

초임계수 산화공정에서 Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) 분해 최적화 연구

이현철 · 인정현 · 김종화 · 이창하[†]

연세대학교 화학공학과
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134
(2004년 11월 2일 접수, 2005년 3월 10일 채택)

Optimal Condition for Decomposition of Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) in Supercritical Water Oxidation

Hyeon-Cheol Lee, Jung-Hyun In, Jong-Hwa Kim and Chang-Ha Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-149, Korea
(Received 2 November 2004; accepted 10 March 2005)

요 약

초임계수 산화는 난분해성 유기화합물의 분해를 위한 공정으로 각광받고 있다. 본 연구에서는 연속반응기에서 온도 387-500 °C, 압력 250 bar의 초임계수 조건하에서(EDTA 분해효율) 체류시간 15.9-88.9초의 범위의 EDTA 분해효율을 측정하였다. 이때 산화제로는 과산화수소(H₂O₂)를 사용하였다. EDTA의 분해효율은 온도 및 산화제투입량의 증가에 따라 상승하였으며, 반응물 도입유속의 감소 즉, 체류시간의 증가에 따라서 상승하였다. 본 연구결과 온도 500 °C, 압력 250 bar, 산화제 투입량 400%의 조건에서 최대 99.6%의 분해효율을 나타내었다. 분해효율에 미치는 온도의 영향이 산화제 투입량 증가의 영향보다 컸으며, 5,000 mg/L의 EDTA(COD_{Cr}로서 3,063 mg/L)의 99% 이상 분해효율은 온도 500 °C와 압력 250 bar의 초임계수 산화조건에서 산화제투입량 200% 이상 및 체류시간 40.1초 이상에서 얻을 수 있었다.

Abstract – Supercritical water oxidation (SCWO, P>221 bar, T>374 °C) is a promising method for the decomposition of refractory organic compounds. In this study, the SCWO of Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) was carried out in a tubular-type continuous reactor system with an H₂O₂ oxidant at 387-500 °C, 250 bar and residence time (RT) of 15.9-88.9 s. The decomposition efficiencies increased with increasing temperature and oxidant amount, while it was inversely proportional to feed flow rate. The decomposition efficiency of 99.6% was obtained at 500 °C, 250 bar, oxidant amount of 400% and residence time of 40.1 s. The effect of temperature on the decomposition efficiency was more significant than that of oxidant amount. In the case of the decomposition efficiency of 5,000 mg/L of EDTA (3,063 mg/L as COD_{Cr}), the decomposition of 99% or higher was obtained at the condition of over 40.1 s (RT) and 200 stoichiometric % of H₂O₂ in the supercritical water of 500 °C and 250 bar.

Key words: Supercritical Water Oxidation, Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA), Wastewater Treatment, Refractory Materials, Decomposition

1. 서 론

최근 산업의 발전과 더불어 다양한 화학물질의 등장은 인간생활의 윤택함을 증진시키는 동시에 또 다른 형태의 위해성을 가하는 문제점이 지적되어 왔다. 그 중 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)은 제조업, 의학, 공업 전반에 걸쳐 비약적으로 활용되고 있다. 이는 EDTA가 다른 금속 이온과 강력한 킬레이트를 구성하는 특징으로 인해, 특히 금속 도금, 경수의 연화, 사진, 직물 그리고 종이 제

조에 널리 사용되고 있다[1]. 따라서 EDTA는 보일러나 원자로의 열교환기 표면에 형성된 금속산화물들을 제거하기 위한 중요 세정제로도 광범위하게 활용되고 있다[2]. 그러나 사용된 EDTA는 생물학적으로 분해가 어려우며, 염소에 의해 약간 분해되기는 하지만 활성탄필터뿐만 아니라 오존에도 내성을 가지고 있는 것으로 나타났다[3]. 폐기물 혹은 폐수 속에 존재하는 EDTA를 처리하기 위해서는 화학적 처리공정, 광화학 분해, 이온교환 그리고 초음파 분해처리와 같은 공정이 적용될 수 있다[4, 5]. EDTA를 분해하기 위해서 UV나 광촉매 분해 등의 고급 산화공정(AOPs, advanced oxidation processes)나 고급 산화기술(AOTs, advanced oxidation technologies) 등의 기술 등이 적용되었으나, 다른 많은 유기물 분해에 탁월한 능

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leech@yonsei.ac.kr

*이 논문은 연세대학교 김우식 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

력을 보인 것과는 달리 EDTA의 완전분해가 어렵고 반응시간이 많이 소요되는 문제점이 보고되었다[6, 7].

