

Dimethyl methylphosphonate(DMMP)의 초임계수 산화반응

이해완[†] · 류삼곤 · 이종철 · 홍대식

국방과학연구소 화생부
300-600 대전시 유성 우체국 사서함 35-1
(2006년 2월 17일 접수, 2006년 7월 24일 채택)

Supercritical water oxidation of Dimethyl methylphosphonate(DMMP)

Hae-Wan Lee[†], Sam-Gon Ryu, Jong-Chol Lee and Deasik Hong

Department of Chemical and Biological Defense, Agency for Defense Development, Yuseong P.O. Box 35-1, Daejeon 305-600, Korea
(Received 17 February 2006; accepted 24 July 2006)

요 약

연속식 SCWO 반응기를 이용하여 DMMP의 초임계수 산화반응을 반응온도 440~540 °C, 반응압력 242 bar, 체류시간 10~26 초, 과잉산소량 -40~200%의 조건 하에서 수행하였다. 반응온도 540 °C에서 DMMP 분해율은 99.7% 이상으로 높았으며, DMMP의 농도가 증가함에 따라 DMMP 분해율은 증가하였다. 산화제 농도 변화에 따른 분해율은 양론비 이하에서는 현저하게 영향을 받았으나, 양론비 이상에서는 큰 차이가 없었다. DMMP 분해율이 85% 이상인 30개의 실험결과로부터 DMMP의 초임계수 산화반응 속도식을 도출하였다. Pre-exponential factor는 $(1.10 \pm 0.76) \times 10^6$, 반응 활성화에너지는 90.66 ± 3.87 kJ/mol, DMMP와 산소에 대한 반응차수는 각각 1.02 ± 0.03 , 0.32 ± 0.03 로 모델에 의한 예측값과 실험값은 잘 일치하였다.

Abstract – Supercritical water oxidation of DMMP using continuous flow reactor was studied at temperature ranging from 440 to 540 °C and a fixed pressure of 242 bar. The range of residence times in the reactor was from 10 to 26 s, and oxygen excess value varied from -40 to 200 %. Destruction efficiencies (DE) of DMMP were greater than 99.7 % at 540 °C, and increased as the DMMP concentrations were increased. DE of DMMP were significantly affected by oxygen concentration under stoichiometric amount, but showed little difference over stoichiometric amount. On the basis of 30 data with conversions greater than 85 %, kinetic correlations for the DE of DMMP were developed. The pre-exponential factor was $(1.10 \pm 0.76) \times 10^6$, and the activation energy was 90.66 ± 3.87 kJ/mol, and the reaction orders for DMMP and oxygen were 1.02 ± 0.03 , 0.32 ± 0.03 , respectively. The model predictions agreed well with the experimental data.

Key words: Supercritical Water Oxidation, DMMP, Kinetics

1. 서 론

초임계수 산화반응(supercritical water oxidation, SCWO)은 임계점(374 °C, 221 bar) 이상의 온도, 압력 하에 있는 물의 특이한 물성을 이용하여 유기 폐기물을 분해하는 청정기술이다. 물을 초임계 압력보다 높은 압력에서 등압 가열하면 상온, 상압에서 물이 지니고 있던 밀도, 확산계수, 유전상수 및 이온해리곱 등과 같은 특성이 임계온도를 통과하면서 급격하게 변화한다. 표준상태의 물은 많은 화합물과 이온결합을 갖는 물질의 훌륭한 용매이나, 유기화합물과 기체는 잘 섞이지 않는다. 그러나 물이 초임계상태에서는 밀도와 유전상수가 낮아져 저밀도의 비극성 용매와 같이 거동하여 기체 및 유기물질의 용해도가 높아지고 이에 의해 상경계가 없어지므로 매

우 높은 물질전달 속도를 갖게 되며 이로부터 반응속도가 증가하고 반응이 균일하게 진행된다[1]. 반면 무기염들의 용해도는 급격하게 감소한다. 초임계수에 산화제가 존재하면 유기물은 1분 이하의 체류시간에서도 빠르게 반응하여 CO₂와 물로 완전산화되며 유기물에 붙어 있는 질소는 주로 N₂로 전환된다. 짧은 체류시간으로 운전이 가능하므로 이에 따른 장치 소형화가 가능하며 반응생성물이 환경에 무해한 CO₂와 물이므로 이차 오염이 없다. 그러나 초임계수 산화공정은 고온, 고압 그리고 높은 산화분위기 때문에 반응기의 부식이 매우 심하다. 특히 인, 황, 염소, 불소 등 이성원자가 함유된 화합물로 이루어진 폐수를 SCWO로 처리하는 경우에는 무기산의 생성은 필연적이다. 일반적으로 물에 잘 녹는 염도 초임계 상태에서는 난용성 물질로 존재하는데 반응기 벽에 이들 난용성 염의 침적은 반응기의 막힘(plugging) 현상을 유발하게 된다. 따라서 염의 침적 및 부식문제가 SCWO의 상용화에 중요한 기술적 난제로, 이들

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hwlee@add.re.kr

문제 해결에 많은 연구가 집중되고 있다[2-11].

SCWO 기술은 1970년대 중반 MIT 공대의 Modell 등에 의해 잠재력이 인식된 이후 많은 연구자들에 의해 효율성과 여러 분야에 대한 적용 가능성 연구결과가 보고되고 있다. 특히 지난 10여년간 SCWO 기술의 발전은 괄목할 만한데 민수분야 뿐만 아니라 군수분야에서의 적용이 매우 활발하게 진행되어 왔다. SCWO 기술은 염화유기화합물, 반도체 공정폐기물, 도시 폐기물 슬러지 등 산업현장에서 배출되는 다양한 폐기물 처리 공정에 사용되며, 또한 군에서 발생하는 화학작용제, 화약, 추진제, smoke, dye 등 유해물질의 처리에 적용되고 있다.

