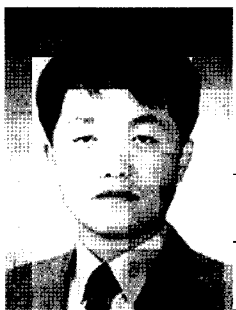
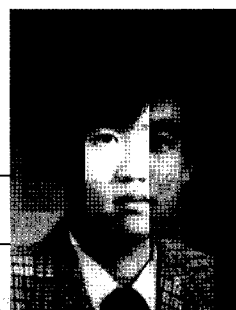


초임계수 산화기술을 이용한 유기폐수 처리



한 주 회
(한화석유화학 중앙연구소)

- '85 연세대학교 화공학과(학사)
- '87 한국과학기술원 화공학과(석사)
- '90 한국과학기술원 화공학과(박사)
- '90 - 현재 한화석유화학 중앙연구소 수석연구원



노 민 정
(한화석유화학 중앙연구소)

- '90 서강대학교 화공학과(학사)
- '92 서강대학교 화공학과(석사)
- '97 서강대학교 화공학과(박사)
- '97 - 현재 한화석유화학 중앙연구소 선임연구원

1. 서 론

우리나라의 산업 폐수는 1999년 3월 기준으로 53,893개의 공장에서 하루에 4백 5십만 톤 이상이 발생되고 있으며, 약 3백 4십만 톤의 폐수가 하천과 바다로 방류되고 있다.^[1] 산업 폐수는 "1991년 낙동강 페놀 오염사건"과 같이 외부 하천이나 바다로 누출이 되었을 경우 자연 생태계에 심각한 영향을 줄 수 있는 다양한 화학 물질을 포함하고 있다. 이들 폐수에 함유된 화학 물질은 극히 일부의 대표 물질에 대해서만 성분과 함량이 파악되어 있을 뿐 미량의 화학 물질을 모두 정확하게 성분과 함량을 알고 있지 않은 경우가 많아 적절하게 폐수를 처리하거나, 자연 생태계에 미치는 영향을 정확히 파악하는데 많은 어려움이 있는 실정이다.

현재 국내에서 산업 폐수의 배출수 환경 규제는 BOD, COD, SS, T-N 과 특정한 유해 물질에 대한 농도에 대하여 이루어지고 있다. 그러나, BOD, COD, SS, T-N등의 규제는 폐수의 성분을 정확히 파악할 수 없고, 폐수의 환경 영향을 정확히 규명하기 곤란하기 때문에 간접적인 지표로 사용하는 것으로, 산업 현장에서 발생하는 다양한 종류의 화학 물질에 대한 규제 기준으로는 부족한 점이 매우 많다. 이러한 문제를 보완하기 위해 특정한 유해 물질의 배출 허용 기준을 부가적으로 적용한다고 할 수 있다. 이러한 특정한 유해 물질은 페놀, 시안, 유기인, PCB(poly chlorinated biphenyl) 등의 유기물과 크롬, 수은, 카드뮴등의 중금속 성분 등으로, 모든 화학 물질에 대한 규제 항목을 유지하는 것은 현실적으로

불가능하다. 그러나, 현재 규제되고 있는 독성 화학 물질 외에도 수없이 많은 화학 물질이 지구상에 존재하고 있는 것이 사실이다. 특히, 산업 폐수에 함유된 여러 화학들의 모든 환경 영향을 규명하는 것은 현실적으로 불가능하고, 이러한 모든 환경 영향 화학 물질의 배출을 규제하는 것 역시 불가능하다고 할 수 있다.

고농도 난분해성 폐수는 단일 사업장에서 대규모로 배출되는 경우도 있으나, 주로 화학공정의 일부 단일 공정에서 배출되는 경우가 대부분이다. 현재 공단 및 단위 사업장에 설치되어 있는 종말 폐수 처리 설비에서는 고농도 난분해성 폐수와 저농도 폐수가 혼합되어 처리되기 때문에 처리장의 규모가 대규모로 될 수밖에 없는 현실이다. 이러한 상황에서 고농도 난분해성 폐수만을 단독으로 처리할 수 있는 기술의 개발은 폐수 처리의 효율성을 증진시킬 뿐만 아니라 향후의 특정 물질의 총량 규제에 대비할 수 있는 방안이라 할 수 있다.

앞으로 산업 폐수의 배출 허용 기준은 점차 강화될 것이라는 것은 누구나 예측할 수 있는 사항이다. 또한, 배출 규제 물질의 종류도 점차 증가될 것이고, 허용 농도도 점차 낮아질 것으로 예상된다. 그리고, 늘어나는 산업 폐수의 종류와 양으로부터 환경을 보호하기 위해서는 현재까지 농도 규제에 머물러 있는 상황에서 앞으로 독성 유해 화학 물질에 대해서는 배출 총량을 규제하는 방향으로 환경 정책이 수립되고, 운영되어야 할 것으로 판단된다. 또한, 산업 현장에서도 발생하는 폐수를 단지 환경 규제에만 만족하는 방향으로 처리하는 것에 머물지 말고, 새로운 환경 기술을 과감히 개발하고, 도입하여 산업 폐수를 처리하는 것이 진정으로 환경을 보호하는 자세라고 할 수 있다.

