

퀴놀린-페놀 혼합용액의 습식산화

류승훈 · 윤왕래* · 서일순**†

경희대학교 환경응용화학대학, *한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터, **건국대학교 화학공학과
(2009년 3월 8일 접수, 2009년 4월 26일 채택)

Wet Co-Oxidation of Quinoline and Phenol

Sung Hun Ryu, Wang-Lai Yoon*, and Il-Soon Suh**†

College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Kyunggi-Do 449-701, Korea

*Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

(Received March 8, 2009; accepted April 26, 2009)

퀴놀린 습식산화는 225 °C와 250 °C에서 수행되었다. 250 °C에서의 습식산화에서 퀴놀린은 30 min 내에 완전히 분해되었으며 총 유기탄소(TOC)는 120 min 내에 63% 감소하였다. 반면에 225 °C에서의 습식산화에서는 TOC는 240 min 동안 13% 감소하였다. 퀴놀린 산화 중 니코틴산과 초산이 주 중간생성물로 생성되었다. 균일촉매 CuSO₄ 또는 쉽게 산화되는 페놀을 첨가하여 온화한 반응조건인 200 °C에서의 퀴놀린 습식산화도 수행하였다. CuSO₄를 0.20 g/L 사용한 촉매 습식산화는 250 °C 습식산화에서와 비슷한 퀴놀린 및 TOC 제거속도를 보였다. 200 °C에서의 퀴놀린과 페놀 혼합물 습식산화에서는 퀴놀린과 페놀의 분해 개시에 필요한 자유라디칼이 생성되는 유도기간이 나타났다. 주어진 퀴놀린 초기농도에서 페놀 초기농도를 증가시키에 따라, 퀴놀린과 페놀 분해를 위한 유도기간은 짧아졌고 습식산화 180 min 동안의 TOC 감소율은 60%에서 75%까지 증가하였다. 유도기간의 감소율은 퀴놀린에 대한 페놀 초기농도비를 증가시키에 따라 감소하였다. 반면에 퀴놀린과 페놀 혼합물 습식산화에서의 페놀분해는 페놀 습식산화에서 보다 긴 유도기간을 필요로 하였고 서서히 진행되었다.

Wet oxidations (WO) of quinoline in aqueous solution were carried out at 225 °C and 250 °C. In the WO at 250 °C, quinoline was degraded completely within 30 min and the reduction in total organic carbon (TOC) of 63% was achieved during 120 min. However, the rate of the reduction in TOC was only 13% within 240 min during the WO at 225 °C. Nicotinic and acetic acid were found to be main intermediates formed during the oxidation of quinoline. With the addition of the homogeneous catalyst CuSO₄ or more easily oxidizable phenol, WOs of quinoline were also carried out under moderate conditions at 200 °C. The catalytic WO with CuSO₄ of 0.20 g/L showed the destruction rates of quinoline and TOC comparable to those in the WO at 250 °C. The WOs of quinoline-phenol mixture exhibited induction periods to degrade quinoline and phenol during which free radicals were produced to initiate WOs. With increasing initial concentrations of phenol at a given initial concentration of quinoline, the induction periods in the destructions of quinoline and phenol became shorter and the reduction in TOC increased from 60% to 75% during 180 min of the WOs. The reduction rate of an induction period decreased as increasing the initial concentration ratio of phenol to quinoline. On the other hand, phenol degradation in the WOs of quinoline-phenol mixtures required a longer induction period and proceeded slower compared to the case of the WO of phenol.

Keywords: wet oxidation, quinoline, phenol, total organic carbon, induction period

1. 서 론

습식산화 반응은 폐수 중 유기물을 산소를 사용하여 고온(150~320 °C) 고압(10~220 bar)의 반응조건에서 이산화탄소와 물로 산화시키는 반응이다[1,2]. 생물학적 처리에는 기질 저해작용 등의 이유로 높은 농도이나 소각하기에는 에너지 소모를 고려할 때 낮은 농도의 폐수 처리에 적합하다. 습식산화의 혹독한 반응조건을 완화시키기 위하

여, 물에 녹는 CuSO₄와 같은 금속염 균일촉매와 귀금속(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) 및 산화금속(CuO, ZnO, MnO₂, CoO, Fe₂O₃, CeO₂, SnO₂, NiO)을 이용한 불균일 촉매가 습식산화 반응에 이용된다[3].

크레오소트와 석탄 타르에 의한 토양오염은 모든 산업화 국가에서 흔히 발생하는 문제이다. 크레오소트는 여러고리 방향족 화합물들로 구성되어 있으며, 생물학적으로 잘 분해되지 않고 발암성이며 돌연변이를 유발하는 화합물로 알려져 있다[4]. 퀴놀린은 여러고리 방향족 탄화수소화합물 중 하나로 나프탈렌으로부터 유래되는 aza-arenes 화합물이고 고리 중의 질소 원자 때문에 25 °C에서 6 g/L의 물에 대한

† 교신저자(e-mail: issuh@konkuk.ac.kr)