일반적으로 화학작용제의 폐기공정은 2단계 과정을 거치는데 1단계 과정에서 작용제를 알칼리 수용액을 이용한 중화한 후 2단계 과정에서 중화물질을 소각 등 2차 폐기기술을 이용하여 최종 처리한다. 1단계의 중화반응을 거치면서 화학작용제로서의 독성은 99.9999% 까지 제거되나 중화생성물들은 상대적으로 안정하여 분해가 잘되지 않는다[12, 13]. 신경작용제 O-ethyl S-2-(diisopropylamino)-ethyl methylphosphonothiolate(VX) 또는 isopropyl methylphosphonofluoridate(GB)를 가수분해하면 methylphosphonic acid(MPA)가, 수포작용제 Bis(2-chloroethyl) sulfide(HD)를 중화하면 thiodiglycol(TDG)가 주생성된다. 이들 중화반응 산물은 화학작용제의 전구체로서 재사용 가능성이 있으므로 국제협약상 소각이나, SCWO, 용융염산화, 생물학적 분해 등의 2차 기술을 이용하여 완전하게 폐기하여야 한다. 미국은 화학무기금지협약에 따라 미군이 보유하고 있는 다량의 화학작용제를 소각기술을 이용하여 폐기하여 왔으나, 소각 대체기술로서 SCWO를 적용한 폐기시설을 여러 검증절차를 거친 후 설계 중에 있으며 2009년에 완료할 것으로 예정하고 있다[12-14].

화학작용제 또는 유사작용제의 초임계수 산화반응에 관한 연구는 일부 연구자들에 의해 진행되고 있으나 연구결과는 제한적이다. 일반적으로 화학작용제의 폐기와 관련한 연구는 안전상의 문제를 고려하여 이들 가수분해 생성물 또는 작용제와 유사한 구조와 물성을 가지나 독성이 약한 유사작용제를 사용한다[15-16]. 본 연구에서 모델 화합물로 선정한 DMMP는 신경작용제 GB의 유사작용제로 GB와 유사한 분자구조를 가지고 있고, GB에 비해 상대적으로 독성이 적으며 가수분해시 GB와 같이 MPA가 주생성된다. DMMP와 GB의 두 물질의 물성을 Table 1에 비교하였다.

본 연구의 목적은 초임계수에서 DMMP의 산화반응속도를 해석하는 것이다. 소형의 연속식 SCWO 반응기를 이용하여 반응온도, DMMP 농도, 산소농도, 체류시간 등의 실험조건이 DMMP 분해효

율에 미치는 영향을 살펴보고자 하며, 실험결과로부터 DMMP의 SCWO 반응을 가장 잘 표현하는 반응속도식을 도출하였다.

2. 실험

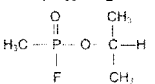
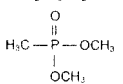
DMMP의 SCWO 실험은 소형의 연속식 반응장치를 이용하여 압력은 242 bar로 고정하고, 440~540 °C 온도구간에서 수행하였다. 산소농도는 DMMP의 완전산화에 필요한 양론적 농도에 대하여 -40%~200% 과잉조건하에서 수행하였는데 대부분의 실험은 20% 과잉 산소조건에서 수행하였다. 체류시간은 10~26초 범위로 원료 공급속도를 달리하여 변화시켰으며, DMMP 유입농도는 5~50 mmol/l로 변화시켰다.

2-1. 실험장치 및 방법

연속식 초임계수 산화장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 장치는 고압펌프, 예열기, 주반응 가열기, 반응기, 냉각기, 후방압력조절기(back pressure regulator, 이하 BPR), 기액분리기로 구성하였다. 장치의 모든 배관 및 연결부의 재질은 스테인레스 스틸(SS 316)이며, 예열기, 반응기 내부 튜브, 냉각기와 같이 반응이 일어나거나 부식에 취약한 부분은 Hastelloy C-276 재질을 사용하였다. 압력센서, 압력게이지, 열전대 등을 장치의 여러 위치에 설치하여 압력과 온도를 측정하였다. 시스템의 압력은 BPR(Tescom, Model 26-1762-24-090A)을 냉각기와 기액 분리기 사이에 설치하여 제어하였는데, 압력 센서(Sensys, PMSB5000)와 연결되어 자동으로 압력을 조절하도록 구성하였다. 또한 BPR의 앞에 필터(35-10 μm, Autoclave Eng.)를 설치하여 고체입자에 의한 BPR의 막힘 현상을 방지하였다. BPR의 고장으로 시스템 압력이 설정치 이상으로 올라갈 경우를 대비하여 BPR 앞에 안전밸브(relief valve, Hypro, RV-2H)를 설치하여 안전을 고려하였다. 또한 BPR이나 안전밸브의 오작동에 따라 시스템의 압력이 설정치 이상으로 올라갈 경우 수동으로 전체 압력을 강하시킬 수 있도록 BPR과 병렬로 별도의 밸브를 설치하였다. 펌프에 문제가 발생시 고압, 고온의 유체가 역류하는 것을 방지하고 시스템 전체의 압력 평형이 무너지지 않게 하기 위하여 펌프의 토출부에 체크밸브를 별도로 설치하였다.

매 실험마다 DMMP(aldrich, 순도 97%) 수용액을 새로 제조하였으며, 산화제로 고순도 공기를 사용하였다. 폐액과 산화제의 공급에 앞서 먼저 증류수를 이용하여 시스템의 압력을 시험조건 까지 가압 후 예열기 및 반응기 가열기를 가동하였다. 예열기 내에서 열분해, 또는 가수분해가 일어나지 않도록 예열기의 온도를 아암게 조건으로 유지하였으며, 예열기에서 가열되는 폐액의 온도를 측정하기 위하여 별도의 열전대를 설치하였다. 온도 및 압력이 일정하게 유지되면 먼저 산화제를 공급하여 반응기 전체를 산화 분위기로 만든 후 폐액을 공급하였다. 이는 산화 분위기가 형성되지 않은 조건에서 폐액을 공급할 때 가수분해나 열분해가 일어나는 것을 방지하기 위함이다. 또한 실험 종료 후 폐액의 공급을 끄고 일정시간 동안 증류수와 산화제만을 공급하여 반응기에 남아 있는 잔여 반응물을 모두 산화시키고 이후 산화제의 공급을 끊고 물만 공급하여 산화제를 모두 배출시켰다. 폐액과 증류수는 HPLC 펌프(LabAlliance Prep 24)를 이용하여 공급하였으며, 산화제로 공기는 실린더 공기를 압축기(Gas Booster, MaxPro Maximator)를 이용하여 가압한 후 질량유속기(Mass flow controller, Brooks 5850S)를 통과시켜 정량공급하였다.

