

초임계수 내에서 PCBs 완전산화반응의 전산모사에 관한 연구

조정호[†] · 김경숙* · 손순환* · 김영철**

동양대학교 생명화학공학과
750-711 경북 영주시 풍기읍 교촌동 1
*한국전력공사 전력연구원 원자력발전연구소
305-380 대전시 유성구 문지동 103-16
**한국화학연구원 초임계유체 연구팀
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2006년 11월 19일 접수, 2006년 12월 14일 채택)

A Study on the Computer Simulation for the Complete Combustion Reaction of PCBs in Supercritical Water

Jungho Cho[†], Kyeongsook Kim*, Soon Hwan Son* and Yeong-Cheol Kim**

[†]Department of Chemical Engineering, Dong Yang University, 1, Kyochon-dong, Poongki-eup, Youngju, Kyungbook 750-711, Korea

*Nuclear Power Laboratory, Korea Electric Power Research Institute(KEPRI), 103-16, Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

**Supercritical Fluid Engineering Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received 19 November 2006; accepted 14 December 2006)

요 약

본 연구에서는 전력 산업에서 발생하는 폐기물 중의 하나인 Poly Chlorinated Biphenyls(PCBs)를 함유한 절연유를 초임계수 내에서 완전산화반응을 통해서 제거하는 전산모사를 수행하였다. 절연유의 주성분을 노말 데칸으로 선정하였으며, 초임계수 내의 절연유의 함량은 3.0 wt%로 가정하였다. 초임계수 내에서의 물성 추산을 위해서 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였으며, 전산모사를 통해서 초임계수 내에서 3.0 wt%의 절연유 및 과잉 산소가 모두 용해되는 현상을 잘 설명할 수 있었다.

Abstract – In this study, computer simulations have been performed for the removal of the transformer oil contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs) in supercritical water through complete combustion reaction. We regarded *n*-decane as a main material of transformer oil, and it is assumed to be 3.0 wt% of transformer oil in supercritical water. We used Peng-Robinson equation of state to estimate the physical properties of components in supercritical water. Throughout the computer simulation done in this work, we could explain the solubilities of 3.0 wt% of transformer oil and excess oxygen in supercritical water.

Key words: Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Supercritical Water, Oxidation Reaction, Peng-Robinson Equation of State, Computer Simulation

1. 서 론

전력 산업에서 발생하는 난분해성 폐기물 중에는 PCBs(poly chlorinated biphenyls)를 함유한 변압기 절연유와 폐 이온교환수지 등이 있다. 특히 PCBs는 인간의 건강과 환경에 장기간에 걸쳐 피해를 줄 수 있어 잔류성 유기 오염 물질(POPs)에 속하며 스톡홀름 협약의 근절 대상으로 알려져 있어, 환경부는 2015년까지 PCBs 함유 폐기물을 처리한다는 목표 시한을 두고 있다. 이들 폐기물을 처리하기 위한 중전의 소각 방법은 처리 과정에서 다이옥신 등의 2

차 폐기물을 생성하여 보다 환경친화적인 처리 방법이 필요하다. 이 중에서 폐 절연유의 처리 방법에는 촉매를 이용한 산화방법과 초임계 산화수 내에서 완전산화반응을 이용해서 처리하는 방법이 있다[1,2,3].

초임계수 산화반응을 이용한 절연유 및 PCBs의 완전산화반응 공정의 모사를 위하여 Aspen Technology사의 Aspen Plus 13.1과 Simulation Science사의 PRO/II with PROVISION 7.1을 병행하여 사용하였다 [4, 5]. 한편 본 논문에서는 다음과 같은 내용들을 주로 연구하였다.