이러한 산업 현장의 환경 문제를 해결하기 위해 한화석유화학에서는 그룹의 환경보전 운동인 ECO-2000 운동을 1991년부터 수행하면서 사업장에서 발생될 수 있는 환경 오염 문제를 능동

적으로 해결하기 위한 노력을 기울여 왔으며, 새로운 환경 기술을 개발하여 각 사업장의 환경 개선을 실시하기 위해 중앙연구소를 중심으로 환경 기술 개발 연구를 꾸준히 진행해 왔다. 이 결과 국내 최초로 초임계수 산화를 이용한 난분해성 산업 폐수 처리 기술을 개발하여 상업화함으로써 산업 현장의 환경 문제를 능동적으로 해결하고 있다.

본 고에서는 고농도 난분해성 산업 폐수 처리 기술로 새롭게 각광받고 있고, 선진국을 중심으로 본격적으로 상업화를 진행하고 있으나, 국내에서는 한화석유화학에서 유일하게 상업화를 추진하고 있는 기술인 초임계수 산화(supercritical water oxidation, SCWO) 기술에 대하여 자세히 소개하고자 한다.

2. 초임계수산화(supercritical water oxidation, SCWO)

2.1 초임계수(supercritical water)의 특성

순수한 물질은 그림 1에서 보인 바와 같이 온도와 압력의 변화에 대해 고체, 액체, 기체(또는 증기)의 특성을 나타낸다. 열역학적 상 평형을 이루고 있는 액체와 증기의 온도와 압력을 올려주면 열팽창에 의하여 액체의 밀도는 감소하고 기체는 압력이 상승함에 따라 밀도가 높아진다. 온도와 압력을 상승시키면 액체와 증기의 두 상의 밀도는 같아지고 액체와 증기 사이의 구분이 없어지는 지점이 나타나는데 이 점을 임계점(critical point)이라고 한다. 초임계 상태란 임계점 이상의 온도와 압력의 상태를 말하고, 초임계 유체(supercritical fluid, SCF)란 초임계 상태의 유체를 말한다. 초임계 유체는 액체에 비해서 점도가 낮고, 기체에 비해서는 밀도가 매우 커서 액체와 기체의 특성을 모두 가지고 있고, 특히 어떤 물질의 용해도와 혼합도가 액체나 기체에 비해 매우 다른 특성을 보이기 때문에 새로운

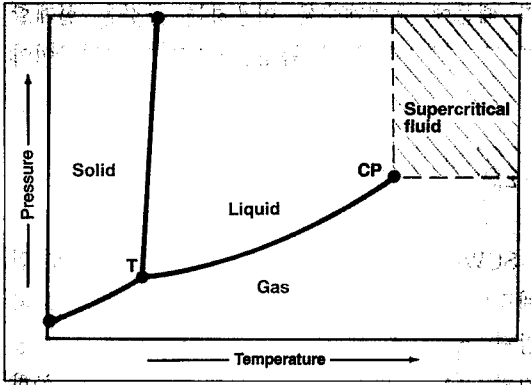


그림 1. 단일 성분의 상 평형도

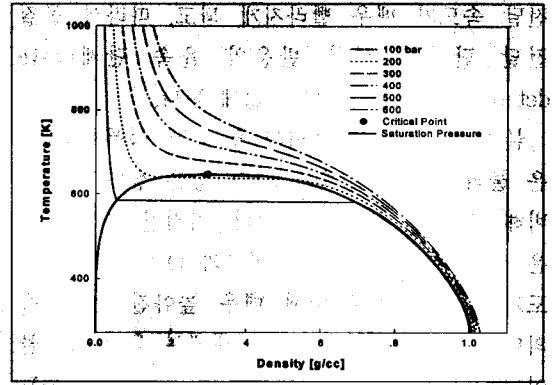


그림 2. 물의 온도에 따른 밀도 변화

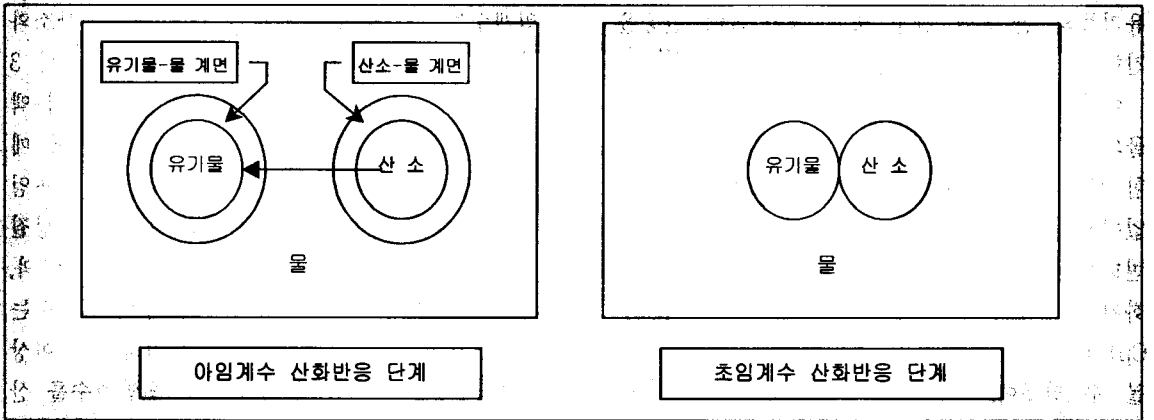


그림 3. 아임계(subcritical) 및 초임계수에서 산화반응 개념

청정 기술의 요소 기술로 많은 연구가 진행되고 있다.

