

습식산화반응열을 고려한 GPV 내 열적 특성 해석

서현석*, 이홍철*, 양준승*, 안재환[‡], 황인주*[†]

*한국건설기술연구원 설비플랜트 연구실, [‡]한국건설기술연구원 건설환경연구실

A Study on the Thermal Characteristics in the GPV with Heat Release by Wet Oxidation

Hyeonseok Seo, Hongcheol Lee, Junseung Yang, Jaehwan Ahn*, Inju Hwang[†]

*Plant Research Division, Korea Institute of Construction Technology

[‡]Construction Environment Research Division, Korea Institute of Construction Technology

ABSTRACT: Gravity pressure vessels find their use in the wet oxidation of sewage sludge, which can be defined as the oxidation of organic and inorganic substances in an aqueous solution or suspension by means of oxygen or air at elevated pressures and temperatures. Numerical analyses were carried out for investigating the flow characteristics and wet air oxidation in the reaction vessel with various conditions such as supply oxidation and the supply positions of oxidation, etc. Wet air oxidation is promoted in the vicinity of bottom in the reactor with increase of oxygen supply. Also, it is the best condition to the oxidation supply position of 150 m and oxidation flow of 0.06 kg/s in the GPV reactor as the remnant of sludge and creation of organic acids.

Key words: Gravity Pressure Vessel(중력압 용기), Wet Air Oxidation(습식산화), Sludge(슬러지), Organics(유기화합물)

기 호 설 명

COD: 생화학적산소요구량 [mg/l]

l : 부피 [m³]

Γ : 반응도

Q : 반응열 [kcal/kg]

D : 관 직경 [m]

L : 심정 깊이 [m]

μ : 점성 계수 [kg/ms]

δ_{ij} : Kronecker delta 함수

Φ : 산화재 투입 위치 [m]

1. 서 론

최근 국내외적으로 도시, 산업단지 등에서 발생하는 폐기물의 관리, 처리 등에 관한 규제가 강화되고 있으며, 이에 따라 폐기물의 처리 및 처리 과정의 부산물 활용 기술이 다양하게 검토되고 있다.

유럽 및 미국의 경우 고온·고압 습식산화 공정의 실용화를 준비하고 있으며, 기존 소각 방식에 비하여 40% 이상 비용 절감 등 효과를 예상하고 있다⁽¹⁾.

그러나 습식산화 공정은 고온·고압을 유지하기 위해 에너지 소모량이 크고, 산화 반응에 따른 반응기의 부식 위험이 있다.

이에 반하여 GPV(gravity pressure vessel)식 습식산화 반응기는 지열, 수두압을 이용한 고온,

[†] Corresponding author

Tel.: +82-31-910-0492; fax: +82-31-910-0475

E-mail address: ijhwang@kict.re.kr

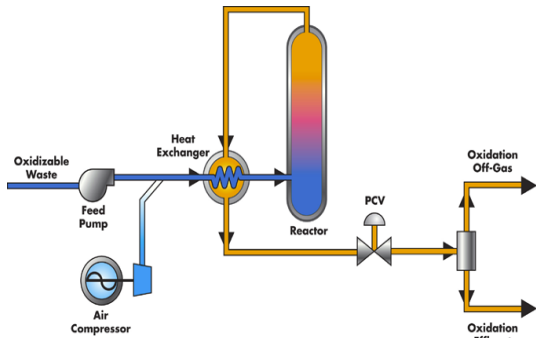


Fig. 1 Diagram of WAO process.

고압의 유지에 효과적으로 심정 깊이 1,000 m 이하 임계 습식산화 공정이 실용화 단계에 있으며, 2,000 m 이상 초임계 조건에 대한 연구가 진행되고 있다.

또한 슬러지, 난분해성 유기물질, 가황고무 등 다양한 물질의 처리에 습식산화 공정이 실증 단계에 있으며, 셀룰로오스 물질의 에탄올 전환을 위한 습식산화 공법이 검토되고 있다.

국내의 경우에도 침출수의 처리, 제지 폐수 처리를 위한 습식산화 공정, 축매를 이용한 습식산화 반응을 개선 등이 검토되고 있다.

이에 본 연구에서는 심정에 설치되는 GPV 습식산화 반응기의 최적 설계를 위하여 산화 반응의 수치해석 모델을 제시하였으며, 슬러지의 처리를 위한 GPV 습식산화 반응기 산화제 투입 위치 및 투입량에 대하여 검토하였다.

