

## Paranitroaniline의 초임계수 산화 반응

박계성, 남영우, 이동수\*

승실대학교 화학공학과, 서울대학교 환경대학원

### Paranitroanilin Oxidation in Supercritical Water

Gye Sung Park, Young Woo Nam, Dong Soo Lee\*

Dept. Chem. Eng., Soong Sil Univ

Graduate School of Environment Studies, Seoul National Univ\*

## 서론

초임계수 산화 공정이 유해 유기 폐수 및 액상 폐기물, 슬러지등을 효율적으로 처리를 할 수 있는 잠재적인 가능성이 인정된 이래 공정의 실용화에 앞서 반드시 이루어져야 할 연구 중에 하나는 초임계수 내의 반응 기구에 대한 상세한 이해이다. 현재까지는 반응 기구에 대한 연구 자체가 매우 제한적으로 이루어져 왔으며 이들도 기존의 기상 산화 반응 기구의 연구 결과에 크게 의존하고 있다. 따라서 과량으로 존재하는 물의 영향과 압력의 영향을 효율적으로 설명하지 못하고 있는 것이 사실이다. 이에 따라 최근의 여러 연구에서는 실험을 통한 반응속도의 결정뿐만 아니라 중간 및 최종 산물의 구조 확인, 이들의 생성 및 소멸 속도의 측정들을 통하여 반응 기구에 대한 이해를 높이는데 중점을 두고 있다. 특히 필요한 연구 분야의 하나는 질소를 포함한 유기물에 대한 연구이다. 몇몇 연구의 결과에 의하면 질소를 함유하지 않은 화합물들에 비해 초임계수 산화의 조건에서 상대적으로 안정하다는 것이 알려져 있다. 본 연구에서는 질소를 함유한 방향족 화합물 가운데 대표적인 유해 오염 물질인 Paranitroaniline(PNA)의 초임계수 산화반응에 관한 기초 자료를 제시하고자 한다.

## 실험 장치 및 방법

본 실험에 사용하기 위한 반응장치의 개요를 Fig.1에 나타내었다. 우선 시료의 도입을 위해서 두개의 고압 정량 펌프(LC 1500, ICI; Duplex, Milton Roy)가 사용되었으며, 산소가 존재하지 않는 경우에는 이 가운데 하나만 사용하도록 되어 있다. 무산소 실험의 경우, 먼저 탈이온 증류수를 헬륨으로 퍼지하여 용존산소의 농도를 1ppm 이하의 수준으로 낮춘 뒤 PNA수용액을 제조하였다. Feed tank를 헬륨으로 가압하여 head space에 공기가 유입되어 다시 시료의 용존산소를 높이는 것을 방지하였다. 산화 실험의 경우에는 산소를 추가적으로 공급하기 위해서 탈이온 증류수에 고압용 oxygen saturator로 48시간 이상 교반하며 산소를 head space에 가압하여 원하는 농도의 용존산소용액을 만들고 이를 HPLC펌프를 사용하여 반응기에 도입하였다. 원하는 용존산소의 농도를 얻기 위하여 Henry's law를 이용하여 필요한 압력을 계산하였으며 thermocouple을 이용하여 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 펌프에 의해 도입된 시료는 예열 부분을 지나 반응기 부분을 통과한다. 이 예열부와 반응기는 stainless steel 316 이며 외경이 3.175mm, 내경이 1.44mm 인 관으로서 전체 부피가 2.5mL가 되도록 제작되었다. 예열부와 반응기

의 온도는 fluidized sandbath(SBL-2, controller/C, Thchne)를 사용하여 조절하였다. 실제 반응 온도는 원하는 온도에서 3°C 이내의 범위에서 조절되었다. 또한 반응부가 동온의 상태를 유지하도록 하기 위해서 heating tape을 감았으며, 반응부의 온도를 측정하기 위하여 두개의 k type thermocouple을 반응부의 시작과 끝 부분의 내부에 설치하였다. 반응부를 지난 시료는 tube & shell type의 열 교환기에서 냉각된 후 7-micron의 filter unit을 통과한 뒤 back pressure regulator(10vrmm, autoclave engineers)를 지나 상압의 상태가 된다. 이후 기액분리용 column을 지나면서 기상과 액상으로 분리되며 분석을 위하여 채취된다.

