

## 개량된 초임계수 산화법에 의한 염소계 유기물(PCB, 4-DCBz)의 완전분해반응

이 상 환·박 기 철·박 윤 열·양 종 규·김 정 성\*\*·富安博  
信州大学 工学部 物質工学科·부산정보대학 생활과학대학·  
\*\*대구대학교 화학교육과  
(2005년 1월 14일 접수; 2005년 5월 2일 채택)

## Complete Decomposition of Chlorinated-Organic Compounds(PCB, 4-DCBz) with Improved Supercritical Water Oxidation Method

Sang-Hwan Lee, Ki-Chul Park, Yoon-Yul Park, Jong-Gyu Yang,  
Jung-Sung Kim\*\* and Tomiyasu Hiroshi

Department of Chemistry and Material Engineering Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano 390-8621, Japan

\*Life science Institute, Busan Collage of Information Technology, Busan 616-737, Korea

\*\*Daegu University, College of education and chemistry education, Gyeongsan 712-714, Korea

(Manuscript received 14 January, 2005; accepted 2 May, 2005)

For the destruction of toxic chlorinated organic compounds, this study proposes improved supercritical water oxidation method (multistep oxidation) using sodium nitrate as an oxidizer. This method solves the problems involved in the existing supercritical water oxidation method. Multistep oxidation means that  $\text{NaNO}_3$  is oxidized to  $\text{N}_2$  via  $\text{NaNO}_2$  and  $\text{NO}$ . Toxic and hard to destroy organic substances like para-dichlorobenzene(4-DCBz), polychlorinate biphenyl(PCB) were oxidized to non toxic substances in a condition, in which rapid pressure and temperature rise is restrained as much as possible. 4-dichlorobenzene(4-DCBz) and Polychlorinate biphenyl(PCB) in condition( $450^\circ\text{C}$ ,  $p_w=0.25\text{g}/\text{cm}^3$ , 30min) Was discomposed perfectly.

Key Words : Supercritical Water, Oxidation, Sodium Nitrate, Sodium Nitrite, PCB

### 1. 서 론

염소를 포함한 유기화합물, 특히 폴리염화비페닐(PCB)과 염소계 농약(POPs)의 처리에는 여러 가지 문제가 따른다. 일반적인 연소 처리에서는 반드시 염화수소가 발생한다. 알칼리를 첨가하면 염화수소의 발생은 억제할 수 있지만 더 심각한 문제는 연소에 따라 다이옥신이 발생할 우려가 있다는 것이다.

초임계수를 이용한 처리법은 폐쇄계 내에서의 반응이므로 주변 환경에 미치는 영향을 줄일 수 있다.<sup>1,2)</sup> 초임계수라는 것은, 물의 임계점( $374.2^\circ\text{C}$ ,  $22.1\text{MPa}$ )이

상의 초임계 상태에 있는 물을 말한다. 초임계수는 액체도 기체도 아니지만, 양쪽의 성질을 부분적으로는 모두 가지고 있다. 최근 초임계수를 이용하는 처리법에 관심이 모아지고 있는 것은 처리방법에 대한 환경 평가가 해를 거듭할수록 엄격해지고 있기 때문이라 생각된다.

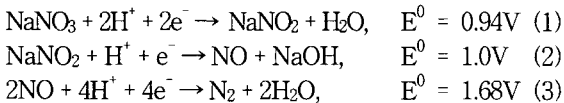
일반적으로 초임계수를 이용한 유기물의 분해처리라고 하면 산소를 산화제로 하는 초임계수 산화법이 널리 알려져 있다. Gloyna 등은 1980년에 초임계수 산화법을 개발, 1995년에 처음으로 처리 공정을 제작했다<sup>3)</sup>. 산소 대신에 공기를 이용할 수 있는 장점이 있어 유기계 폐기물의 처리에 많은 기업이 이 방식을 채택하고 있다<sup>4~6)</sup>. 저자 등이 제안한 산화 루테늄을 촉매로 하는 폐기물 처리법은 촉매 이외에는 아무것도 첨가하지 않고도 유기계 폐기물을

Corresponding Author : Sang-Hwan Lee, Department of Chemistry and Material Engineering Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano 390-8621, Japan  
Phone: +82-55-383-6601  
E-mail: brownlee@dreamwiz.com