임계점 이하의 압력에서 물을 가열하여 온도를 상승시키면 그림 2에서 볼 수 있듯이 액상에서 기상으로 변환되면서 밀도가 불연속적으로 변화하게 된다. 그러나, 임계 압력인 218기압 이상의 조건에서는 온도를 상승시켜도 밀도는 연속적으로 변화하게 된다. 초임계 상태에서 물의 밀도는 그림 2에서 볼 수 있듯이 380°C 이상에서 온도 증가에 따라 410°C가 될 때까지 연속적이지만 급격히 감소한다. 그러나, 410°C 이상이 되면 밀도가 감소하는 폭은 점차 둔화된다. 또한, 물의 쌍극자 모멘트(물의 극성)는 밀도가 감소함에 따라 감소한다. 따라서, 이 영역에서 초임계수는 비수용성 유체와 같이 거동하며 지방족이나 방향족

유기물과 같은 비극성 화합물을 용해시키는 성질을 갖게 되기 때문에 유기 물질들은 초임계 조건 하에서 물과 완전히 혼합하는 성질을 가진다. 그러므로, 초임계 상태에서 물과 유기물간에는 계면(boundary layer)이 존재하지 않게 된다. 반면에 NaCl과 같은 무기물은 물의 쌍극자 모멘트를 잃어버리게 되므로 거의 용해력을 갖지 못한다. 예를 들면 액상의 물에 대한 소금의 용해도는 100ml/L 수준이하에 머문다. 또, 산소는 초임계수에 대하여 전 농도범위에 대하여 혼합 성질을 갖는다.^[2, 3] 따라서, 물과 산소 사이에 존재하는 계면 역시 사라지게 된다. 이러한 초임계 상태에서의 물의 특성을 이용하여 난분해성 유기물과 산소를 산화반응 시키게 되면 그림 3과 같이 물-산소-유기물간의 계면이 사라져 계면에서 물질

전달 속도가 매우 빨라지게 되고, 따라서 물질 전달 단계가 산화 반응의 율속 단계(rate determining step)가 되지 않게 된다.

물의 임계점 근처에서의 또 다른 독특한 특성은 물의 이온화 상수(K_w)가 상온 상태의 물에 비해 수천 배 크다는 점이다. 이러한 물의 특성은 임계점 근처에서 H^+ 이온과 OH^- 이온의 농도가 상온 상태에 비해 매우 높아진다는 것을 의미한다. 따라서, 초임계 상태에서 유기물과 물이 완전히 혼합되고, 산 또는 염기 이온의 농도가 매우 높아지기 때문에 초임계 수 만으로도 유기물의 산-촉매 반응 또는 염기-촉매 반응을 진행시킬 수 있다는 결과가 발표되고 있다.^[4]

이상에서 살펴본 바와 같이 임계점 주변에서 물의 특성은 급격한 변화를 보인다. 특히 물의 결합 상태가 변화되고, 물의 쌍극자 모멘트 특성이 없어지는 현상 등은 물의 또 다른 독특한 특성의 변화를 야기 시키는데 이 중 대표적인 특성의 변화가 임계점 주변에서 물의 열용량(heat capacity, C_p)이 급격히 증가하는 현상이다. 그림 4 에서 볼 수 있듯이, 물은 임계점에서 C_p 값이 무한대 값을 보이며, 따라서 이 지점에서 엔탈피의 변화도 불 균일한 특성을 보이게 된다. 이와 같이 임계점에서 열 용량의 급격한 증가 특성은 임계점 근처의 조건을 이용하여 발전, 열 전달 등에도 사용할 수 있다는 가능성을 보여주는 것이다. 또한, 임계점 이상 이하로 공정 조건이 변화하기 위해서는 많은 양의 열이 교환되어야 한다는 의미

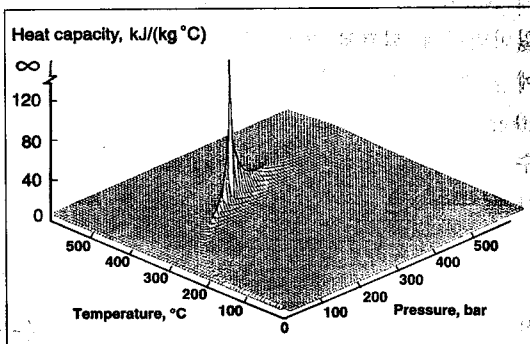


그림 4. 온도 압력에 따른 물의 열 용량 변화

기 때문에 초임계수를 이용하는 공정을 설계할 때에는 이러한 물의 특성을 충분히 고려하여야 한다.