## 결과 및 토론

### 1. 무 산소 분해

실험은 340°C에서 420°C까지 20°C간격으로 수행되었으며 특히 온도 및 압력의 변화에 따라 밀도가 크게 바뀌는 온도인 380°C, 400°C, 420°C에서는 초임계수의 밀도의 영향을 살펴보기 위하여 압력을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 먼저 물의 임계온도 이하인 340°C와 360°C의 결과를 보면, Fig.2에 나타난 바와 같이 360°C에서 체류 시간이 약 50초인 경우를 제외하면 PNA의 분해율은 10%를 넘지 않는다. 그러나 반응 온도가 임계온도 이상이 되면 분해 속도가 커지기 시작하여 분해율이 증가한다. Fig.3에는 380°C에서 시간에 따른 분해율의 변화 경향을 나타내었는데, 처음에는 분해가 대단히 느리게 진행되다가 반응시간이 경과함에 따라 반응속도가 급격히 증가하였다. 같은 온도에서 초임계수의 밀도가 달라져도 공통적으로 관찰되고 있는 이러한 경향은 free radical mechanism이 관여하는 반응에서 전형적으로 나타나는 것으로 radical들의 pool이 형성되어 그 반응이 본격적으로 진행되기 위해 필요한 induction period인 것으로 보여진다. 이러한 현상은 초임계수내에서의 유기물의 분해반응이 free radical mechanism에 의해서 진행된다는 이전의 여러 연구의 제안과도 일치한다. Fig.4, 와 5에서 보이는 바와 같이 이러한 induction period의 존재와 그 이후의 반응속도의 급격한 증가는 온도가 더 높은 경우에도 뚜렷하게 나타나고 있다. 이 induction period는 온도에 관계없이 대략 10초 - 15초에 이르는 것으로 관찰되었으며 같은 온도에서는 초임계수의 밀도가 클수록 길어지는 것으로 나타났다. 따라서 분해반응과 직접 관련되는 radical들은 물과 PNA의 충돌보다는 PNA분자들끼리의 충돌에 의하여 생기는 것으로 추측할 수 있다. 한편 Fig.3에 의하면 초임계수의 밀도가 크면 분해속도가 저하되는 것처럼 나타나고 있으며 이러한 밀도의 영향은 Fig.5에서 보는 바와 같이 420°C에서 더욱 뚜렷하게 나타났다.

### 2. 산화 반응

실험은 340°C에서 420°C까지 20°C간격으로 수행되었으며 임계온도이상에서는 초임계수의 밀도를 0.33g/ml로, 임계온도 이하에서는 밀도를 0.62g/ml로 고정시켰다. Fig.6의 340°C에서 무산소 분해와 같이 반응이 상대적으로 느리게 진행되었으나 360°C의 경우에는 무산소 분해의 경우와는 다르게 induction period이후의 급격한 반응이 보이지 않으며 반응이 일정한 속도로 진행되어 induction period의 존재 여부가 뚜렷하지 않다. 이러한 경향은 반응 온도가 임계온도이상으로 증가된 경우에도 마찬가지로 나타난다. Fig.7, 과 8에 보이는 바와 같이 초기에 약 5초 정도 반응이 상대적으로 정체되는 시기가 있으나 반응시간이 경과하더라도 PNA의 급격한 감소는 일어나지 않았으며 시간에 따라 농도가 거의 직선에 가깝게 감소하여 겉보기 반응 차수는 PNA농도와는 무관한 0차 반응인 것으로 추측되었다.

참고 문헌

1. D. S. Lee, E. F. Gloyna (1992), Environ. Sci. Technol., 26(8), 1587
2. P. A. Webley, J. W. Tester, H. R. Holgate (1991), Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1745
3. W. R. Killilea, K. C. Swallow, G. T. Hong (1992), J. Supercritical Fluids., 5, 72
4. M. L. Japas, E. U. Frank (1985), Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 89, 793
5. M. L. Japas, E. U. Frank (1985), Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 89, 1268

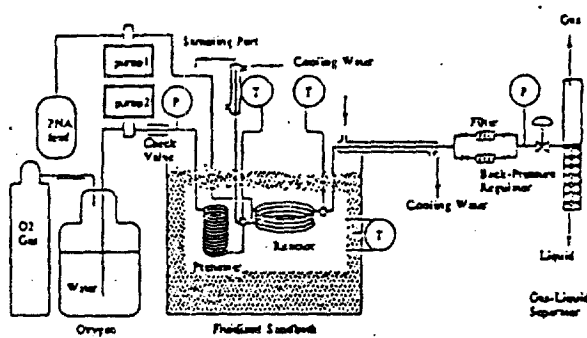


Figure 1. Schematic of Supercritical Water Oxidation Apparatus.

