

## Nitromethane 분해를 위한 초임계수 산화(SCWO) 공정 최적화

한주희<sup>†</sup> · 정창모 · 도승희 · 한기도 · 신영호

한화석유화학 중앙연구소 초임계사업그룹  
305-804 대전시 유성구 신성동 6  
(2006년 8월 8일 접수, 2006년 9월 14일 채택)

## Optimization of Supercritical Water Oxidation(SCWO) Process for Decomposing Nitromethane

Joo Hee Han<sup>†</sup>, Chang Mo Chung, Seung Hoe Do, Kee Do Han and Young Ho Shin

SCWO Business Group, Hanwha Chemical R&D Center  
6 Shinsung-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-804, Korea  
(Received 8 August 2006; accepted 14 September 2006)

### 요 약

실험계획법을 이용하여 nitromethane을 초임계수산화(SCWO)로 분해시키는 공정의 최적화 연구를 진행하였다. Lab scale 반응설비를 이용하여 처리수의 COD와 T-N을 최소화하는 SCWO 공정의 최적 운전조건을 도출하였으며, scale-up 문제점을 파악하기 위해 SCWO pilot plant 실험 결과와 lab scale 최적화 실험 결과를 비교하였다. 처리수의 COD와 T-N을 최적화 목적 변수(KPOV)로 설정하였으며, 예비실험을 통해 반응 온도(temp)와 nitromethane과 암모니아수의 몰 비(NAR)를 주요 운전 변수(KPIV)로 설정하였다. 최적화 실험은 통계적 실험계획법인 중심합성설계법을 사용하였으며, 실험결과의 해석은 반응표면법을 활용하였다. 주 효과 분석결과 처리수의 COD는 Temp 증가에 따라 급격하게 감소하며, NAR 증가에 따라 약간 감소하는 것으로 나타났으며, T-N은 Temp와 NAR 증가에 따라 감소하였다. Temp가 420~430 °C로 낮을 때에는 NAR 증가에 따라 T-N이 급격히 감소하였으나, 450 °C 이상으로 높을 때에는 큰 변화가 없었다. 최적화 실험 결과를 회귀분석 하여 처리수의 COD와 T-N을 예측할 수 있도록 Temp와 NAR이 변수인 2차식으로 회귀식을 도출하였으며, 결정계수( $r^2$ )와 표준화잔차의 정규성을 분석하여 회귀식이 실험결과를 잘 묘사하는 것을 확인하였다. 회귀식을 이용하여 COD < 2 mg/L, T-N < 40 mg/L를 동시에 만족시키며 부식 위험이 적은 nitromethane 분해 최적 운전 조건은 Temp 450-460 °C, NAR 1.03-1.08로 설정하였다. SCWO pilot plant를 이용하여 nitromethane 분해 최적 조건을 검증하고, SCWO 공정의 scale-up 문제점을 파악하는 연구를 실시하였다. SCWO pilot plant 실험 결과를 lab scale 반응설비에서 도출한 COD와 T-N의 회귀식과 비교한 결과 오차가 증가하지만 회귀식이 pilot plant 실험결과도 잘 나타내는 것을 확인할 수 있었다. Pilot plant 실험결과에 대한 회귀식의 적합성은 실험값과 예측값의 비교도와 표준화잔차의 정규성으로 검증하였다.

**Abstract** – The optimization of supercritical water oxidation (SCWO) process for decomposing nitromethane was studied by means of a design of experiments. The optimum operating region for the SCWO process to minimize COD and T-N of treated water was obtained in a lab scale unit. The authors had compared the results from a SCWO pilot plant with those from a lab scale system to explore the problems of scale-up of SCWO process. The COD and T-N in treated waters were selected as key process output variables (KPOV) for optimization, and the reaction temperature (Temp) and the mole ratio of nitromethane to ammonium hydroxide (NAR) were selected as key process input variables (KPIV) through the preliminary tests. The central composite design as a statistical design of experiments was applied to the optimization, and the experimental results were analyzed by means of the response surface method. From the main effects analysis, it was declared that COD of treated water steeply decreased with increasing Temp but slightly decreased with an increase in NAR, and T-N decreased with increasing both Temp and NAR. At lower Temp as 420~430 °C, the T-N steeply decreased with an increase in NAR, however its variation was negligible at higher Temp above 450 °C. The regression equations for COD and T-N were obtained as quadratic models with coded Temp and NAR, and they were confirmed with coefficient of determination ( $r^2$ ) and normality of standardized residuals. The optimum operating region was defined as Temp 450-460 °C and NAR 1.03-1.08 by the intersection area of COD < 2 mg/L and T-N < 40 mg/L with regression equations and considering corrosion prevention. To confirm the optimization results and investigate the

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhhan@hanwha.co.kr

scale-up problems of SCWO process, the nitromethane was decomposed in a pilot plant. The experimental results from a SCWO pilot plant were compared with regression equations of COD and T-N, respectively. The results of COD and T-N from a pilot plant could be predicted well with regression equations which were derived in a lab scale SCWO system, although the errors of pilot plant data were larger than lab ones. The predictabilities were confirmed by the parity plots and the normality analyses of standardized residuals.

Key words: Supercritical Water Oxidation(SCWO), Pilot Plant, Nitromethane, Optimization, Total Nitrogen

## 1. 서 론

냉전시대의 종식에 따라 미국을 비롯한 세계 각국이 보유한 막대한 양의 폐 폭약을 안전하게 분해하는 비군사화(demilitarization) 기술을 개발하는 것이 매우 중요하게 되었다. 폐 폭약을 분해하는데 전통적으로 사용된 기술은 야외기폭(open detonation)이나 야외소각(open burning)이었지만 이러한 기술들은 대기, 수질, 토양 오염을 심각하게 발생시키기 때문에 점차 금지되고 있으며, 밀폐된 공정에서 처리하는 것이 바람직한 것으로 보고되었다[1]. 폐 탄약을 안전하게 처리하는 방안으로 고압의 물로 탄을 해체하고 세정한 후 고체 성분을 유동층 소각로를 이용해서 분해하는 것이 경제적인 것으로 보고되었으나, 배기 가스에서 다량의 질소산화물( $\text{NO}_x$ )을 제거하기가 어려운 것으로 알려져 있고, 폐수에 포함된 폭약 성분을 분해하기 위해서는 다른 방안이 필요한 것으로 평가되었다[2]. Kornel[3]은 폭약 물질을 포함한 물과 수용성 탄수화물을 혼합하여 pH를 7.1~13 정도로 염기 상태를 유지하면서 40~100 °C의 저온에서 분해하는 기술을 개발하였으나, 이 기술만으로 폭발성은 제거할 수 있지만 처리수를 생물학적이거나 화학적으로 다시 처리해야 방류할 수 있으므로 바람직한 처리방안이라 할 수 없다.

대부분의 폭약물질은 질소 성분을 포함하고 있기 때문에 폭발이나 소각시에  $\text{NO}_x$  성분이 배출된다. 또한 폭약 물질이 포함된 폐수를 산화 분해하면 질산이온이 발생하여 처리수의 총질소(T-N) 농도를 증가시키므로 이온교환수지, 생물학적 탈질 설비 등을 추가해야 한다. 따라서 유기물 분해반응 중에 질산 이온이 생성되지 않고 질소가스로 배출시킬 수 있으면 가장 바람직한 방안이라 할 수 있다. 이에 적합한 기술로 초임계수 산화(SCWO) 공정이 소개되었으며, 질산이온을 폐수에서 제거하기 위해 암모니아를 사용하면 질소가스로 배출되는 결과가 보고되었다[4].