2. 습식 산화 반응과 GPV 모델링

2.1 습식 산화 반응 이론

습식산화 공법은 1950년 후반에 산업폐수를 처리하기 위해 개발되었으며, Fig. 1에 습식산화 공법의 일반적인 과정을 도시하였다.

슬러지, 난분해성 물질, 독성 폐수 처리에 있어서 습식 산화 공정은 다른 공정에 비하여 유리하며, 생성물 에너지 회수가 가능하다⁽²⁾.

또한 물 속 유기물이 고온·고압 조건에서 신속하게 반응하기 때문에 처리시간이 단축되며, 액상 반응으로 반응 중 2차 대기 오염이 없으며, 산화 반응에서 발생하는 발열 반응이 연속적인 산화반응을 유도한다.

슬러지 등 유기물질의 습식산화 과정은 식(1)

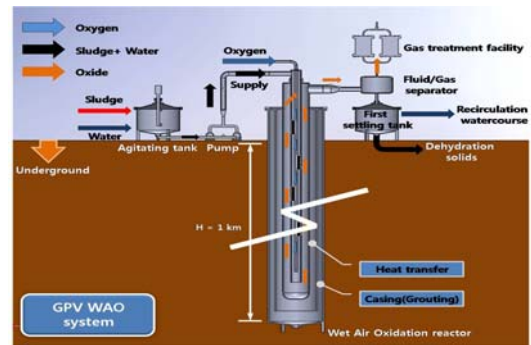
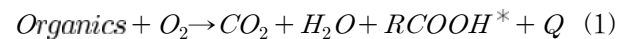


Fig. 2 WAO plant with GPV.

과 같이 표현이 가능하며, 슬러지 내의 유기물이 산화제(O_2)와 반응하여 유기산($RCOOH^*$), 물, 이산화탄소로 전환되는 과정을 포함하고 있다.



2.2 GPV 기반 습식 산화 반응

Figure 2에 도시하고 있는 GPV 기반 습식산화 공법은 전처리된 유해폐기물과 공급수가 혼합탱크에서 충분히 혼합된 후, 펌프에 의해 지중으로 설치된 반응기로 유입되게 된다. 지중 심부로 유동이 진행되면서 수두압에 의하여 고압을 유지하게 되고 슬러지와 산화제의 화학반응으로 인하여 반응기내 온도가 상승하게 된다. 이때 반응기의 압력과 온도는 지상에 설치된 반응기에 비하여 상당히 높은 압력과 온도를 유지할 수 있기 때문에 습식산화반응에 유리하다.

이처럼 GPV 기반 습식산화공법은 지중 심부에 설치되어 고온, 고압의 유지에 유리하고, 반응물의 산화 과정에서 생성되는 에너지 회수가 가능하며, 기존 공정에 비하여 설치공간을 줄일 수 이점이 있다.

또한 심정의 깊이에 따른 가압 수준에 따라 용량의 증대나 연료화 목적에 따른 산화반응을 다양하게 설계할 수 있기 때문에 폐기물 처리 및 에너지 회수에 매우 효과적인 기술이라 할 수 있다.

2.3 해석 모델 및 방법

2.3.1 지배방정식

습식산화 반응 특성의 해석적 검토를 위해서는

습식산화 반응에 대한 지배방정식이 필요하다.

식 (2)는 GPV를 이용한 슬러지의 습식산화 반응을 정의하고 있으며, 슬러지(sludge)가 산화재와 반응하여 유기산, 물, 이산화탄소로 전환 및 전환 과정에서의 반응도, 발열량을 포함하고 있다.

$$a \times Sludge + b \times O_2 \quad (2)$$

$$\xrightarrow[\frac{\Gamma}{Q}]{} c \times CO_2 + d \times H_2O + e \times RCOOH^*$$

a= 66.67, b= 0.695, c= 0.695, d= 66.335, e= 0.365

안재환 등의 선행연구에 따르면, 생화학적산소 요구량 7,600 mg/l의 슬러지 산화에 필요한 이론적 산소 요구량은 3.72 l/kg이다⁽³⁾.

완전 산화에 따라 슬러지는 약 10%의 유기산과 물, 이산화탄소로 전환되며, 전환 과정에서 약 4,480 kcal/kg의 반응열이 발생한다.