본 연구에서는 최근 난분해성 유기물의 처리방법으로 많은 연구가 진행되고 있는 초임계수 산화공정을 EDTA 함유 폐수처리를 위해 적용하고자 하였다.

초임계수 산화공정은 우선 화학적으로 안정하며, 분해가 어려운 유해성 유기물질은 산화제를 사용한 초임계수 산화조건(온도 374 °C, 압력 221 bar 이상)하에서 완전히 분해되어 CO₂와 H₂O로 분해된다[10]. 일반적으로 초임계수 산화공정에서 유기물의 완전분해에 필요한 시간은 수초에서 수분까지이며, 다른 공정과 비교해 볼 때 고효율 공정임을 알 수 있다[8-10]. 이러한 초임계수의 밀도, 점도, 확산도 및 유전상수 등의 물성치들은 임계 영역에서 매우 급격하게 변화한다[11]. 또한, 초임계수의 정적유전상수는 비극성 용매와 같이 작용하기 때문에(상온에서 80, 초임계수 조건에서 >2) 상온에서 잘 용해되지 않는 유기물질들이 초임계 조건하에서 단일 상을 구성하게 된다. 이는 초임계수의 밀도가 감소함에 따라 수소결합이 감소하기 때문이다. 따라서 이렇게 완전히 혼화되면 다른 종류의 가스 및 물질들과 단일상으로 존재하게 되며, 물질들 간의 경계면이 사라져 율속단계의 물질저항이 감소하게 된다. 이러한 특성으로 인해 초임계상의 반응속도는 매우 빨라지게 된다[12-17].

본 연구에서는 이러한 초임계수의 강력하면서도 빠른 산화반응 특성을 이용하여, 생물분해와 물리 화학적 분해가 어려운 EDTA의 분해효율을 측정하였으며, 온도 및 산화제 조건에 따른 분해효율의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 재료 및 시약

본 연구에서는 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA, 99+% purity)를 모델폐수로 사용하였으며, 3차 증류수를 이용하여 5,000 mg/L로 조제하였다. 산화제로는 과산화수소(H₂O₂, 30 vol.%, Junsei Chemical Co., Ltd.)를 사용하여, 대상폐수의 완전산화분해에 필요한 화학양론적 양을 기준으로 100%, 200% 그리고 400%로 조제 하였다.

HPLC 분석을 위한 이동상은 0.02 M formate buffer[18]이며, pH는 3.3이었다. 이 formate buffer는 tetrabutylammonium bromide(TBA-Br, 0.001 M), sodium formate(0.005 M), formic acid(0.015 M) 그리고 acetonitrile(8 vol.%)를 HPLC급 초순수에 녹여 사용하였다.

2-2. 실험방법 및 장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 튜브 타입의 흐름 반응기를 사용하였다. 전체 시스템의 구성장치를 간단