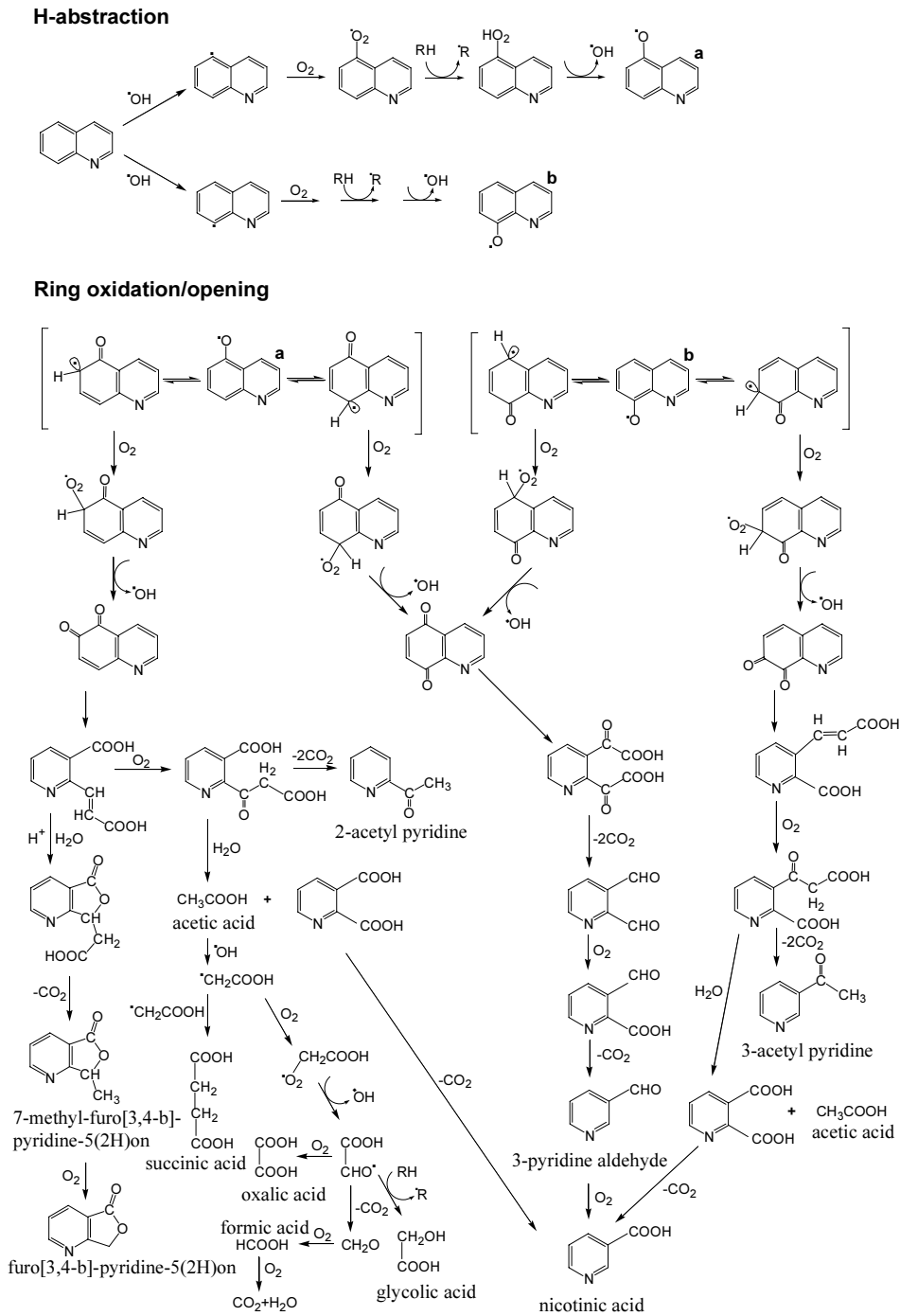


Figure 1. Reaction pathway of wet oxidation of quinoline[5].

높은 용해도를 나타내나 낮은 생분해속도를 나타낸다. Thomsen[5]은 퀴놀린 습식산화 반응을, Figure 1에 나타난 바와 같이, 히드록실 라디칼 반응기주로 설명하였고, 중간생성물 quinoline(5,8)dion, (5,6)dion과 (7,8)dion에서의 벤젠고리 열림 반응에 의해 진행되며 탈카르복시화 반응이 주된 반응이라고 보고하였다. 퀴놀린은 니코틴산 및 초산 등의 반응 생성물과 이산화탄소 및 물로 산화되고, 그 외에 2-피리딘 알데히드, 3-피리딘 알데히드, 3-아세틸 피리딘, 숙신산 및 개미산 등도 생성된다고 하였다.

Rivas 등[6]은 자유라디칼 기구에 기초한 페놀 습식산화 모델을 제안하였다. 자유라디칼 모델을 페놀 습식산화 실험결과에 적용하여, 페놀(Ph) 분해에서 히드록실 라디칼(OH·)과 phenoxyperoxy 라디칼(PhOO·)이 중요한 역할을 하는 반면 perhydroxyl 라디칼(HOO·)은 덜 중요한 역할을 한다는 것을 보였다.



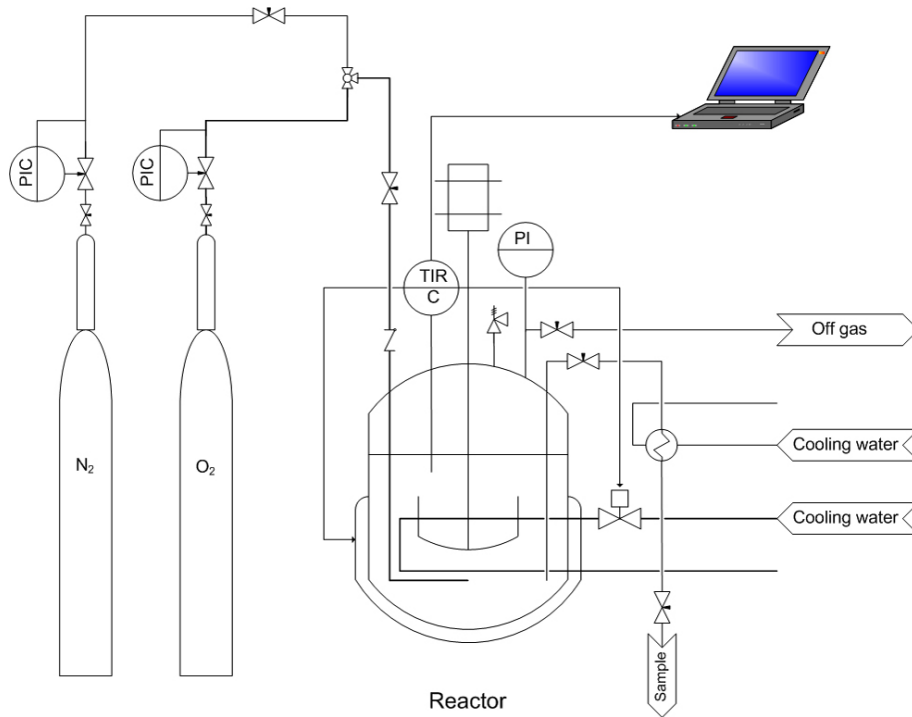
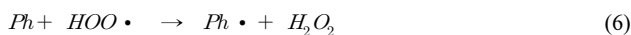
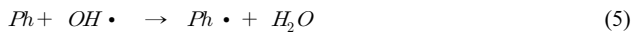
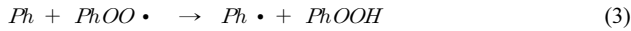


Figure 2. Schematic diagram of experimental equipment.