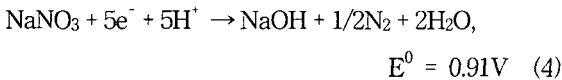
완전히 분해해 기화시킬 수 있다<sup>7)</sup>. 첨가물을 더하지 않으므로 2차 폐기물의 발생이 우려되는 원자력 폐기물 처리에는 아주 유효할 것으로 생각된다. 그러나 염소계 유기화합물의 처리에서, 종래의 초임계수 산화법과 산화 루테늄 촉매법도 치명적인 결점을 안고 있다. 그것은 분해에 따라 염화수소가 발생한다는 점이다<sup>8,9)</sup>. 초임계수 산화법에서 염산의 발생은 미리 알칼리를 첨가함으로써 피할 수 있지만, 문제는 다음에 기술하는 바와 같이 500°C 이하의 초임계 상태에서 염소계 유기화합물을 처리하면 고체 찌꺼기가 발생한다. 이것은 대량으로 처리하는 유통법식에서는 연속운전의 장애가 된다. 온도를 올리면 완전 분해는 가능하겠지만, 중화에 의해 생기는 소금(NaCl)이 용기 내에 추출된다. 또한 티탄 합금이 강한 염산에 견디기는 하지만 500°C 이상의 고온이 되면 유전율이 급격히 떨어져 문제해결이 더욱 어렵게 된다<sup>10~12)</sup>. 이처럼 염소계 유기물의 처리에 관해서는 종래의 기술로서는 발전을 기대하기 어렵다. 우리가 새로운 기술을 개발하려고 하는 것은 신기술 개발 없이는 비약적인 발전은 없다고 판단했기 때문이다.

<초임계수 다단계 산화법의 원리>

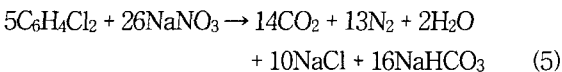
염소계 유기물을 합리적으로 처리할 목적으로 기존 방법의 결점을 보완한 것이 바로 질산나트륨을 산화제로 하는 다단계 산화법이다. 다단계 산화의 의미는 NaNO<sub>3</sub>에서 시작하여 NaNO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 중간체를 거쳐 최종 생성물 N<sub>2</sub>까지 다단계로 산화를 일으키는 것에서 유래한다. 이들의 반응과 표준상태에서의 산화 전위는 아래와 같다.



NaNO<sub>3</sub>가 N<sub>2</sub>까지 환원되는 전체반응은

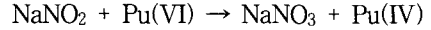


PCB의 모의물질인 P-디클로로벤젠과의 반응은 다음과 같다.



산화 전위로 볼 때 질산과 아질산은 비슷한 산화제라고 할 수 있으나 실제로는 아질산의 반응이 훨씬 활발하다. 양쪽의 이런 차이는 열역학적 요인이

라기보다 속도론적 요인에 의한 것이다<sup>13)</sup>. 아질산나트륨은 강한 산화제 하에서는 역으로 산화되어 질산나트륨이 된다. 즉, 아질산나트륨이 환원제로 작용하는 것이다. 그 한 예는 아래와 같다.



아질산에 의한 플루토늄(VI)의 환원은 원자력에서는 잘 알려진 반응이다. 여기에서는 NaNO<sub>2</sub>는 NaNO<sub>3</sub>로 산화된다. 질산이온의 산화력은 고온에서 더욱 현저해진다. 이를 실용화 한 것이 사용이 끝난 핵연료의 용해(CO<sub>2</sub>에 의한 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>로의 산화)이다.

본 실험에서 미반응 질산나트륨은 반응 후에 용액 안에 남는다. 그리고 아질산나트륨은 소량이지만 반응 후에 확인되었다. 가스 분석의 결과(참조 Fig. 8) 발생 가스의 주성분은 질소와 이산화탄소로 NO<sub>x</sub>는 검출되지 않았다. 산소의 질량 32에서 피크가 검출되었지만 극소량으로 반응에 의해 발생한 것으로 판단하기 어려웠다. 어쨌든 질산나트륨에 의한 산화는 질산의 분해에 의해 생기는 산소산화는 아닌 것이 분명했다. 만약 산소의 발생이 있다면 미반응의 산소가 검출되는 증거이다. 질산나트륨은 직접 유기물을 산화하고 자신은 아질산나트륨이 된다. 또한, 아질산나트륨은 유기물을 분해하고 최종적으로는 질소(N<sub>2</sub>)까지 환원 반응이 진행된다. 중간체의 잔재량이 지극히 적은 것은 중간체에 의한 반응이 질산나트륨보다 빠른 것을 시사하는데, 나중에 이를 뒷받침하는 실험 결과를 제시한다. 질산염에 의한 산화가 어떻게 일어나는지, 즉 산소 원자의 이동인지 전자의 빼앗김인지는 명확하지가 않다. 반응은 중간체를 경유하는 다단계 반응이므로 이후에 이 반응을 초임계수 다단계 산화반응이라 부른다.