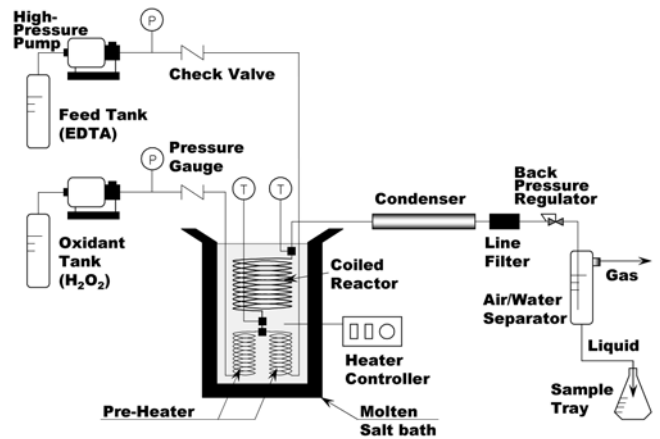


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

히 설명하면, 우선 본 시스템은 연속식 공정 시스템으로, 공급부(2개의 저장조와 2개의 펌프), 반응부(2개의 예열기와 1개의 반응기), 분리부(냉각부와 0.5 μm 라인필터, 1개의 후방압력조절기, 분리기)로 구성되어 있다. 공급부는 반응물(EDTA 폐수)과 산화제(H₂O₂)를 저장하기 위한 저장조와 이를 운송하기 위한 2개의 미세펌프로 구성되어 있다. HPLC 고압 펌프(lab alliance prep. 100, P_{max}=408 bar)를 사용하였으며, 각각 반응물과 산화제를 최대 압력 345 bar와 0.1-100 mL/min로 예열라인으로 공급할 수 있다. 원하는 펌프 유속을 알기 위하여 250 bar에서 유량을 측정하여 보정하였으며, 펌프에서 나타내는 압력을 실험 압력으로 결정하였다. 펌프 후방에는 check valve를 설치하여 역류하는 현상을 방지하였으며, 펌프로부터 공급되는 반응물과 산화제는 1/8 in O.D., 두께 0.01 in인 스테인리스 스틸(SS-316), 길이 1 m로 구성된 용융염조 내의 예열기를 통과하여 공급되었다.

본 실험에 사용한 용융염조는 전기적으로 작동하며 1,000 °C까지 가능한 ceramic heater를 사용하였다. 온도 조절기(PID temperature controller, 한영전자 DX9)에 의하여 조절되는 heater에는 2개의 K-type thermocouple을 설치하여 반응기 내부의 온도변화를 측정하였다. 상부 및 하부의 2개의 열전대로부터의 온도편차는 ±0.1 °C 이내였다. 냉각부를 설치하여 반응기로부터 배출되는 생성물에서의 열생성을 최소화하였으며, 추가의 물순환 냉기기를 설치하여 생성물을 재 냉각시켰다. 반응기 내의 일정 압력을 유지하기 위하여 후방 압력조절기(BPR, Tescom Co., 최대 420 bar)을 설치하였으며, 반응 후 열의 생성 등에 의한 후방압력조절기의 막힘 문제를 해결하기 위하여 필터(0.5 μm)를 설치하였다. 생성물을 기상과 액상으로 분리하기 위하여 분리기를 설치하였다. 각 실험 조건에 초임계수 산화 반응의 체류 시간은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Residence time of supercritical water oxidation under various conditions

Temperature (°C)	Feed flow rate (ml/min)	Residence time (s)	Temperature (°C)	Feed flow rate (ml/min)	Residence time (s)
387	2.0	88.9	450	2.0	48.3
387	3.0	57.2	450	3.0	32.2
387	4.0	41.9	450	4.0	24.1
387	5.0	35.1	450	5.0	19.2
417	2.0	60.2	500	2.0	40.1
417	3.0	39.6	500	3.0	26.4
417	4.0	29.6	500	4.0	20.0
417	5.0	23.6	500	5.0	15.9

실험에서 얻은 액상 생성물 내에 존재하는 EDTA의 농도를 측정하기 위해, 0.45 μm 의 membrane filter(MFS-13, ADVANTEC MFS, Inc., U.S.A.)를 사용하여 전처리하였으며, 분석을 위해서는 5 μm C-18 (Waters), isocratic pump(SP930D, YOUNGLIN)가 장착된 HPLC를 사용하였다. 유량 및 오븐의 온도는 각각 1 ml/min와 35 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 또한, EDTA의 분해시 발생하는 중간 유기성 물질에 대한 분석을 위해서 COD_C 과 $\text{NO}_3\text{-N}$ 을 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

