

초임계수 중에서 NaOH 첨가에 의한 o-chlorophenol의 분해 및 부산물 생성에 관한 연구

송병주 · 김종국[†] · 이근희*

전북대학교 환경공학과 · *부산광역시청 환경정책과

(2004년 8월 16일 접수, 2005년 2월 23일 채택)

Study on the Formation of Byproducts and the Decomposition of o-Chlorophenol by Addition of NaOH in Supercritical Water

Byung-Joo Song · Jong-Guk Kim[†] · Geun-Hee Lee*

Environmental Engineering, Chonbuk National University · *Environmental Policy Division, Busan Metropolitan City Hall

ABSTRACT : The degradation of o-chlorophenol(o-CP) in the presence of NaOH and the byproducts formed were investigated in a supercritical water(SCW) destruction process.

The conversion of o-CP in the absence of NaOH was less than 20%, however it showed 100% conversion in the presence of NaOH(mole ratio[NaOH]/[o-CP] over than 2)with a residence time of less than 1 second.

The formation of PAHs and the phenolic compounds formed were decreased in the presence of NaOH. The results revealed that the formation of byproducts during the destruction of o-CP in SCW was effected by the addition of NaOH.

Phenol, cresols, chlorinated phenols, PAHs, p,p'-dihydroxybiphenyl and oxygenated polyaromatic compounds such as 1-indanone, dibenzofuran and dibenzo-p-dioxin were detected in both conditions(presence and absence of NaOH). At the same time, in the presence of NaOH, 2-ethylphenol, o-hydroxyacetophenone, hydroquinone, 4-allylphenol, 3-phenoxyphenol and 4,4'-oxybisphenol were also detected.

The observed results suggest that the destruction of o-CP in SCW with NaOH occurs through a number of complicated reaction pathways.

Dibenzofuran and dibenzo-p-dioxin were also detected during destruction of o-CP by SCW. The above observation suggests that there may be a common relationship between the thermal incineration process and SCW decomposition process.

Key Words : Supercritical Water, Chlorinated Phenol Compounds, PCDF, PAHs, NaOH

요약 : 본 연구에서는 초임계수 중에서 o-chlorophenol(o-CP)의 분해 및 중간 생성물 형성에 미치는 NaOH의 효과를 검토하였다.

NaOH를 첨가하지 않은 경우 o-CP의 분해율은 20% 이하로 낮았으나 NaOH를 o-CP의 몰 농도에 대하여 200% 이상 첨가한 경우 체류 시간 1초 이내에 100% 가까운 분해율을 얻을 수 있었다. 분해 과정에서 생성되는 PAHs 및 폐놀 화합물의 양도 크게 감소하는 경향을 나타내어 NaOH 첨가가 부산물 생성 억제에도 효과가 있는 것으로 나타났다.

NaOH를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우 공통적으로 폐놀, 크레졸, 염화 폐놀류, PAHs 및 1-indanone, dibenzofuran, dibenzo-p-dioxin, p,p'-dihydroxybiphenyl 등과 같이 2개 이상의 벤젠 고리가 산소로 연결된 화합물이 검출되었다. 반면에 NaOH를 첨가한 경우에는 2-ethylphenol, o-hydroxyacetophenone, hydroquinone, 4-allylphenol, 3-phenoxyphenol 및 4,4'-oxybisphenol이 생성되어 NaOH 첨가로 인한 o-CP의 분해는 훨씬 더 복잡한 과정을 통해서 이루어지는 것으로 판단되었다.

또한 폐놀의 소각 과정에서 생성되는 것으로 보고된 화합물인 dibenzofuran, dibenzo-p-dioxin 등도 본 연구에서도 생성된 것으로부터 소각과 초임계수에 의한 열분해 사이에는 상관성이 있는 것으로 판단되었다.

주제어 : 초임계수, 염화 폐놀화합물, PCDF, 다환방향족탄화수소, 수산화나트륨

1. 서론

현재 사용되고 있는 유기 화학물질은 수십만 종에 이르고 있으며 이러한 물질은 제조, 사용 및 폐기 과정에서 환경 중으로 배출되어 주변 환경을 오염시키게 된다. 또한 화학물질의 제조와 사용 시 발생하는 유해폐기물을 적절하

게 처리하기 위한 공정도 다양하게 검토되고 있다.