2.2 초임계수 산화

SCWO는 오염물이 존재하는 폐수를 물의 임계점($T_c=374^\circ\text{C}$, $P_c=218$ 기압) 이상의 온도와 압력 조건으로 유지하는 상태에서 산소 또는 공기와 같은 산화제의 존재 하에서 오염물을 산화 분해하는 방법이다. 앞에서 언급한 바와 같이 초임계수는 유기물의 용해도가 매우 높고, 산소와 같은 기체와 완벽하게 혼합되기 때문에 그림 3 과 같이 산화 반응의 율속 단계인 기-액, 액-액 간의 물질 전달 속도가 매우 빨라지게 되어 매우 높은 산화 반응 속도를 나타낸다. 또한, 초임계 영역의 높은 압력에서 물이 나타내는 성질(열 용량이 다른 유체에 비해 비교적 높음)과, 높은 온도가 복합되어 있기 때문에 초임계수는 다양한 유기 오염물들을 산화 처리하는데 이상적인 매체로 사용될 수 있다.^[6-13] 초임계수를 산화매체로 사용하는 공정이 약 $400\text{--}500^\circ\text{C}$ 범위에서 조업되기 때문에 공정 내 오염물질의 체류 시간이 1-5min 일 경우 약 99.9%의 대부분 유기 오염 물질들이 산화 파괴된다.^[14-16]

폐기물의 소각과는 달리 SCWO는 닫힌 계(Closed system)이므로 반응 중에 대기 중으로 배출되는 성분이 없으며, 만약 공정이 잘못 작동되는 경우 비교적 쉽게 차단이 가능하다. 소각로의 경우 대부분 공정 온도가 1000°C 이상인데 반하여 초임계 산화 공정 온도는 통상 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ 에서 수행된다. 이와 같이 비교적 낮은 산화 온도에서는 소각에서와는 다르게 질소산화물(NO_x)의 생성량이 극히 적으며 소각에 비하여 적은 에너지만을 필요로 한다. 특히, 폐기물의 탄소함량이 10% 이하인 경우 소각법으로 폐수를 처리하기 위해서는 다량의 에너지원(보조 연료)을 필요로 하는데 비해, SCWO 공정은 낮은 온도에서

조업하고, 반응후 처리수의 열에너지를 충분히 회수할 수 있기 때문에 소각법에 비하여 충분한 경제성을 갖는다.

그러나, SCWO는 강한 산화력을 보유한 만큼 재질의 부식을 촉진시키는 부작용도 동반된다. 특히, 고온과 고압에서 운전되기 때문에 재질의 부식이 심각한 경우 다양한 안전상의 문제를 유발할 수 있다. 특히, 할로겐 물질(대표적으로 염소 이온)이 포함된 폐수의 경우 특별한 합금 재질의 금속으로 반응기와 장치들을 제작하여야 하는데 이는 고가의 장치 제작비용을 유발한다. 따라서, SCWO의 경쟁력을 상실하게 되는 주된 이유가 된다.

2.3 외국의 SCWO 기술 개발 현황

SCWO 기술은 모든 유기물을 99.9% 이상 완벽히 분해할 수 있기 때문에 독성 물질을 함유한 폐수와 고농도 폐수 처리에 적합한 기술이다. 이러한 SCWO 기술의 특성 때문에 화학 무기와 같은 독성 난분해성 유기물의 분해와 폭약 및 추진제 등의 위험물질 등의 처리에 활용하기 위해 미국을 중심으로 선진국들이 연구를 진행해 왔다. 미국의 경우 에너지성(Department of Energy, DOE)과 국방성(Department of Defense, DOD)의 지원 하에 국립연구소, 대학교 및 기업의 연구가 활발히 진행되어 왔고, 현재는 상업화 단계에 도달하여있는 상황이다. 현재 미국에서 진행되고 있는 연구는 SCWO 반응기 설계의 개선, 반응기 재질 부식 방지, 염화 오염물의 산화로부터 유발하는 고형분 염(salts)의 반응기, 장치 및 파이프라인의 침적물 처리기술, 장치 효율 증대를 위한 촉매 개발 등에 심혈을 기울이고 있고, 공정의 최적화와 기존의 공정설계 정보나 데이터를 수집 체계화하는 일, 그리고 오염물질을 산화 분해하는 반응 기구의 해석과 속도론 등에 관심을 집중하고 있다.^[12-15] 난분해성의 고농도 유기 화합물이나 아민류의 화학물질이 포함된 폐

수를 처리하기 위하여 미국 텍사스의 Huntsman Corp.에 EWT(Eco Waste Technologies)사의 기술로 SCWO 상용공장이 건설되어 운영되고 있으며, 처리용량은 5gal/min이고, 무기염의 함유량이 거의 없는 폐수를 처리하고 있다. 배출물의 특성을 보면 유기 탄소분이 5ppm이하 그리고 암모니아가 1ppm이하로 배출하는데 아무런 문제가 없는 수준을 유지하고 있다. EWT사는 이 기술을 스웨덴의 Chematur Engineering사에 수출하였고, 서유럽의 독점적 기술 판매권도 Chematur사에 양도된 상황이다.