Rivas 등[7]은 자유라디칼 공급원으로서 과산화수소의 첨가가 페놀 습식산화에 미치는 영향을 연구하였다. 반응은 과산화수소 소모에 연관된 초기 빠른 반응과 일반 습식산화와 비슷한 속도로 진행되는 두 번째 느린 단계로 진행하였다. 온도의 증가는 두 단계 모두에서 반응속도를 증가시켰으나, 산소분압은 두 번째 단계에만 영향을 미쳤다. 금속 균일촉매의 활성은 과산화수소 존재 유무에 따라 다르게 나타났다. 과산화수소를 첨가할 때는 구리, 코발트 또는 망간의 이가금속 모두가 페놀 제거속도를 증가시켰으나, 과산화수소를 첨가하지 않았을 때는 구리만이 촉매활성을 나타내었다고 하였다.

Willms 등[8]은 *m*-크실렌 습식산화의 반응속도를 증가시키기 위하여, 과산화수소와 페놀을 사용하였다. 과산화수소는 순간적으로 분해되어 *m*-크실렌 산화 개시에 필요한 자유라디칼이 생성되는 반응초기에 나타나는 반응물 농도변화를 거의 나타내지 않는 유도기간을 줄였다. 과산화 라디칼이 소모되면, 빠른 분해반응 단계에서의 *m*-크실렌 산화속도는 과산화물이 없었을 때의 원래 속도로 회복 되었다. *m*-크실렌 보다 쉽게 산화되는 페놀을 첨가하면, 교차개시에 의해 *m*-크실렌 산화속도를 크게 증가시키는 상승효과가 발생하였다. *m*-크실렌 습식산화의 유도기간은 페놀 습식산화의 원래 유도기간까지 감소하였고, 또한 빠른 반응 단계에서의 *m*-크실렌 반응속도상수는 페놀이 존재하지 않을 때의 반응속도상수에 비하여 약 100배 증가하였다고 보고하였다. Mishra 등[9]은 모폴린과 디에탄올아민(DEA)의 습식산화(160~240 °C의 온도와 0.34~1.36 MPa의 산소분압) 반응속도론에서

DEA과 모폴린 혼합물은 각각의 산화 속도보다 더 빠르게 산화되었다고 보고하였다. Birchmeier 등[10]은 셀로비오스, 페놀과 syringic acid의 습식산화에서 잘 분해되지 않는 산화 생성물이 셀로비오스 또는 페놀을 첨가하면 빨리 소모된다고 하였다. 잘 분해되지 않는 화합물이 셀로비오스의 빠른 초기 라디칼 연쇄 자가산화에 의해 생성되는 반응성이 좋은 중간생성물에 의해 산화가 촉진된다고 하였다. 셀로비오스 또는 페놀의 첨가는 습식산화 반응기 유출수의 재순환 공정과 같은 역할을 함을 보였다. Vincente 등[11]은 페놀 습식산화반응(170 °C와 220 °C의 온도와 5.10~10.15 MPa의 압력)은 초기에 유도기간을 보인 후 빠른 분해단계를 나타낸다고 보고하였다. 빠른 분해단계에서 산화반응은 페놀과 산소에 대하여 각각 1차 반응속도를 나타내었으며, 반응속도상수는 페놀 초기농도에 의존한다고 하였다. 생성물의 제거 없는 일련의 연속적인 회분식 운전은 반응의 점진적인 가속과 유도기간의 단축을 나타내었다. 이러한 반응생성물 제거가 없는 반응결과는 중간생성물의 축적이 반응속도상수의 증가를 유발함을 의미한다.

생물학적으로 처리하기 힘든 퀴놀린 폐수를 습식산화 방법으로 처리하기 위하여 240 °C 이상의 비교적 혹독한 반응조건이 필요하다 [5,12]. 본 연구에서는 퀴놀린을 함유한 폐수 처리를 위한 습식산화 반응의 조건을 완화시키기 위하여, 균일촉매 CuSO₄와 비교적 쉽게 습식산화 되는 페놀을 퀴놀린 습식산화에 사용하였다. 퀴놀린과 페놀 혼합용액 습식산화에서 페놀 초기농도가 퀴놀린 및 페놀의 산화 분해반응 초기에 나타나는 유도기간에 미치는 영향도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 반응기 및 반응조건

퀴놀린(98%)과 니코틴산(98%)은 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다.

Table 1. Conditions and Results of the Quinoline Wet Oxidations*

| | Wet oxidation | Catalytic wet oxidation | Wet co-oxidation |
|---------------------------------------|---------------|-------------------------|------------------|
| Initial quinoline [g/L] | 1.67 | 2.14 | 2.17 |
| Initial phenol [g/L] | - | - | 1.88 |
| Catalyst CuSO ₄ [g/L] | - | 0.20 | - |
| Temperature [°C] | 250 | 200 | 200 |
| O ₂ partial pressure [bar] | 27.6 | 22.1 | 22.8 |
| Reaction time [min] | 120 | 120 | 180 |
| Products [g/L] | | | |
| TOC | 0.49 | 0.54 | 1.09 |
| Nicotinic acid | 0.34 | 0.54 | 0.69 |
| Acetic acid | 0.43 | 0.23 | 1.41 |

* represented in Figures 3~6.