유해 폐기물 처리의 최종 목적은 독성이 없고 단순한 화합물로 전환시키는 것이다. 한편, 유해 폐기물 처리 방법 중 하나인 소각의 경우 폐기물 처리 시 매우 독성이 강한 다이옥신(PCDs/PCDFs; polychlorinated dibenzo-p-dioxins/polychlorinated dibenzofurans), PCBs(polychlorinated biphenyls) 및 다환 방향족 탄화수소(PAHs; polycyclic aromatic hydrocarbons) 등이 부산물로 생성되어 2차적인 오염을 발생시킨다. 습식 산화의 경우 독성 유기 화합물을 99% 이상 분해

[†] Corresponding author

E-mail: kjongguk@chonbuk.ac.kr

Tel: 063-270-2448

Fax: 063-270-2449

시킬 수 있지만 클로로벤젠이나 PCBs와 같은 화학물질에 대해서는 분해효과가 낮으며, 반응 속도가 느린 단점이 있다. 또한 완전 산화가 이루어지지 않기 때문에 공정으로부터 배출되는 배기가스에는 여전히 잔류 휘발성 유기물이 포함되어 있으므로 환경 중으로 배출되기 전에 이들 물질을 추가적으로 처리하여야 한다.¹⁾

초임계수 산화법은 미국에서 1980년대 초 연구가 시작된 이래 PCBs와 다이옥신과 같은 여러 유기 독성 화학물질을 매우 짧은 체류 시간 내에 거의 완전히 분해시킬 수 있는 기술로서 주목을 받아왔다.²⁾ 물은 임계점(온도 374℃, 압력 22.1 MPa)이상에서 초임계 상태가 되어 이 영역에서 물의 밀도는 급격히 감소하고 탄화수소 등의 용해도는 급격히 증가하게 된다. 또한, 물, 산소 및 유기물이 단일의 균질상을 형성하게 되어 계면간의 물질 이동 제한의 가능성이 제거되기 때문에 짧은 체류 시간 내에 높은 유기물의 분해율을 얻을 수 있는 장점이 있다.^{3~6)} 초임계수 산화법을 실제 플랜트에 적용할 경우에는 처리 대상물질의 높은 분해율, 대상 물질의 분해 시 생성되는 유해한 중간 생성물의 생성 억제, 반응기의 부식 억제 및 반응기 내 스케일 억제 등에 대하여 충분히 검토하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 다이옥신의 전구체이며^{7~10)} 폐수 처리 시 생분해가 어려운 물질로 알려져 있는¹¹⁾ o-CP를 대상 물질로 선택하여 초임계수 조건에서의 분해 효율을 검토하였다. 반응기의 부식을 예방하기 위해 산화제 대신에 초임계수 중에서 o-CP의 분해율 상승에 큰 효과가 있는 것으로 알려진 NaOH를 첨가하여 o-CP의 분해율과 중간 생성물의 생성량에 미치는 NaOH의 영향을 고찰하였다. 또한 분해 과정에서 생성되는 중간 생성물을 정성 분석하여 대상 물질의 분해경로와 중간 생성물의 생성 기작을 검토하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 실험 장치

Fig. 1에 본 연구에서 이용한 분해 실험 장치에 대한 개략도를 나타내었다.

분해대상 물질인 o-CP와 첨가제인 NaOH 용액은 HPLC

고압 펌프(Scientific Systems, INC. Prep24 pump)에 의하여 예열부를 거쳐 반응기로 보내어진다. 반응기를 통과한 용액은 열 교환기를 거치면서 상온으로 되고 고압 조절 밸브(back-pressure regulator, Tescom 26-1762)를 거치면서 감압이 되어 반응이 끝난 시료로 생성된다.

전기로 내부에 질산칼륨, 아질산나트륨 및 질산나트륨을 중량 비 6:5:1로 첨가한 염 용액조를 설치하여 미리 전기로로 충분히 가열하여 반응온도(온도의 변동오차 ±2℃)까지 상승시킨 후 반응기를 넣었다. 예열부는 SUS316-스테인레스 원형관으로 외경 1/16인치, 길이 2 m이며, 반응기는 예열부와 같은 스테인레스 원형관으로 외경 1/16인치, 길이 1 m이다. 염 용액조 및 반응기 내부에 K-type의 온도 센서를 장착하여 반응 온도를 측정하였으며 열교환기와 고압 조절 밸브 사이에 압력 센서(AP-16, Keyence)를 장착하여 반응 압력을 측정하였다.

탈 이온화시킨 증류수에 o-CP 및 NaOH를 녹여 시료 중 용존산소를 제거하기 위하여 헬륨 가스를 이용하여 탈기시켰으며 o-CP의 농도는 9.8 mM로 조절하였고 NaOH의 농도는 o-CP의 물 농도에 대하여 0~400%(0 mM~0.041 M)까지 변화시켰다. 반응기 내의 온도 및 압력은 각각 485℃, 26 MPa로 고정시켰으며 HPLC 펌프의 유속을 1 mL/min에서 10 mL/min로 변화시켜 반응기 내에서의 체류시간을 0.29~2.97초까지 변화시켰다.

2.2. 분석 방법

분해실험 조건하에서 반응하지 않고 액상 시료 중에 남아있는 o-CP는 HPLC/UV(Spectra system) 및 역상 컬럼(Phenomenex, Envirosep-PP C-18, 125 mm×3.2 mm, 5 μm)으로 검출 파장 UV 280 nm, 254 nm, 270 nm에서 분석하여 분해율을 계산하였다.