식 (3)은 슬러지의 반응도를 정의하고 있으며, 선행연구 결과를 바탕으로 하는 회귀분석에 의한 것으로 Fig. 3과 같이 슬러지의 생화학적 산소요구량, 산화재량, 온도, 압력에 영향을 받는다. 단, 선행연구 결과를 이용한 회귀모형이 표본을 초과하는 범위에서도 실제와 근사한 것으로 가정하였으며 슬러지, 산화재 잔량이 0보다 작은 경우 $\Gamma = 0$ 으로 정의하였다.

$$\Gamma = \frac{1}{60} (a \times T - b \times P + c \times AF + d \times COD - e) \quad (3)$$

a= 0.117, b= 0.376, c= 26.67, d= 0.021, e= 120.22

2.3.2 해석 방법

슬러지의 GPV 습식 산화 반응 해석을 위한 격자 모델은 Fig. 4와 같이 관경 0.1 m, 길이 500 m의 U자형 튜브 형태로 반응기 상부에 유입구, 토출구가 위치하고 있으며, 반응기 측면 150 m,

200 m, 250 m 지점에 산화재 투입구가 위치하고 있다.

다음은 본 연구의 수치해석 진행시 반영된 2차원 정상상태 열유동 해석의 지배방정식을 나타낸 것이고, 난류모델은 Launder와 Spalding⁽⁴⁾이 제안한 다음과 같은 표준 k-ε모델을 사용하였다.

Mass conservation:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (4)$$

Momentum conservation:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) = \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} (-\rho \overline{u_x' u_j'}) \quad (5)$$

Energy conservation:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{u}(\rho E + p)) = (k_{eff} \nabla T) \quad (6)$$

Turbulent model:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k - \rho E \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \epsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\epsilon} G_k \frac{\epsilon}{k} - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} \quad (8)$$

습식산화 반응의 모사를 위하여 multi-species 기법을 이용하였고, 슬러지, 산화재, 유기산, 이산화탄소, 물의 습식산화 반응을 UDF를 이용하여 모사하였다. 이는 유동해석시 계산되는 온도, 압

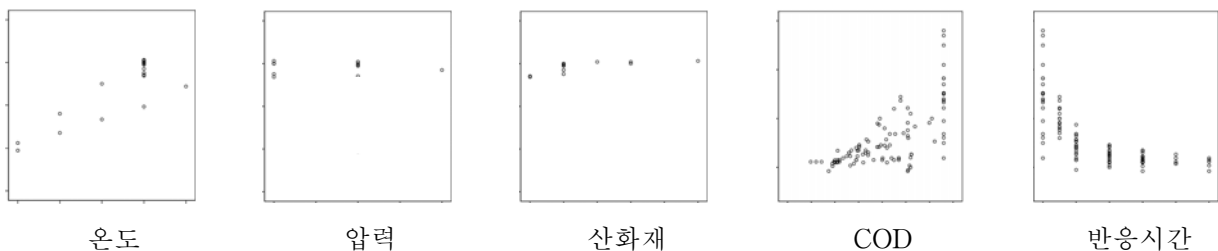


Fig. 3 Effect of reaction rate in wet air oxidation.

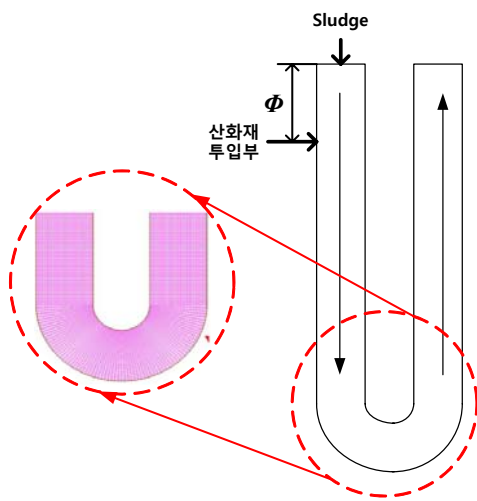


Fig. 4 Numerical analysis model.

력값을 통하여 반응도가 계산되면, 식 (2)에 정의된 습식산화반응으로 인하여 슬러지와 산화제의 반응과 유기산, 물, 이산화탄소의 생성이 계산되고 이 과정에서 발생하는 온도값을 반응도에 반영하여 순차적으로 계산되도록 설정되었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 5는 GPV 습식산화반응 표준조건에 따른 반응기 내부 압력 (0~50 bar), 온도 (300~800 K) 및 반응 중 슬러지, 산소 및 유기산의 농도를 도시한 그림으로 반응기 내부 심정을 중심으로 압력이 50 bar 까지 상승하고 있으며, 산화재 투입구를 기준으로 산화반응에 따라 온도의 증가 및 슬러지, 산화재 농도의 감소, 유기산 농도의 증가 분포를 도시하고 있다.