EDTA는 열원에 의해 비교적 쉽게 다른 물질로 전환된다. 본 실험 결과에서도 EDTA는 산화제 투입 없이 온도의 상승만으로도 전환이 일어나는 것을 알 수 있었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 아임계온도 영역 이하에서는 약 30%의 전환율을 나타내다가 초임계 구간인 387 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 영역에서는 전환율의 폭이 급격히 증가함을 알 수 있었다. 특히 산화제의 투입 없이도 온도 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 94.9%가 전환되는 것을 알 수 있었다. 또한, 산화제 100%의 투입에도 EDTA의 완전전환이 일어났다. 그러나 이러한 전환은 EDTA의 완전분해가 아니라, 중간생성물로의 전환을 의미하며, 이는 2차 오염물의 생성을 의미한다. 따라서 본 초임계수 산화 연구에서는 완전분해를 분해효율로 나타내기 위하여 총 유기물질량(COD_C 로 분석)을 측정하여 EDTA의 분해효율을 결정하였다.

3-1. 산화제투입 영향

Fig. 3은 5,000 mg/L EDTA 용액(COD_C 으로써는 3,063 mg/L)을 관형 SCWO system을 이용하여 일정한 반응압력(250 bar) 및 반응 온도((a) 387 $^{\circ}\text{C}$, (b) 500 $^{\circ}\text{C}$) 조건에서 산화반응하였으며, 체류시간 및 산화제(H_2O_2)의 양(100%, 200% 및 400%)에 따른 전환율을 보여주고 있다. Fig. 3(a)에서 나타난 바와 같이 온도 387 $^{\circ}\text{C}$ 인 경우 체류시간 35.1초에서 100% H_2O_2 투입시 제거율이 76.8%이며, 체

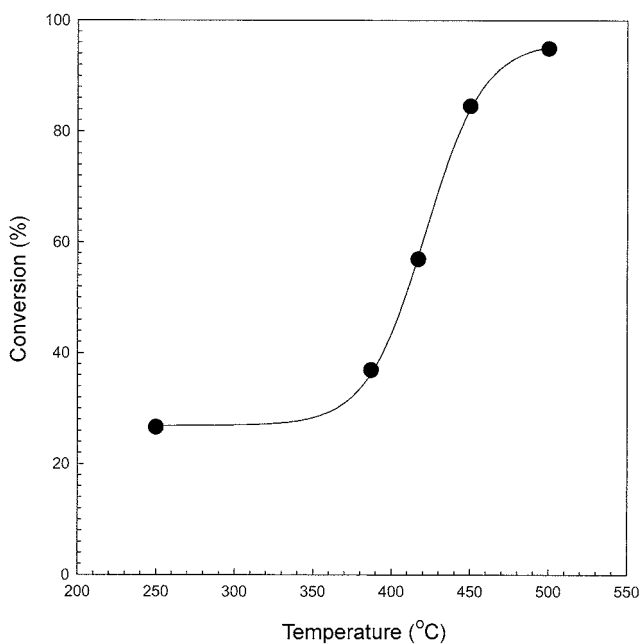


Fig. 2. Conversion of EDTA by thermal effect with temperature at 250 bar.