반응 후 생성된 액상 시료 중에 존재하는 미지의 반응 산물은 액상 시료의 pH를 조절하는 산-염기 분배법을¹²⁾ 적용하여 추출하였다.

액상 시료 10 mL을 분액깔대기에 넣고 pH를 12~13으로 조절한 후 디클로로메탄 20 mL을 첨가하고 진탕하여 액-액 추출한 후 정지시켰다. 디클로로메탄 층을 물 층으로부터 분리한 후 위와 같은 추출 조작을 총 3회 반복하였

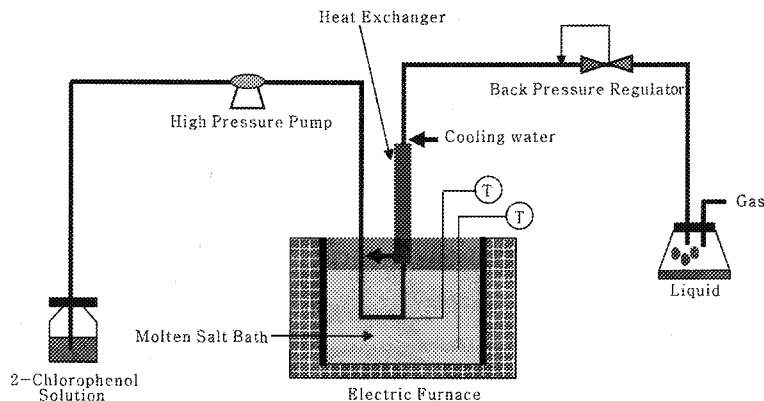


Fig. 1. Experimental apparatus.

다. 이 과정을 거치는 동안 PAHs, Dioxins 등과 같은 염기성 분획에 해당하는 물질은 디클로로메탄 층으로 옮겨가고 Phenol류와 같은 산성 분획에 해당하는 물질은 물 층에 남아 있게 된다. 산성 분획 물질은 시료의 pH가 산성일 경우 물 층에서 유기용매 층으로 옮겨가게 된다. 다시 남아있는 물 층의 pH를 1~2로 조절한 후 디클로로메탄 20 mL을 첨가하여 총 3회 액-액 추출을 수행하여 탈수한 후 산성 분획과 염기성 분획을 합하였다.

많은 반응 산물들이 매우 낮은 농도로 존재하기 때문에 추출액을 회전증발농축기 및 질소 농축기를 이용하여 500 µL까지 농축시켜 n-헥산으로 용매를 전환한 후, GC/MSD (HP 6890GC/HP 5973MSD) 및 DB-5 컬럼(30 m×0.25 mm ×0.25 µm, J&W Scientific)을 이용하여 정성 및 정량 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NaOH 첨가 유무에 따른 o-CP의 분해율

Fig. 2에 실험 조건(o-CP의 초기 농도 9.8 mM, 온도 485 °C, 압력 26 MPa, o-CP의 초기 물 농도에 대한 NaOH 첨가량 0%~400%)에서의 NaOH 첨가량에 따른 o-CP의 분해율을 체류 시간 변화에 따라 나타내었다.

NaOH 첨가량이 증가할수록 o-CP의 분해율은 증가하였다. NaOH를 50% 첨가한 경우에, NaOH를 첨가하지 않은 경우보다 분해율이 2배 이상 증가하였으며 NaOH를 200% 이상 첨가한 경우에는 체류 시간 1초 이내에서 100% 가까운 분해율을 얻을 수 있었다.

산화제 첨가가 없는 초임계수 중에서 유기물은 열에 의한 열분해와 물에 의한 가수분해에 의해 분해되며,¹³⁾ 이 두 가지 효과는 운전조건이나 첨가한 산과 알칼리 등에 따라 달라진다. 그러나 본 실험에서 NaOH를 첨가하지 않은 경우 o-CP의 분해율이 매우 낮게 나타나 초임계수 자체만으로는 o-CP의 분해에 미치는 영향이 크지 않고 NaOH 첨가에 의한 효과가 매우 크게 작용했을 것으로 판단된다.

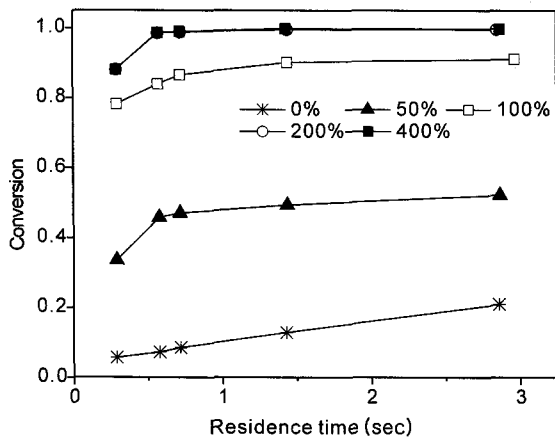


Fig. 2. Conversion of o-CP by the variation of NaOH dose at nominal o-CP 9.8 mM, 485°C and 26 MPa.