Figure 2에 나타낸 바와 같이 습식산화 반응은 6날 디스크 터빈 교반기와 반응온도 조절을 위한 냉각코일 및 전기히터를 장착한 316 스테인리스스틸 1 L 고온고압 반응기(Reaction 엔지니어링 R-201)에서 회분식으로 수행되었다. 퀴놀린 습식산화 반응에서 반응온도는 225 °C와 250 °C에서, 산소분압은 27.6 bar에서, 그리고 교반기 회전속도는 800 rpm에서 일정하게 유지하였다. 퀴놀린 촉매습식산화 반응은 균일촉매로 0.20 g/L의 CuSO₄, 200 °C의 반응온도와 22.1 bar의 산소분압을 사용하여 진행되었다(Table 1). 그리고 퀴놀린-페놀 혼합용액 습식산화는 페놀 초기농도가 혼합용액 습식산화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0.42, 0.87 및 1.36의 퀴놀린에 대한 페놀 초기농도비를 사용하여 200 °C에서 진행되었다. 별도의 페놀 습식산화 반응도 1.77 g/L의 페놀 초기농도와 200 °C 반응온도를 사용하여 수행하였다.

퀴놀린과 페놀 또는 균일촉매를 함유한 합성폐수 0.5 L를 반응기 내에 주입한 후, 반응기 밀폐와 동시에 교반기 회전속도 800 rpm을 유지하면서 설정 반응온도까지 가열시켰다. 예열기간 동안 반응기 내에 잔존하는 산소가 퀴놀린 또는 페놀 산화에 영향을 미치지 못하도록 합성폐수 주입 후 질소 가스를 분사시켜서 용존산소를 제거하였다. 온도가 설정온도에 도달하면 압력조절기를 이용하여 설정압력까지 고압산소로 가압하여 정해진 반응압력을 유지하였다.

2.2. 분석방법

시료는 11000 g로 10 min간 원심분리한 후 상등액을 여과하여 분석하였다. 시료의 총유기탄소 TOC는 Shimadzu TOC-VCNS로 측정하였다; 시료 중에 존재하는 탄소화합물을 백금 촉매를 사용하여 680 °C에서 완전 연소시켜서 발생하는 이산화탄소 농도를 NDIR 검출기로 측정하여 시료 중 총탄소량 TC를 산출하였다. 시료 중 무기탄소량 IC는 염산수용액으로 시료를 산성화시켜서 발생하는 이산화탄소 농도를 측정하여 산출하여서, 다음과 같이 TOC 산출에 이용하였다; TOC = TC - IC.

습식산화 반응물 또는 생성물인 퀴놀린, 페놀, 니코틴산, 초산, 개미산, 카테콜, 히드로퀴논 및 말레산 등의 농도는 역상 고정능액체크로마토그래피 HPLC (Shimadzu LC-10Avp)의 UV-VIS 분광광도검출기 (SPD-M10Avp)를 이용하여 210 nm 파장에서 측정하였다. 유기산 칼럼(Alltech Prevail, 5 µm, 250 × 4.6 mm)을 사용하였으며 칼럼온도는 40 °C에서 유지하였다. 이동상으로는 20 wt% H₃PO₄수용액으로 pH를 2.0으로 조절한 25 mM KH₂PO₄수용액을 사용하였으며, 이동상 유량은 0.7 mL/min에서 유지하였다. 자동시료주입기(SIL-10ADvp)를 사용하여 5 µL의 시료를 주입하였다. 시료의 pH는 pH 미터(Orion Model 370)를 이용하여 측정하였다.

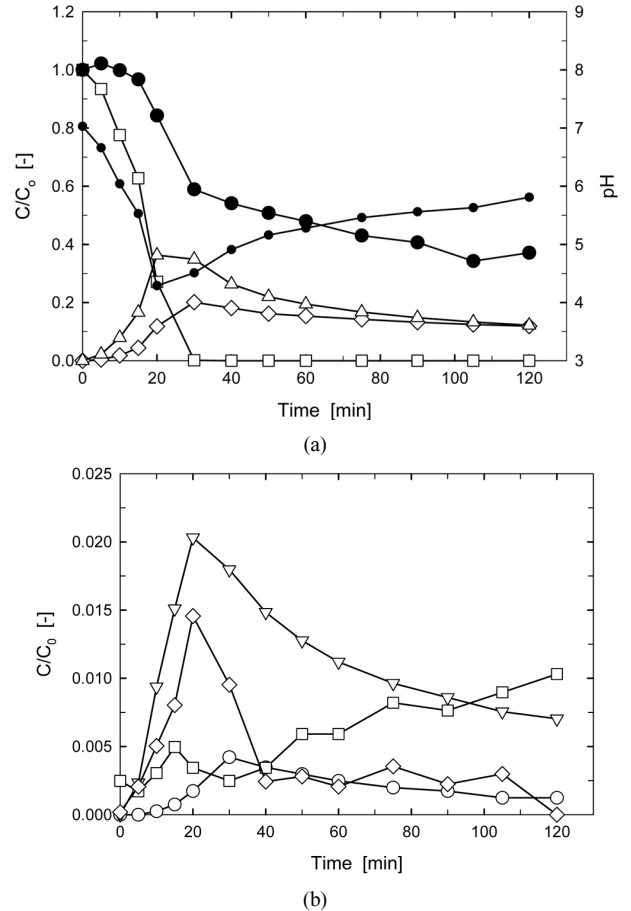


Figure 3. (a) The wet oxidation of quinoline at 250 °C; (□) quinoline, (◇) nicotinic acid, (△) acetic acid, (●) TOC, and (○) pH. (b) Formation of intermediates during the wet oxidation of quinoline at 250 °C; (◇) formic acid, (□) oxalic acid, (○) malonic acid, and (▽) oxalacetic acid.