Table 1. Physical properties of GB and DMMP

Property	GB	DMMP
Molecular formula	C ₄ H ₁₀ FO ₂ P	C ₃ H ₉ O ₃ P
Structure		
Molecular weight(g)	140.1	124.08
Melting point(°C)	-57	-50
Boiling point(°C)	147	181
Vapor pressure(mmHg)	1.48(at 20 °C)	1.2(at 25 °C)
Density at 20 °C(g/cm ³)	1.11	1.15
Aqueous solubility	miscible	miscible

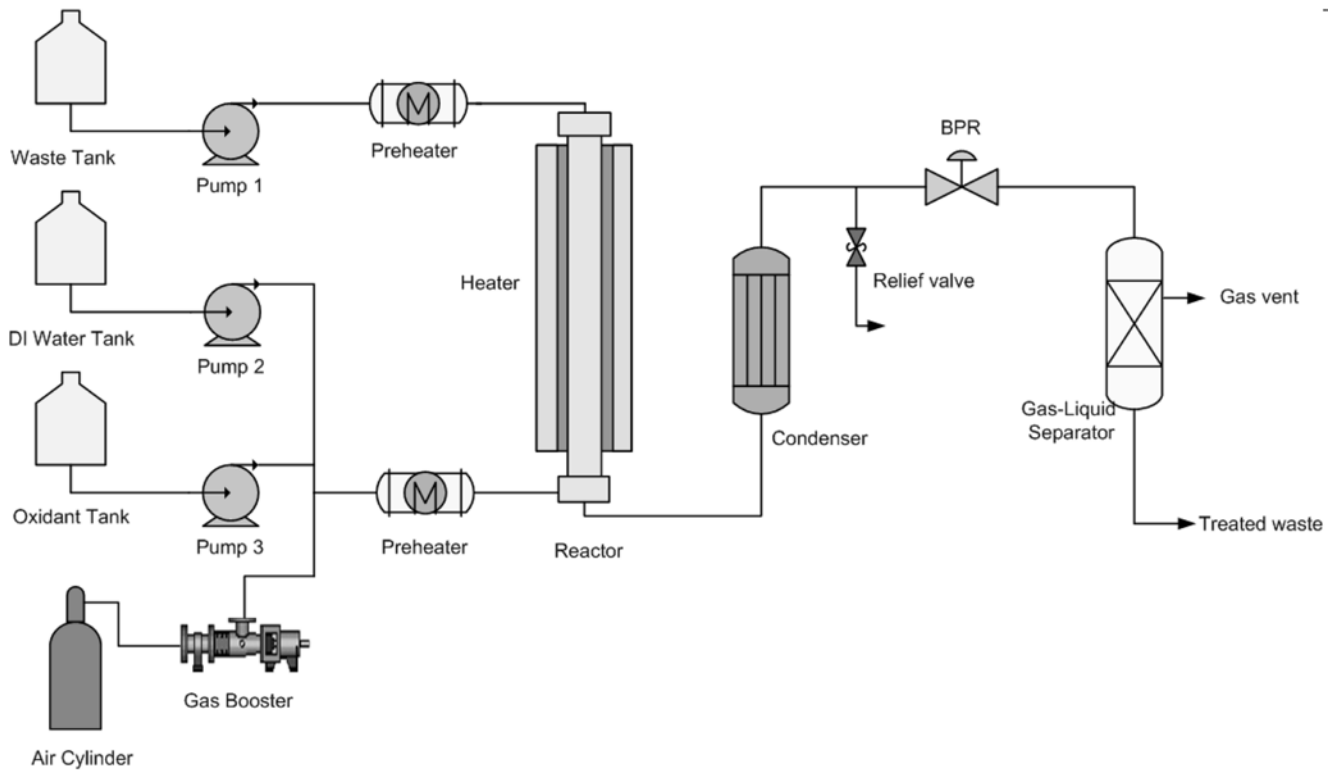


Fig. 1. Schematic diagram of SCWO apparatus.

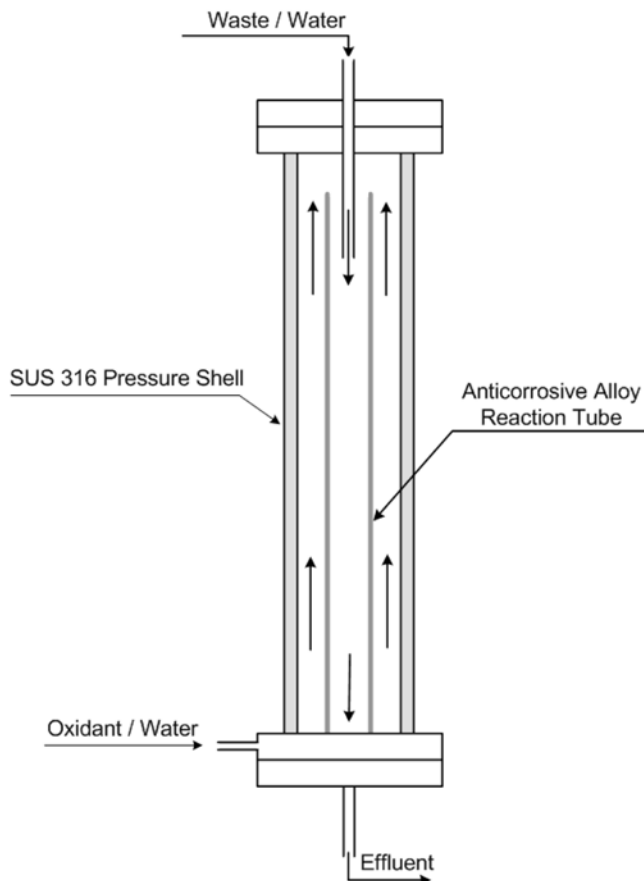


Fig. 2. Double shell type SCWO reactor.

Fig. 2는 실험에 사용한 반응기의 형상을 나타낸 것으로 반응영역과 압력지지 영역이 구분된 이중관 반응기를 사용하였다. 산화반응은 내부 반응관에서만 일어나게 하여 반응 압력을 지지하는 외부 압력관을 부식환경으로부터 분리시켜 공정 안전도를 향상시켰다. 외부 압력관은 부식성 반응물 및 생성물과 차단되어 부식의 우려가 없으므로 SS 316과 같은 고강도의 저렴한 재료로 제작하였으며, 내부 반응관은 부식성 물질과 직접 접하므로 반응물이나 분해생성물에 의한 공격에 저항성이 있는 HC-276이나 티타늄 등의 내 부식성 재질을 사용하였다. 내부 반응관은 수리 및 교환 등의 사유로 본체로부터 제거가 용이하도록 구성되었으며, 반응 관 내, 외부의 압력이 평형을 이루므로 반응 관의 두께를 가급적 최소화하였다.