3.2. NaOH 첨가 유무에 따른 중간 생성물의 변화

Fig. 3에 o-CP의 분해량에 대한 PAHs 생성량을 체류 시간 및 NaOH 첨가량에 따라 나타내었다.

NaOH 첨가량이 증가할수록 분해된 o-CP에 대한 PAHs 생성량은 최대 1/7까지 감소하여 NaOH 첨가 효과가 크게 작용한 것으로 나타났다. 반응기 내에서의 체류 시간에 따른 변화는 NaOH를 첨가하지 않은 경우를 제외하고는 그 변화폭이 적었다.

Fig. 4는 o-CP의 분해량에 대한 페놀 화합물 생성량을 NaOH 첨가량에 따라 나타낸 것이다.

동일한 NaOH 첨가 조건에서는 o-CP로부터 염소가 탈리된 페놀의 생성량이 가장 많았으며 그 다음으로 이염화 페놀, 삼염화 페놀, 사염화 페놀, 오염화 페놀, 2,4-Dimethylphenol 순이었다. NaOH를 o-CP의 물 농도에 대하여 50% 첨가한 경우 NaOH를 첨가하지 않은 경우에 비하여 염화 페놀 화합물의 생성량은 크게 감소하였다. 특히 NaOH를 첨가하지 않은 경우 분해된 o-CP 1 g당 11.8 µg의 오염화 페놀이 생성되었으나 NaOH를 첨가한 경우 오염화 페놀은

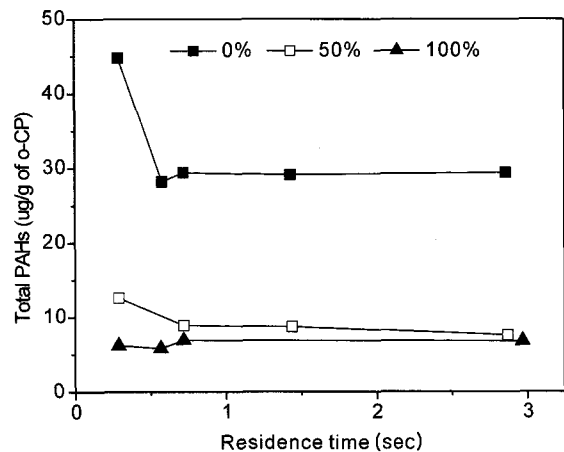


Fig. 3. The variation of total PAHs formed from o-CP decomposition by NaOH dose and residence time at 485 °C and 26 MPa.

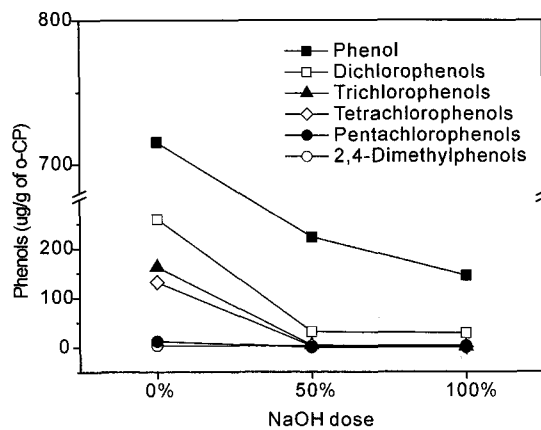


Fig. 4. The variation of phenols formed from o-CP decomposition by NaOH dose at 485°C, 26 MPa and 2.86 sec.