3. 결과 및 고찰

3.1. 퀴놀린 습식산화

Figure 3a는 반응온도 250 °C와 산소분압 27.6 bar의 반응조건을 사용한 퀴놀린 습식산화에서 TOC, 반응물 퀴놀린, 반응생성물 니코틴산, 초산 및 개미산 농도의 변화를 나타낸다. 여기서 농도변화는 퀴놀린의 최초 탄소농도 C₀에 대한 각 화합물의 탄소농도 C 비의 습식산화 중 변화로 나타내었다. 퀴놀린 열분해는 일어나지 않아서, 가열전과 반응온도에 도달한 후 최초시료의 퀴놀린농도는 거의 같은 값을 보였다. 퀴놀린이 완전히 소멸되는데 약 30 min이 소모되었다. TOC는 초기 15 min 간에는 거의 변하지 않다가 반응시간 30 min까지 급격히 감소한 후 서서히 감소하는 역 S자 모양의 반응특성을 나타내었고 120 min의 전체 반응시간 동안에 63%의 TOC 제거율을 보였다. 퀴놀린이 산화 분해되면서 니코틴산과 초산, 개미산, 옥살산, 말론산 및 옥살아세트산 등의 저분자량 유기산들이 생성되었다. 니코틴산과 초산이 주생성물로 각각 120 min 습식산화 후 초기 퀴놀린의 12%씩 산화 전환되어 생성되었다. Figure 3(b)에 나타낸 것과 같이 개미산을 비롯한 나머지 저분자량 유기산 옥살산, 말론산과 옥살아세트산은 120 min 습식산화 후 초기 퀴놀린의 1.8%에 해당하는 적은 양이 측정

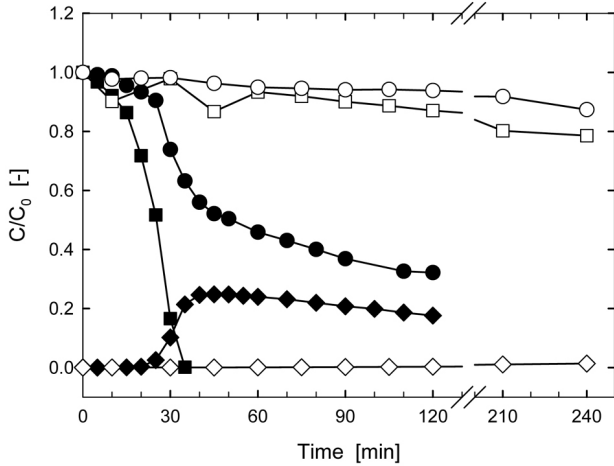


Figure 4. Comparison between the wet oxidation at 225 °C (open symbols) and the catalytic wet oxidation of quinoline at 200 °C (close symbols); (□) quinoline, (◇) nicotinic acid, and (○) TOC.

되었다. 퀴놀린 산화 분해 생성물 중 나머지 11.2%는 본 연구에서 HPLC를 사용하여 측정 관찰할 수 없었으나, Thomsen[5]는 GC/MS와 IC를 사용하여 2-피리딘 알데히드, 3-피리딘 알데히드, 3-아세틸 피리딘, 숙신산 및 글리콜린산 등의 생성을 퀴놀린 습식산화에서 관찰하여 보고하였다. 또한 30~50%의 TOC 제거율과 퀴놀린의 35%가 반응 주생성물인 니코틴산으로 전환되었다고 보고하였다. 초산 등의 저분자량 유기산은 일반적으로 습식산화 중 잘 산화 분해되지 않는 성분으로[13], 초산 및 니코틴산 농도는 반응초기 퀴놀린 농도가 감소하는 동안에 증가한 후 퀴놀린이 거의 소모된 반응시간 30 min 이후에는 서서히 감소하거나 거의 일정한 값을 유지하였다. 개미산, 말론산 및 옥살아세트산은 250 °C 반응온도에서 비교적 높은 분해속도를 나타내는 생성물이기 때문에 낮은 농도가 관찰된 것으로 생각된다. 습식산화 초기에 퀴놀린이 산화 분해되면서 니코틴산 및 초산 등의 난분해성 산 화합물이 생성됨에 따라 pH가 7.03에서 4.29까지 감소한 후 생성물 중 개미산, 말론산 및 옥살아세트산 등의 일부 저분자량 유기산이 산화 분해됨에 따라 5.81까지 서서히 증가한 것으로 생각된다.

본 연구에서는 촉매를 사용하지 않을 경우 250 °C 이상의 높은 반응온도에서 실제 공정에 적용 가능한 퀴놀린 습식산화 반응속도를 관찰할 수 있었다. Figure 4에 나타난 225 °C 퀴놀린 습식산화에서 240 min의 전체 반응시간 동안 퀴놀린 및 TOC가 거의 분해되지 않는 유도기간이 지속되었다고 생각할 수 있으며, 빠른 퀴놀린 분해단계는 나타나지 않았다. TOC는 13% 감소하였고 니코틴산은 0.08 g/L 생성되었다. Table 1에 나타난 바와 같이, 습식산화 반응조건을 완화시키기 위하여 0.20 g/L의 균일촉매 CuSO₄를 퀴놀린 촉매습식산화에 사용하였다. Figure 4에 함께 나타난 바와 같이, 촉매습식산화에서 200 °C의 낮은 반응온도를 사용하였음에도 불구하고, 퀴놀린 분해반응에서 유도기간이 거의 나타나지 않았으며 반응 35 min 만에 초기농도 2.14 g/L의 퀴놀린이 완전히 분해되었고 120 min 습식산화 동안에 68%의 TOC 제거율을 보였다. 니코틴산(0.54 g/L), 초산(0.23 g/L) 및 개미산(0.01 g/L) 등의 중간생성물들이 생성되었다. 200 °C에서의 촉매 습식산화 반응은 Figure 3에 나타난 촉매를 사용하지 않고 혹독한 반응조건을 사용한 250 °C에서의 습식산화와 비슷한 결과를 나타내었다. 습식산화에서 사용되는 균일촉매 전이금속염의 금속이온 Mⁿ⁺는 히드로과산화물 ROOH의 반응에 산화(식 8)-환원(식 9) 반응을 도입함으로