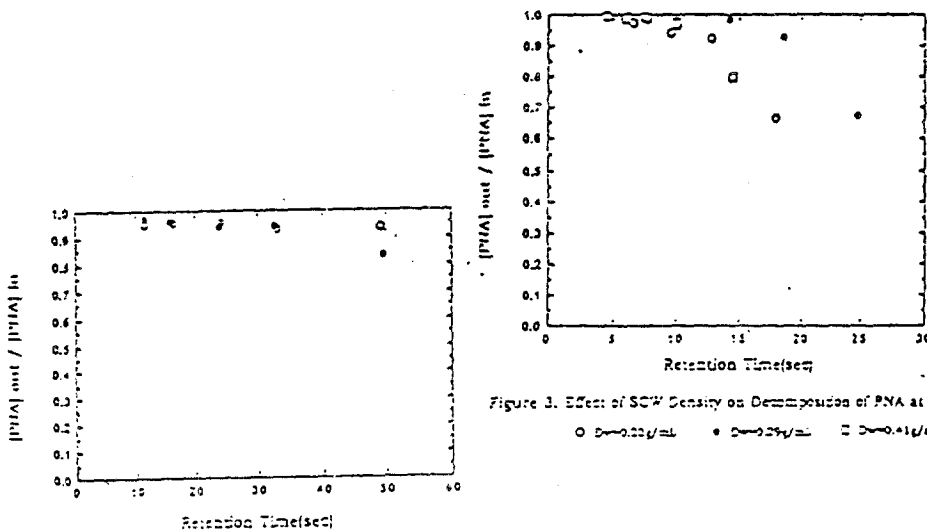


Figure 2. Decomposition of PNA without Oxygen at Supercritical Water Temperature.  
 ○ T=360°C, D=0.52 g/mL      ● T=360°C, D=0.62 g/mL

Figure 3. Effect of SCW Density on Decomposition of PNA at 380°C.  
 ○ D=0.52 g/mL      ● D=0.59 g/mL      □ D=0.61 g/mL

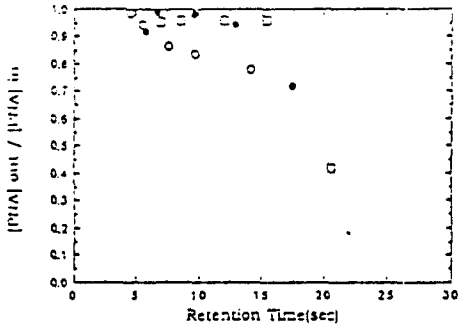


Figure 4. Effect of SCW Density on Decomposition of PNA at 400°C.

○ D=0.24g/mL ● D=0.34g/mL □ D=0.41g/mL

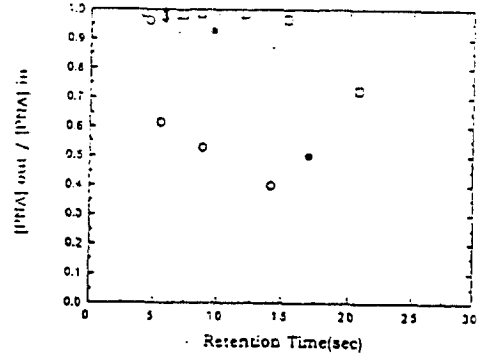


Figure 5. Effect of SCW Density on Decomposition of PNA at 420°C.

○ D=0.24g/mL ● D=0.34g/mL □ D=0.41g/mL

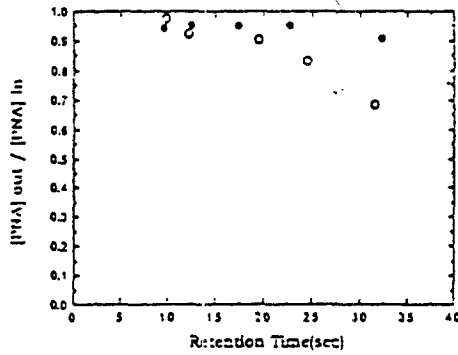


Figure 6. Oxidation of PNA in Subcritical Water.

● T=340°C ○ T=360°C

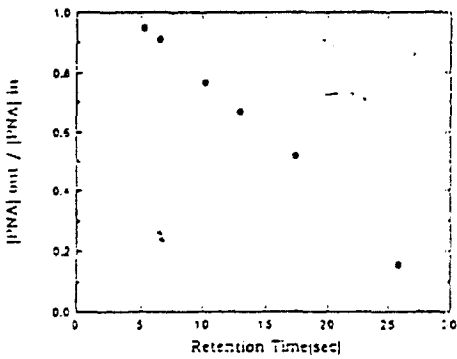


Figure 7. Oxidation of PNA in Supercritical Water at 420°C.

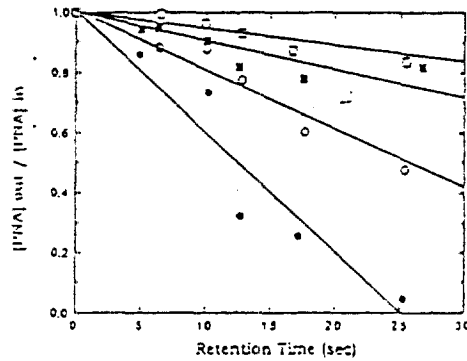


Figure 8. Zero-Order Kinetics of PNA Oxidation in SCW at 400°C.  
[O<sub>2</sub>]in=5.7E-3 mol/L, D=0.22g/mL

● [PNA]<sub>in</sub>=1.0E-3 mol/L ○ [PNA]<sub>in</sub>=1.5E-4 mol/L  
■ [PNA]<sub>in</sub>=2.0E-4 mol/L □ [PNA]<sub>in</sub>=3.0E-4 mol/L