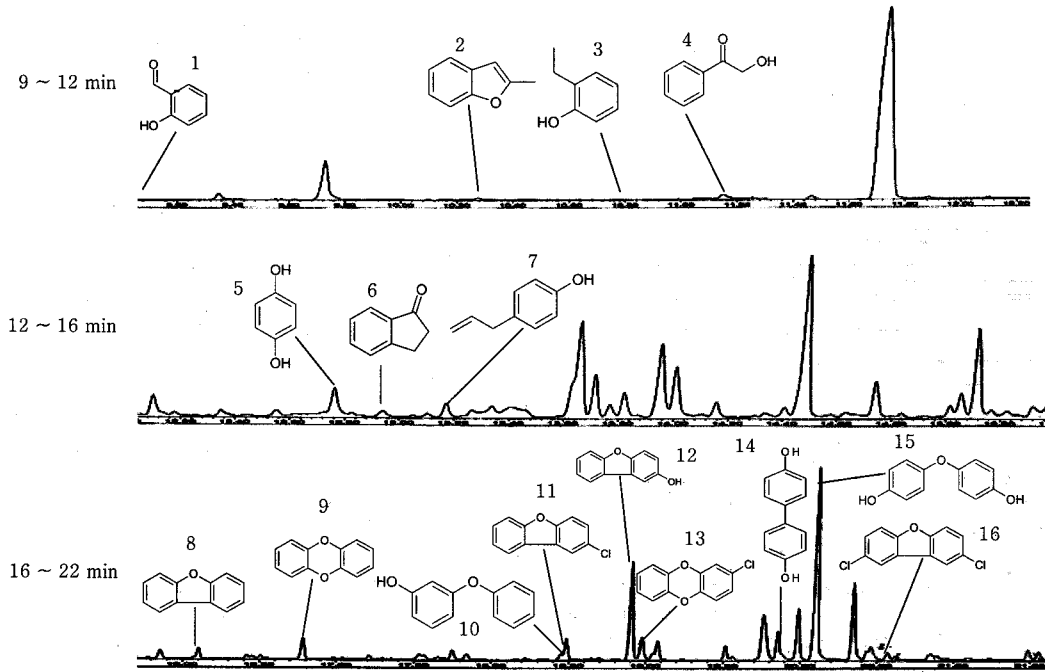


Fig. 5. Total ion chromatogram of o-CP decomposition products (Nominal reaction conditions were 485°C, 26 MPa, 2.86 sec residence time and NaOH dose 100%).

생성이 되지 않았다. 2,4-Dimethylphenol은 NaOH를 첨가하지 않은 경우 분해된 o-CP 1 g당 3.1 μg이 생성되었으나 NaOH를 50%와 100% 첨가한 경우에는 각각 2.5 μg과 2.9 μg이 생성되어 NaOH 첨가량에 따른 2,4-Dimethylphenol의 생성량의 변화는 상대적으로 적게 나타났다.

3.3. 중간 생성물의 생성 메커니즘

o-CP의 분해에서 생성되는 중간 생성물의 확인은 반응 경로 추정 및 잠재적인 유해물질의 생성 가능성을 평가하기 위해 매우 중요하다.

Fig. 5에 반응 조건 485°C, 26 MPa, 체류 시간 2.86초일 때 NaOH를 o-CP의 몰 농도에 대하여 100% 첨가한 경우 생성된 중간 생성물의 크로마토그램을 시간대 별로 나타내었다. Table 1에는 크로마토그램에서 검출된 각각의 물질을 GC/MSD 시스템에 등록되어 있는 매스 스펙트럼을 이용하여 정성 분석한 결과를 나타내었다.

한편 NaOH를 첨가하지 않은 경우 생성된 중간 생성물을 검토하기 위하여 동일한 반응 조건 (485°C, 26 MPa, 체류 시간 2.86초)에서 검출된 화합물질을 그룹별로 구분하여 Table 2에 나타내었다.

NaOH 무 첨가 시와 첨가 시 공통적으로 페놀, o-, m(&p)-크레졸, 염화페놀류, PAHs, 1-Indanone, 2-Hydroxydibenzofuran, 다이옥신과 퓨란류, p,p'-Dihydroxybiphenyl, 2-Hydroxybenzaldehyde 등이 검출되었다. 그러나, 2-Chloro-6-methylphenol 및 2,5-Biphenyldiol은 NaOH를 첨가하지 않은 경우에만 생성되었다. 또한, 2-Ethylphenol, o-Hydroxyacetophenone, Hydroquinone, 4-Allylphenol; 2-Methylbenzofuran, 3-Phenoxyphenol 및 4,4'-Oxybisphenol은 NaOH를 첨가한 경

우에만 생성되었으며, NaOH를 첨가하지 않은 경우 생성되었던 발암물질인 Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Dibenz[ah]anthracene와 Indeno[123-cd]pyrene, Benzo[ghi]perylene은 NaOH를 첨가한 경우에는 생성되지 않아 NaOH에 의한 생성 억제 효과가 있는 것으로 판단되었다.

NaOH를 첨가하지 않은 경우보다 첨가한 경우 o-CP의 분해율이 증가하였으며 중간 생성물의 종류도 다양하였다. NaOH 첨가로 인하여 o-CP의 분해는 훨씬 더 복잡한 과정을 통해서 이루어지며 이 과정에서 다양한 중간 생성물이 생성되는 것으로 사료된다.

Lee 등¹⁴⁾이 초임계수 조건에서 NaOH를 첨가하여 o-CP를 분해 실험한 결과와는 달리 본 연구에서는 PAHs, 다이옥신, 퓨란류 등과 같은 염기성 분획 화합물과 염화 페놀류 등이 생성되었다. 염기성 분획 화합물들이 검출된 이유는 산성 분획 화합물만을 추출한 기존의 연구와는 달리 본 연구에서는 중간 생성물 검출을 위해 산-염기 분배법¹²⁾을 적용함으로써 페놀류와 같은 산성 분획 화합물 이외에 염기성 분획 화합물도 함께 추출하였기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 시료의 최종 농축량을 감소시켰기 때문에 기존의 연구 결과와는 달리 본 연구에서는 미량의 염화 페놀류 등도 검출된 것으로 판단된다.