2. 실험 방법

초임계수 다단계 산화반응으로 염소계 유기물을 분해하는 실험을 실시했다. 대상으로 한 염소계 유기물은 PCB 및 그 모의물질인 P-디클로로 벤젠이다. P-디클로로 벤젠(1,4 dichlorobennzene)을 사용한 이유는 Fig. 1과 같이 구조가 PCB와 유사하면서도 독성이 적기 때문이다. 염소계 유기물의 분해실험은 Fig. 2의 반응용기 및 Fig. 3의 유통식 장치를 이용해 실시했다. 반응용기의 내부 용량은 10.8ml이다. 실험방법은 Fig. 4에 나타내었다. P-디클로로 벤젠과 PCB 100mg을 반응용기에 넣고 질산나트륨을 물에 용해한 후 용기에 투입한다. 질산나트륨의 양은 301~601mg으로 변화시켰고 아질산나트륨의 양은 407~813mg으로 변화시켰으며 물의 전량은 통상 3ml였다. 용기 내의 압력은 물의 양과 반응온도에

개량된 초임계수 산화법에 의한 염소계 유기물(PCB, 4-DCBz)의 완전분해반응

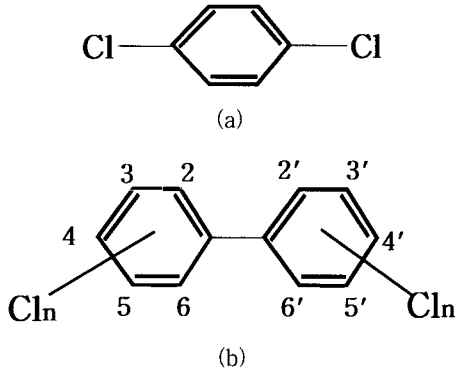


Fig. 1. Structure of chlorinated organic compound : (a)1,4-dichlorobenzene, (b)PCB.

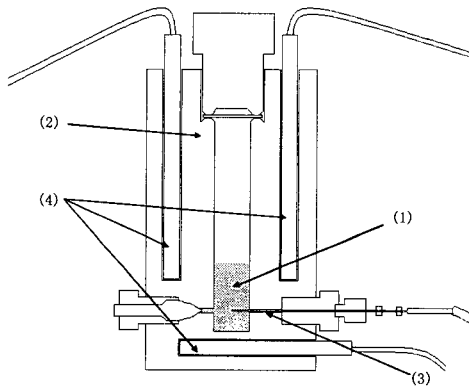


Fig. 2. Schematic diagram of batch reactor system: (1) reaction mixture; (2) reactor; (3) thermocouple; (4) rod-like heater.

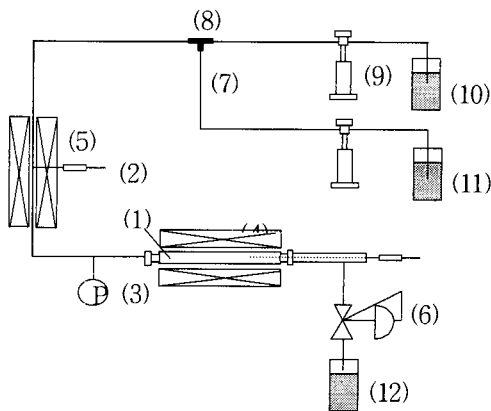


Fig. 3. Schematic diagram of Flow reactor systems: (1) tubular reactor; (2) thermocouple; (3) pressure transducer; (4) electric heater; (5) pre-heater; (6) back-pressure regular; (7) outlet valve; (8) mixing tee; (9) syringe pump; (10) oxidant aqueous solution; (11) PCB/n-hexane solution; (12) effluent.

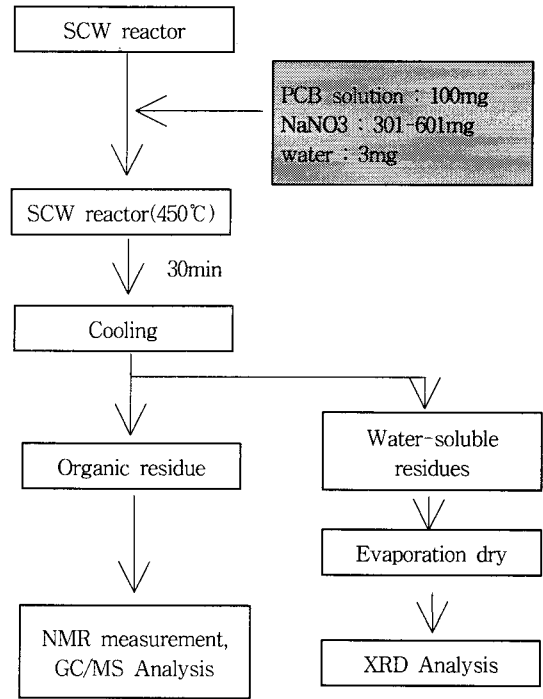


Fig. 4. Experimental procedure of PCB decomposition by Supercritical Water Multistep Oxidation.

따라 결정되었다. Table 3에서처럼 450°C에서 물의 양을 1.3~3.5mL로 변화시키면, 압력은 27.8~45.5MPa로 변화했다. 반응 후의 P-디클로로 벤젠과 PCB의 분해에 대한 평가는 시료를 클로로포름에서 추출한 후 GC/MS(SIMATSU사 GC/MS-QP 5000)와 NMR(JEOL JNM-LA400WB) 측정에 따라 결정했다. 유기물 산화반응 후 수용액을 증발건조해서 얻어진 분말을 XRD(RINT2200V/PC-SV)를 이용하여 스펙트럼을 측정했다. 유통식 반응장치에서는 2개의 펌프에 각각 시약과 질산나트륨 수용액을 따로 보내, 반응용기 내에서 혼합했다.