- 1) 초임계수 내의 절연유와 O₂의 용해도 계산
- 2) 물, 절연유 및 산소혼합물의 초임계 조건(500 °C, 3,700 psia)에서 절연유의 반응열 계산

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhcho@phenix.dyu.ac.kr

3) 물, 절연유 및 산소혼합물의 초임계 조건(500 °C, 3,700 psia)에서 단일반응을 가정할 때, 반응 종결 시점에서 도달할 수 있는 반응기 최고 온도의 추산

4) Scale-up 조건에서의 공정모사

5) PCBs의 물성 예측을 위한 Biphenyl의 물성을 Group Contribution Method로 추산하고 실제 물성치와의 비교 작업 수행

본 연구에서는 열역학 모델식으로써 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였다[6]. Peng-Robinson 상태방정식은 초임계수 내에서 절연유와 공기의 용해도가 급격히 증가하는 현상을 설명할 수 있는 모델식이다[7]. 또한 물의 초임계 조건에서 절연유에 대한 산화반응열을 각각의 성분에 대한 표준 생성열로부터 계산하였으며, 산화반응기를 외부와 완전히 단열되어 있다고 가정하였을 때 반응 종결 후에 반응기가 도달할 수 있는 최고 온도를 산출하였다. 한편 상태방정식을 이용한 용해도 계산 및 반응열 계산을 통하여 열역학적인 물성을 산출한 후에 Scale-up된 조건에 대하여 전체 산화반응 공정에 대한 전산모사를 수행하여 열 및 물질수지와 개별 장치에 대한 사이징을 할 수 있는 기본적인 물성 데이터를 산출하였다.

본 연구에서는 절연유의 산화반응에 대한 전환율을 100%로 간주하였으며, PCBs 성분들은 절연유와 함께 완전 연소된다고 가정하였다. 한편, PCBs 성분들은 PRO/II 혹은 Aspen Plus 공정모사기 내의 순수 성분 DB에 내장되어 있지 않기 때문에 화학공정 모사기 순수 성분 DB에 내장되어 있는 성분인 biphenyl의 실험적인 물성치와 UNIFAC group contribution을 이용해서 추산한 물성을 비교함으로써 PCBs 성분들의 물성 추산의 정확성을 간접적으로 확인하였다[8].

Fig. 1에 본 연구에서 수행한 PCBs 완전산화반응에 대한 개요도를 나타내었다. 본 장치를 이용하여 산화반응기의 온도 및 압력조

건은 500 °C와 3,700 psia로 운전하였으며, 3.0 wt%의 PCBs를 함유한 절연유를 포함한 물의 압력을 펌프를 통해서 가압한 후에 산화반응기로 주입하며, 절연유와 PCBs를 완전 산화시키기 위해서 90% 이상의 과잉 산소를 압축기를 통해서 산화반응기에 주입한다.

2. 이론적 고찰

초임계수 내에서 절연유와 공기의 용해도 및 연소 반응을 모사하기 위한 열역학 모델식으로는 1976년에 제안된 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였으며 식 (1)과 같이 표현된다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

식 (1)에서 a 와 b 는 각각 energy parameter와 size parameter를 나타낸다. 이는 순수 성분의 임계온도 및 임계압력의 함수로 식 (2)와 식 (3)과 같이 쓸 수 있다.

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

한편 식 (1)에서 α 는 순수 성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위한 alpha function을 의미하는데 Soave가 초기에 사용한 acentric factor의 함수로 사용하지 않고, Twu 등이 제안한 식 (4)와 같은 새로운 alpha function을 사용하였다[9].

$$\alpha = T_r^{M(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{MN})] \quad (4)$$

식 (4)에서 L , M 과 N 은 성분마다 고유한 값으로 정의한 순수 성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위한 계수들이며 T_r 은 환산온도이다.

한편 혼합물에 대한 energy parameter와 size parameter는 식 (5), 식 (6)에 나타내었으며, 이성분계 상호작용 매개변수인 k_{ij} 가 포함되어 있는 energy parameter에 대한 혼합 규칙은 식 (7)에 나타내었다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (5)$$

$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (6)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

Table 1에는 각각의 순수 성분들에 대한 식 (4)의 순수 성분 매개변수인 L , M 과 N 에 대한 값들과 식 (7)의 각각의 이성분계 상호작용 매개변수에 대해서 공정모사기에 내장되어 있는 값들에 대해서 표시하였다.