초임계수 산화(SCWO) 기술은 물의 임계점( $T_c = 374^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 22.1\text{ MPa}$ ) 이상의 온도와 압력 상태에서 물에 포함된 유기물을 산화 분해하는 방법이다. 물이 초임계 상태가 되면 기-액, 액-액 간의 물질 전달속도가 매우 빨라지게 되어 높은 산화 반응속도를 나타내며 유기물이 100%까지 산화 분해되기 때문에 난분해성, 독성 유기 화합물을 제거하는데 매우 큰 장점이 있다. 또한, SCWO 공정은 모든 반응물을 외부로 노출되지 않은 상태에서 분해시킬 수 있기 때문에 외부 노출 시 큰 문제를 발생할 수 있는 군(軍) 화학물질이나 독성 폐기물을 분해하는데 장점이 있다[5-13]. 미국 국방성에서는 General Atomics사와 Foster Wheeler사의 SCWO 기술을 이용하여 화학무기와 추진제, 폭약 등을 분해하는 시험설비를 건설하여 평가한 결과 타 기술에 비해 신뢰성이 높은 것을 확인하였으며, General Atomics사의 SCWO 기술을 이용하여 2009년까지 화학무기와 폭약류를 처리하는 상업공정을 건설하고 있다[5].

Nitromethane은 군에서 사용하는 액체폭약의 일종이며, 산업용 용

매로도 많이 사용되고 있다. 이러한 nitromethane은 사용 가능기간을 약 20년으로 추정되고 있으며, 이 기간이 경과된 nitromethane을 안전하고 완벽하게 처리할 수 있는 분해방법이 요구되고 있다. Anikeev 등[11, 12]은 nitromethane과 같은 지방족 니트로 화합물들이 초임계수에서 분해되거나 산화되는 mechanism과 열역학적인 모델을 제시하였으며, 탄소수가 증가함에 따라 열분해는 감소하지만 산화 분해율은 증가한다고 발표하였다. 그러나 nitromethane 분해시 발생하는 질산 성분을 효과적으로 제거하는 기술에 대해서는 발표하지 않았다.

본 연구에서는 실험계획법을 이용하여 nitromethane을 분해하는 SCWO 공정의 최적 운전조건을 도출하였다. SCWO 공정으로 유기물 분해뿐만 아니라 산화 분해되면서 발생하는 질산 이온 등 T-N 성분을 동시에 제거할 수 있어야 상업화 운전시 경제적인 이점을 살릴 수 있기 때문에, 처리수의 COD와 T-N을 최소화하는 최적화 연구를 실시하였다.

최적조건을 도출하기 위하여 처리수의 COD와 T-N에 영향을 주는 가장 중요한 조업 인자가 무엇인지를 확인하였고, 그 인자들의 범위를 설정하기 위한 예비실험을 실시하였다. 예비실험을 통해 온도, nitromethane 초기농도 및 첨가제 당량비에 따른 유기물 및 T-N 분해율을 파악하였고, 이를 통해 nitromethane의 분해반응에서 가장 중요한 조업인자를 도출하였다. 예비실험을 통해 도출된 조업인자를 이용해 통계적 실험계획법인 중심합성설계법을 활용하여 nitromethane의 최적 분해조건을 확립하고자 실험실 규모의 설비에서 유기물 분해와 총 질소 분해를 최적화하는 조건 도출 실험을 실시하였다. 확립된 최적 분해조건은 pilot plant에서 검증하여 그 신뢰성을 확인할 수 있었다.

## 2. 실 험

본 연구에서는 실험실 규모의 연속식 SCWO 실험 장치와 pilot plant 규모의 반응 설비를 이용하여 nitromethane 분해 실험을 실시하였다.

### 2-1. 실험실 규모의 SCWO 반응설비

본 연구에서 사용된 실험실 규모의 연속식 SCWO 반응설비는 Fig. 1에 간략히 도시한 바와 같다. 분해하고자 하는 폐수인 nitromethane 수용액을 고압 diaphragm pump(Lewa Herbert Ott GmbH, model LDB 1)를 이용하여 25.0 MPa까지 가압하여 주입하였다. 폐수 유량은 펌프에 설치되어 있는 유량 조절기를 이용하여 조절하였고, 배출되는 유량을 측정하여 보정하였다. 산화제로는 산소를 사용하였고 고압 실린더에 보관된 기체 산소를 산소 압축기(Haskel Inc., Model 81827)를 이용하여 27.0 MPa까지 압축시킨 후 질량유량조절기(bronkhorst high-tech, model F-231M-FDC-00-

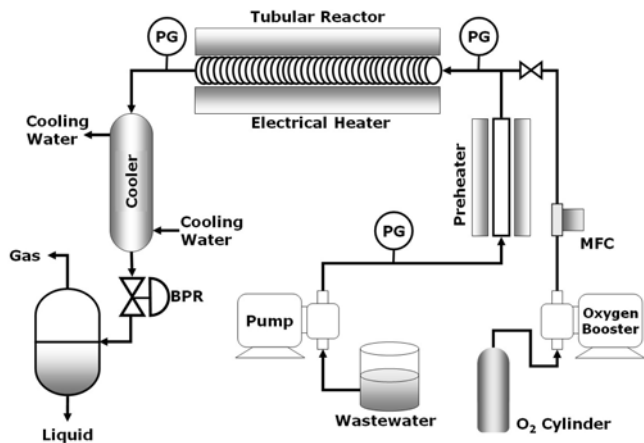


Fig. 1. Schematic diagram of lab scale SCWO system.

V)를 이용하여 25.0 MPa의 압력과 선택된 유량으로 주입하였다. 폐수는 예열기를 통과하여 320 °C까지 가열된 후 산소와 혼합되고 바로 반응기로 유입된다. 반응기는 Inconel 625 재질의 외경 6.35 mm tube로 제작한 30 m 길이의 관형(tubular) 반응기이며 내용적은  $2.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$  이다. 관형반응기 외부에 고온의 가열기가 설치되어 있으며 설정된 반응온도로 조절된다. 반응기 온도는 중앙부에 위치하고 있는 표면 온도계를 통하여 측정되고 이 온도를 기준으로 가열기 부하가 자동으로 조절되도록 하였다. 반응기를 통과한 반응물은 냉각기에서 상온으로 냉각된 후에 후방압력조절기(tescom, model 26-1721-24)를 통과한 후 상압으로 낮아지게 되며, 기·액 분리기에

서 기체와 처리수로 분리된다.

폐수는 증류수와 nitromethane(Acros Organics Co.)을 혼합하여 제조하였으며 제조한 폐수를 SCWO로 분해하기 위해 필요한 산소량은 폐수의 화학적 산소 요구량(COD)을 측정하여 결정하였고, 반응기 체류시간에 적합하도록 폐수 주입 유량을 결정하였다. 처리수의 T-N을 낮추기 위해 첨가제로 암모니아수(Duksan Pure Chem. Co.)를 사용하였으며, nitromethane이 산화분해되면서 생성되는 질산 이온을 고려하여 당량 비를 변화시키면서 폐수에 첨가하였다.

SCWO 반응기에서 배출되는 처리수는 냉각된 후 기체를 분리하여 액상 시료(처리수)를 채취하여 총 유기탄소 함량(TOC, total organic carbon), COD와 T-N을 측정하여 유기물 분해와 질산 이온의 제거 정도를 측정하였다. COD는 Hach Co.의 Hach Method 8000으로 측정하였으며, T-N은 Hach사의 Hach Method 10072를 이용하여 측정하였고, TOC는 Dohrman Co.의 DC-190을 사용하여 측정하였다.

## 2.2. SCWO Pilot Plant

SCWO pilot plant의 개념도를 Fig. 2에 나타내었다. 본 연구에서 활용한 SCWO pilot plant의 성능과 설계 기준 등에 대해서는 Han 등[13]의 연구보고서에 상세하게 언급되어 있다. Pilot plant는 TOC가 20,000 mg/L인 폐수를 60 kg/hr로 처리할 수 있으며, 0.5 mm 이하 크기의 고체 입자를 포함한 슬러리 폐수도 처리할 수 있도록 설계하였다. 고체 입자를 분쇄할 수 있는 습식 분쇄기가 설치되어 있어 고체 폐기물도 처리할 수 있으며, 부식 방지제나 T-N 분해용 첨가제 등을 주입하는 설비, 유기물 농도가 부족한 폐수 처리시 보조 열원을 주입할 수 있는 설비 등이 구축되어 있다.

