한국환경과학회 봄 학술발표회지 제14권(제1호), 272~275, 2005
Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference, May, 20~21, 2005

PC2) 개량된 초임계수산화법에 의한 염소계유기물(PCB, 4-DCBz, PVC)의 완전분해반응

이상환*, 朴基哲[1], 박윤열[2], 양종규[2], 김정성[3], 富安博[1]
*,[1]日本 信州大學工學部物質工學科,
[2]부산정보대학 생활과학대학, [3]대구대학교 화학교육과

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.[1,2] 초임계수라는 것은, 물의 임계점(374.2℃, 22.1㎫)이상의 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.

<초임계수 다단계 산화법의 원리>

염소계 유기물을 합리적으로 처리할 목적으로 기존 방법의 결점을 보완하면서 도달한 것이 바로 질산나트륨을 산화제로 하는 다단계 산화법이다. 다단계 산화의 의미는 $NaNO_3$에서 시작하여 $NaNO_2$와 NO_x의 중간체를 거쳐 최종 생성물 N_2까지 다단계로 산화를 일으키는 것에서 유래한다.

2. 재료 및 실험 방법

초임계수 다단계 산화반응으로 염소계 유기물을 분해하는 실험을 실시했다. 대상으로 한 염소계 유기물은 PCB 및 그 모의물질인 P-디클로로 벤젠, 폴리염화비닐(PVC)이다.

염소계 유기물의 분해 실험은 반응용기(Fig. 2) 및 유통식 장치(Fig. 3)를 이용해 실시했다. 반응용기의 내부 용량은 10.8㎖ 이다. 실험 방법은 Fig. 4에 나타낸다. 시약(P-디클로로 벤젠과 PCB)은 모두 100㎎으로 하고 이것을 용기 내에 투입했다. 질산나트륨을 물에 용해한 후 용기에 투입했다. 질산나트륨은 301~601㎎으로 변화시켰다. 아질산나트륨의 양은 407~813㎎였다. 물의 전량은 통상 3㎖였다. 용기 내의 압력은 물의 량과 반응온도에 따라 결정된다. 450℃에서 1.3~ 3.5㎖로 변화시키면 압력은 27.8~45.5㎫로 변화했다(Table 3). 유통식 반응장치에서는 2개의 펌프에 각각 시약과 질산나트륨 수용액을 따로 보내, 반응용기 내에서 혼합했다.

2.1. GC/MS에 의한 분석

이상에서 아질산나트륨이 질산나트륨보다 반응성이 높은 것을 알 수 있다. 앞에서 말했듯이 질산나트륨을 산화제로 했을 때, 중간체인 아질산나트륨이 극소량밖에 검출되지 않은 것으로부터 충분히 증명이 된다.

이상 P-디클로로벤젠의 분해시험 결과를 근거로 PCB의 분해실험을 실시했다. 실험은 PCB가 완전히 분해되는 조건을 선택해서 실시했다. PCB의 경우 불완전한 분해는 비록 실험실 규모라 하더라도 허용되지 않기 때문이다. 예상대로 모든 실험에서 PCB는 완전히 분해되었다(Table 4)(Table 5).

2.2. NMR 측정

^{1}H-NMR 측정의 결과는 Fig. 5에, ^{13}C-NMR 측정의 결과는 Fig. 6에 나타나 있다. Fig. 5, 6에서 ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR 측정 양쪽 다 분해처리 후에 방향족의 시그널이 완전히 소실되었고, 유기물 시그널이 전혀 검출되지 않았다. 이는 NMR 검출 한계(1ppm) 내에서 PCB는 완전히 분해되고 CO_2와 H_2O 이외의 부생성물은 아무것도 생성되지 않음을 나타낸다.

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

2.3. XRD 측정 및 가스 분석

반응처리 결과 얻어진 분말은 미반응 $NaNO_3$가 주요 성분이었다(Fig. 6). 이것은 아주 중요한 것으로 $NaNO_3$는 초임계수 안에서 자기분해를 하지 않으며, 단순한 산소 공급원이 아님을 보여주는 확실한 증거이다.