3. 전산모사

3-1. 초임계수 내의 절연유와 O₂의 용해도 계산

초임계수 내에서 절연유와 O₂의 용해도를 계산하기 위해서 Fig. 2와 같은 반응기 안에 물의 임계상태(374.20 °C, 3,290 psia)

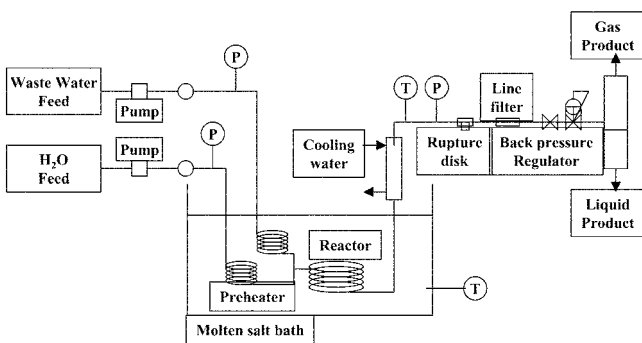


Fig. 1. A schematic diagram of complete combustion reaction system in supercritical water(Lab-scale SCWO system, KRICT).

Table 1. Coefficients in alpha function

| Component | L | M | N |
|------------------|-----------------|----------|--------|
| Water | 0.3846 | 0.8700 | 1.9637 |
| n-Decane | 0.1523 | 0.8460 | 3.9327 |
| Oxygen | 1.8858 | 3.7751 | 0.0922 |
| Component i | Component j | k_{ij} | |
| H ₂ O | n-Decane | 0.4800 | |
| H ₂ O | CO ₂ | 0.2100 | |
| n-Decane | O ₂ | 0.2000 | |
| n-Decane | CO ₂ | 0.1141 | |

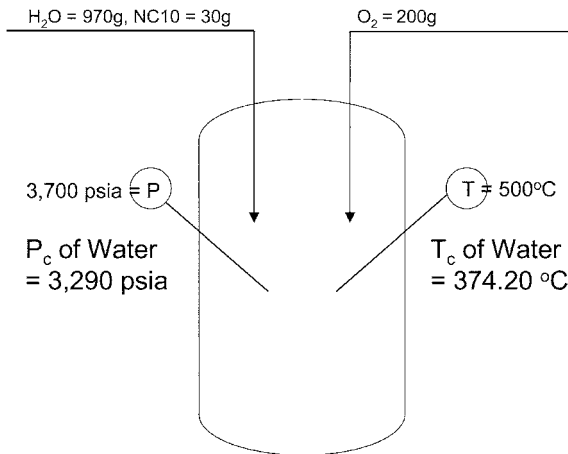
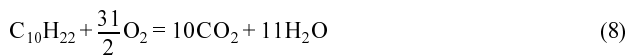


Fig. 2. Solubility of *n*-decane and oxygen at 500 °C, 3,700 psia.

이상의 온도, 압력 조건인 500 °C와 임계압력인 3,700 psia의 조건하에서 3.0 wt%의 절연유를 함유하고 있는 물과 절연유를 완전 연소시키는데 필요한 이론 공기 이상의 공기를 혼합한 조건에서 용해도를 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 추산하였다. 여기에서 절연유는 노말 데칸으로 간주하였다. 초임계 산화수 내의 절연유의 연소반응은 식 (8)과 같은 반응에 의해 진행된다.



3.0 wt%의 절연유를 포함한 물 1 L 속에는 30 g의 절연유와 970 g의 물로 이루어져 있다고 가정하고 절연유를 노말 데칸 성분이라고 하였으므로 노말 데칸의 분자량이 142.287 g/gmole이다. 따라서, 30 g의 절연유는 0.21084 gmole에 해당한다. 이 절연유를 완전 연소시키는데 필요한 이론 산소량은 104.57 g이다. 산소를 과잉으로 주입하기 위해서 200 g의 산소를 혼합한다고 가정하였으며, 임계점 이하의 조건에서는 물에 대한 절연유와 산소의 용해도는 매우 낮다. Table 2에는 임계점 이하의 조건인 25 °C, 1기압에서 물속에 절연유와 산소의 용해도를 Peng-Robinson 상태방정식을 이용한 계산 결과를 나타내었다. Table 2에 의하면 임계점 이하에서는 절연유와 산소는 물에 거의 용해되지 않음을 알 수 있다.