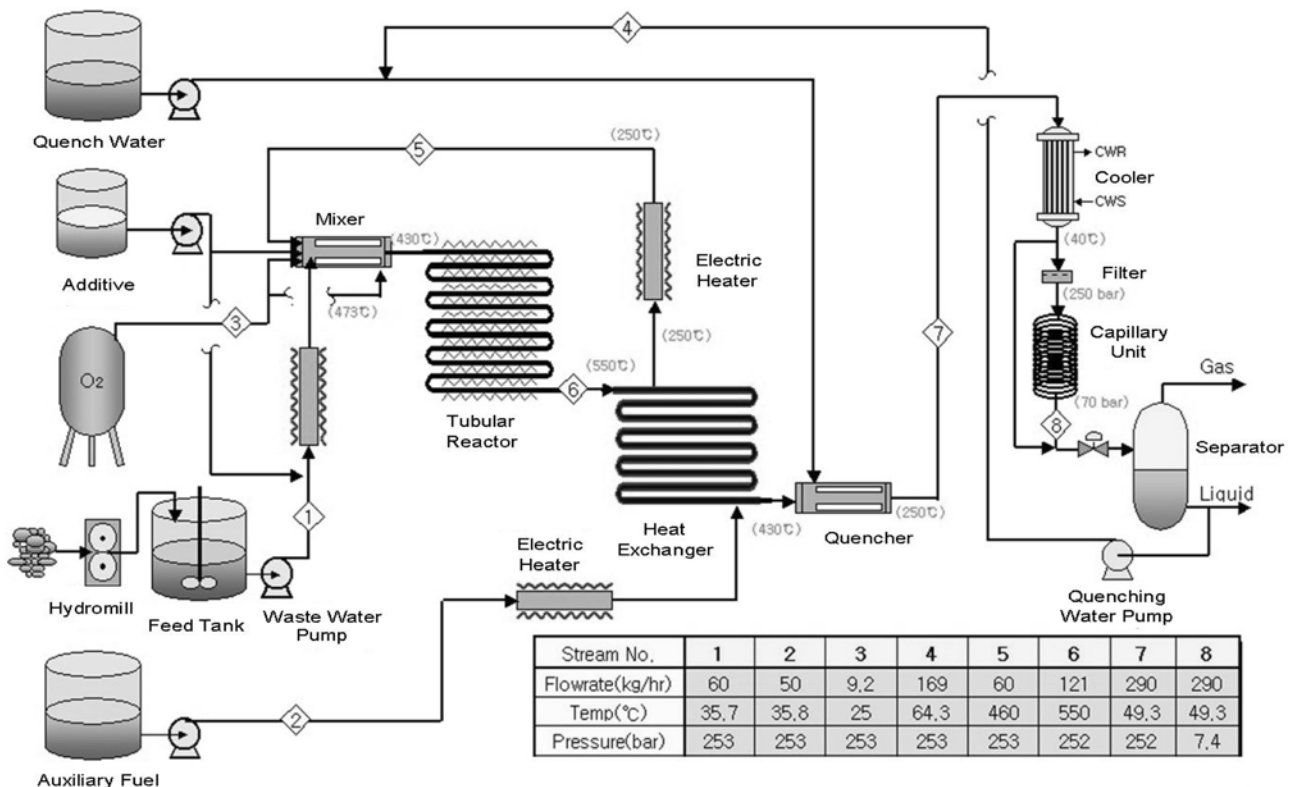


Fig. 2. Schematic diagram of SCWO pilot plant.

Nitromethane 수용액인 폐수는 폐수주입용 고압 펌프에 의해 원하는 압력(25.0 MPa)으로 승압 되어 폐수 가열기로 주입된다. 폐수 주입용 고압펌프는 hose diaphragm piston pump(Feluwa Pumpen GmbH, model CE0035)로 액상 폐수뿐만 아니라 고체 입자를 포함한 슬러리 폐수까지 고압으로 주입할 수 있는 형태이다. 고압으로 주입된 폐수는 폐수 가열기를 통과하면서 350 °C까지 가열된다. 보조 연료는 폐수의 유기물 농도가 낮을 때 반응온도를 초임계수 상태로 유지하기 위해 필요한 열량을 보충하기 위해 공급된다. 산화제로 사용되는 산소는 고압 실린더에서 산소압축기(Haskel Inc., model 81827)를 통과하여 반응압력까지 압축된 후 질량유량 조절기(Bronkhorst High-Tech, model F-231M-FDC-00-V)를 통과하여 25.0 MPa의 압력과 선택된 유량으로 혼합기로 주입된다. Nitromethane을 분해하면 질산 이온이 발생되기 때문에 처리수의 T-N 증가 외에도 장치 부식 문제가 발생된다. 질산 이온을 SCWO 공정에서 효율적으로 제거하기 위해서 첨가제로 암모니아수를 사용하였다. 첨가제는 diaphragm pump로 운전 압력인 25.0 MPa까지 승압 되어 혼합기로 주입되며 산소, 폐수 등과 혼합되어 산화반응이 시작되면서 반응기로 주입된다. 반응기는 내 부식성이 우수한 Inconel 625 재질의 외경 19.05 mm, 내경 11.13 mm인 고압용 tube로 제작되었고, 길이가 250 m 이며 600 °C까지 운전하도록 설계되었다.

반응기에서 배출되는 처리수는 열 교환기를 거친 후 급냉기에서 급냉수와 혼합되면서 1차 냉각되고, 다시 냉각기에서 상온까지 냉각된 후 감압 장치로 유입된다. 감압장치는 모세관 감압기와 감압 밸브로 이루어져 있으며, 감압 후 기-액 분리기에서 기체와 분리된 후 처리수는 배출된다. 처리수의 일부는 급냉수로 재활용할 수 있도록 되어 있다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Nitromethane 산화분해 특성

Nitromethane을 SCWO로 분해시키는데 영향을 주는 조업 변수가 무엇인지를 파악하고, 그 변수들의 범위를 설정하기 위한 예비 실험을 실시하였다. 반응온도, 암모니아수의 투입량을 변화시키면서 nitromethane의 분해특성을 알아보았다. 유기물 분해 특성은 원폐수와 처리수의 TOC를 측정하여 파악하였으며, nitromethane 분해 시 발생할 수 있는 nitrate ion( $\text{NO}_3^-$ )의 분해 정도를 파악하기 위해 처리수의 T-N 농도를 측정하였다.