2.4 폴리염화비닐(PVC)의 분해처리

과산화수소 처리에서는 처리 후의 고형잔사량이 처리 전과 다르지 않았다. 이는 PVC가 전혀 분해되지 않은 것이 아니라 다른 형태로 변한 것으로 이해된다.

2.5. 초임계수 안에서 NaCl이 석출되지 않는 이유

이유 중의 하나는 반응용기 내의 온도가 500℃ 이하로 낮기 때문이다. 또한, 질산나트륨은 아주 용해성이 높아서 초임계수 중에서도 고농도로 용해된다.[16] 이 질산나트륨의 용해는 초임계수 상태에서의 유전율을 극히 상승시켜 NaCl의 용해를 증가시킨 것이라 생각된다.

3. 결과 및 고찰

질산나트륨을 산화제로 하는 초임계수 다단계산화반응으로 염소계 유기물을 완전히(NMR과 GC/MS 측정 한계 이하까지) 분해할 수 있었다. 지금까지 성공한 것은 PCB 및 그 모의물질인 P-디클로로벤젠, 폴리염화비닐(PVC)등의 염소계 유기물질이다. 이 방법으로는 염소계 유기물의 분해와 발생되는 염산의 중화가 동시에 진행되기 때문에 처리액은 항상 약알카리성(PH 8부근)을 띤다. 반응은 450℃에서 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.

4. 요 약

본 실험은 염소계유해유기화합물을 처리하는 목적으로 종래의 초임계수산화법의 결점을 완전히 해결하기 위해서 도달한 것이 질산나트륨을 산화제로서 사용하는 개량된 초임계수 산화법(다단계산화법)이다.

이와 같이 본 연구팀이 개발한 개량된산화법(다단계산화법)은 매우 간단하며 저렴한 염소계유기물 분해처리시스템을 구축하는 것이 가능하다

참 고 문 헌

Modell, M. ,1989, Supercritical water oxidation. In Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal; Freeman, H. M., Ed; MacGraw Hill: New York, Section 8.11, pp. 8.153-8.168.

Savage, P.E,1999, Organic chemical reactions in supercritical water. Chemical Review, 99(2), 603-621.

E. F. Gloyna and L. Li,1998, Supercritcal Water Oxidation for Wastewater and Sludge Remediation in ENCYCLOPEDIA of Analysis and Remediation, R.A. Meyers., John Wiley & Sons, Inc., pp. 4780-4797

Robinson, J. M.; Foy, B. R.; Dell'Orco, P. C.; Anderson, G.; Archuleta, F.; Breshears, D.; Brewer, R.; Easton, H.; McFarland, R.; Mclnroy, R,; Reynolds, T.; Sedillo, M.; Wilmanns, E.; Buelow, S. J.,1993, Destruction of nitrates, organics, and ferrocyanides by hydrothermal processing. Technology and Programs for Redioactive Waste Managememt and Environmental Restoration, 1, 709-716.

Foy, B. R., Waldthausen, K.; Sedillo, M. A.; Beulow, S. J,1996, Hydrothermal processing of chlorinated hydrocarbons in a titanium reactor. Environmental Science & Technology, 30(9), 2790-2799.

Downey, K. W., Snow, R. H.; Hazlebeck, D. A.; Roberts, A ,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, PP 313-326.

Muthukumaran, P.; Gupta, R. B, 2000, Sodium-carbonatede-assisted supercritical water oxidation of chlorinated waste. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39(12), 4555-4563.

Ki Chul Park, H.Tomiyasu,2003, Chem. Commun, 634-695.
鈴木明他,1997, 環境管理 Vol.33, 895-900 (1997).
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
山田和失,2001, 赤井芳恵, 高田孝夫 :東芝 レビュー Vol.55, 58-61