### 3. 결과와 고찰

#### 3.1. GC/MS에 의한 분석

P-디클로로 벤젠의 분해시험에 질산나트륨을 산화제로 이용한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에는 반응시간, 온도, 질산나트륨의 농도의 변화와 분해율을 나타내었다. 그리고 P-디클로로 벤젠 분해시험에 아질산나트륨을 산화제로 이용한 결과는 Table 2에 나타내었다. P-디클로로 벤젠의 분해시험에서 물의 전량을 1.5mL에서 3.5mL로 변화시킨 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 4는 PCB와 헥산의 혼합물을 질산나트륨 및 아질산나트륨으로 분해반응시킨 결과이다. Table 안의 분해율 100%은

이 장치의 검출한계 내에서 유기물의 시그널이 전혀 검출되지 않았음을 의미한다. Fig. 5는 GC/MS 측정 결과를 나타낸다.

Table 1의 반응시간 30분에서 비교하면 질산나트륨은 301mg에서 P-디클로로 벤젠의 분해율은 400℃ 이하에서는 불완전하지만 450℃에서 100%가 된다. 이는 P-디클로로 벤젠의 완전분해에는 450℃에 가까운 온도조건이 필요함을 의미한다.

식(5)의 화학양론식으로부터 P-디클로로 벤젠 100mg과 질산나트륨 301mg은 반응의 당량점이 된다.

즉, P-디클로로 벤젠 100mg은 0.682mmol, 질산나트륨 301mg은 3.54mmol로 양쪽의 당량비는  $3.54/0.682 = 5.2$ 가 된다. 한편 (5)식에서 P-디클로로 벤젠과 질산나트륨의 반응차수의 비는  $26/5=5.2$ 이다. 질산나트륨 301mg의 경우, 반응시간 5분에서는 분해율이 다소 낮지만(94.4%) 질산나트륨 601mg의 경우는 같은 반응시간 5분에서 완전 분해되었다. 질산나트륨 2배량의 변화로 분해율에 차이가 생기는 이유는 질산나트륨의 초기 농도 301mg은 반응의 당량에 아주 가까운 것으로 추정되었다. 이 경우 95% 분해 시에

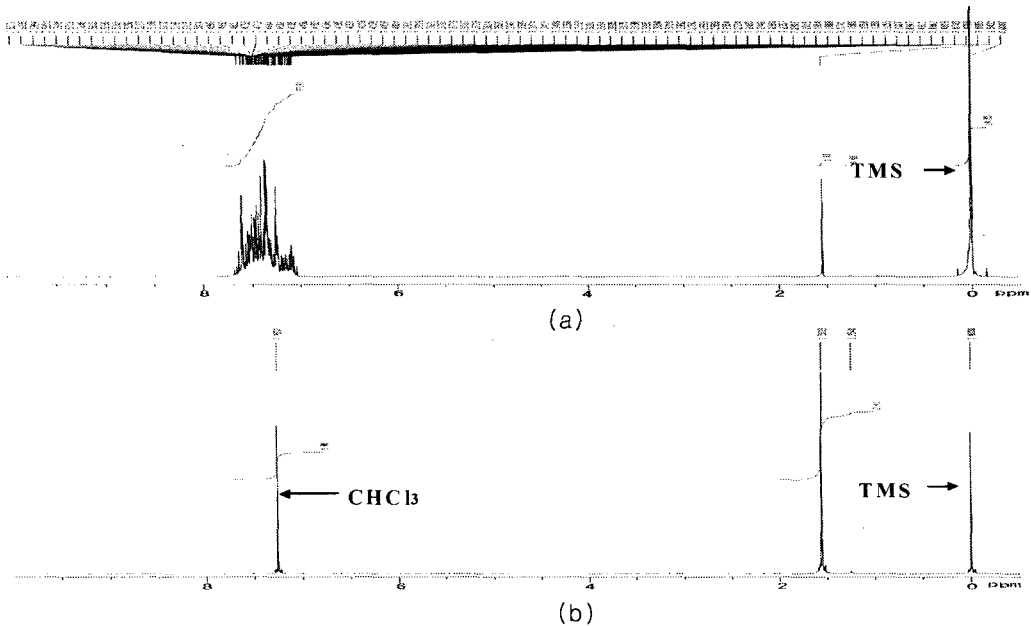


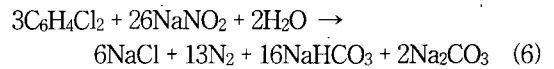
Fig. 5. Results of  $^1\text{H-NMR}$  measurement after SCWO reaction(480°C, 30min): (a) sodium nitrate not contained(Peak of 7~8ppm appear aromatic compound of PCB), (b) sodium nitrate contained(Peak  $\text{CHCl}_3$  is extractant).