Figures 6~11은 산화재 투입 위치에 따른 GPV 습식산화 반응기 중심부 유동 방향에서의 압력 및 온도, 회귀식에 의한 반응도, 슬러지, 산화재 및 유기산의 농도 분포의 정량적인 결과를 도시하고 있다.

Figure 6은 유동방향에 따른 반응기내 압력분포를 도시한 그림으로 수두압에 의하여 입·출구 주변에서 대기압, 심정부에서 약 50 bar의 압력을 나타내고 있다.

Figure 7은 산화재 투입구 위치 및 산화재 투입량에 따른 반응기내 온도분포를 나타낸 그림으로 산화재 투입량이 0.03 kg/s인 경우 투입지점으로부터 약 100 m를 지나면서 산화재가 소진되

※형상

- 2-dimensional model
- 관경 (D): 0.1 m
- 심정깊이 (L): 500 m
- 산화재 투입부 (Φ): 150 m, 200 m, 250 m

※해석 모델

- 2D steady state
- 질량, 에너지 보존
- 난류모델 : $k-\epsilon$ 모델
- Multi species, UDF, 단열조건

※경계조건

- 입구조건 : 6.67 kg/s (sludge)
: 0.03, 0.06, 0.09 kg/s (oxidation)
- 출구조건 : pressure outlet

고 이 지점부터는 산화재와 슬러지가 더 이상 반응하지 않기 때문에 약 700K의 온도를 유지하게 된다. 산화재 투입량이 0.06 kg/s 인 경우 투입지점으로부터 약 400 m를 지나면서 산화재는 모두 소진되고 약 85%의 슬러지가 산화재와 반응하여 약 790K의 온도까지 상승하게 됨을 확인할 수 있다. 산화재 투입량이 0.09 kg/s 인 경우 투입지점부터 약 600 m이후로 약 92%의 슬러지가 산화재와 반응하여 810K의 온도분포를 나타내고 있다.

Figure 8은 산화재 투입구 위치 및 산화재 투입량에 따른 반응기내 반응도를 도시한 것으로 0.03 kg/s, 0.06 kg/s인 경우 산화재의 소진으로

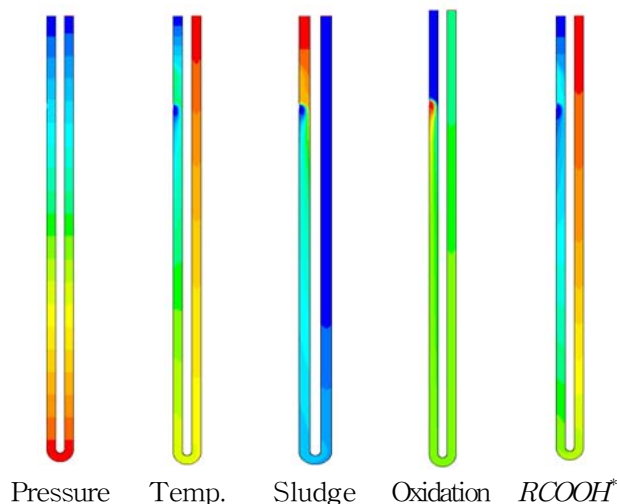


Fig. 5 Contour of the major parameters in the GPV reactor.

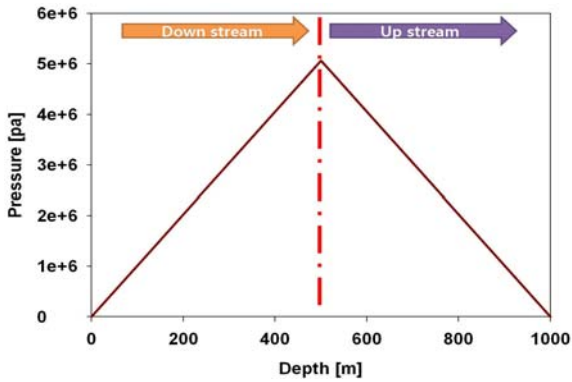


Fig. 6 Pressure distribution in the GPV reactor with flow direction.