유럽의 SCWO 관련 기술은 미국 지역에 비해 상대적으로 연구가 많이 수행되지는 않은 것으로 알려져 있으나, 독일의 경우 SCWO 기술의 가장 큰 문제점인 고 부식성 문제를 해결하기 위해 금속의 부식 관련 연구가 많이 진행되어온 것으로 파악되고 있다. 유럽지역에서 SCWO 사업을 진행하고 있는 회사는 스웨덴의 Chematur Engineering사로 미국의 EWT사를 인수하여 EWT사의 기술을 개량하여 사업을 진행하고 있다. Chematur사는 영국의 Nottingham대학교와 독일의 Forschungszentrum Karlsruhe 연구소와 공동으로 기술 개발을 진행하고 있는데, 영국의 Nottingham대학에서는 초임계 유체와 초임계수에서 화학 반응 특성을 해석하고, 새로운 반응을 통해 신 공정 개발의 기초 연구를 담당하고 있다. 또한, 독일의 Forschungszentrum Karlsruhe에서는 초임계수 산화 공정에서 부식 특성과 억제 방안에 대한 연구를 진행하고 있다. Forschungszentrum에서 진행하고 있는 연구 방향은 SCWO 반응기 내부를 세라믹 재질의 내 부식성 물질로 반응기 내벽을 2중 벽으로 설치하는 것으로 실험실 단계의 연구 설비를 이용하여 연구를 진행하고 있는 상황이다. 세라믹 재질의 반응기 내벽은 고압을 견디기 어려운 관계로 고압을 유지할 수 있는 외벽과 세라믹 재질의 내벽 사이에 압력 균형을 유지할 수 있는 장치를 설치하여 연구를 진행하고 있는 것으로 파악되고 있다.

일본에서는 1995년 2월 동경의 Toda에 위치한

Organo 사의 중앙 연구 시설 내에 처음으로 SCWO 시험시설이 건설되었다. Organo 사의 기술은 미국 Modar 사의 기술(처리 용량 1톤/일)을 도입하여 발전시킨 것으로, 특히, PCB, TCE, dioxin 등 난분해성 및 독성 염화 유기물의 분해에 주안점을 두고 연구 개발한 것으로 평가된다. Organo 사의 기술에 의해 dioxin과 1,1,1-TCE 등은 99.9999%이상의 분해 효율을 나타내는 것으로 보도되고 있으며, 염화 페놀 및 사염화 탄소도 99% 이상의 분해가 가능한 것으로 알려져 있다. 일본의 Organo사는 SCWO 기술을 반도체 공정에서 발생하는 폐수를 처리하는데 일본 최초로 상업화에 성공하였다. Organo사에서 상업화에 성공한 SCWO 공정은 폐수 처리 용량이 35m³/day 이고, 1998년부터 가동을 시작하였다. Organo사에서는 이 이외에도 PCB, TCE, dioxins 등의 염화 유기물과 하수 처리장에서 발생하는 오니 폐기물을 SCWO를 이용하여 처리하는 기술도 Pilot 단계까지 개발하고, 사업을 진행하고 있는 것으로 파악되고 있다. 또한, 최근에는 일본의 도시바에서 SCWO 기술을 원자력 발전소 폐기물 처리에 적용하는 기술을 개발한 것으로 보도되고 있다. 원자력 발전소에서는 1차 계통의 물에 미량 용출되는 금속 성분과 방사성 물질을 제거하기 위해 이온교환수지를 사용하고 있는데 이 이온교환수지 폐기물을 현재까지는 폐기물 저장소에 보관해 왔다. 그러나, 이러한 폐기물의 처리에 매우 어려움을 겪고 있고, 폐기물 량을 감소시킬 수 있는 기술이 요구되어 왔는데 도시바에서 개발한 기술로 폐기물 양을 90% 정도 감축시킬 수 있다고 알려져 있다. 또한, 본 기술은 반도체 공정에서 발생하는 수많은 화학 물질 폐기물의 분해에도 적용되고 있는 것으로 파악되고 있다.

3. 한화석유화학의 SCWO 기술

한화석유화학(주) 중앙연구소에서는 1994년부터 약 20억원의 연구비를 투자하여 SCWO 기술

을 순수 국내 기술로 개발하는 연구를 추진하여 왔다. 한화석유화학(주) 중앙연구소에서는 서강대학교와 한국화학연구소에서 보유한 실험실 단계의 초임계 유체 기술과 SCWO 기술을 공동 연구를 통하여 5년 동안 자체적으로 기술 개발을 진행하여 왔고, Pilot Plant 단계의 기술 개발을 완료하고 본격적인 상업화를 추진하고 있다. 본 연구는 환경부에서 주관하는 2단계 및 3단계 G-7 Project와 한화석유화학의 추가적인 연구비를 통하여 추진되었으며, 상업화 단계의 연구인 3단계 사업을 성공적으로 완료하였다.

3.1 실 폐수 처리 사례

한화석유화학 중앙연구소에서는 산업 현장에서 발생하는 20여 종의 각종 난분해성 폐수를 SCWO를 이용하여 처리하는 연구를 진행하였다. 주된 대상 폐수로는 석유화학 공정과 정밀화학 공정에서 발생하는 각종 난분해성 폐수들과 그동안 처리에 어려움이 많은 것으로 알려져 있는 축산 폐수, 매립지 침출수, 염색 공정 폐수 등 거의 모든 종류의 악성 폐수와 폐기물의 처리 가능성을 실험실 규모의 장치와 Pilot Plant에서 확인하였다. 그림 5에 한화석유화학 중앙연구소에서 분해 실험을 실시하였던 대표적인 폐수 3종에 대한 결과를 제시하였다.