중류수는 고압펌프, 산화제로 공기는 압축기를 이용하여 예열기를 거쳐 반응기의 하단부를 통하여 이중관의 사이로 유입시켰다. 이중관 사이로 유입된 산화제와 중류수는 반응기의 윗 부분으로 흐르면서 반응온도 까지 가열되어 내부 반응 관으로 유입된다. 이러한 흐름을 유지하면서 반응기 내, 외부의 압력이 평형을 이룬다. 폐액은 다른 고압펌프를 이용하여 예열기를 통과시켜 가열 후 내부 반응관으로 직접 주입하였다. 여기서 산화제와 만나 반응기의 아래방향으로 흐르면서 반응이 일어난다. 반응기의 가열은 외부 전기 가열기를 이용하였는데 발열부가 5개 영역으로 나누어져서 온도를 제어함으로써 반응기 전체에 걸쳐 균일한 온도를 유지하도록 하였다. 반응기 내부 온도는 K-type의 열전대를 내부 반응관의 중앙에 위치하도록 하여 측정하였는데 외부 가열기와 내부 반응관 내의 온도는 60 °C 정도 차이가 있었다.

2-2. 분석방법

기상의 반응생성물은 Gas chromatograph(agilent 6890)를 이용하

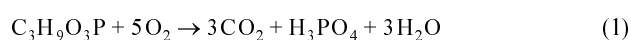
여 분석하였는데 GC와 on-line 연결한 gas sampling valve를 이용하여 GC로 주입하였다. CO₂와 CO의 분석은 Carbonplot capillary column(Agilent)과 연결된 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)로, 다른 유기화합물은 HP-5 capillary column(Agilent)과 연결된 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)를 이용하여 분석하였다.

액상 시료는 반응이 정상상태에 도달한 후에 기액 분리기를 거쳐 배출되는 생성물을 포집하여 분석하였다. DMMP 분해는 먼저 가수분해에 의해 MPA로 분해된 후 산화반응에 의해 CO나 CO₂로 전환한다. 그런데 MPA는 수용성 acid로서 고온에서도 기화되지 않아 GC를 이용하여 직접 분석할 수가 없다. 따라서 채취한 배출용액을 이온교환수지를 이용하여 추출법이나 질소 퍼지 방법으로 수분을 증발, 농축한 후에 silylation 등 유도화 반응으로 유도체를 만들어 분석하여야 한다. 그러나 이러한 전처리 방법은 많은 시간이 소요되며, MPA의 회수율이 낮을 뿐만 아니라 휘발성 유기물질들이 손실되므로 GC를 이용한 분석은 불가능하였다. 이러한 이유로 별도의 전처리 과정없이 물시료를 직접 분석할 수 있는 Ion Chromatograph(DIONEX DX-100) 및 NMR(varian, 600 MHz FT-NMR)을 이용하여 분해산물을 분석하였으며, 총유기탄소 분석기(total organic carbon analyzer, shimadzu, TOC-VCPH)를 이용하여 TOC를 측정하여 DMMP의 분해효율을 계산하였다. DMMP의 산화반응에서 인산이 부산물로 생성되어 배출용액은 산성을 띠게 된다. 이로 인하여 반응장치 및 주변설비의 부식을 유발하므로 알칼리 용액을 이용하여 적절히 중화처리하여 배출하여야 한다. 배출물의 산성도는 pH meter(Orion, EA940)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. DMMP 분해

초임계수 상태에서 DMMP가 산소에 의해 완전산화되면 CO₂, H₂O 그리고 H₃PO₄로 전환되며, 산화식은 다음과 같다.



분해효율(destruction efficiency, DE)은 TOC 전환율을 기준으로, 과잉 산소량은 양론비를 기준으로 다음과 같이 정의된 식으로 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{DE of DMMP}(\%) &= \text{Conversion}_{\text{TOC}}(\%) \\ &= \frac{(\text{TOC})_{\text{in}} - (\text{TOC})_{\text{out}}}{(\text{TOC})_{\text{in}}} \times 100 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{OE} = \text{O}_{2,\text{Excess}} = \frac{(\text{O}_2)_{\text{in}} - (\text{O}_2)_{\text{stoichiometric}}}{(\text{O}_2)_{\text{stoichiometric}}} \times 100 \quad (3)$$

여기서 (TOC)_{in}, (TOC)_{out}은 반응기 입구와 출구에서의 TOC 농도를, (O₂)_{in}, (O₂)_{stoichiometric}는 반응기 입구에서의 산소농도 및 DMMP의 완전산화에 필요한 양론적 산소농도를 나타낸다.

DMMP의 초임계수 산화반응 실험을 압력 242 bar, 온도범위 440~540 °C, DMMP의 농도 5~50 mmol/l, 과잉 산소 농도 40~200%, 체류시간 10~26초의 범위에서 수행하였으며, Table 2에 각각의 실험 조건 및 결과를 나타내었다.

일반적으로 체류시간은 온도가 증가하면 감소하고, 압력이 증가하면 증가하게 된다. 따라서 초임계 상태의 반응물의 밀도를 고려하지 않은 공간시간(space time)으로 계산시 온도, 압력의 변화에 따른 체류시간 변화를 반영할 수가 없다. 따라서 본 연구에서는 동일한 온도, 압력 하에서 체류시간만의 영향을 살펴보기 위하여 반응 온도 440~540 °C 구간에서 압력 242 bar, 유입농도 50 mmol/l로 고정하고 반응물과 산화제의 유량을 변화시켜 체류시간의 영향을 확인하였다. 체류시간(τ)은 반응기의 부피(V)를 초임계 조건하에 있는 반응기의 입구에서의 유량($v_{sc,o}$)으로 나눈 값으로 정의한다.

$$\tau = V/v_{sc,o} \quad (4)$$

실제 초임계 상태의 반응기 입구에서 유량측정은 불가능하므로 단순히 액상 및 초임계상에서 물질수지를 기준으로 다음 식을 이용하여 체류시간을 계산하였다.

$$\tau = V(\rho_{sc,o}/\rho_L)/v_L \quad (5)$$

여기서 체류시간(τ)은 초(s)로 나타내며, 반응기 부피(V)는 cm³, 액상에서의 밀도(ρ_L)와 초임계상에서의 밀도(ρ_{sc})는 g/cm³, 반응물의 초기 유량(v_L)은 cm³/s로 나타낸다. 반응 조건에서의 물의 밀도는 EOX-SCx 프로그램을 이용하여 계산하였으며, 반응에 사용된 DMMP나 산소의 농도는 매우 작으므로 반응물의 밀도는 물의 밀도와 같다고 가정하였다.