Table 1에 운전 조건에 따른 처리수의 TOC와 T-N 변화를 요약하였다. 본 실험에서는 nitromethane의 초기농도는 3.0 wt%이고 아임계 온도인 350 °C에서는 체류시간 10분을 유지하였으며, 초임계

Table 1. Results of preliminary tests for nitromethane decomposition

Waste		Treated Water			
		Temp(°C)	350	400	
		Time(min)	10	2	
		$\text{NH}_4^+$ ion (mol/L)	0.34	0.00	0.39 0.00
TOC (mg/L)	5,428	-	20	60	36 48
T-N (mg/L)	6,373	-	1,420	4,520	886 2,818

온도인 400 °C에서는 체류시간을 2분으로 유지하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 체류시간에 큰 차이가 있음에도 불구하고 두 온도 조건에서 nitromethane의 유기물 분해율은 큰 차이가 없는 결과를 보였다. 초임계수 조건에서 반응속도가 훨씬 빠르기 때문에 체류시간이 짧아도 유기물 분해율은 비슷한 것으로 파악되었다. 그러나 T-N은 초임계수와 아임계수 조건에서 분해율이 크게 차이가 났으며 암모니아수를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우에는 매우 큰 분해율 차이를 보였다. Nitromethane이 초임계수에서 산화분해 되면 methyl기와 nitrate로 분해되며[11], 생성되는 nitrate ion에 의해 pH가 낮아진다. 처리수에 nitrate ion 농도가 증가하면 강 산성 분위기가 되므로 장치를 부식시킬 수 있기 때문에 신속히 제거해 주어야 한다. Fanning[14]은 ammonia ( $\text{NH}_3$ )를 사용하여 nitrite( $\text{NO}_2^-$ ) 혹은 nitrate( $\text{NO}_3^-$ ) 성분을 질소가스로 제거할 수 있음을 표준 산화환원 전위(standard redox potential)에 기초하여 설명하였으며, nitrate와 ammonia의 반응은 초임계수와 아임계수 같은 고온 고압의 조건에서 활발히 진행되는 것으로 발표하였다. 이러한 주장은 Dell'Orco 등[4]에 의해 초임계수 조건하에서 nitrate salt들과 ammonia의 반응을 통해 실험적으로 증명되었으며, DNT(dinitrotoluene) 공정에서 발생하는 폐수를 SCWO분해 시키며 처리수의 T-N을 낮추는 연구 결과도 발표된 바 있다[15].

이상과 같이 예비 실험 결과와 문헌에 보고된 연구 결과들을 바탕으로 nitromethane을 산화 분해하는 온도는 400 °C 이상으로 유지해야 유기물이 99.9% 이상 분해될 수 있을 것으로 판단되었고, 체류시간은 기존의 폐수들에 대한 연구결과[15]를 바탕으로 2분 이상에서는 유기물 분해율이 거의 100% 가까이 도달되며 그 이상의 체류시간 증가에 따라 그다지 큰 변화를 보이지 않았기 때문에 본 연구에서도 반응기 체류시간을 2분으로 유지하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다. 유기물 분해와 아울러 T-N 제거를 위해서는 암모니아수를 주입하는 것이 필수적이며 발생하는 nitrate ion을 분해시키기 위해 적절한 암모니아수의 주입량을 찾아내는 최적화 연구가 필요함을 알 수 있었다.

Table 2. Design of experiment and analysis method for optimization of nitromethane decomposition

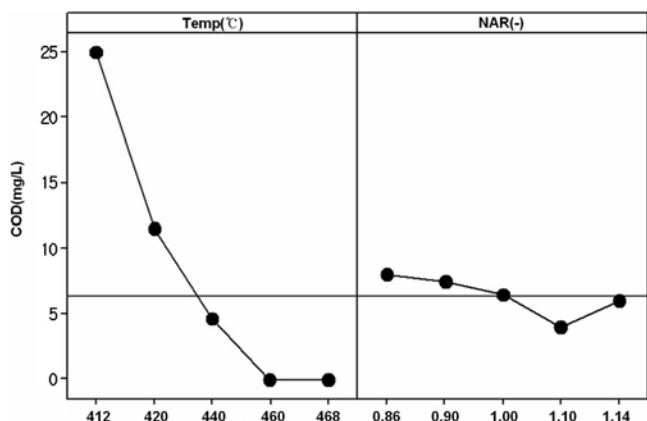
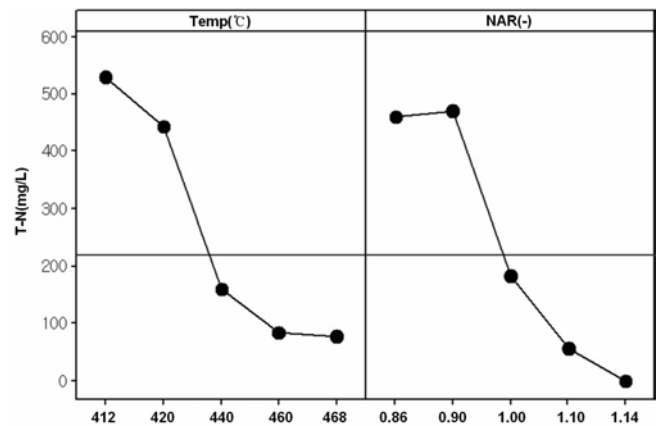
KPIV	NAR	0.86 ~ 1.14 (CP : 1.0)				
	Temp	412 ~ 468 °C (CP : 440 °C)				
DOE	2 Factor - 5 Level Central Composite Design (alpha= 1.414)					
	Level (Coded)	-1.414	-1	0 (CP)	+1	+1.414
Level of KPIV	NAR	0.86	0.90	1.00	1.10	1.14
	Temp (°C)	412	420	440	460	468
Experimental Number	12 (duplicate 4 times at CP)					
Analysis Method	Response Surface Analysis					

**Table 3. Experimental conditions and results for optimization of SCWO of nitromethane in a lab scale unit**

Run Order	KPIV (coded)		KPIV (real value)		KPOV	
	X	Y	Temp	NAR	COD (mg/L)	T-N (mg/L)
4	-1	-1	420	0.90	15	770
3	0	0	440	1.00	1	185
6	-1.414	0	412	1.00	25	530
10	0	0	440	1.00	7	70
5	-1	+1	420	1.10	8	115
11	0	-1.414	440	0.86	8	460
1	+1	-1	460	0.90	0	170
12	0	0	440	1.00	3	153
2	+1	+1	460	1.10	0	0
8	0	0	440	1.00	3	90
9	0	+1.414	440	1.14	6	0
7	+1.414	0	468	1.00	0	78

### 3-2. 반응 표면 법을 이용한 최적 분해조건 도출

온도와 농도 변화에 따른 nitromethane의 SCWO 분해 결과로부터 nitromethane을 분해하는데 있어 가장 중요한 인자는 반응 온도 (Temp)와 T-N을 제거하기 위해 첨가되는 암모니아수 농도로 확인되었다. 암모니아수는 nitromethane 농도에 비례해서 주입해야 하므로 nitromethane과 암모니아수의 mole비(NAR)를 T-N을 조절하는 주요 인자로 선정하였다. 또한 반응온도는 Table 1에서 볼 수 있듯이 유기물 분해와 T-N에 영향을 주기 때문에 NAR과 Temp를 KPIV(key process input variable)로 선정하였고, 처리수의 COD와 T-N을 최적화할 대상인 KPOV(key process output variable)로 선정하였다. Nitromethane을 분해하는 최적조건을 도출하기 위해 통계적 실험계획법을 활용하였다. 최적화를 위한 실험계획법으로는 중심합성 설계법(central composite design)을 적용하였고, Table 2에서 볼 수 있듯이 Temp는 412~468 °C, NAR은 0.86~1.14까지 변화시키면서 중심점 4회 반복을 포함한 총 12회의 실험을 진행하였다. 최적화 실험 결과는 반응 표면법을 이용하여 분석하였다. 각 실험에 사용한 폐수의 초기조건은 COD는 31,560 mg/L, T-N은 6,373 mg/L이었으며, 압력은 25.0 MPa, 산소는 화학적 산소요구량의 150%를 주입하였다.

**Fig. 3. Effects of temperature and NAR on averaged COD in treated water.****Fig. 4. Effects of temperature and NAR on averaged T-N in treated water.**

중심합성 설계법에 의한 실험조건과 처리수의 분석결과를 Table 3에 나타내었다. 실험 결과로부터 COD와 T-N에 대한 Temp와 NAR의 주 효과(main effects) 분석 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. COD는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 Temp 증가에 따라 급격히 감소하는 경향을 보이고, NAR 증가에 따라서는 약간 감소하지만 그 변화 정도는 미미한 것을 알 수 있다. SCWO 공정에서 반응 온도가 증가하면 유기물의 산화반응 속도가 증가하기 때문에 Temp에 따라 COD는 감소하지만 NAR은 유기물 분해 속도에 큰 영향을 주지는 않는 것을 알 수 있다.