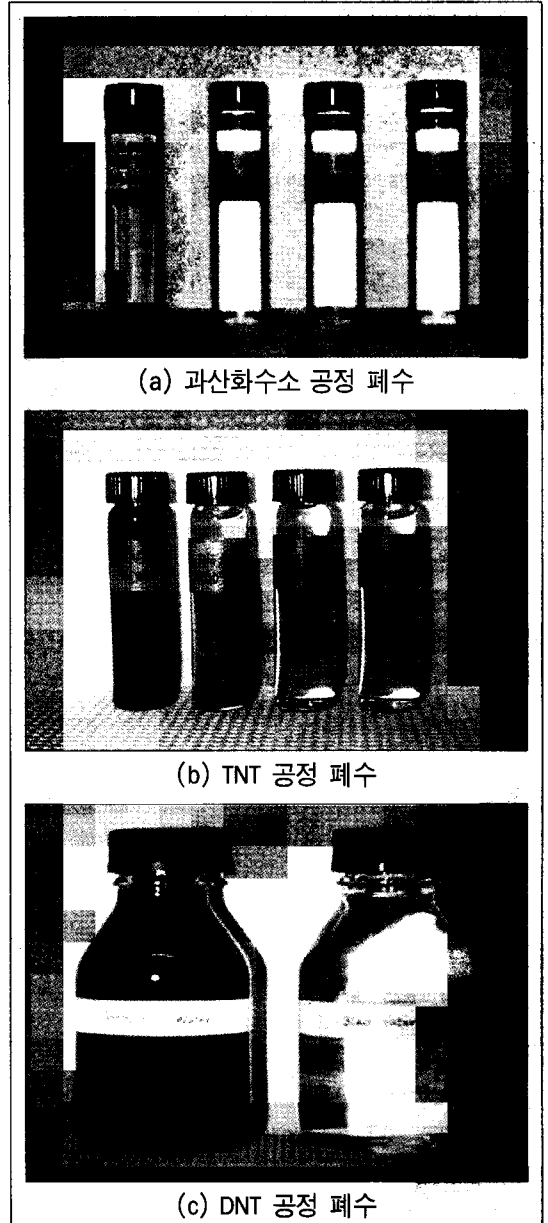
그림 5. a)는 과산화수소 공정에서 발생하는 폐수와 SCWO로 처리한 처리수를 나타낸 사진이다. 과산화수소 공정에서는 anthraquinone에 수소화 반응과 산화반응을 수행하여 과산화수소를 합성하게 되는데 이 과정에서 방향족 물질인 anthraquinone의 과산화 물과 용매의 산화물 등이 물질이 생성되게 되고 이를 제거하는 과정에서 COD 20,000ppm 정도의 매우 진한 갈색 폐수가 발생된다. 특히, 이 폐수에는 난분해성 방향족 계통의 유기물들이 다량 함유되어 있기 때문에 색상뿐만 아니라 악취도 강하게 발생된다. 과산화수소 공정 폐수를 SCWO로 처리하면 COD

를 0ppm까지 낮출 수 있는 결과를 도출하였고, 색상도 물과 같이 깨끗한 상태로 처리되는 것을 확인할 수 있었다.

그림 5. b)는 화약의 원료인 TNT(tri-nitro-toluene)를 생산하는 공정에서 발생하는 Red Water라는 악성 폐수와 처리수의 사진을 게시한 것이다. TNT는 톨루엔에 질산을 치환시켜 생산하게 되는데, 이 과정에서 부반응 물질이 생성되고, 이 불순물을 제거하는 과정에서 악성 폐수가 발생된다. TNT 공정 폐수에는 방향족 계통의 유기물뿐만 아니라 질소 성분이 다량 포함되어 있어 COD와 총질소 함유량(T-N)이 각각 70,000ppm과 15,000ppm을 초과할 정도로 악성이어서 생물학적 처리가 거의 불가능한 상황이다. 그림 5. b)에서 볼 수 있듯이, TNT 공정 폐수도 반응기 체류시간 3-5분 정도에서 99.99% 이상의 분해율로 처리가 되는 것을 알 수 있다.

그림 5. c)는 정밀 화학 제품의 원료인 DNT(di-nitro-toluene) 제조 공정에서 발생하는 Red Water와 처리수의 사진을 게시한 것이다. DNT공정은 TNT 공정과 동일하게 톨루엔에 질산을 부가시켜 제조하게 되는데 이와 같은 질산화 반응에서 발생하는 부반응 물질을 제거하면서 악성 폐수가 발생되게 된다. DNT 공정 폐수를 SCWO로 처리한 결과 COD 20,000-50,000ppm에서 T-N 4,000-15,000ppm의 악성 폐수가 3-5분 이내에 99.99% 이상 처리가 되어 방류수 수질 규제에 전혀 문제가 없는 정도까지 유지될 수 있는 결과를 도출하였다.

본 고에서 게시한 3종의 폐수 처리 결과 이외에도 염색 원료를 생산하는 정밀화학 공정부터 EB(ethyl benzene)/SM(styrene monomer), 유기산 등을 생산하는 다양한 석유화학 공정 폐수들 20여종의 실 공정 폐수를 SCWO 기술을 이용하여 처리하여 성공적인 결과를 도출하였으며, 수도권 매립지 침출수, 축산 폐수 등 고농도 악성 폐수 처리 연구도 실시하여 SCWO를 이용한 폐수처리가 완벽하다는 결론을 도출할 수 있었다.