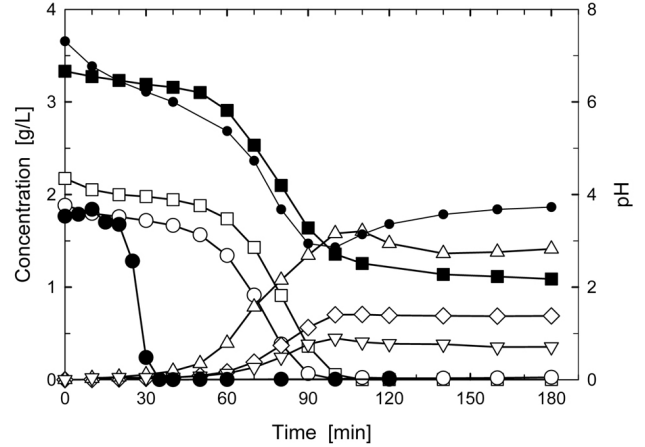


Figure 5. The wet cooxidation of quinoline and phenol (■ TOC, □ quinoline, ○ phenol, ◇ nicotinic acid, △ acetic acid, ▽ formic acid, and ● pH) and the wet oxidation of phenol (● phenol) at 200 °C.

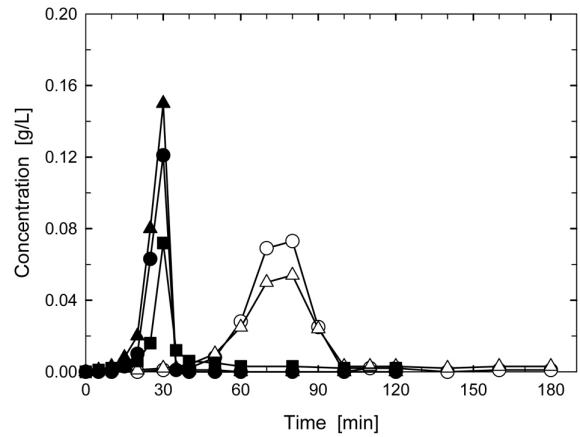
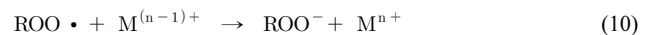
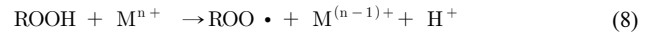


Figure 6. Intermediates in the wet cooxidation of quinoline and phenol (○ catechol and △ hydroquinone) and the wet oxidation of phenol (● catechol, ▲ hydroquinone, and ■ maleic acid) at 200 °C.

서 전과 및 분해단계를 각각 촉진한다[14,15]:



산화반응을 촉진시키는 촉매의 역할은 금속이온과 유기화합물과산화 라디칼 ROO· 사이의 상호작용 식 (10)에 의한 연쇄반응의 종결 단계 촉진 때문에 감소 또는 상쇄될 수도 있다[15].

3.2. 퀴놀린-페놀 혼합용액 습식산화

Figure 5에 200 °C에서 퀴놀린-페놀 혼합용액 습식산화 반응결과와 페놀 습식산화에서 페놀 분해를 함께 나타내었다. 반응물 퀴놀린 외의 다른 유기화합물이 퀴놀린 습식산화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 퀴놀린보다 쉽게 습식산화 되는 페놀을 200 °C에서의 습식산화 개시 전에 첨가하였다(1.88 g/L의 페놀 초기농도). 퀴놀린-페놀 혼합용액 습식산화는 200 °C의 낮은 온도에서 약 60 min의 유도기간을 보

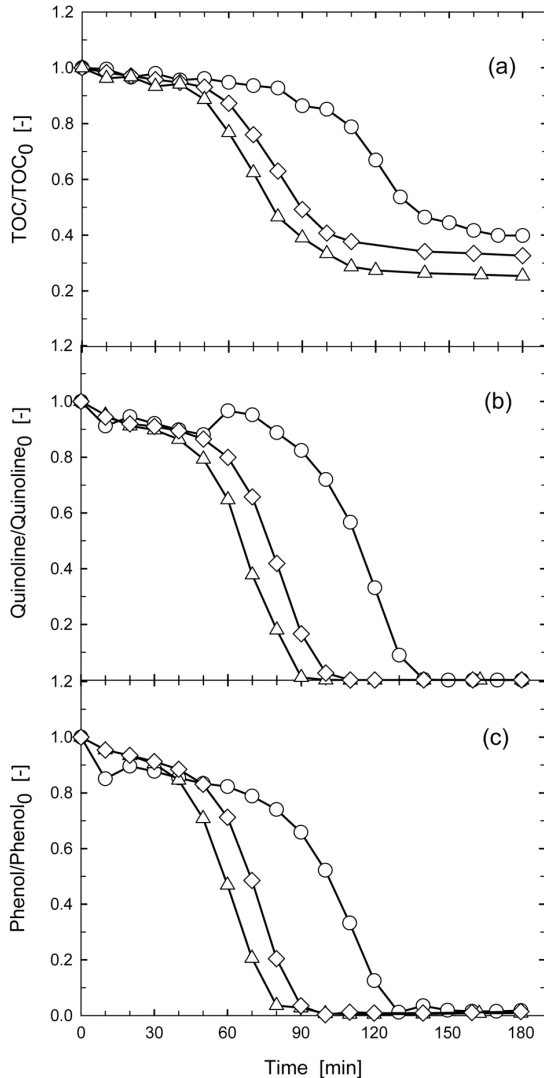


Figure 7. Effect of the initial ratio (○ 0.42, ◇ 0.87, and △ 1.36) of phenol to quinoline concentration on the degradation of (a) TOC, (b) quinoline, and (c) phenol in the wet cooxidation of quinoline and phenol at 200 °C.