DMMP의 산화반응에 앞서 DMMP의 가수분해 또는 열분해 정도를 확인하기 위하여 4개의 온도 구간(400, 450, 500, 550 °C)에서 산화제의 공급이 없이 실험을 수행하였다. 반응기의 입구와 출구에서 샘플링한 폐액의 TOC 농도를 기준으로 할 때 400 °C에서 7.6%, 450 °C에서 8.4%, 500 °C에서 8.6%, 550 °C에서 9.1% 분해되었다. Fig. 3은 반응기 출구에서 샘플링한 액상의 생성물을 NMR을 이용하여 분석한 결과로 (a)는 C-NMR 스펙트럼을, (b)는 P-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 대부분의 DMMP는 가수분해되어 탄소를 포함하는 물질은 MPA와 메탄올이, 인을 포함하는 물질은 MPA와 미량의 인산이 검출되었다.

DMMP의 가수분해 생성물이 MPA와 메탄올만이 검출됨에도 불구하고 TOC의 감소를 보인 것은 가수분해에 의해 생성된 메탄올의 일부가 물속에 녹아있던 산소에 의해 산화되었기 때문으로 사료된다. 이는 가수분해 반응실험 전 증류수 내의 산소를 제거하지 않았으며, 증류수를 폐액펌프에 공급시 약 4 bar 정도의 공기로 가압하여 공급하기 때문에 증류수에 용존 산소량이 높아졌기 때문에 나타난 현상으로 볼 수 있다. 따라서 모든 실험은 폐액 예열기에서 DMMP의 분해를 방지하기 위하여 폐액은 예열하지 않고 공급하였다.

Fig. 4는 DMMP 분해효율에 대한 산화제 농도의 영향을 나타낸 것으로 압력 242 bar, 온도 490 °C, DMMP 농도 50 mmol/l로 고정하고, 산화제 농도를 과잉산소량 40~200%의 범위에서 변화시키면서 실험을 수행하였다. 산화제의 농도가 증가함에 따라 DMMP 분해율은 증가하였는데, 과잉산소량이 0 이하에서는 산화제 농도 변화에 따라 DMMP의 분해율이 현저하게 영향을 받았으나 과잉산소량이 0 이상의 경우 영향은 매우 적었다. 이에 따라 대부분의 실험은 과잉산소량 20% 이상의 조건에서 수행하였으며, 반응속도해석에서는 과잉산소량 0% 이하인 경우 얻은 데이터는 제외하였다.

Table 2. Results for SCOW of DMMP

온도(°C)	[TOC] _{in} (mg/l)	[TOC] _{out} (mg/l)	체류시간(s)	분해율(%)	[DMMP] (mmol)	[산소] (mmol)	과잉산소량(%)
540	1985	4.61	14.22	99.77	50.38	302.30	20
540	1985	4.91	12.79	99.75	50.38	302.30	20
540	1985	7.32	10.66	99.63	50.38	302.30	20
510	1970	1.00	19.73	99.95	50.00	300.00	20
510	1970	2.81	17.27	99.86	50.00	300.00	20
510	1970	6.11	15.35	99.69	50.00	300.00	20
510	1970	8.86	13.81	99.55	50.00	300.00	20
510	1970	27.95	12.55	98.58	50.00	300.00	20
510	1970	51.71	11.5	97.38	50.00	300.00	20
490	1730	21.50	20.94	98.76	43.91	263.45	20
490	1730	23.29	18.32	98.65	43.91	263.45	20
490	1730	28.05	16.29	98.38	43.91	263.45	20
490	1730	46.54	14.66	97.31	43.91	263.45	20
490	1730	84.06	13.32	95.14	43.91	263.45	20
490	1730	122.10	12.21	92.94	43.91	263.45	20
470	2006	51.73	22.43	97.42	50.91	305.50	20
470	2006	57.28	19.63	97.14	50.91	305.50	20
470	2006	85.30	17.45	95.75	50.91	305.50	20
470	2006	119.80	15.7	94.03	50.91	305.50	20
470	2006	182.80	14.27	90.89	50.91	305.50	20
470	2006	506.80	13.08	74.74	50.91	305.50	20
440	1970	209.60	25.6	89.36	50.00	300.00	20
440	1970	346.90	22.43	82.39	50.00	300.00	20
440	1970	742.20	19.91	62.32	50.00	300.00	20
440	1970	1756.00	17.92	10.86	50.00	300.00	20
490	2030	300.10	16.55	85.22	51.52	154.55	-40
490	2030	146.60	16.46	92.78	51.52	206.10	-20
490	2030	45.00	16.37	97.78	51.52	257.60	0
490	2030	38.90	16.29	98.08	51.52	309.15	20
490	2030	22.90	16.11	98.87	51.52	412.20	60
490	2030	18.70	15.95	99.08	51.52	515.25	100
490	2030	17.30	15.54	99.15	51.52	772.85	200
490	191	10.25	16.37	94.62	4.84	241.75	900
490	388	15.39	16.37	96.03	9.84	246.00	400
490	964	28.33	16.37	97.06	24.47	244.65	100
490	1996	41.62	16.35	97.91	50.66	263.45	4
490	1996	17.21	15.95	99.14	50.66	506.60	100
490	1996	24.54	16.13	98.77	50.66	395.15	56
490	1996	137.20	16.46	93.13	50.66	200.10	-21
490	388	28.24	16.63	92.72	9.84	102.35	108
490	191	20.54	16.72	89.22	4.84	50.30	108
490	191	12.06	16.63	93.67	4.84	100.55	316

Cocero 등[17]에 의하면 양론산소량 또는 5% 이하의 산소과잉 만으로도 전체 폐수의 분해가 충분하다고 보고하고 있다. 공기를 산화제로 사용할 경우 산소 과잉량이 동일한 산소를 사용할 때에 비하여 기체 유량이 약 5배 정도 높으며, 비활성 질소의 가열을 위해 쓸데없는 에너지를 소비하게 된다. 또한 흐름 중에 비활성 가스가 너무 많으면 질소는 anti-solvent 역할을 하여 용해된 염의 용해도를 더욱 감소시켜 염의 침적을 가속하게 되므로 산화제로는 순수 산소를 사용함이 바람직하다고 보고하였다.