반면 T-N은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Temp와 NAR이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 초임계수 산화 반응에서 Temp가 증가하면 nitromethane 분해율이 증가하고 질소성분들도 nitrate나 nitrite로 쉽게 변환되며, 이들 질소산화물은 유기물을 분해시키는 산화제 역할을 하며 자신은 질소 가스로 환원되는 것으로 알려져 있다[4, 15, 16]. 이들 질소산화물의 산화제 역할은 온도가 증가하면서 증가하기 때문에 Temp가 증가할수록 처리수의 T-N이 감소하는 것으로 파악된다.

NAR이 증가하는 것은 nitromethane 농도가 일정하기 때문에 첨가제인 암모니아수 농도가 감소하는 것을 의미한다. Nitromethane의 nitro기가 100% nitrate로 전환되었다면, nitrate와 ammonium ion의 탈질 반응은 이론적으로는 NAR이 0.67에서 최적이 된다[4, 15]. 그러나 Fig. 4에서 보면 NAR이 0.9 이상으로 증가해도 T-N이 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 nitromethane이 분해되면서 발생하는 질소산화물 일부가 유기물을 산화시키면서 자신은 질소가스로 환원되기 때문으로 사료된다[17]. 따라서 nitromethane을 SCWO로 분해할 때 안정적으로 잔류하는 nitrate ion의 양은 초기의 nitromethane의 몰 수보다 훨씬 적어짐으로 T-N을 낮추기 위해서는 암모니아의 농도를 낮추어도 충분한 것으로 파악되었다.

#### 3-2-1. COD 분해조건 최적화

Table 3의 최적화 실험 결과를 이용하여 COD에 대해 회귀분석을 실시하였다. Temp와 NAR의 절대값 변화는 100배 이상 큰 차이가 있기 때문에 회귀분석 과정에서 계산상의 오차가 발생되어 예측값이 큰 차이를 보일 수 있다. 따라서 회귀분석은 KPIV의 실제 값을 사용하는 것보다 모든 KPIV의 크기가 비슷하도록 코드화하는

Table 4. Results of regression analysis for COD of treated waters with a quadratic model

Term	Coeff.	SE Coeff.	T	P
Constant	3.5000	1.735	2.017	0.090
X	-7.2944	1.227	-5.945	0.001
Y	-1.2286	1.227	-1.001	0.355
X*X	3.5000	1.372	2.551	0.043
Y*Y	0.7500	1.372	0.547	0.604
X*Y	1.7500	1.735	1.009	0.352

$$S = 3.470, r^2 = 88.0\%, r^2(\text{Adj.}) = 77.9\%$$

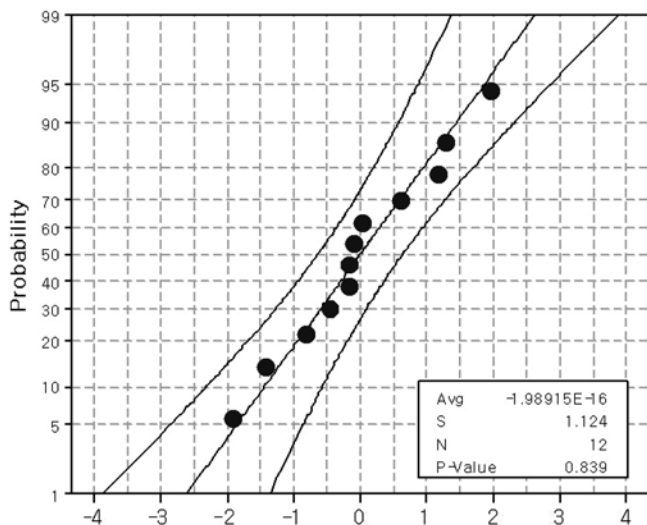


Fig. 5. Normal plot of standardized residuals for COD.

것이 바람직하다. 코드화된 Temp와 NAR은 각각 X와 Y로 표현되며 각각의 중심 값이 0이 되도록 식(1)과 (2)로 정의하였다.

$$X = \frac{(\text{Temp} - 440)}{20} \quad (1)$$

$$Y = \frac{(\text{NAR} - 1.00)}{0.10} \quad (2)$$

처리수의 COD를 X와 Y를 변수로 하는 2차식 모델(quadratic model)로 회귀분석 한 결과를 Table 4에 정리하였다. 회귀분석 결과 nitromethane 처리수의 COD에 대한 회귀식은 식(3)과 같이 표현되며 회귀식의 결정계수( $r^2$ )가 88.0%로 계산되어 회귀식이 실험결과를 잘 나타내는 것으로 판단되었다.

$$\begin{aligned} \text{COD} = & 3.500 - 7.2944 \cdot X - 1.2286 \cdot Y + 3.500 \cdot X^2 + 0.7500 \cdot Y^2 \\ & + 1.7500 \cdot X \cdot Y \end{aligned} \quad (3)$$

( $X = -1.414 \sim 1.414$ ,  $Y = -1.414 \sim 1.414$ )

그러나 식(3)이 실험 결과를 잘 묘사하는 것을 정확히 확인하기 위해서는 결정계수만으로 판단하는 것은 불충분하기 때문에 표준화잔차(standardized residuals)를 해석하였다. COD에 대한 표준화잔차는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 95% 신뢰범위 내에 분포하며, Anderson-Darling법에 의해 정규성(normality)을 검증한 결과 p-value가 0.839로 0.05보다 월등히 크기 때문에 표준화잔차가 정규분포를

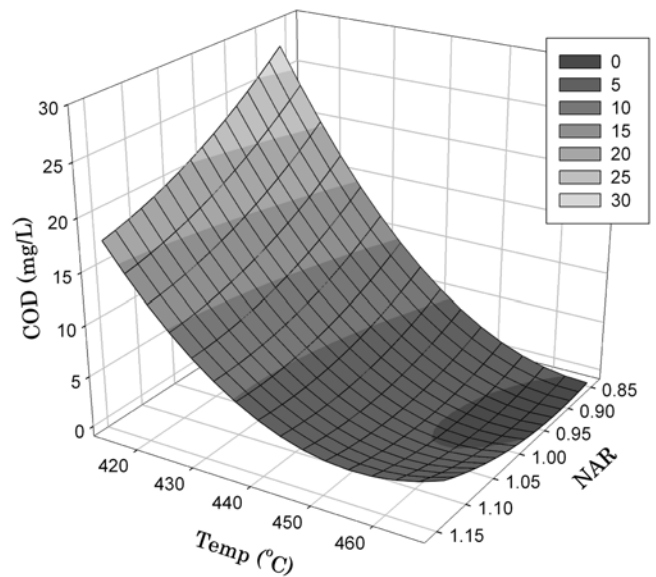


Fig. 6. Three dimensional surface plot for COD by Eq.(3).

Table 5. Results of regression analysis for T-N of treated waters with a quadratic model

Term	Coeff.	SE Coeff.	T	P
Constant	124.50	23.43	5.313	0.002
X	-169.28	16.57	-10.217	0.000
Y	-184.44	16.57	-11.132	0.000
X*X	88.94	18.52	4.801	0.003
Y*Y	51.94	18.52	2.804	0.031
X*Y	121.25	23.43	5.175	0.002

$$S = 46.86, r^2 = 97.9\%, r^2(\text{Adj.}) = 96.2\%$$

가지는 것으로 확인되었다. 이상과 같이 결정계수와 표준화잔차의 정규성 분석을 통해 식 (3)이 처리수의 COD결과를 잘 묘사한다는 것을 알 수 있었다.

식 (3)을 이용하여 COD에 대한 Temp와 NAR의 영향을 3차원으로 Fig. 6에 나타내었다. COD는 NAR에는 큰 영향을 받지 않지만 Temp가 감소함에 따라서 증가하는 경향을 알 수 있다. 특히 반응온도가 450 °C 이하로 온도가 낮아지면 COD가 급격히 증가함으로 반응 온도는 450 °C 이상을 유지하는 것이 바람직한 것으로 파악되었다.