였으며, 반응시간 180 min 동안에 67% TOC 제거율을 보였다. 니코틴산(0.69 g/L), 초산(1.41 g/L) 및 개미산(0.36 g/L) 등이 습식산화 반응 생성물로 생성되었다. 1.77 g/L의 페놀 초기농도와 200 °C 반응온도를 사용한 페놀 습식산화는 퀴놀린-페놀 혼합용액에서 페놀 산화분해에 비하여 짧은 약 20 min의 유도기간과 빠른 페놀 분해속도를 보였다. 따라서 페놀 습식산화에서 생성되는 반응개시를 위한 반응성이 좋은 라디칼 중 일부가 퀴놀린-페놀 혼합물 습식산화에서 퀴놀린 습식산화 개시에 사용되어 긴 페놀 분해 유도기간을 유발하는 것으로 생각된다. Figure 3에 나타낸 250 °C에서의 퀴놀린 습식산화에서보다 낮은 반응 온도 200 °C를 사용하였기 때문에 개미산이 반응 중간생성물이 아닌 최종생성물로서 생성되었다. 그리고 페놀로부터의 습식산화 생성물로서 초산 및 개미산이 추가적으로 생성되었기 때문에 높은 농도를 나타내었다. 따라서 250 °C에서의 퀴놀린 습식산화(최종 pH 5.81)에 비하여 혼합용액 습식산화는 3.73의 낮은 최종 pH 값을 나타내었다. Figure 6은 200 °C에서의 퀴놀린-페놀 혼합용액 및 페놀 습식산화에

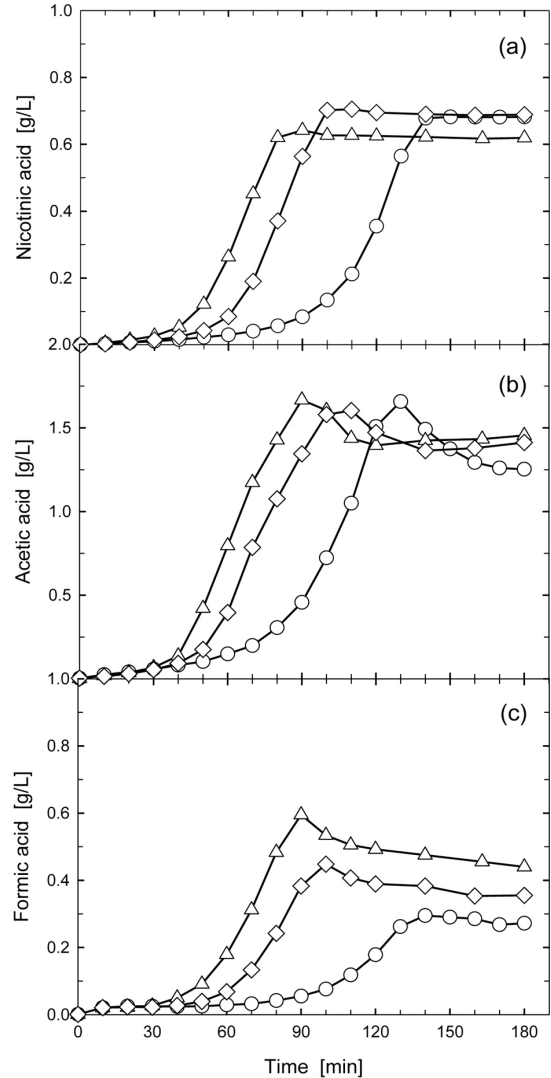


Figure 8. Effect of the initial ratio (○ 0.42, ◇ 0.87, and △ 1.36) of phenol to quinoline concentration on the formation of (a) nicotinic, (b) acetic, and (c) formic acid in the wet cooxidation of quinoline and phenol at 200 °C.

서 카테콜, 히드로퀴논 및 말레산 중간생성물의 농도변화를 나타낸다. 이들 중간생성물은 페놀 산화 분해반응 결과 생성되는 생성물로서 [14], 페놀 습식산화에 비하여 퀴놀린-페놀 혼합용액의 습식산화에서 느린 생성 및 분해 속도를 보였다. 이는 퀴놀린-페놀 혼합용액 습식산화에서 페놀 분해로부터 생성되는 반응성이 좋은 라디칼 중 일부는 퀴놀린 습식산화에 사용되기 때문에 느린 페놀 및 중간생성물 분해속도를 유발하는 것으로 생각된다.

Figure 7은 200 °C에서의 퀴놀린-페놀 혼합용액 습식산화에서 퀴놀린에 대한 페놀 초기농도비가 (a) TOC, (b) 퀴놀린 및 (c) 페놀 제거속도를 그리고 Figure 8은 (a) 니코틴산, (b) 초산 및 (c) 개미산 생성속도에 미치는 영향을 각각 나타낸다. 퀴놀린은 2.11 ± 0.06 g/L의 일정한 초기농도를 사용하고 페놀 초기농도를 변화시켜 초기농도 비를 변화시켰다. TOC, 퀴놀린 및 페놀 분해반응은 유도기간, 빠른 분해단계 및 느린 분해단계로 구성된 역 S자형 특성을 나타내었다. 퀴놀린에 대한 페놀 초기농도비가 0.42에서 1.36으로 증가함에 따라 퀴놀린 및 페

늘 분해에서의 유도기간이 감소하였고, 빠른 분해단계에서의 분해속도도 증가하였다. 초기 농도비를 0.42에서 0.87로 증가시킬 때 비하여 0.87에서 1.36으로 증가시킬 때 유도기간이 적게 감소하였다. 반응 온도 200 °C와 폐놀 초기농도 10.0 g/L의 조건 하에서의 폐놀 습식산화는 유도기간을 나타내지 않았다[15]. 퀴놀린 습식산화에서는 퀴놀린-폐놀 혼합용액 습식산화에서보다 높은 225 °C의 반응온도를 사용하였음에도 불구하고 퀴놀린 분해에서 본 실험의 반응시간 180 min보다 긴 유도기간을 나타내었다. Thomsen[5]는 초기 퀴놀린농도와 반응온도가 각각 25 mg/L에서 100 mg/L로 그리고 220 °C에서 240 °C로 증가함에 따라 충분한 농도의 자유라디칼 생성에 필요한 시간인 유도기간이 급격히 감소한다고 보고하였다.