한편 Table 3에는 500 °C와 3,700 psia의 조건하에서 혼합물의 임계온도와 임계압력, 용해도 및 밀도와 점도 등의 물성치를 나타내었다. Table 3에 의하면 혼합물의 임계온도는 물분율을 기준으로 하면 371.0 °C이고 질량분율을 기준으로 하면 291.3 °C이며, 임계압력은 물분율을 기준으로 하면 2,941.9 psia이고 질량분율을 기준으로 하면 2,723.5 psia이다. 그러므로 500 °C와 3,700 psia의 조건은 물분율과 질량분율 어느 기준으로 하든지 임계점 이상의 초임계 상태임을 알 수 있다. 이 조건에서 970 g의 물이 30 g의 절연유와

Table 2. Solubility of *n*-decane and oxygen (25 °C and 1 atm)

| Component | Mole % |
|------------------|-------------------------|
| Water | 99.6280 |
| <i>n</i> -decane | 0.3712 |
| Oxygen | 7.5432×10^{-4} |

Table 3. Mixture properties (500 °C and 3,700 psia)

| Properties | Value |
|--|----------|
| C_p , kcal/kg °C | 2.5621 |
| C_v , kcal/kg °C | 0.3606 |
| C_p/C_v Ratio | 1.3617 |
| Molecular Weight | 35.5980 |
| Density, kg/m ³ | 140.4784 |
| Compressibility Factor, Z | 0.8214 |
| Viscosity, cP | 0.0398 |
| Thermal Conductivity, kcal/mHr °C | 0.0504 |
| Critical Temperature(molar basis), °C | 371.0 |
| Critical Temperature(weight basis), °C | 291.3 |
| Critical Pressure(molar basis), psia | 2,941.9 |
| Critical Pressure(weight basis), psia | 2,723.5 |

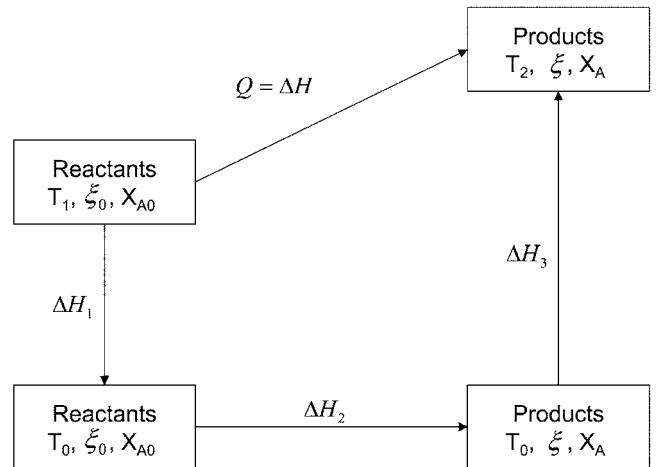


Fig. 3. Calculation path for the estimation of heat of reaction (500 °C, 3,700 psia).

200 g의 과잉 산소를 모두 용해시키는 것으로 추산되었으며 그때의 물성치는 Table 3에 나타낸 바와 같다.

3-2. 물, 절연유 및 산소 혼합물의 초임계 조건(500 °C, 3,700 psia) 하에서 절연유의 반응열 계산

주어진 임의의 온도 및 압력 조건에서의 반응열(ΔH)의 계산은 Fig. 3과 같이 세 가지 경로로 나누어서 생각할 수 있다. 즉, 500 °C, 3,700 psia의 조건에서 표준 상태(25 °C, 1기압)까지 상태변화 하는데 필요한 엔탈피의 계산인 ΔH_1 과 표준 상태에서 반응이 일어나는 즉, 표준 반응열인 ΔH_R^0 의 계산에 해당하는 ΔH_2 와 표준 상태에서 반응이 완결된 후에 최종상태까지 상태변화 하는데 필요한 엔탈피인 ΔH_3 의 합으로 나누어서 생각할 수 있다. 이 경우에는 반응전의 온도, 압력과 반응 완결 후의 온도, 압력은 500 °C, 3,700 psia으로 서로 같다. 한편 표준 반응열은 순수 성분의 표준 생성열에 양론계수를 곱해서 각각을 더한 값과 같은데 이는 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta H_R^0(25^\circ\text{C}) = \sum_i \nu_i \Delta H_f^0 \quad (9)$$