Table 1. Decomposition rate of P-dichlorobenzene(100mg) according to sodium nitrate amount, reaction temperature, and reaction time

Reaction time(min)	Reaction temperature(°C)	Water (ml)	$\text{NaNO}_3$ (mg)	1,4-DCB (mg)	Decomposition rate (1,4-DCB GC/MS)(%)
30	350	3	301	100	86.8
30	400	3	301	100	88.0
30	450	3	301	100	100
30	500	3	301	100	100
5	450	3	301	100	94.4
15	450	3	301	100	100
30	450	3	301	100	100
5	450	3	601	100	100
15	450	3	601	100	100
30	450	3	601	100	100

개량된 초임계수 산화법에 의한 염소계 유기물(PCB, 4-DCBz)의 완전분해반응

질산나트륨은 5%, 즉 15mg정도가 유체 중에 남게 되었다. 한편 질산나트륨의 초기 농도가 601mg인 경우, 반응의 후반부에 질산나트륨은 적어도 300mg 이상이 존재한다. 반응속도는 질산나트륨의 농도에 비례하기 때문에 반응후반의 반응속도는 질산나트륨의 농도비 즉, 20배 이상이 될 것으로 예상되었다. 질산나트륨의 초기 농도가 2배 정도라 하더라도, 반응후반부에서는 반응속도에 큰 영향을 주어 분해율 차이의 요인이 된다<sup>14)</sup>. 이 결과는 간접적이기는 하지만 질산나트륨 301mg이 반응의 당량점에 가깝다는 것을 시사하고 있다. Table 3은 물의 양 변화와 분해율의 관계를 나타낸다. 물의 양 1.3mL에서의 용기내 압력은 27.8MPa, 물의 양 3.5mL에서는 45.3MPa이다. 물의 양 1.3mL에서는 분해율이 매우 낮았다. 본 실험에서, 물은 대량의 질산나트륨을 용해하므로 임계온도가 정확하지 않았다. 아마 27.8MPa에서는 초임계 상태가 되지 않고, 기체 상태로 있다고 추측되었다. 유기물의 완전분해를 위해서는 적어도 초임계상태를 유지할 필요가 있다. 아질산나트륨을 산화제로 이용한 경우, P-디클로로 벤젠의 분해실험 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 아질산나트륨을 산화제로 사용했을 때의 반응식은 다음과 같다.



단지, 반응식 (6)에서 P-디클로로 벤젠 100mg과 반응하는 아질산나트륨의 양은 407mg으로 질산나트륨 301mg보다 많다. 반응시간 5분에서 분해율이 98.7%로 질산나트륨의 94.4%보다 높다. 마찬가지로 350°C와 400°C에서의 분해율도 아질산나트륨이 더 높았다. 이상에서 아질산나트륨이 질산나트륨보다 반응성이 높은 것을 알 수 있었다. 앞에서 말했듯이 질산나트륨을 산화제로 했을 때, 중간체인 아질산나트륨이 극소량밖에 검출되지 않은 것으로부터 충분히 증명된다.

이상 P-디클로로벤젠의 분해실험 결과를 근거로 PCB가 완전히 분해되는 조건을 선택해서 실험을 했다. PCB의 경우 불완전한 분해는 비록 실험실 규모라 하더라도 허용되지 않기 때문이다. Table 4와 Table 5의 결과와 같이 예상대로 모든 실험에서 PCB는 완전히 분해되었다.

3.2. NMR 측정

데이터의 신뢰성을 높이기 위해 NMR을 측정했다. NMR 측정은 GC/MS 분석에 비해 분석 감도는

Table 2. Decomposition rate of P-dichlorobenzene(100mg) according to sodium nitrite amount, reaction temperature, and reaction time

Reaction time(min)	Reaction temperature(°C)	Water (ml)	NaNO <sub>2</sub> (mg)	1,4-DCB (mg)	Decomposition rate(4-DCBz, GC/MS)(%)
30	350	3	407	100	88.1
30	400	3	407	100	90.5
30	450	3	407	100	100
30	500	3	407	100	100
5	450	3	407	100	98.7
15	450	3	407	100	100
30	450	3	407	100	100
5	450	3	813	100	100
15	450	3	813	100	100
30	450	3	813	100	100

Table 3. The relationship between the solution density and decomposition rate

Reaction time(min)	Reaction temperature(°C)	Water (ml)	Pressure (MPa)	NaNO <sub>3</sub> (mg)	4-DCB (mg)	Decomposition rate(4-DCB GC/MS)(%)
30	450	1.3	27.8	601	100	92.2
30	450	2.0	34.9	601	100	99.9
30	450	2.5	38.6	601	100	100
30	450	3.0	43.0	601	100	100
30	450	3.5	45.5	601	100	100