퀴놀린에 대한 폐놀 초기농도비가 증가함에 따라 최종 TOC 제거율이 60%에서 76%로 증가하였다. 폐놀의 200°C 습식산화에서 최종 TOC 제거율은 84%를 나타낸 반면에, 퀴놀린 습식산화에서는 높은 반응온도 250 °C를 사용하였음에도 불구하고 낮은 TOC 최종 제거율 63%를 나타내었다. 퀴놀린에 대한 폐놀 초기농도비가 증가함에 따라 퀴놀린과 폐놀 분해에 필요한 유도기간이 단축되어 니코틴산, 초산 및 개미산 등의 최종 생성물들은 빨리 생성되었으며, 개미산 최종 농도는 0.27 g/L에서 0.44 g/L로, 초산 최종농도는 1.25 g/L에서 1.46 g/L로 각각 증가한 반면 퀴놀린에서만 생성되는 니코틴산의 최종농도는 거의 영향을 받지 않았다. 같은 반응온도(200°C) 및 폐놀 초기농도 (1.88 g/L)를 사용한 폐놀 습식산화와 비교할 때, 퀴놀린-폐놀 혼합용액 습식산화에서는 개미산은 같은 최종 농도 0.36 g/L를 나타낸 반면에 초산은 1.15 g/L 더 높은 1.41 g/L의 최종 농도를 나타내었다. 따라서 습식산화에서 퀴놀린으로부터 개미산은 거의 생성되지 않는 반면에 초산이 주로 생성됨을 알 수 있다. 퀴놀린 및 폐놀 등 고분자량 화합물의 습식산화 반응에서 폐수 중의 유기화합물 대부분은 이산화탄소와 물로 산화되지만 일부는 초산 및 개미산 등의 저분자량 유기산으로 전환된다[16]. 이들 저분자량 유기산들을 습식산화에서 완전히 산화시키려면 고온 고압의 혹독한 반응조건을 사용하여야 한다 [13]. 그러나 저분자량 유기산은 생물학적으로 쉽게 산화되기 때문에 습식산화공정을 생물학적 폐수처리의 전처리 공정으로 사용하면 저분자량 유기산의 습식산화를 위한 혹독한 반응조건을 피할 수 있다 [17,18]. 니코틴산 및 초산 등의 유기산을 함유한 생물학적 처리방법으로 처리하기 힘든 퀴놀린 폐수의 습식산화 생성물은 쉽게 호기성 생물학적 처리방법으로 처리할 수 있었다[12].

4. 결 론

250 °C에서의 습식산화에서 퀴놀린은 30 min 내에 완전히 분해되었으며 총 유기탄소(TOC)는 120 min 내에 63% 감소하였다. 반면에, 225 °C에서의 습식산화에서는 TOC는 240 min 동안 13% 감소하였다. 퀴놀린 습식산화 중 니코틴산과 초산이 주 중간생성물로 생성되었다. 0.20 g/L의 CuSO₄를 촉매로 사용한 200 °C에서의 촉매 습식산화는 250 °C에서의 퀴놀린 습식산화에서와 비슷한 퀴놀린 및 TOC 제거속도를 보였다. 온화한 반응조건인 200 °C에서의 퀴놀린과 폐놀 혼합물

습식산화에서는 퀴놀린과 폐놀 분해 개시에 필요한 충분한 양의 반응성 좋은 라디칼을 생성하는 데 유도기간이 소요되었다. 습식산화를 이용하여 비교적 쉽게 분해시킬 수 있는 폐놀의 초기 농도를 증가시키기에 따라, 이들 유도기간은 짧아졌고 습식산화 180 min 동안의 TOC 제거속도는 60%에서 75%까지 증가하였다. 유도기간의 감소율은 퀴놀린에 대한 폐놀 초기농도비를 증가시키기에 따라 감소하였다. 반면에, 비교적 어렵게 습식산화 되는 퀴놀린에 의해 폐놀 분해에서 필요한 유도기간은 연장되었으며 폐놀 분해속도는 감소하였다.

감 사

본 연구는 2009학년도 건국대학교의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. V. S. Mishra, V. V. Mahajani, and J. B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2 (1995).
2. I.-S. Suh and W.-L. Yoon, *Chem. Ind. Technol.*, **14**, 566 (1996).
3. F. Luck, *Catalysis Today*, **53**, 81 (1999).
4. R. Miethling, V. Hecht, and W.-D. Deckwer, *Biotechnol. Bioeng.*, **42**, 589 (1993).
5. A. B. Thomsen, *Wat. Res.*, **32**, 136 (1998).
6. F. J. Rivas, S. T. Kolaczowski, F. J. Beltran, and D. B. McLurgh, *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2575 (1998).
7. F. J. Rivas, S. T. Kolaczowski, F. J. Beltran, and D. B. McLurgh, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 390 (1999).
8. R. S. Willms, D. D. Reibe, D. M. Wetzel, and D. P. Harrison, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 606 (1987).
9. V. S. Mishra, J. B. Joshi, and V. V. Mahajani, *Wat. Res.*, **28**, 1601 (1994).
10. M. J. Birchmeier, Jr., C. G. Hill, C. J. Houtman, R. H. Atalla, and I. A. Weinstock, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 55 (2000).
11. J. Vicente, R. Rosal, and M. Diaz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 46 (2002).
12. S.-S. Kwon, H.-M. Moon, Y.-H. Lee, Y. Yu, W.-L. Yoon, and I.-S. Suh, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 245 (2008).
13. R. V. Shende and V. V. Mahajani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4809 (1997).
14. D. Mantzavinos, R. Hellenbrand, A. G. Livingston, and I. S. Metcalfe, *Wat. Sci. Tech.*, **35**, 119 (1997).
15. I.-S. Suh, S. H. Ryu, and W.-L. Yoon, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 292 (2009).
16. H. R. Devlin and I. J. Harris, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 387 (1984).
17. J. P. Scott and D. F. Ollis, *Environ. Progress*, **14**, 88 (1995).
18. H.-J. Choi, S.-H. Lee, Y. Yu, W.-L. Yoon, and I.-S. Suh, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 244 (2007).