(a) 과산화수소 공정 폐수

(b) TNT 공정 폐수

(c) DNT 공정 폐수

그림 5. 실 폐수 처리 사례

SCWO를 이용한 폐수처리 가능성은 한화석유화학 중앙연구소에서 보유한 Bench scale의 실험장치와 Pilot Plant를 이용하여 검증하게 된다. Bench scale 실험 장치에서 폐수 처리에 필요한 조건을 도출하는 실험을 실시하고, 만족할만한 결과가 도출되면 Pilot Plant에서 운전 안정성과

scale-up 영향에 대한 검증은 실시하게 된다. 그림 6에 한화석유화학 중앙연구소에서 보유한 실험실 규모의 SCWO 설비와 Pilot Plant를 나타내었다.

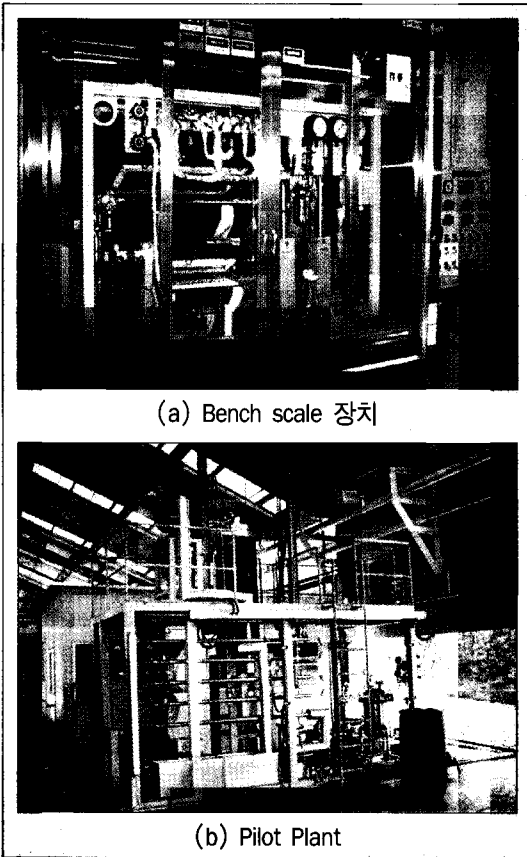


그림 6. 한화석유화학 SCWO 연구 설비

3.2 SCWO 상업화 현황

한화석유화학(주) 중앙연구소에서 개발한 실험실 및 Pilot 단계의 SCWO 기술을 이용하여 (주)한화/건설의 Plant 사업부와 공동으로 상용화 설비의 설계를 완료하였다. 국내 최초의 SCWO 적용 대상 폐수로 남해화학(주) 여천 공장의 DNT 공정에서 발생하는 Red Water를 선정하였고, 남해화학(주)와 1998년 10월말 폐수처리 설비의 설치 계약을 체결하였다. 설비의 설

계 용량은 시간당 2톤의 폐수를 처리할 수 있는 설비이고, 대상 폐수의 COD는 20,000ppm을 기준으로 설계되었다. 그림 7에 남해화학에 설치되어 시운전을 진행하고 있는 국내 최초의 DNT 폐수처리용 SCWO 설비를 나타내었다.

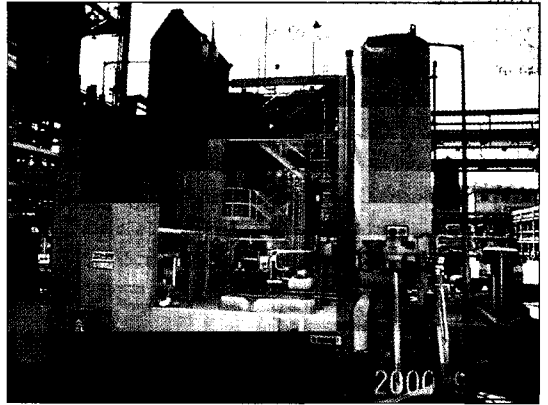


그림 7. DNT 폐수처리용 SCWO 상업 설비

SCWO 공정의 상업화 설계 시에는 Pilot 및 Bench scale 설비 운전을 통해 구한 폐수의 특성과 분해 최적 조건 이외에도 다양한 사항을 고려하여야 한다. 상업화 설계 시 고려해야할 주된 설계 인자는 아래와 같다.^[17]

- (1) 폐수자료 확보: 폐수의 성상 분석, 가능한 물리/화학적 전처리, 적절한 보관 설비 용량
- (2) 주입 설비: 고압 주입 펌프의 선정, 적절한 주입 배관의 선정
- (3) 가열기의 선정: 가열기 종류, 재질, 연료
- (4) 반응기 설계: 반응기 체류 시간, 온도, 고온, 고압 및 부식에 강한 반응기 재질 선정, 반응기 성상, 유량, 생성되는 고형 물질의 처리
- (5) 열 교환기의 설계: 적합한 열 교환기 종류 선정, 재질 및 전달될 열량
- (6) 대기 방출 시 필요로 되는 에너지 제거에 관한 사항
- (7) 산화제로 사용될 물질의 선정 및 주입 방법
- (8) 압력과 온도의 조절 방법과 에너지 최적화 방안
- (9) 배출물의 분리 및 보관 설비

- (10) 비정상적 처리수와 발생 기체의 처리 방안
- (11) 비상시 대처 방안
- (12) 간결하고 효율적으로 설비를 안정적으로
조절할 수 있는 제어 방안

이상과 같은 사항을 충분히 고려하여 상업 설비를 설계 건설하였으나, 시운전을 진행하면서 예상하지 못했던 수많은 문제를 겪게 되었다. 특히, 설비 용량에 적합한 부품, 계기등의 조달이 많은 어려움이 있었으며, 설계 상의 시행착오도 겪을 수밖에 없었다.