### 3-2-2. T-N 분해조건 최적화

T-N 분해조건을 최적화하기 위해 동일한 방법으로 회귀분석을 실시하였다. T-N은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Temp, NAR에 영향을 크게 받는 것으로 파악되었으며 Temp와 NAR을 코드화한 X, Y로 회귀분석한 결과(Table 5) T-N에 대한 회귀식은 식(4)와 같이 표현되었다.

$$\begin{aligned} \text{T-N} = & 124.50 - 169.28 \cdot X - 184.44 \cdot Y + 88.94 \cdot X^2 + 51.94 \cdot Y^2 \\ & + 121.25 \cdot X \cdot Y \end{aligned} \quad (4)$$

( $X = -1.414 \sim 1.414$ ,  $Y = -1.414 \sim 1.414$ )

T-N에 대한 회귀식의 결정계수( $r^2$ )는 97.9%로 매우 높게 계산되

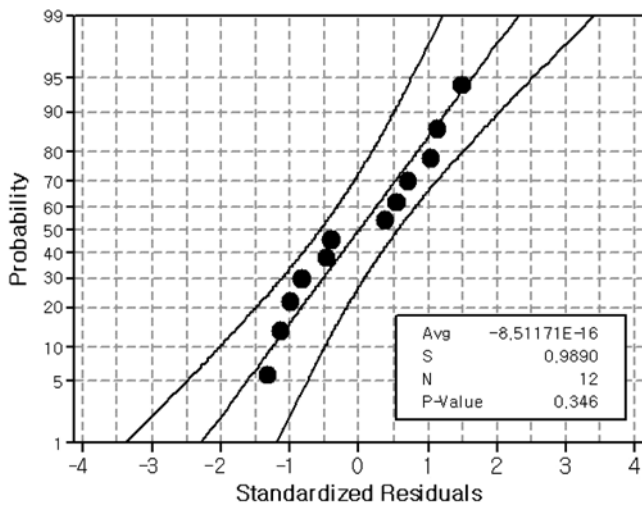


Fig. 7. Normal plot of standardized residuals for T-N.

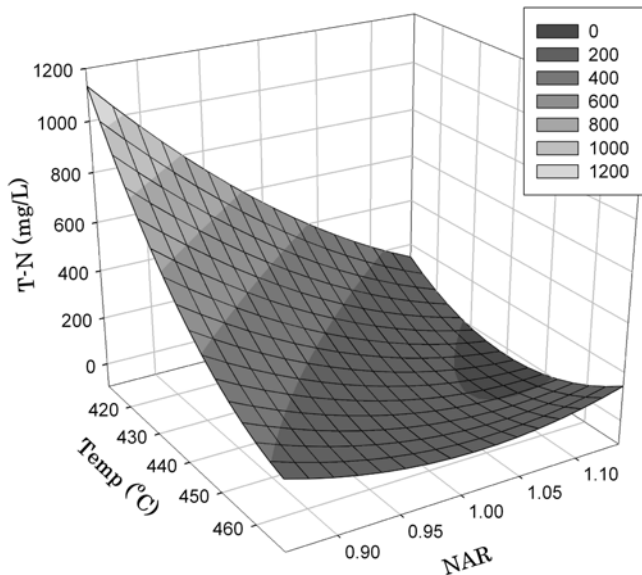


Fig. 8. Three dimensional surface plot for T-N by Eq.(4).

었으며 이는 식(4)가 실험에서 측정된 처리수의 T-N을 잘 묘사하고 있다는 것을 의미한다. T-N의 회귀식과 실험값의 표준화잔차에 대한 확률도를 Fig. 7에 나타내었다. COD와 동일하게 Anderson-Darling법으로 정규성을 검증한 결과 p-value가 0.346으로 계산되어 표준화잔차의 정규성이 있는 것으로 확인되었다. 결정계수와 표준화잔차의 정규성 분석을 통해 T-N에 대한 회귀식도 실험 결과를 잘 묘사하는 것으로 확인 되었다.

T-N에 대한 Temp와 NAR의 영향은 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 온도가 낮은 때에는 NAR이 증가함에 따라 T-N이 급격히 감소하지만 450 °C 이상에서는 NAR의 영향이 크지 않은 것을 알 수 있다. 암모니아는 T-N을 증가시키는 물질로 SCWO 공정에서 암모니아를 분해하기 위해서는 반응온도를 550 °C 이상으로 매우 높이거나 촉매를 사용해야 하는 것으로 알려져 있다[18, 19]. NAR이 작다는 것은 암모니아수 첨가량이 많다는 것을 의미하며, 따라서 잔류하는 ammonium ion의 양이 증가하게 되므로 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 처

리수의 T-N은 높게 된다. 그러나 Temp가 450 °C 정도로 증가하면 T-N은 급격히 감소하는 결과를 알 수 있는데 이는 기존의 결과들 [18, 19]과 비교해 볼 때 훨씬 낮은 온도에서 암모니아가 쉽게 제거된다는 것을 의미한다. 이와 같이 촉매를 사용하지 않고도 낮은 온도에서 암모니아가 분해된다는 것은, 본 연구에서 분해한 nitro 화합물의 경우에는 산화 분해되면서 발생하는 nitrate나 nitrite 등이 유기물 산화 분해뿐만 아니라 첨가된 암모니아와 반응하여 질소가스로 전환되기 때문에 450 °C 정도로 낮은 온도에서도 암모니아가 원활히 제거되는 것으로 추정된다.

### 3-2-3. Nitromethane 분해조건 최적화

Nitromethane을 분해하는 최적 조건을 도출하기 위해 COD와 T-N의 중첩 등고선도(overlapped contour drawing)를 활용하였다. 수질환경보전법에서 정한 폐수처리시설의 T-N 배출허용 기준은 60 mg/L 이지만 안정적인 운전을 위해 T-N의 범위를 40 mg/L 이하로 설정하였으며, 유기물은 거의 완벽하게 분해되도록 COD 2 mg/L 이하로 설정하였다. 처리수의 T-N과 COD가 동시에 설정치 이하가 되는 영역을 Fig. 9에 흰색으로 나타내었다. Nitromethane을 분해하는 최적운전조건은 Fig. 9에서 보는 바와 같이 Temp 450-460 °C, NAR 1.03-1.08 범위가 적합한 것으로 파악되었다. 그러나 Fig. 9에서 보면 NAR이 1.08 이상에서도 T-N이 40 mg/L 이하로 유지될 수 있는 것으로 보인다. NAR이 증가하는 것은 생성되는 nitrate ion을 제거하기 위한 암모니아 첨가량을 감소시킨다는 것을 의미하며 NAR이 증가할수록 처리수의 pH는 감소하게 된다. 처리수에 nitrate ion이 증가하면 Inconel 625 재질의 부식속도가 급격히 증가하게 된다[20]. 따라서 NAR은 T-N을 만족시키는 범위 내에서 가능한 낮게 유지하는 것이 바람직하므로 1.08을 초과하지 않는 범위로 최적 조건을 설정하였다.