Fig. 5는 각 온도별 체류시간에 대한 DMMP 분해율의 관계를 나

타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 짧은 체류시간에서도 높은 분해율을 보였다. 540 °C의 경우 체류시간 10초에서 분해율은 99.7% 정도로 매우 높았다. 그러나 440 °C의 경우 체류시간이 26초에서 약 90%의 분해율을 보였으나, 체류시간 18초에서는 약 11%로 급격히 감소하였다.

Fig. 6은 DMMP 유입 농도 50 mmol/l, 압력 242 bar, 온도 510 °C에서 체류시간의 변화에 따른 DMMP 분해효율과 CO₂의 생성량 변화를 나타낸 것이다. 체류시간이 11초에서 20초로 증가 시 분해효율은 97.3%에서 99.9%까지 증가하였으며, CO₂의 생성량도 증가하

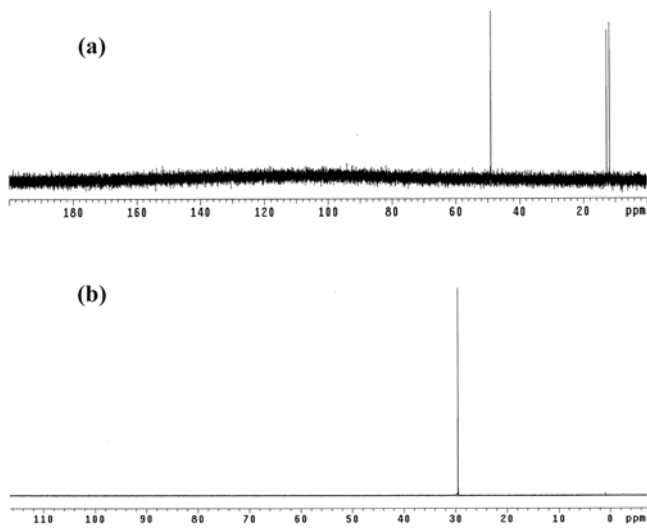


Fig. 3. NMR spectra for DMMP hydrolysis product (a) C-NMR, (b) P-NMR ($P = 242$ bar, $T = 500$ °C, $[DMMP] = 50$ mmol, $[O_2] = 0$ mmol).

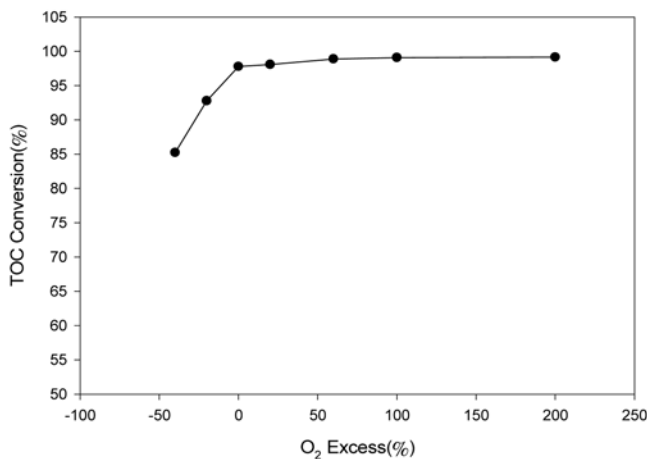


Fig. 4. Effect of oxygen concentration on DMMP conversion ($P = 242$ bar, $T = 490$ °C, $[DMMP] = 50$ mmol).

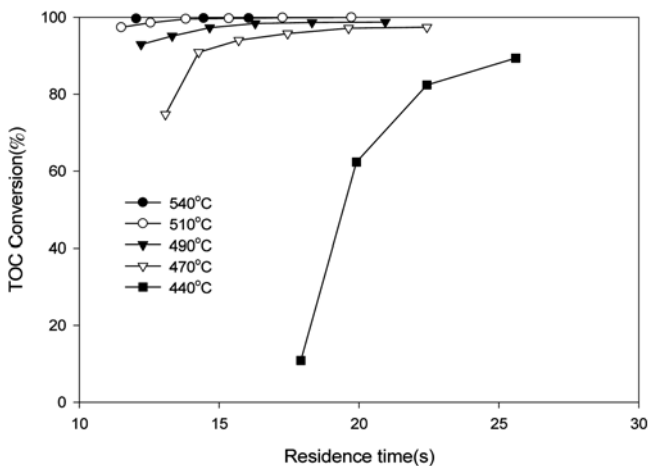


Fig. 5. Effect of temperature and residence time on DMMP conversion ($P = 242$ bar, $[DMMP] = 50$ mmol, O_2 excess = 20%).

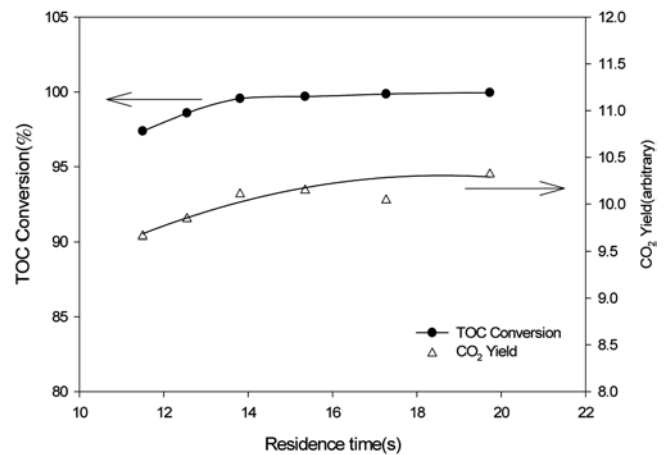


Fig. 6. Effect of residence time on DMMP conversion and CO_2 yield ($P = 242$ bar, $T = 510$ °C, $[DMMP] = 50$ mmol, O_2 excess = 20%).