Li 등¹¹⁾에 의해 보고된 산화반응의 주요 생성물로는 벤젠고리 하나를 가진 2,4-dichlorophenol, 2,6-dichlorophenol, m(&p)-chlorophenol 및 chlorohydroquinone 등과 이량체인 1-chlorobenzodioxin, dichlorobenzofuran, dichlorobiphenol 등 염소가 벤젠고리에 결합된 물질이다. 반면 본 연구에서는 염소가 탈리된 페놀 및 크레졸의 생성 비율이 높고, 4,4'-

oxybisphenol, 2-ethylphenol, hydroquinone 등이 검출되어 NaOH 첨가에 의한 o-CP의 분해 메커니즘과 산화에 의한 메커니즘은 다르다는 것을 암시한다. 그러나 산화반응에서 검출된 chlorodibenzofuran, dichlorodibenzofuran 및 chlorodibenzo-p-dioxin 등은 본 연구에서도 검출되어 일부 반응 경로는 산화 반응 경로와 동일한 것으로 추정할 수 있다.¹³⁾

실용화된 SCWO 운전 조건(T = 500~650°C, P = 24~26 MPa)에서 유기물을 분해할 때 퓨란(PCDF)이나 다이옥신(PCDD)과 같은 부산물을 생성하지 않고 완전 분해하는 것으로 알려져 있으나 산화반응 분해 메커니즘에서 PCDF, PCDD 등의 이량체 생성은 불가피하다.

Table 1. Products identified by library match in o-CP decomposition(numbers correspond to peaks in Fig. 6)

Peak No. in Fig. 6	Identity	Peak No. in Fig. 6	Identity
1	salicylaldehyde	9	dibenzo-p-dioxin
2	2-methylbenzofuran	10	3-phenoxyphenol
3	2-ethylphenol	11	2-chloro-dibenzofuran
4	2-hydroxyacetophenone	12	2-hydroxy-dibenzofuran
5	hydroquinone	13	2-chloro-dibenzo-p-dioxin
6	indanone	14	4,4'-dihydroxybiphenyl
7	p-allylphenol	15	4,4'-oxybisphenol
8	dibenzofuran	16	2,8-dichlorodibenzofuran

실제 Thorton 등과 Li 등^{3,11)}은 초임계수 중에서 페놀의 산화로부터 2-phenoxyphenol, 4-phenoxyphenol, 2,2'-biphenol, dibenzofuran 및 dibenzo-p-dioxin의 생성에 관하여 보고하였다. 페놀의 초임계수 산화로부터 생성된 이들 물질은 페놀의 소각 과정에서도 생성되는 물질로 보고되고 있다.¹⁵⁾ 산화 반응에서 검출된 chlorodibenzofuran, dichlorodibenzofuran 및 chlorodibenzo-p-dioxin 등은 본 연구에서도 검출되어 일부 반응 경로는 산화 반응 경로와 동일한 것으로 추정할 수 있다.¹³⁾

그리고, 초임계수 중에서의 반응이 소각에 비하여 훨씬 낮은 온도와 높은 압력에서 이루어지지만 소각과 초임계수에 의한 열분해 사이에는 상관성이 있는 것으로 판단되며,³⁾ 이러한 가정을 근거로 하면 PCDF는 Weber 등¹⁶⁾이 제안한 Fig. 6과 같은 기작을 통하여 페놀로부터 생성되는 것으로 사료된다.

Weber 등은 1차 및 2차 기작을 통하여 페놀로부터 PCDF가 생성된다고 하였다.

1차 기작의 경우 페놀 분자의 hydroxy 그룹의 수소 원자 손실로 인한 phenoxy-radical 생성(step 1), ortho-탄소-탄소 결합을 통한 페놀 분자와 phenoxy-radical 결합과 정렬로 인한 2,2'-dihydroxybiphenyl(DHB) 중간체 생성(step 2) 및 응축(condensation)을 통한 고리의 폐쇄, 즉 DHB 중간체로부터 H₂O의 제거로 인한 PCDF 생성(step 3)과 같은 3단계 과정을 통하여 진행된다고 보고하였다.