Table 4. Heat of formation for each component

| Component | Heat of formation (kJ/kmole) |
|---------------------------------|------------------------------|
| C ₁₀ H ₂₂ | -249,577.00 |
| O ₂ | 0.00 |
| CO ₂ | -393,494.00 |
| H ₂ O | -241,997.00 |

한편 연소반응에 참여하는 각각의 성분의 표준 생성열, ΔH_f^0 는 Table 4에 나타내었다.

Table 4에 의하면 산소분자와 같은 동일한 원소로 구성된 분자의 경우에는 표준 생성열을 영이다. 한편, Table 4로부터 표준 반응열을 계산해 보면 6,347,330 kJ/kmole이 된다. 한편, PRO/II를 이용해서 500 °C, 3,700 psia에서 반응열을 추산한 결과는 6,357,260 kJ/kmole로 표준 반응열보다 약간 높은 값이다. 이는 반응물의 비열과 생성물의 비열이 다르기 때문에 Fig. 3에서 ΔH_1 과 ΔH_3 이 서로 달라지기 때문이다. 또한 반응열을 절연유 g당으로 환산하면 44,769 J/g이 되는데 이는 전력연구원에서 화학시험연구원에 의뢰하여 실측한 값인 45,380 J/g과 거의 유사한 값을 나타내었다.

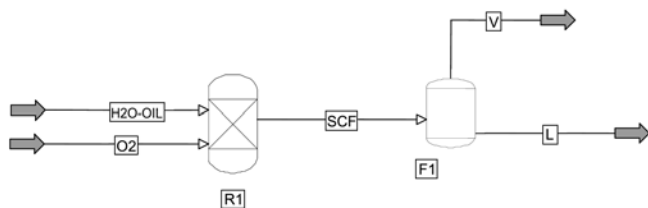


Fig. 4. Maximum temperature calculation using PRO/II with PROVISION.

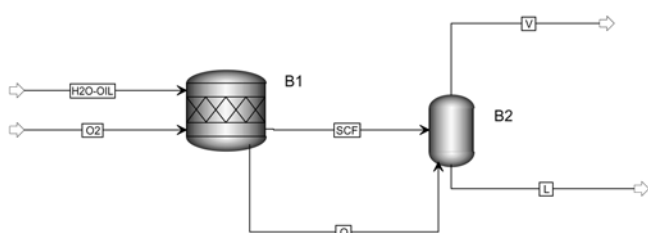


Fig. 5. Maximum temperature calculation using aspen plus.

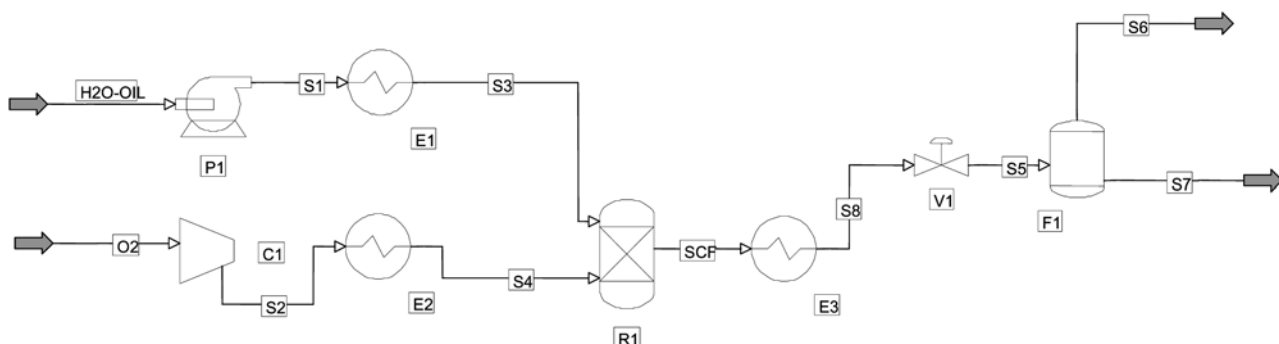


Fig. 6. Flow sheet simulation for scale-up case using PRO/II with PROVISION.