Table 4. Decomposition rate of organic material PCB in supercritical reaction when sodium nitrate was used as an oxidizer

Reaction time(min)	Reaction temperature(°C)	Water (ml)	NaNO <sub>3</sub> (mg)	PCB(mg)	Hexane (mg)	Decomposition rate of PCB(%)
30	450	3	601	7.47	54.8	100

Table 5. Decomposition rate of organic material PCB in supercritical reaction when sodium nitrite was used as an oxidizer

Reaction time(min)	Reaction temperature(°C)	Water (ml)	NaNO <sub>2</sub> (mg)	PCB(mg)	Hexane (mg)	Decomposition rate of PCB(%)
30	450	3	813	7.47	54.8	100

낮지만 P-디클로로 벤젠이나 PCB 등과 같이 염소계 방향족의 탈염소화에 따른 변형된 새로운 방향족 분자의 생성을 검출하기 위한 목적으로 아주 신뢰성이 높다. 우리가 주시하는 것은 탈염소화에 의해 변형된 새로운 유해 물질의 생성을 관찰할 필요가 있기 때문이다. PCB가 탈염소화에 의해 없어졌다고 해서 그것이 완전히 무해화되었다고 말할 수 없기 때문이다.

PCB의 반응후의 용액을 증수소화 클로로포름(CDCl<sub>3</sub>)으로 추출하여 <sup>1</sup>H-NMR 측정의 결과는 Fig. 5에, <sup>13</sup>C-NMR 측정의 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5와 Fig. 6에서 각각 분해처리 후에 방향족의 시그널이 완전히 소실되었고, 유기물 시그널이 전혀 검출되지 않았다. 이는 NMR 검출 한계(1ppm) 내에서 PCB는 완전히 분해되고 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O 이외의 부생물은 아무것도 생성되지 않음을 나타낸다.

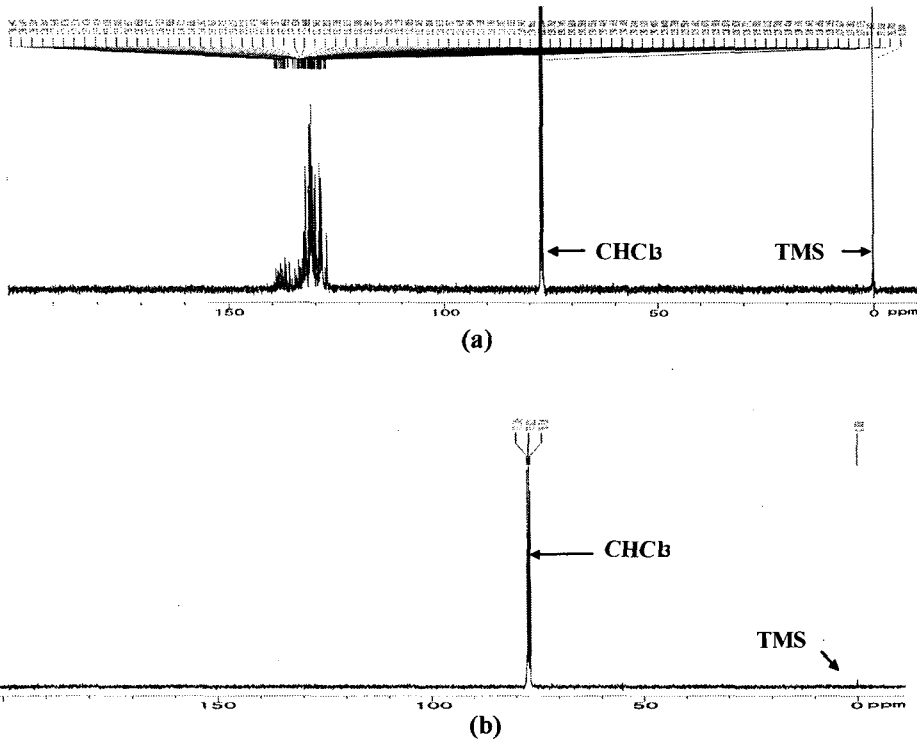


Fig. 6. Results of <sup>13</sup>C-NMR measurement after SCWO reaction(480°C, 30min): (a) sodium nitrate not contained (Peak of 120~140ppm appear aromatic compound of PCB), (b) sodium nitrate contained(Peak CHCl<sub>3</sub> is extractant).

본 실험의 처리법에서 PCB는 단순한 탈염소화가 아닌, 방향족 분자는 완전히 붕괴되고 모든 탄소는 이산화탄소 또는 탄산수소나트륨으로 변환되었음을 보여주었다.