Table 2. Products formed from o-CP decomposition in SCW without NaOH dose

Compounds group	Comments	Compounds group	Comments
<i>Mono aromatic compounds</i>		<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i>	
Phenol	P.I.	Naphthalene	P.I.
o-Cresol	P.I.	Acenaphthylene	P.I.
m&p-Cresol	P.I.	Acenaphthene	P.I.
2,4-Dimethylphenol	P.I.	Fluorene	P.I.
m&p-MoCP	P.I.	Phenanthrene	P.I.
2,4-DiCP	P.I.	Anthracene	P.I.
2,5-DiCP	P.I.	Fluoranthene	P.I.
2,3-DiCP	P.I.	Pyrene	P.I.
2,6-DiCP	P.I.	Benzo[a]anthracene	P.I.
3,5-DiCP	P.I.	Chrysene	P.I.
3,4-DiCP	P.I.	Benzo[b]fluoranthene	P.I.
2,3,5-TrCP	P.I.	Benzo[k]fluoranthene	P.I.
2,4,6-TrCP	P.I.	Benzo[a]pyrene	P.I.
2,4,5-TrCP	P.I.	Indeno[123-cd]pyrene	P.I.
2,3,4-TrCP	P.I.	Dibenz[ah]anthracene	P.I.
2,3,6-TrCP	P.I.	Benzo[ghi]perylene	P.I.
3,4,5-TrCP	P.I.		
2,3,5,6-TeCP	P.I.	<i>Oxygenated polyaromatic compounds</i>	
2,3,4,5-TeCP	P.I.	1-Indanone	L.M.
2,3,4,6-TeCP	P.I.	Dibenzofuran	L.M.
2-Hydroxybenzaldehyde	L.M.	Dibenzo-p-dioxin	L.M.
2-Chloro-6-methylphenol	L.M.	2-Chlorodibenzofuran	L.M.
		2-Hydroxydibenzofuran	L.M.
<i>Other compounds</i>		2-Chlorodibenzo-p-dioxin	L.M.
2,5-Biphenyldiol	L.M.	2,8-Dichlorodibenzofuran	L.M.
p,p'-Dihydroxybiphenyl	L.M.		

P.I.: positive identification, L.M.: library match

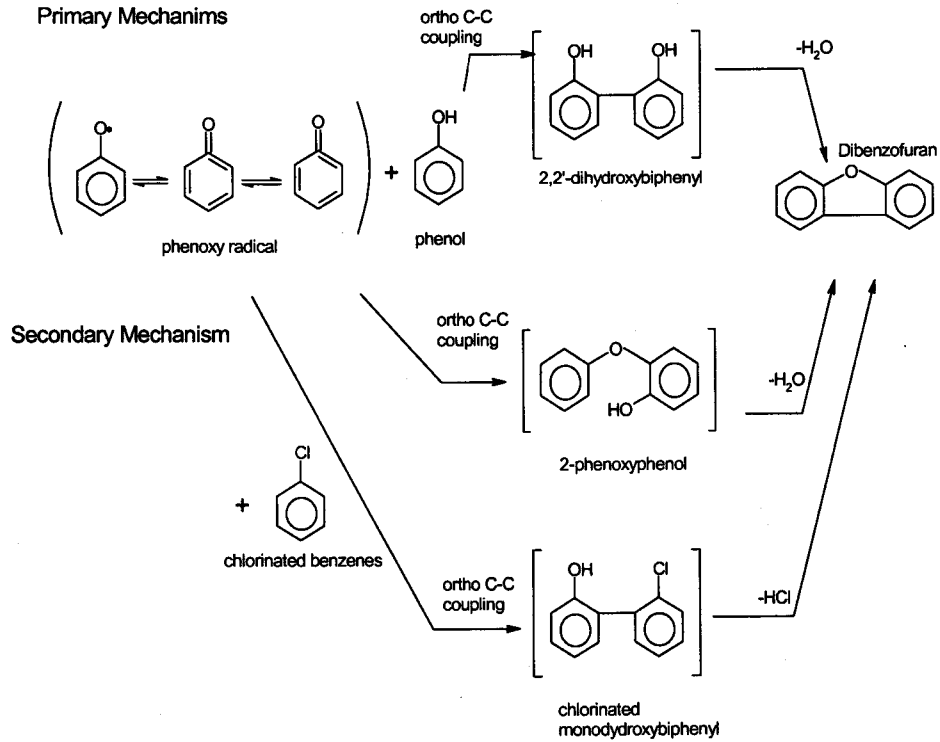


Fig. 6. Generalized primary and secondary mechanism of PCDF formation from phenol.

2차 기작은 다시 2개의 서로 다른 진행과정을 거치게 되는데 첫 번째 경우 ortho-염소 또는 ortho-수소 위치가 phenolic oxygen으로 치환되어 phenoxyphenol을 생성하고 phenoxyphenol로부터 H₂O의 손실로 인해 PCDF가 생성된다. 두 번째의 경우 페놀의 구조 중 치환되지 않은 위치(즉, OH에 대하여 ortho 자리)와 염화벤젠 어느 하나의 위치(염소에 대하여 ortho 자리) 사이의 탄소-탄소 결합을 통하여 생성된 중간체로부터 HCl이 제거되어 PCDF가 생성되는 과정이다.