한화석유화학에서 개발한 SCWO 기술은 국내의 경제 실정에 적합하도록 에너지 효율을 증진하는데 초점을 두고 있으며, 선진국 기술에 비해 에너지 효율이 20~30% 정도 우수한 것으로 평가되고 있다. 한화석유화학의 SCWO 기술은 2건의 국내 특허 등록을 완료하였고, 추가로 1건의 특허를 출원하였으며, 국제 특허도 출원할 예정이다. 또한, 1998년도에는 국산 신기술 인정(KT Mark)을 수여 받아 국내 독자 개발 기술의 우수성을 입증 받게 되었다.

비록 한화석유화학에서 국내 최초로 SCWO 기술을 개발하여 상업화를 성공하였지만, 앞에서 언급한 바와 같이 SCWO 기술이 지니는 부식 및 무기물 염의 석출 문제는 완벽히 해결하지 못한 상황이다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 한화석유화학 중앙연구소에서는 향후에도 지속적인 연구를 추진할 예정이다.

4. 결 론

지금까지 난분해성 산업 폐수를 처리할 수 있는 SCWO 기술에 대하여 소개하였으며, 외국의 기술 개발 현황과 한화석유화학 중앙연구소의 SCWO 기술에 대해서 살펴보았다.

SCWO 기술은 산업폐수에 포함된 모든 유기물들을 완벽하게 분해할 수 있는 매우 훌륭한 기술로 인정받고 있다. 특히 난분해성 물질, 독성 물질 등이 포함된 폐수 처리에 탁월한 성능

이 밝혀져 현재 선진국들을 중심으로 상업화를 본격적으로 진행하고 있으며, 국내에서도 환경 보호에 앞장서는 몇몇 기업을 중심으로 SCWO 기술의 적용에 적극적인 자세를 보이는 상황을 파악할 수 있었다.

한화석유화학 중앙연구소에서 SCWO 기술과 같은 고난도의 고온·고압 기술을 순수한 자체 기술로 개발에 성공할 수 있다는 사례를 보여줌으로써, 향후 화학 공정 기술의 독립을 통해 기술 수출은 물론 국내 환경 보호에 크게 기여할 수 있다는 확신을 줄 것으로 기대한다. 이와 같은 우수한 신 환경 기술이 국내 산업계에 널리 확산되기 위해서는 환경 기술이 단지 규제 수준만을 만족시키면 된다는 소극적인 자세에서 벗어나 적극적으로 우수한 기술을 개발 육성한다는 정부와 업계의 꾸준한 의식 전환이 필요하다고 생각한다.

참 고 문 헌

- [1] 환경부 : 환경 기본 통계 편람, 2000.
- [2] Townsend, S. H. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 143 (1988).
- [3] Pray, C. M., Schwelckert, C. E. and Minnich, B. H. : *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1146 (1952).
- [4] Savage, P.E. : *Chem. Rev.*, 99, 603 (1999).
- [5] Cochran, H. D., Cummings, P. T., Karabomi, S. : *Proc. Int. Conf. Supercrit. Fluids*, 237 (1991).
- [6] Thiele, R., Dietz, K. H., Kerres, H., Rosenbaum, H. J. and Stein, S. : U. S. Patent 4141829 (1979).
- [7] Thomason, T. B. and Modell, M. : *Hazard. Waste*, 1, 453 (1984).
- [8] Thomason, T. B., Hong, G. T., Swallow, K. C. and Killilea, W. R. In : *Innovative Hazardous Waste Treatment Technology*

Series: Frrman, H. M. Ed. : Technomic :
Lancaster, PA., Vol. I. (1990).

[9] Modell, M. : U. S. Patent 147946 (1981).

[10] Modell, M. : U. S. Patent 4338199 (1982).

[11] Modell, M. : Supercritical Fluid Technology
in Hazardous Waste Management. In
Management of Hazardous and Toxic
Wastes in Processing Industries :
Kolaczkowski, S. T., Crittenden, B. D.,
Eds., Elsevier Applied Sci : London (1987).
pp. 66-93.

[12] Modell, M. : Supercritical Water Oxidation.
In The Standard Handbook of hazardous
Waste treatment and Disposal : Freeman,
H. M., Eds., McGraw-Hill : New York
(1989), pp. 8-153.

[13] Modell, M., Gaudet, G. C., Simon, M.,

Hong, G. T. and Biemann, K. : Solid
Waste Manage., 25, 26 (1982).

[14] Staszak, C. N., Malinowski, K. C., Killilea,
W. R. and Swallow, K. C. : U. S. Environ.
Prot. Agency Res. Dev.[rep.], Proc. Int.
Conf. New Front. Hazard. Waste Manage.,
2nd (1987), pp. 97-106.

[15] Swallow, K. C., Killilea, W. R., Malinowski,
K. C. and Staszak, C. N. : Waste Manage,
9, 19 (1989).

[16] Golyna, E. F., Li, L. and Bravo, J. L. :
Symp. on High Pressure Chemical
Engineering, Erlangen, Germany, September
(1990)

[17] Gloyna, E.F., and Li, L. : Environmental
Progress, 14(3), 182 (1995).