Table 5. Heat of formation for each component

| | Heat of reaction | Maximum temperature |
|-----------------------|-------------------------------|---------------------|
| PRO/II with PROVISION | 0.3201×10 ⁶ kcal/h | 1,290.5 K |
| Aspen Plus | 0.3154×10 ⁶ kcal/h | 1,206.5 K |

3-3. 물, 절연유 및 산소 혼합물의 초임계 조건(500 °C, 3,700 psia) 하에서 단열반응을 가정할 때, 반응 종결시점에서 도달할 수 있는 반응기 최고 온도의 추산

단열반응으로 가정한다는 것은 절연유의 산화반응에서 발생하는 연소열을 반응혼합물의 온도를 올리는 데에만 쓰인다고 볼 수 있다. 따라서 Fig. 3에서 $Q = \Delta H = 0$ 으로 놓고 푸는 것과 같다. Fig. 4와 Fig. 5에는 각각 PRO/II와 Aspen Plus를 이용해서 단열반응을 구현한 것을 나타내었다.

특히 Fig. 5에 의하면 반응기 B1에서 생성된 연소열, Q를 플래쉬 드럼 B2에 가하고, 스트림, V의 온도를 체크하면 그것이 바로 단열반응을 가정하였을 때, 반응완결 후에 도달할 수 있는 최고온도가 된다. Table 5에는 PRO/II와 Aspen Plus 각각의 경우에 대하여 반응열과 반응 후 온도를 나타내었다. 반응 완결 후 도달할 수 있는 최고 온도가 차이를 보이는 이유는 반응열의 차이 때문이며 각각의 전산모사기의 반응열에 대한 차이는 순수 성분의 온도에 함수로 나타난 비열 값이 다르게 입력되어 있기 때문인 것으로 판단된다.

3-4. Scale-up 조건하에서의 공정모사

Scale-up 조건하에서 공정모사를 수행하기 위해서 Fig. 6과 같이 PRO/II를 사용하여 전산모사를 수행하였다. 한편, 연간 8,000시간을 조업한다고 가정하고 일년에 800톤의 절연유를 초임계수 산화반응에 의해서 처리한다고 가정하였다. Fig. 6에 의하면 절연유를 포함한 물은 펌프에 의해서 3,700 psia까지 가압된 후에 열교환기에 의해서 500 °C까지 가열된 후 반응기에 주입된다. 그리고 산소는 압축기에 의해서 3,700 psia까지 가압된 후에 열교환기에 의해서 500 °C까지 가열되어진 후 반응기에 주입된다. 반응이 완결된 후에는 냉각기에 의해서 100 °C까지 냉각된 후에 밸브를 통해서 상압 근처까지 압력을 떨어뜨린다. 압력을 떨어뜨리면 물에 대한 산소와 이산화탄소의 용해도가 급격히 감소하게 되므로 기액 분리를 통해서 과량의 산소와 이산화탄소가 물로부터 분리된다. 한편 Table 6에는 Scale-up된 공정에 대한 열 및 물질수지를 나타내었다.