### 3.3. XRD 측정 및 가스 분석

염소계 유기물을 초임계수 다단계 반응처리 결과 얻어진 분말은 Fig. 7의 분석결과와 같이 미반응  $\text{NaNO}_3$ 가 주요 성분이었다. 이것은 아주 중요한 것으로  $\text{NaNO}_3$ 는 초임계수 안에서 자기분해를 하지 않으며, 단순한 산소 공급원이 아님을 보여주는 확실한 증거이다. 그리고 XRD 스펙트럼에서  $\text{NaCl}$ 과 소량의  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ 의 존재가 확인되었다. 반응에 의해 발생한 기체를 GC/MS로 측정된 결과는 Fig. 8과 같으며  $\text{N}_2$ 와  $\text{CO}_2$ 가 주성분이었다. 이

결과는 질산나트륨에 의한 다단계 산화반응이 산소에 의한 산화반응이 아님을 강하게 뒷받침한다. 만약 산소가 반응에 관여한다면 어느 정도의 미반응 산소가 반드시 관측되기 때문이다.  $\text{NO}$ 가 거의 관측되지 않는 것으로 보아 주요 반응경로는 아질산 이온에서 질소에의 반응이라고 보는 것이 타당하지만,  $\text{NO}$ 를 중간체로 하는 반응을 완전히 부정할 수는 없다.

### 3.4. 초임계수 안에서 $\text{NaCl}$ 이 석출되지 않는 이유

초임계 산화법의 최대 문제점은 염소계 유기물의 처리 시에 발생하는 소금( $\text{NaCl}$ )이 침전하여 반응용기 내부 배관 통로를 폐쇄하는 경우이다. 초임계수의 유전율이 임계점을 경계로 현저하게 낮아지는 것이 그 원인이다. 한편, 초임계수 다단계 산화반응에서는  $\text{NaCl}$ 의 석출이 전혀 문제가 되지 않는다. Fig. 3과 같은 간단한 유통식 초임계수 반응 장치의 운전으로  $\text{NaCl}$  석출에 따른 문제는 전혀 일어나지 않았다. Fig. 9은 실제로 창이 있는 반응 용기를 이

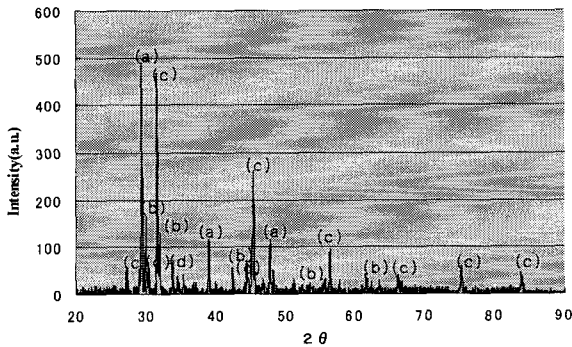


Fig. 7. Peaks obtained by XRD of water residue after supercritical treatment with 5 times the equivalent weight of sodium nitrate: (a)  $\text{NaNO}_3$ ; (b)  $\text{NaNO}_2$ ; (c)  $\text{NaCl}$ ; (d)  $\text{NaHCO}_3$ .

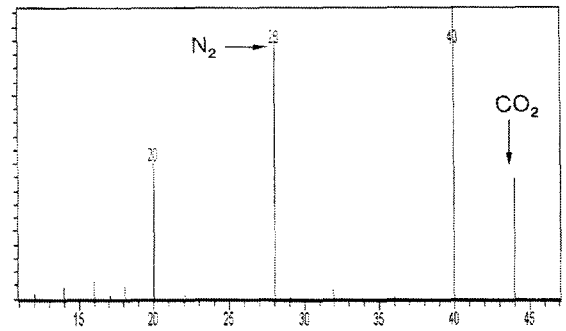


Fig. 8. GC-MS measurement results.

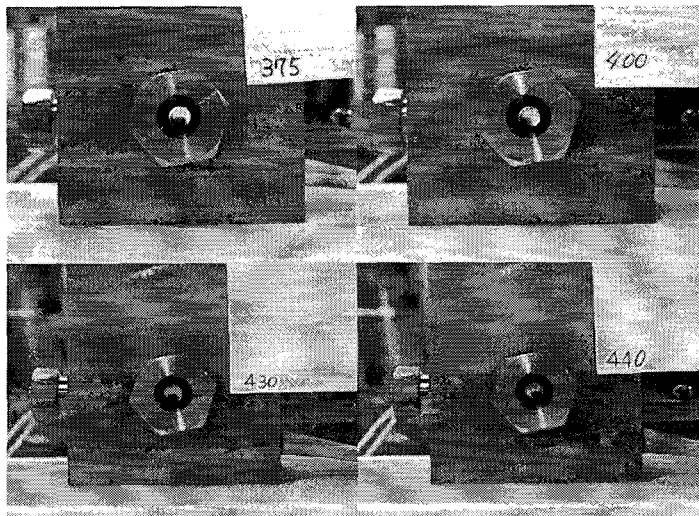


Fig. 9. Observation of supercritical water oxidation reaction that use sapphire window.

