하수슬러지의 습식산화반응에 대한 동력학적 연구, 대한환경공학회지, (2005) 27,
-

안재환, 저임계 습식산화반응에서 산화제가 하수슬러지의 분해에 미치는 영향, 한국폐기물학회지, (2005) 22, 758.

안재환, 조완선, 배우근, 습식산화에 의한 하수슬러지의 분해 및 유기산 생성 특성, 한국폐기물학회지, (2004) 21, 19.

안재환, 조완선, 지재성, 배우근, 이미경, 습식산화 반응에서 촉매 및 pH가 하수슬러지의 분해에 미치는 영향, 대한환경공학회지, (2004) 26, 1086

음식물류 폐기물 처리시설 운영현황, 환경부, 2012.

전국 하수슬러지 처리 현황, 환경부, 2014.

정진훈, 이승우, 광촉매 반응을 이용한 친환경 시멘트 콘크리트 연구현황 및 도로 시설물에의 활용방안, 세라믹스 종합 정보 전문지, (2011) 282.

조민정, 강윤환, 김지형, 황경엽, 습식산화를 이용한 침출수의 처리, 대한환경공학회지, (1999) 21, 1497.

최지용, 김창덕, 녹색기술 적용촉진을 위한 제도개선 방안 : 하수슬러지 및 고농도 액상폐기물을 중습으로, 한국환경정책평가연구원 연구보고서, 2011.

하수도통계, 환경부, 2010.

환경통계연감, 환경부, 2011.

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.