### 3-3. Pilot plant를 이용한 최적 분해조건 검증

통계적 실험계획법을 통해 얻어진 nitromethane의 최적 분해 조

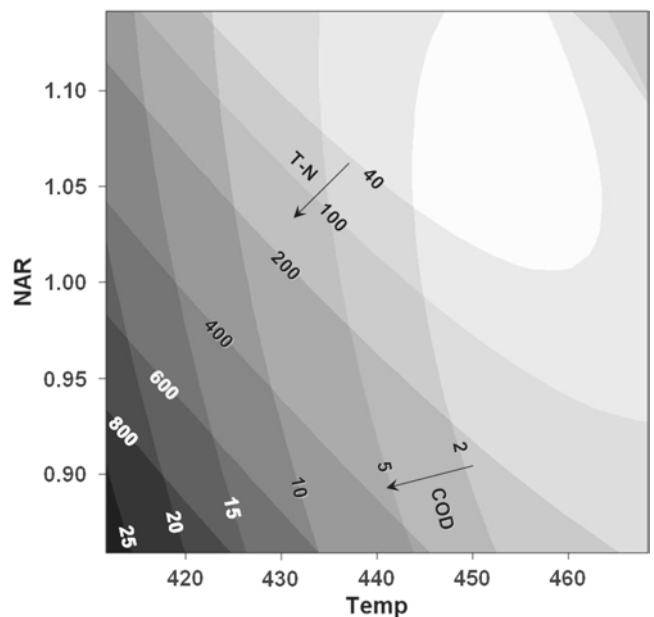


Fig. 9. Overlapped contour drawing for COD and T-N.

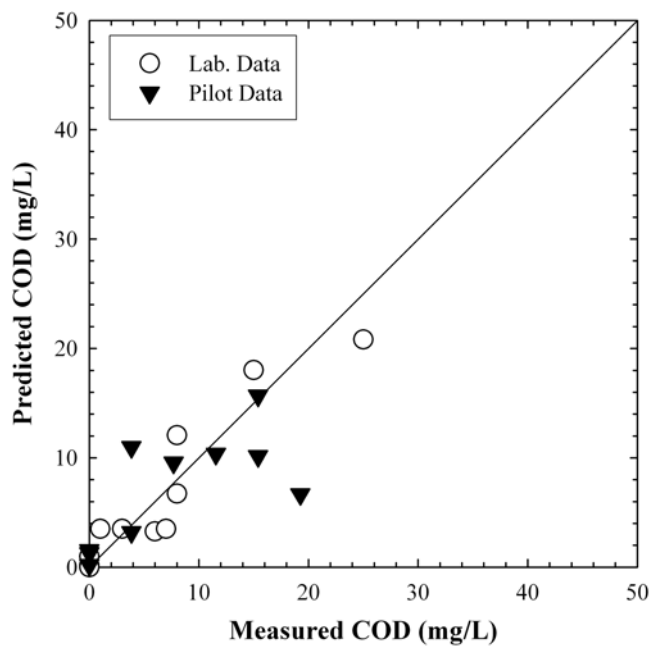


Fig. 10. Comparison between measured COD values and predicted ones by Eq.(3).

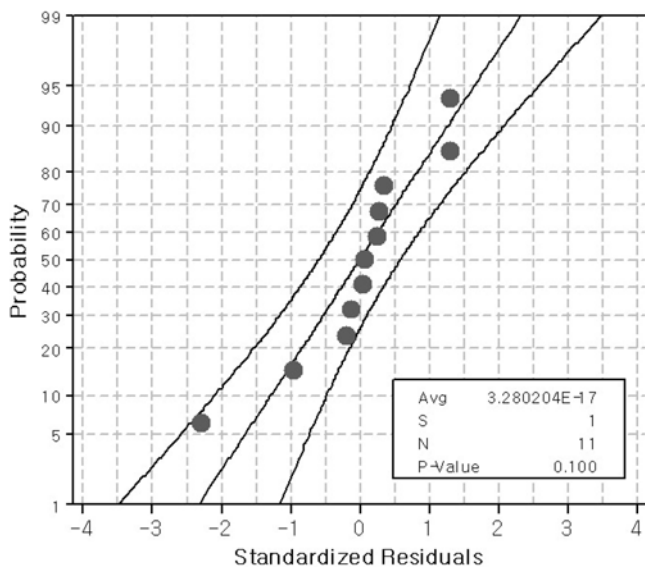


Fig. 11. Normal plot of standardized residuals of COD between measured value from pilot plant and predicted one by Eq.(3).

건을 SCWO pilot plant(Fig. 2(b))에서 확인하고, 그 결과를 비교 검토함으로써 scale-up 시에 발생하는 문제점을 파악하였다.

SCWO pilot plant는 폐수 처리용량 60 kg/hr으로 설계되었으며, 길이가 250 m인 관형 반응기가 설치되어 있다. 관형 반응기는 반응기에서 유체가 흐르면서 반응이 진행되기 때문에 반응기의 온도를 일정하게 유지하는 것이 매우 곤란하다. 따라서, 본 연구에서는 관형반응기 전체 길이의 1/2 되는 지점의 온도를 기준으로 운전하였다.

Pilot plant에서 nitromethane을 분해한 COD 결과를 Fig. 10에 lab scale 결과와 함께 도시하였다. 식(3)으로 예측한 COD 결과와 측정값을 비교하여 도시한 결과 최적화 실험에서 도출한 lab data에 비

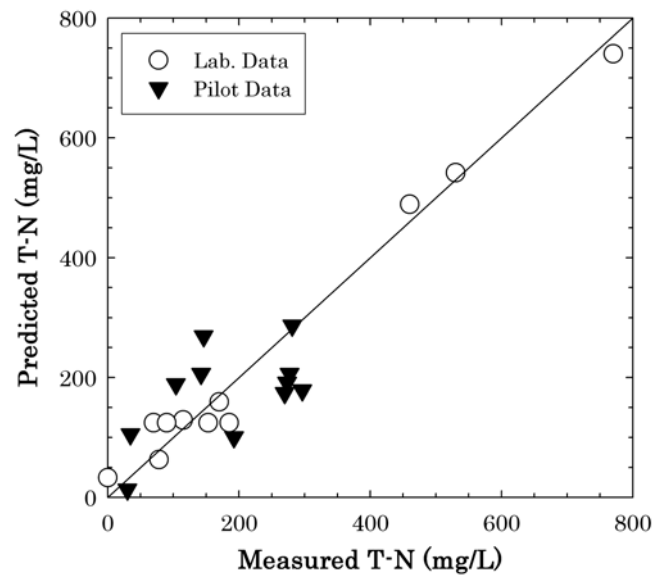


Fig. 12. Comparison between measured T-N values and predicted ones by Eq.(4).

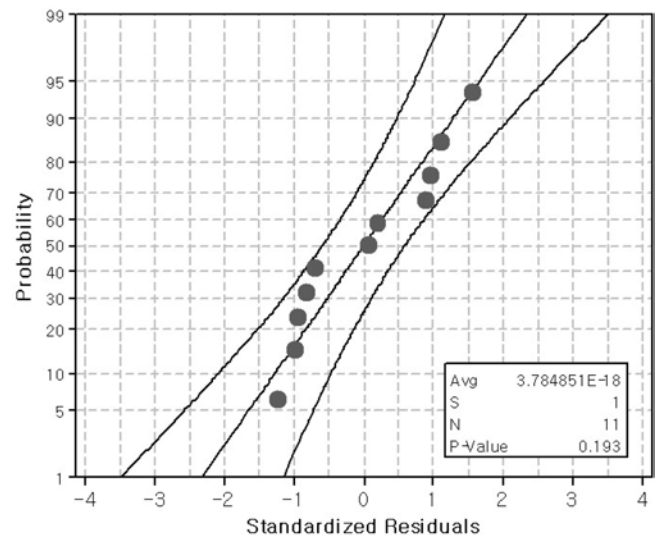


Fig. 13. Normal plot of standardized residuals of T-N between measured value from pilot plant and predicted one by Eq.(4).

해서 pilot data가 분산이 큰 것으로 측정되었다. 이러한 원인은 pilot plant 규모로 설비가 커지면서 고압 pump, 유량계, 온도 조절기 등의 오차가 lab scale에 비해 크기 때문으로 추정된다. 식(3)으로 Pilot plant의 COD 실험 결과를 모사할 수 있음을 표준화잔차의 정규성 분석을 통해 통계적으로 검증하였다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이 p-value가 0.100으로 계산되어 정규성이 있는 것으로 확인되었으며 pilot plant 운전 결과인 COD를 식(3)으로 예측할 수 있음을 알 수 있었다.