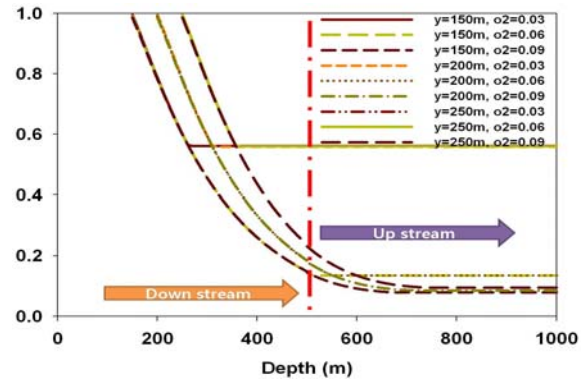


Fig. 9 Concentrations of sludge with various oxidation supplies and inlet positions.

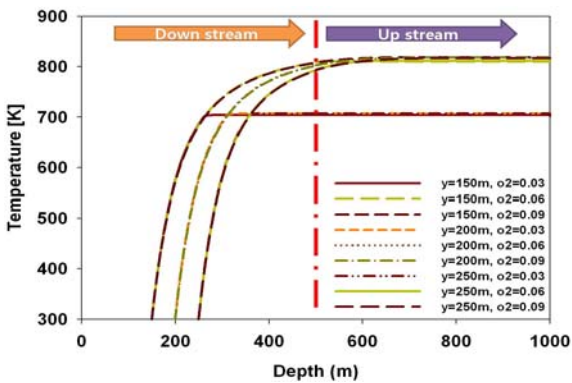


Fig. 7 Temperature distributions with various oxidation supplies and inlet positions.

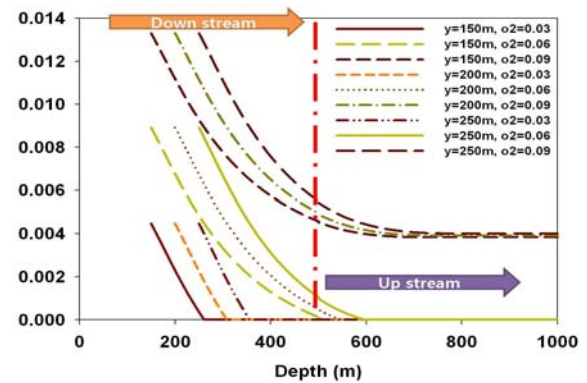


Fig. 10 Concentrations of oxidation with various oxidation supplies and inlet positions.

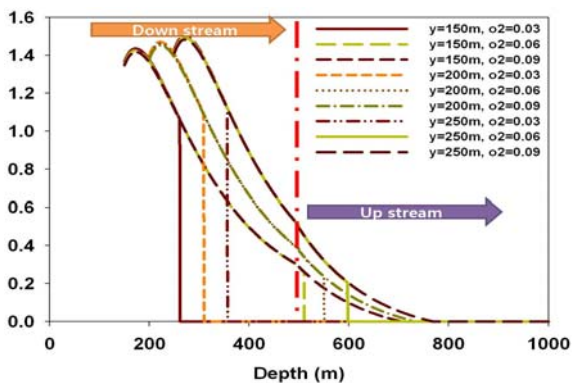


Fig. 8 Reaction rate with various oxidation supplies and inlet positions.

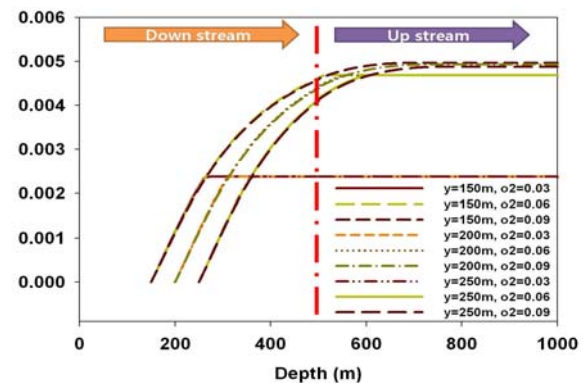


Fig. 11 Concentrations of $RCOOH^*$ with various oxidation supplies and inlet positions.

인하여 반응도가 급격히 줄어들고 있다. 산화제 투입량이 0.09 kg/s인 경우 up stream 영역의 700~800 m 부분에서 반응도가 0에 근접하고 있다.

Figure 9는 산화제 투입구 위치 및 산화제 투입량에 따른 반응기내 슬러지 농도를 도시한 것으로 산화제량이 0.03 kg/s인 경우 투입지점으로

부터 약 100 m를 지나면서 투입된 산화제가 반응하여 약 45%의 슬러지가 유기산으로 전환되고, 이후 산화제의 소진으로 반응도가 0이 되어 슬러지 잔량이 일정하게 유지되고 있다. 산화제 투입량이 0.06 kg/s인 경우 투입지점으로부터 약 400 m를 지나면서 산화제의 소진으로 인하여 약 15%의 슬러지 잔량이 존재함을 확인할 수 있다.