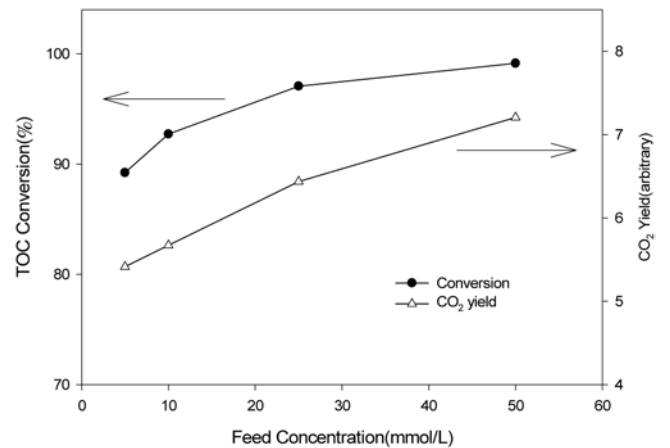


Fig. 7. Effect of feed concentration on DMMP conversion ($P = 242$ bar, $T = 490$ °C, O_2 excess = 100%).

는 경향을 보였다. CO_2 이외에 CO 도 미량 생성되었으나 전체 가스 생성물에 대한 생성분율은 무시할 만큼 적었다. 여기서 CO_2 의 수율은 GC response를 기준으로 계산한 것으로 실제 기체성분의 물분율이 아니며, 가스성분중 수증기가 많이 포함되어 있어 분석의 정확도는 다소 떨어졌다.

Fig. 7은 DMMP의 분해효율에 DMMP 농도가 미치는 영향을 나타낸 것이다. 반응온도 490 °C, 압력 242 bar, 과잉산소량 100% 조건하에서 DMMP 유입농도를 5, 10, 25, 50 mmol/L로 변화하였을 때 유입농도가 증가함에 따라 DMMP 분해율은 증가하는 경향을 보였다. 이는 다음의 반응속도 해석에서 DMMP 농도에 대하여 반응차수가 0 이상임을 의미한다. DMMP 분해율 증가와 함께 CO_2 의 생성량도 증가함을 알 수 있었다.

3-2. 총괄 반응속도 해석

산화반응이 등온, plug-flow 반응기에서 진행되며, 초임계수에서 DMMP의 산화반응 속도를 예측하는데 지수속도식(power law rate equation)의 적용이 가능하다고 가정하면 전체 총괄지수 반응속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\text{Rate} = -\frac{d[\text{DMMP}]}{dt} = k[\text{DMMP}]^a[\text{O}_2]^b[\text{H}_2\text{O}]^c \quad (6)$$

여기서 $[\text{DMMP}]$ 은 반응물의 농도(mmol/l), $[\text{O}_2]$ 는 산소의 농도, $[\text{H}_2\text{O}]$ 는 물의 농도, t 는 체류시간, k 는 반응속도상수, a , b , c 는 각각 DMMP, O_2 , H_2O 의 반응차수를 나타낸다. 반응속도상수 k 는 다음과 같이 Arrhenius 형태로 쓸 수 있다.

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

여기서 A 는 지수 앞자리 인자(pre-exponential factor), E_a 는 활성화 에너지(activation energy, J/mol), R 은 기체상수(8.314 J/mol K), T 는 절대온도(K)를 나타낸다.

또한 산소와 물의 농도는 항상 과량으로 전반응에 걸쳐 일정하다고 가정하고 초기조건($t=0$ 에서 $X=0$)을 적용하여 총괄 지수반응 속도식, (6)식을 해석적으로 풀면 다음과 같이 전환율, X 에 대한 식으로 정리할 수 있다.

$$X = 1 - \left(1 - (1-a)A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\tau[\text{DMMP}]_0^{a-1}[\text{O}_2]_0^b[\text{H}_2\text{O}]_0^c\right)^{1/(1-a)} \quad (8)$$

for $a \neq 1$

$$X = 1 - \exp\left(-A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\tau[\text{O}_2]_0^b[\text{H}_2\text{O}]_0^c\right) \quad \text{for } a = 1 \quad (9)$$

이 식에 각 실험조건과 전환율을 대입한 후 비선형회귀법(marquardt-levenberg algorithm, sigmaplot, SPSS Inc.)을 이용하여 반응속도식의 각 매개변수를 구하였다. 비선형회귀는 (10)식에서 정의한 대로 실험에서 얻은 전환율(X_{obs})과 모델식에 의해 예측한 전환율(X_{pred})의 오차의 제곱의 합(residual sum of square)이 최소가 될 때의 매개변수를 구하는 방법으로 비선형회귀의 수렴조건은 tolerance가 10^{-5} 이하일 때로 정하였다.

$$\text{RSS} = \sum_i^{N_{obs}} (X_{obs} - X_{pred})^2 \quad (10)$$

DMMP 초임계수 산화반응 속도해석에서 물은 99% 이상 과량으로 존재하므로 폐액의 산화분해에 대한 물의 영향은 배제할 수 있으므로 물에 대한 반응속도 차수는 0으로 가정하였다. 연구목적상 85% 이상의 높은 분해율을 갖는 반응조건에 초점을 두었으며, 따라서 전체 42개의 실험 데이터 중 분해율이 85% 이상인 30개의 실험 데이터에 대하여 반응속도를 계산하였다. 비선형 회귀법으로부터 계산된 pre-exponential factor는 $(1.10 \pm 0.76) \times 10^7$, 활성화에너지는 90.66 ± 3.87 kJ/mol, DMMP와 산소에 대한 반응차수는 각각 1.02 ± 0.03 , 0.32 ± 0.03 로, 이때 RSS는 0.028, 예측된 파라미터의 표준편차는 0.006로 매우 높은 신뢰값을 보였다. 이들 파라미터를 이용하여 총괄반응식을 표현하면 다음과 같다.

$$-\frac{d[\text{DMMP}]}{dt} = (1.10 \pm 0.76) \times 10^6 \exp\left(\frac{-90.66 \pm 3.87}{RT}\right) [\text{DMMP}]^{1.02 \pm 0.03} [\text{O}_2]^{0.32 \pm 0.03} \quad (11)$$