Pilot plant에서 도출한 T-N 결과도 lab scale 실험 결과와 함께 Fig. 12에 도시하였다. T-N은 식(4)로 예측한 결과와 실험 결과를 함께 도시하였으며 COD 결과와 동일하게 T-N 측정 결과도 식(4)로 예측한 결과와의 오차가 lab scale에 비해 크게 나타나지만 회귀식으로 T-N을 예측할 수 있는 것을 알 수 있었다. 통계적으로 회귀식

의 사용 가능성을 확인하기 위해 pilot plant 실험결과와 식(4)로 예측한 결과의 표준화잔차에 대한 정규성을 검토한 결과 Fig. 13에서 볼 수 있듯이 p-value가 0.193으로 계산되어 정규성을 확인할 수 있었고, 따라서 식(4)로 pilot plant의 T-N 운전결과도 예측할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

실험실 규모의 SCWO 반응 설비를 이용하여 nitromethane을 SCWO로 분해시키는 최적조건을 실험계획법으로 도출하였으며, 60 kg/h 규모의 pilot plant를 이용하여 scale-up 결과와 비교하였다.

주 효과를 분석한 결과 처리수의 COD는 Temp 증가에 따라 급격하게 감소하며, NAR이 증가하면 약간 감소하는 것으로 나타났으며, T-N은 Temp와 NAR 증가에 따라 감소하였다. Temp가 420~430 °C로 낮을 때에는 NAR 증가에 따라 T-N이 급격히 감소하지만, 450 °C 이상으로 높을 때에는 NAR 증가에 따라 큰 변화가 없었다.

최적화 실험 결과를 회귀분석 하였으며, 처리수의 COD와 T-N을 예측할 수 있도록 Temp와 NAR이 변수인 2차식으로 회귀식을 도출하였다. 결정계수와 표준화잔차의 정규성을 분석하여 회귀식이 실험결과를 잘 모사함을 확인하였다. 회귀식을 이용하여 COD < 2 mg/L, T-N < 40 mg/L를 동시에 만족시키며 부식 위험이 적은 nitromethane 분해 최적 운전 조건은 Temp 450-460 °C, NAR 1.03-1.08로 설정하였다.

Nitromethane을 SCWO pilot plant에서 분해한 실험 결과를 lab scale 반응설비에서 도출한 COD와 T-N의 회귀식과 비교한 결과 오차는 증가하지만 회귀식이 pilot plant 실험결과도 잘 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 국방부에서 지원하는 민군겸용기술개발사업(과제번호 02-DU-EB-01)의 일환으로 추진되었습니다. 본 연구 추진에 도움을 주신 국방부, 민군겸용기술센터 및 국방과학연구소에 감사드립니다.

#### 사용 기호

Avg	: average
BPR	: back pressure regulator
COD	: chemical oxygen demand, mgO <sub>2</sub> /L
CP	: center point
DOE	: design of experiment
KPIV	: key process input variable
KPOV	: key process output variable
MFC	: mass flow controller
N	: number of data
NAR	: mole ratio of nitromethane to added ammonium hydroxide
P	: p-value
PG	: pressure gauge
r <sup>2</sup>	: coefficient of determination
S	: standard deviation
SCWO	: supercritical water oxidation

SE	: standard error
T	: value of t-distribution
Temp	: temperature, °C
TOC	: total organic carbon, mg/L
T-N	: total nitrogen, mg/L
X	: coded Temp, (Temp-440)/20
Y	: coded NAR, (NAR-1.00)/0.10

#### 참고문헌

- Mitchell, W. J. and Suggs, J. C., "Emission factors for the disposal of energetic materials by open burning and open detonation(OB/OD)," US Environmental Protection Agency, MD-46 Research Triangle Park, NC 27711, EPA/600/R-98/103, August(1998).
- Duijm, N. J. and Markert, F., "Assessment of technologies for disposing explosive waste," *J. Haz. Mat.*, **A90**, 137-153(2002).
- Kornel, A., "Decomposition of nitrogen-based energetic material," U.S. Patent Application 2004/0073077(2004).
- Dell'Orco, P. C., Gloyna, E. F. and Buelow, S. J., "Reactions of nitrate salts with ammonia in supercritical water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2547-2557(1997).
- Marrone, P. A., Cantwell, S. D. and Dalton, D. W., "SCWO system designs for waste treatment: Application to chemical weapons destruction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(24), 9030-9039(2005).
- Yoo, K. P., Noh, M. J., Chung, S. N., Choi, K. H., Han, J. H. and Chang, K. S., "State of the art of supercritical water oxidation and the treatment technologies for concentrated organic waste waters," *Chem. Ind. Technol.*, **14**(3), 263-274(1996).
- Schmieder, H. and Abeln, J., "Supercritical water oxidation: State of the art," *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 903-908(1999).
- Marrone, P. A., Hodes, M., Smith, K. A. and Tester, W., "Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation - part B: commercial/full-scale applications," *J. Supercrit. Fluids*, **29**, 289-312(2004).
- Veriansyah, B., Kim, J. D., Lee, J. C. and Lee, Y.W., "OPA oxidation rates in supercritical water," *J. Haz. Mat.*, **B124**, 119-124(2005).
- Lee, H. C., In, J. H., Kim, J. H. and Lee, C. H., "Optimal condition for decomposition of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in supercritical water oxidation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 318-323(2005).
- Anikeev, V. I., Yermakova, A. and Goto, M., "Decomposition and oxidation of aliphatic nitro compounds in supercritical water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(26), 8141-8147(2004).
- Anikeev, V. I., Yermakova, A., Semikolenov, V. A. and Goto, M., "Effect of supercritical water density on the rate constant of aliphatic nitrocompounds decomposition," *J. Supercrit. Fluids*, **33**(3), 243-246(2005).
- Han, J. H., Cho, M. H., Noh, M. J., Han, K. D., Choi, Y. J., Shin, Y. H., Chung, C. M., Do, S. H., Park, K. W., Han, K. W., Kim, J. I., Kwon, Y. C., Kim, E. C., Kim, J. O., Lee, N. Y., Kim, S. W., Chung, W. B., Baek, C. W., Kim, M. J., "A study of efficient treatment methods for environment and wastes," Korean Ministry of Defense, Report No. 02-DU-EB-01, Seoul, 159-191(2004).
- Fanning, J. C., "The chemical reduction of nitrate in aqueous solution," *Coord. Chem. Rev.*, **199**, 159-179(2000).
- Han, S. H., Han, J. H., Noh, M. J., Chung, C. M., Choi, Y. J.,

- Shin, Y. H., Han, K. W., Na, H. T., Kim, I. W., Kim, H., Choi, K. D., Koh, K. H., Kim, D. Y., Nam, I. C. and Park, J. T., "Commercialization of treatment technology for high concentrated nitrogen containing waste waters," Korean Ministry of Environment, Seoul, 102-151(2001)
16. Lee, S. H., Park, K. C., Mahiko, T., Sekizawa, K., Izumizaki, Y. and Tomiyasu, H., "Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls based on the redox reactions promoted by nitrate and nitrite salts," *J. Supercrit. Fluids*, in press(2006).
17. Koo, C. and Lee, D. S., "Supercritical water oxidation of nitrogen containing aromatic compounds," *Hwahak Konghak*, **32**(3), 385-392(1994).
18. Ding, Z. Y., Li, L., Wade, D. and Gloyna, E. F., "Supercritical water oxidation of  $\text{NH}_3$  over a  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$  catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1707-1716(1998).
19. Goto, M., Shiramizu, D., Kodama, A. and Hirose, T., "Kinetic analysis for ammonia decomposition in supercritical water oxidation of sewage sludge," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4500-4503 (1999).
20. Kritzer, P., "Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review," *J. Supercrit. Fluids*, **29**, 1-29(2004).