용, PCB분해와 같은 조건 즉, 질산나트륨과 발생하는 NaCl의 양을 같게 설정하여 용기내부를 관찰한 사진이다. 반응용기 내부에서 검게 보이는 것은 마그네슘스타라이다. 반응용기 내부는 375°C에서 440°C까지 전혀 변화가 없이 NaCl의 침전은 일어나지 않았다. 고농도의 질산나트륨 수용액에서 NaCl은 침전되지 않는 이유 중의 하나는 반응용기 내의 온도가 500°C 이하로 낮기 때문이다. 또한, 질산나트륨은 아주 용해성이 높아서 초임계수 중에서도 고농도로 용해된다<sup>15)</sup>. 이 질산나트륨의 용해는 초임계수 상태에서의 유전율을 극히 상승시켜 NaCl의 용해를 증가시킨 것이라 판단되었다.

#### 4. 결론

질산나트륨을 산화제로 사용한 초임계수 다단계 산화반응으로 염소계 유기물을 NMR과 GC/MS 측정 한계 이하까지 완전히 분해할 수 있었다. 지금까지 성공한 것은 PCB 및 그 모의물질인 P-디클로로벤젠의 염소계 유기물질이다. 이 방법으로는 염소계 유기물의 분해와 발생하는 염산의 중화가 동시에 진행되기 때문에 처리액은 항상 약알칼리성(pH 8부근)을 나타내었다. 반응은 450°C에서 완결되므로 용기의 부식과 NaCl의 석출은 전혀 문제가 되지 않았다. 이 방법에 의해 아주 간단하고 저렴한 염소계 유기물의 분해처리 시스템을 구축할 수 있었다. 끝으로 본 실험에서 개발된 초임계수 다단계 산화법이 종래의 초임계수 산화법보다 훨씬 뛰어나고, 이 방법을 이용함으로써 경제효과 또한 매우 크다는 것을 확인하였다.

#### 참고 문헌

- 1) Modell, M., 1989, Supercritical water oxidation, In Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal; Freeman, H. M., Ed; McGraw-Hill, New York, Section 8(11), 8153-8168pp.
- 2) Savage, P. E., 1999, Organic chemical reactions in supercritical water, Chemical Review, 99(2), 603-621.
- 3) Gloyna, E. F. and L. Li, 1998, Supercritical Water Oxidation for Wastewater and Sludge Remediation in ENCYCLOPEDIA of Analysis and Remediation, R.A. Meyers, John Wiley & Sons, Inc., 4780-4797pp.
- 4) 鈴木明他, 1997, 環境管理, 産業環境管理協會, 33, 895-900.
- 5) 脇田正明, 2003, 超臨界流体を利用した環境浄化技術最前線, 技術情報センター, 12, 65-71.
- 6) 山田和夫, 赤井芳恵, 高田孝夫, 2001, 東芝

ビュー, 東芝EMI, 55, 58-61.

- 7) Park, K. C. and H. Tomiyasu, 2003, Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO<sub>2</sub> in supercritical water, Chemical communications, 694-695pp.
- 8) Dell'Orco, P., H. Eaton, T. Reynolds and S. Buelow, 1995, The solubility of 1:1 nitrate electrolytes in supercritical water, Journal of Supercritical Fluids, 8(3), 217-227.
- 9) Muthukumaran, P. and R. B. Gupta, 2000, Sodium-carbonate-assisted supercritical water oxidation of chlorinated waste. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39(12), 4555-4563.
- 10) Casal, V. and H. Schmidt, 1998, SUWOX—a facility for the destruction of chlorinated hydrocarbons, Journal of Supercritical Fluids, 13(1-3), 269-276.
- 11) Downey, K. W., R. H. Snow, D. A. Hazlebeck and A. Roberts, 1995, Corrosion and chemical agent destruction. Research on supercritical water oxidation of hazardous military wastes, In Innovations in Supercritical Fluids, Hutchenson, K. W.; Foster, N. R., Ed.; American Chemical Society Symposium Series 608; American Chemical Society: Washington, DC, 313-326pp.
- 12) Foy, B. R., K. Waldthausen, M. A. Sedillo, and S. J. Beulow, 1996, Hydrothermal processing of chlorinated hydrocarbons in a titanium reactor, Environmental Science & Technology, 30(9), 2790-2799.
- 13) Tokunga, O., Y. Osada and S. Ogasaware, 1989, Reaction of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> as a high-level heat transport system, Fuel, 68, 990-994.
- 14) Hatakeda, K., Y. Ikushima, O. Sato, T. Aizawa and N. Saito, 1999, Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls using hydrogen peroxide, Chemical Engineering Science, 54, 3079-3084.
- 15) Robinson, J. M., B. R. Foy, P. C. Dell'Orco, G. Anderson, F. Archuleta, D. Breshears, R. Brewer, H. Easton, R. McFarland, R. McInroy, T. Reynolds, M. Sedillo, E. Wilmanns and S. J. Buelow, 1993, Destruction of nitrates, organics, and ferrocyanides by hydrothermal processing, Technology and Programs for Radioactive Waste Management and Environmental Restoration, 1, 709-716.