Fig. 8은 실험적으로 얻은 전환율에 대하여 예측식으로 계산한 전환율을 도시한 것으로 모든 결과는 $\pm 5\%$ 의 오차범위 내에 있으며,

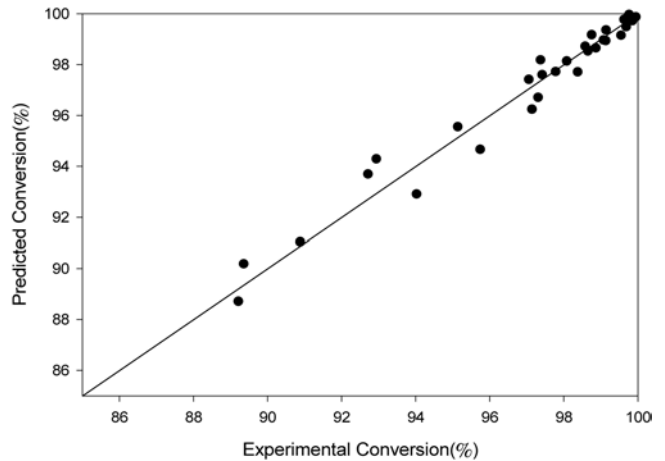


Fig. 8. Comparison of the experimental and the model predicted conversion.

이는 비선형회귀법으로 구한 반응모델식이 실험 데이터를 잘 표현해주고 있음을 의미한다.

4. 결 론

연속식 SCWO 반응기를 이용하여 DMMP의 초임계수 산화반응을 수행하였다. 산화제로 공기를 사용하였으며, 반응압력 242 bar, 반응온도 540 °C, 체류시간 12초 이상, 과잉산소량 20%의 조건 하에서 DMMP 분해율은 99.7% 이상을 유지하였다. DMMP의 농도가 증가함에 따라 DMMP 분해율은 증가하였으며, 산화제 농도 변화에 따른 DMMP의 분해율은 과잉산소량이 0% 이하에서는 현저하게 영향을 받았으나 양의 값 이상이면 큰 차이가 없었다.

비선형 회귀방법을 이용하여 DMMP 분해율 85% 이상인 30개의 실험결과로부터 DMMP의 초임계수 산화반응 속도식을 도출하였는데 pre-exponential factor는 $(1.10 \pm 0.76) \times 10^6$, 반응 활성화에너지는 90.66 ± 3.87 kJ/mol, DMMP와 산소에 대한 반응차수는 각각 1.02 ± 0.03 , 0.32 ± 0.03 로 모델에 의한 예측값과 실험값은 잘 일치하였다.

참고문헌

1. Watanabe, M., Sato, T., Inomata, H., Smith, R. L., Kruse, A. and Dinjus, E., "Chemical Reactions of C1 Compounds in Near-critical and Supercritical Water," *Chem. Rev.*, **104**(12), 5803-5821(2004).
2. Kritzer, P. and Dinjus, E., "An Assessment of Supercritical Water Oxidation(SCWO) Existing Problem, Possible Solutions and New Reactor Concepts," *Chem. Eng. Journal*, **83**(2), 207-214(2001).
3. Hodes, M., Marrone, P. A., Hong, G. T., Smith, K. A. and Tester, J. W., "Salt Precipitation and Scale Control in Supercritical Water Oxidation-part B : Commercial/full-scale Applications," *J. Supercritical Fluids*, **29**(3), 289-312(2004).
4. McBrayer, R. N., Deaton, J. E. and Eller, J. M., "Turbulent Flow Cold-wall Reactor," US Patent 5,552,039(1996).
5. Calzavara, Y., Jousset-Dubien, C., Turc, H., A., Fauvel, E. and Sarade, S., "A New Reactor Concept for Hydrothermal Oxidation," *J. Supercritical Fluids*, **31**(2), 195-206 (2004).
6. Fauvel, E., Jousset-Dubien, C., Guichardon, P., Charbit, G. and

- Sarrade, S., "A Double-wall Reactor for Hydrothermal Oxidation with Supercritical water flow Across the Inner Porous Tube," *J. Supercritical Fluids*, **28**(1), 47-56(2004).
7. Casal, V. and Schmidt, H., "SUWOX-a Facility for the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons," *J. Supercritical Fluids*, **13**(1-3), 269-276(1998).
8. Cocero, M. J. and Martinez, J. L., "Cool Wall Reactor for Supercritical Water Oxidation - Modeling and Operation Results," *J. Supercritical Fluids*, **31**(1), 41-55(2004).
9. Cohen, L. S., Jensen, D., Lee, G. and Ordway, D. W., "Hydro-Thermal Oxidation of Navy Excess Hazardous Materials," *Waste Management*, **18**(6-8), 539-546(1998).
10. Haroldsen, B. L., Ariizumi, D. Y., Mills, B. E., Brown, B. G. and Rousar, D. C., "Transpiring wall Supercritical Oxidation Test Reactor Design Report," *Sandia report SAND 96-8213 UC-402*(1996).
11. McGuinness, T. G., "Supercritical Oxidation Reactor," US Patent 5,558,783(1996).
12. National Research Council, *Review and Evaluation of Alternative Technologies for Demilitarization of Assembled Chemical Weapons*, National Academy Press. Washington, D.C.(1999).
13. National Research Council, *Analysis of Engineering Design Studies for Demilitarization of Assembled Chemical Weapons at Blue Grass Army Depot*, National Academy Press. Washinton, D.C.(2002).
14. Marrone, P. A., Cantwell, S. D. and Dalton, D. W., "SCWO System Designs for Waste Treatment : Application to Chemical Weapon Destruction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(24), 9030-9039(2005).
15. Bianchetta, S., Li, L. and Gloyna, A. F., "Supercritical Water Oxidation of Methyl Phosphonic Acid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(8), 2902-2910(1999).
16. Lachance, R., Paschkewitz, J., DiNaro, J. and Tester, J. W., "Thiodiglycol Hydrolysis and Oxidation in sub and Supercritical Water," *J. Supercritical fluids*, **16**(2), 133-147(1999).
17. Cocero, M. J. and Martinez, J. L., "Supercritical Water Oxidation Process Under Energetically Self-sufficient Operation," *J. Supercritical Fluids*, **24**(1), 37-46(2002).