4. 결론

초임계수 중에서 o-chlorophenol의 분해 및 중간 생성물 형성에 미치는 NaOH의 효과를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

NaOH를 첨가하지 않은 경우 o-CP의 분해율은 20% 이하로 낮았지만 NaOH를 200%(19.6 mM) 이상 첨가한 경우 체류 시간 1초 이내에서 100%에 가까운 분해율을 얻을 수 있었다. o-CP의 분해량에 대한 PAHs의 생성량은 NaOH 첨가량이 증가할수록 최대 1/7까지 감소하였으며, 페놀 화합물의 생성량도 크게 감소하는 경향을 나타내어 NaOH가 부산물 생성 억제에도 효과가 있는 것으로 나타났다.

NaOH 무 첨가 시와 첨가 시 공통적으로 페놀, 크레졸, 염화 페놀류, PAHs 및 1-indanone, dibenzofuran, dibenzo-p-dioxin, p,p'-dihydroxybiphenyl 등과 같이 2개 이상의 벤젠 고리가 산소로 연결된 화합물(oxygenated polyaromatic compounds)이 검출되었다. 반면 2-ethylphenol, o-hydroxya-

cetophenone, hydroquinone, 4-allylphenol, 3-phenoxyphenol 및 4,4'-oxybisphenol은 NaOH를 첨가한 경우에만 생성되어 NaOH 첨가로 인하여 o-CP의 분해는 훨씬 더 복잡한 과정을 통해서 이루어지며 이 과정에서 다양한 중간 생성물이 생성되는 것으로 사료된다.

dibenzofuran, dibenzo-p-dioxin 등과 같은 페놀의 소각 과정에서 생성되는 것으로 보고된 화합물이 본 연구에서도 생성되었으므로 소각과 초임계수에 의한 열분해 사이에는 상관성이 있는 것으로 판단되며 이에 대한 보다 명확한 이해를 위해서는 향후 이와 관련된 연구가 필요할 것으로 생각된다.

사사

본 연구는 재단법인 산학협동재단 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Koo, M., "Phenol Oxidation in Supercritical Water," Thesis, Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology(1996).
2. Modell, M., In Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Freeman, H. M., ed., McGraw-Hill, New York, pp. 8.153~8.168(1989).
3. Thornton, T. D., LaDue, D. E., and Savage, P. E.,

- "Phenol Oxidation in Supercritical Water: Formation of Dibenzofuran, Dibenzo-p-dioxin, and Related Compounds," *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1507~1510(1991).
4. Gloyna, E. F. and Li, L., "Supercritical Water Oxidation: An Engineering Update," *Waste Manage*, **13**, 379~394(1993).
 5. Shaw, R. W., Brill, T. B., Clifford, A. A., Eckert, C. A., and Franck, E. U., "Supercritical Water: A Medium for Chemistry," *Chem. Eng. News*, **69**, 26~39(1991).
 6. Antal, M. J., Brittain, A., DeAlmeida, C., Ramayya, S., and Roy, J. C., "Heterolysis and Homolysis in Supercritical Water, Supercritical Fluids: Chemical and Engineering Principles and Applications(Edited by T.G. Squires and M. Paulaitis)," *ACS Symp. ACS*, Washington, DC, 329, Chap. 7, pp. 77~86(1987).
 7. Akki, U., "Gas Phase Formation Pathways and Mechanism of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans," Thesis, Georgia Institute of Technology(1998).
 8. Born, J. G. P., Louw, R., and Mulder, P., "Formation of Dibenzodioxins and Dibenzofurans in Homogeneous Gas-Phase Reactions of Phenols," *Chemosphere*, **19**, 401~406(1989).
 9. Born, J. G. P., Mulder, P., and Louw, R., "Fly Ash Mediated Reactions of Phenol and Monochlorophenols: Oxychlorination, Deep oxidation, and Condensation," *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1849~1863(1993).
 10. Mulholland, J. A., Akki, U., Yang, Y., and Ryu, J. Y., "Temperature Dependence of DCDD/F Isomer Distributions from Chlorophenol Precursors," *Chemosphere*, **42**, 719~727(2001).
 11. Li, R., Savage, P. E., and Szmukler, D., "2-Chlorophenol Oxidation in Supercritical Water: Global Kinetics and Reaction Products," *AIChE*, **39**, 178~187(1993).
 12. U.S. EPA Method 3650B : Acid-Base Partition Cleanup, U.S. Environmental Protection Agency(1996).
 13. 이근희, 김종국, "초임계수 중에서 2-Chlorophenol 분해에 미치는 NaOH의 첨가효과: 반응속도 및 반응기작에 대해," *대한환경공학회지*, **24**(9), 1603~1613(2002).
 14. Lee, G. H., Nunoura, T., Matsumura, Y., and Yamamoto, K., "Effects of a Sodium Hydroxide Addition on the Decomposition of 2-Chlorophenol in Supercritical Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5427~5431(2002).
 15. Shaub, W. M. and Tsang, W., "Dioxin Formation in Incinerators," *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 721~730(1983).
 16. Weber, R. and Hagenmaier, H., "Mechanism of the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Chlorophenols in Gas Phase Reactions," *Chemosphere*, **38**(3), 529~549(1999).