Table 6. Heat and material balance around scale-up process

| Stream ID | H ₂ O-OIL | O ₂ | SCF | S1 | S2 | S3 |
|----------------------------------|----------------------|----------------|------------|------------|------------|------------|
| Phase | Liquid | Vapor | Vapor | Liquid | Vapor | Vapor |
| Flow, kg/h | | | | | | |
| 1. H ₂ O | 3,234.9499 | 0.0000 | 3,374.2909 | 3,234.9499 | 0.0000 | 3,234.9499 |
| 2. <i>n</i> -C ₁₀ | 100.0500 | 0.0000 | 0.0000 | 100.0500 | 0.0000 | 100.0500 |
| 3. O ₂ | 0.0000 | 700.0000 | 351.2454 | 0.0000 | 700.0000 | 0.0000 |
| 4. CO ₂ | 0.0000 | 0.0000 | 309.4591 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| Total Flow, kg/h | 3,334.9999 | 700.0000 | 4,034.9953 | 3,334.9999 | 700.0000 | 3,334.9999 |
| Temperature, °C | 25.0000 | 25.0000 | 500.0000 | 25.5030 | 324.5226 | 500.0000 |
| Pressure, psia | 30.0000 | 30.0000 | 3,700.0000 | 3,700.0000 | 3,700.0000 | 3,700.0000 |
| Enthalpy, 10 ⁶ kcal/h | 0.0818 | 0.0093 | 2.8848 | 0.1022 | 0.0568 | 2.7061 |
| Molecular Weight | 18.4997 | 31.9990 | 19.6529 | 18.4999 | 31.9990 | 18.4997 |

| Stream ID | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 |
|----------------------------------|------------|------------|----------|------------|------------|
| Phase | Vapor | Mixed | Vapor | Water | Mixed |
| Flow, kg/h | | | | | |
| 1. H ₂ O | 0.0000 | 3,374.2909 | 175.3853 | 3,198.9056 | 3,374.2909 |
| 2. <i>n</i> -C ₁₀ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 3. O ₂ | 700.0000 | 351.2454 | 351.2454 | 0.0000 | 351.2454 |
| 4. CO ₂ | 0.0000 | 309.4591 | 309.4591 | 0.0000 | 309.4591 |
| Total Flow, kg/h | 700.0000 | 4,034.9953 | 836.0897 | 3,198.9056 | 4,034.9953 |
| Temperature, °C | 500.0000 | 73.7100 | 73.7100 | 73.7100 | 100.0000 |
| Pressure, psia | 3,700.0000 | 15.0000 | 15.0000 | 15.0000 | 3,700.0000 |
| Enthalpy, 10 ⁶ kcal/h | 0.0882 | 0.3804 | 0.1449 | 0.2356 | 0.3804 |
| Molecular Weight | 31.9990 | 19.6529 | 30.1361 | 18.0150 | 19.6529 |

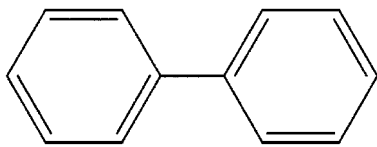


Fig. 7. Molecular structure of biphenyl.

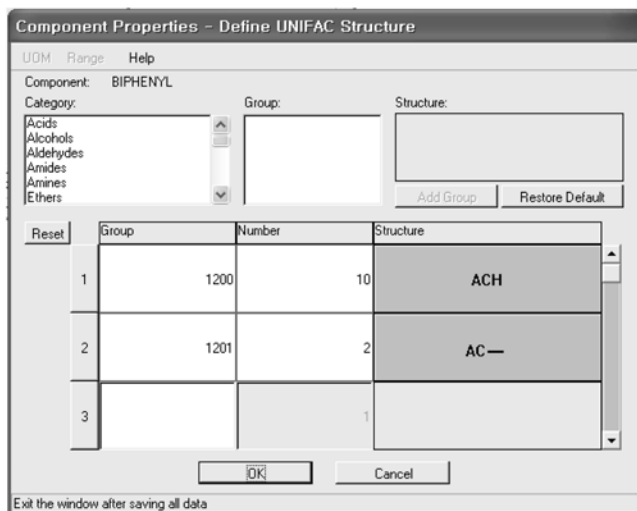


Fig. 8. Estimation of pure component physical properties biphenyl using group contribution method.

3-5. PCBs의 물성 예측을 위한 Biphenyl의 물성을 Group Contribution Method로 추산하고 실제 물성치와의 비교작업 수행

PCBs 성분들에 대해서는 Aspen Plus와 PRO/II의 순수성분 DB에 물성치가 내장되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 PCBs 성분과 구조가 유사하고 PRO/II 공정모사기에 순수성분의 물성치가 내장되어 있는 Biphenyl 성분의 물성을 UNIFAC group contribution method를 이용해서 추산하고 이로부터 예측된 순수성분 물성치를 PRO/II DB에 내장되어 있는 Biphenyl의 순수성분 실험 데이터와 비교하였다. Fig. 7에는 biphenyl의 구조식을 나타내었다. Fig. 7에 의하면 aromatic ring 2개가 서로 연결되어 있다. 즉, aromatic CH가 총 10개가 있으며, aromatic carbon은 2개가 서로 연결되어 있는 모양을 나타낸다. 이러한 biphenyl을 UNIFAC group contribution method를 사용해서 각각의 sub-group들의 합으로 정의하면 Fig. 8과 같이 나타낼 수 있다.