산화재 투입량이 0.09 kg/s인 경우 산화재가 존재함에도 불구하고 약 8%의 슬러지 잔량이 존재하게 되는데, 이는 일정 수준 이하의 슬러지 농도에서 반응도가 급격히 줄어드는 것에 기인한다.

Figure 10은 산화재 투입구 위치 및 산화재 투입량에 따른 반응기내 산소 농도를 도시한 그림으로 산화재 투입량이 0.03 kg/s인 경우 투입지점부터 약 100 m이후로 소진됨을 확인할 수 있고, 0.06 kg/s인 경우 투입지점부터 약 400 m이후 산화재가 소진되며 이는 심정부근인 500 m와 600 m사이에 해당된다. 산화재 투입량이 0.09 kg/s인 경우 투입지점부터 약 600 m이후로 이는 up stream 영역의 700~800 m부분이며 투입량의 약 30% 정도가 남은 상태로 출구영역까지 유지되고 있다.

Figure 11은 산화재 투입구 위치 및 산화재 투입량에 따른 반응기내 생성된 유기산의 농도를 도시한 것으로 산화재 투입량이 0.03 kg/s 인 경우 투입지점으로부터 약 100 m를 지나면서 산화재의 소진으로 반응이 중지되었기 때문에 약 0.25%의 슬러지가 유기산으로 전환됨을 확인할 수 있다. 산화재 투입량이 0.06 kg/s 인 경우 투입지점으로부터 약 400 m를 지나면서 산화재 소진 및 지속적인 산화재와 슬러지의 반응으로 약 0.45%의 유기산이 존재하고 있으며, 0.09 kg/s 인 경우 up stream 영역의 700~800 m부분에서 슬러지와 산화재 잔량이 존재하지만 더 이상 반응이 진행되지 않기 때문에 유기산 분포는 약 0.5%로 유지된다.

이러한 결과들을 바탕으로 실제 슬러지의 산화를 목적으로 하는 GPV 습식 산화 공정에 있어서 0.06~0.09 kg/s 범위의 산화재 공급이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

이상과 같이 수치 해석적 방법을 이용하여 GPV 습식산화 반응기 운전 특성을 검토하였으며, 주요 결론은 다음과 같다.

습식산화 반응의 해석을 위하여 선행연구 결과의 통계적 처리에 의한 산화반응 모델(지배방정식, 반응도 등)을 제시하였으며, 이를 이용한 수치해석적 접근이 가능함을 확인하였다.

GPV 습식산화 반응기의 수치해석적 운전특성 검토를 통하여 산화재 공급 위치가 150 m 지점, 0.06 kg/s일 경우에 주반응 위치가 반응기 심부 일치하였으며, 이 경우 슬러지 잔량 및 유기산 생성 측면에서 다른 경우와 비교하였을 때 가장 효율이 좋다고 판단할 수 있었다.

또한 산화재 공급량 증가에 따라 산화반응이 촉진되었으나, 산화재 공급량이 일정량 이상인 경우에 추가적 산화반응이 진행되지 않음을 확인하였다.

향후 보다 많은 실험식 및 데이터를 확보하여 회귀식의 반응계수를 수정하는 등 좀 더 심도있는 검토를 통하여 심정 500 m, 1000 m 모델을 해석적 방법을 통하여 정확하게 접근할 수 있도록 다각적인 연구를 진행하고자 한다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 2008년도 에너지·자원기술개발사업인 “GPV를 이용한 에너지 저감형 습식산화플랜트 개발 선행연구(2008-0407)”의 일부 결과입니다.

참고 문헌

1. H. Debellefontaine, J. N. Foussard, 2000, Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe, Waste management Vol. 20, pp. 15-25.
2. M. Lovo, H. A. Deans and V. Balakotaiah, 1990, Modeling and simulation of aqueous hazardous waste oxidation in deep well reactors, Chemical Engineering Science, Vol. 45, No. 8, pp. 2703-2710.
3. 안재환, 조완선, 배우근, 2004, 습식산화에 의한 슬러지의 분해 및 유기산 생성 특성, 한국 폐기물학회지, Vol. 21, No. 1, pp. 19-26.
4. Launder, B. E. and Spalding, D. B., 1978, Lecture in Mathematical Models of Turbulence, Academic Press, London.