Table 7. Biphenyl pure component properties comparison between experimental data and estimated values

| | Experimental data | Estimated values |
|---------------------------|-------------------|------------------|
| Molecular weight | 154.211 | 154.22 |
| NBP(K) | 528.15 | 527.32 |
| Tc(K) | 789.26 | 777.19 |
| Pc(kPa) | 3,847.3 | 3,427.9 |
| Vc(m ³ /kmole) | 0.50157 | 0.49150 |
| Zc | 0.29400 | 0.26075 |
| ΔH_f^0 (kJ/kmole) | 182,090 | 182,050 |
| ΔG_f^0 (kJ/kmole) | 280,080 | 274,980 |
| Acetic factor | 0.36590 | 0.37659 |

앞의 Table 7은 실험적인 biphenyl의 물성치와 UNIFAC group contribution method를 이용해서 추산한 물성치 사이의 비교를 나타낸 것이다. Table 7에 의하면 분자량, 끓는점, 임계점, 표준생성열 및 편심인자 값이 실험 데이터와 거의 유사함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 상태방정식을 사용하여 절연유와 절연유를 연소시키기 위해 필요한 과잉 산소를 초임계수 조건에서 완전 용해되는 현상을 추산하였으며, 물의 초임계 상태에서 산화반응열과 단열반응을 가정하였을 때, 반응완결 후의 도달할 수 있는 최고 온도를 계산하였다. 특히 전산 모사기를 사용한 산화반응열은 화학시험연구원에서 실측한 값과 거의 유사함을 확인하였다. 또한 연간 800톤의 절연유를 초임계수 산화반응을 통해서 처리할 수 있는 Scale-up된 공정에 대한 열 및 물질수지를 작성하여 개별 장치를 사이징할 수 있는 기본적인 물성 데이터를 도출하였다. 공정모사기에 내장되어 있지 않은 PCBs 성분들의 순수성분의 물성 추산을 위해서 Group Contribution Method를 이용하였으며, 물성이 알려져 있는 Biphenyl과 비교한 결과 실험치와 계산된 물성치가 거의 일치함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부에서 시행한 전력산업연구개발사업(과제번호: 05NK01)으로 수행하였으며, 본 연구를 위해 기반기금을 제공한 산업자원부에 감사를 포함합니다.

참고문헌

1. Song, I. K., "PCB Degradation Reaction Technology by Catalyst," *NICE*, **23**(6), 666-668(2005).
2. Kim, J. K., "PCBs Degradation Reaction Technology by Supercritical Water Oxidation Reaction," *NICE*, **23**(6), 661-665(2005).
3. Kim, Y. C., Yook, S. H., Park, G. H., Kim, K. S. and Son, S. H., "Supercritical Water Oxidation of Transformer Oil Contaminated with Polychlorinated Biphenyls (I)," *J. Kor. Soc. Waste Manag.*, **23**(6), 139-145(2006).
4. Aspen Plus User Guide, Vol. 1 & 2, 151-170(2004).
5. PRO/II with PROVISION Input Manual, 81-88(2003).
6. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., "A New Two-constants Equation of State for Fluid and Fluid Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**(1), 59-64(1976).
7. McHugh, M. A., *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworth, 23-67(1986).
8. Fredenslund, Aa., Jones, R. L. and Prausnitz, J. M., "Group Contribution Estimation of Activity Coefficient in Nonideal Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **21**(6), 1086-1099(1975).
9. Twu, C. H., Bluck, D., Cunningham, J. R. and Coon, J. E., "A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and New Mixing Rule," *Fluid Phase Equil.*, **69**(10), 33-50(1991).