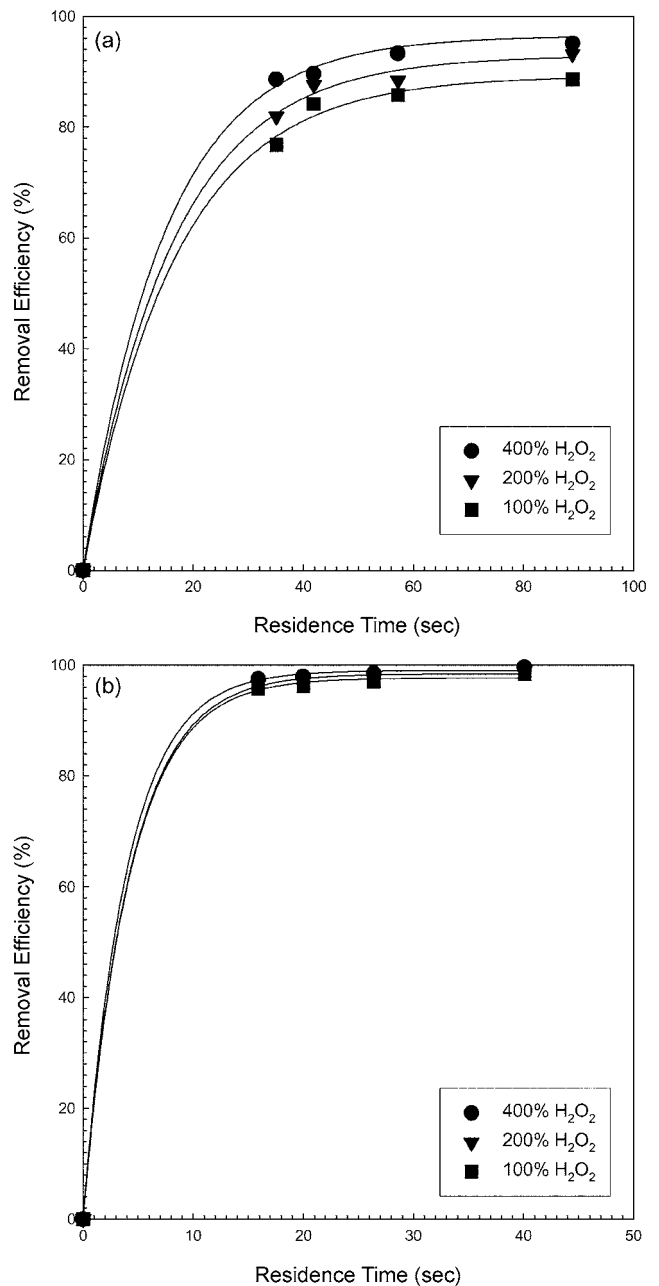


Fig. 3. Oxidant effects to removal efficiency with residence time, oxidant amount (100%, 200% and 400%) and temperature((a) 387 $^{\circ}\text{C}$ and (b) 500 $^{\circ}\text{C}$) at 250 bar.

류시간 88.9초에서는 제거율이 88.6%로 증가하였다. 또한, 200%와 400% H_2O_2 투입시 체류시간 35.1초에서 제거율이 각각 81.9%와 88.6%이며, 88.9초에서는 제거율이 각각 95.0%와 97.3%로 증가하였다. 초임계상에서 체류시간에 따른 분해효율 증가속도는 100% H_2O_2 일 때 0.21%/s, 400%일 때 0.16%/s로 산화제의 투입량이 증가할수록 체류시간에 따른 처리효율의 상승폭은 감소한 것으로 나타났다.

또한, Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 온도 500 $^{\circ}\text{C}$ 인 경우 체류시간 35.1초에서 100% H_2O_2 투입시 제거율 95.8%이며, 체류시간 88.9초에서 제거율이 97.5%로 증가하였다. 또한, 400% H_2O_2 투입시 체류시간 35.1초에서 98.4%, 88.9초에서는 제거율이 99.6%로 증가

하였다. 체류시간에 따른 분해효율 증가속도는 과산화수소 100% H₂O₂일 때 0.04%/s, 400% H₂O₂일 때 0.015%/s로 387 °C에서와 마찬가지로 산화제투입량이 증가할수록 체류시간에 따른 처리효율의 상승폭은 감소한 것으로 나타났다. 또한, 이 결과는 온도가 높을수록 산화제 투입량의 증가에 따른 처리효율에 미치는 영향이 적어지는 것을 의미한다. 반응 초기의 분해 효율이 높은 것은 초임계상에서 물의 밀도의 급격한 감소로 인한 상 경계들의 물질저항이 없는 균일상의 반응(homogeneous reaction)을 일으킬 수 있기 때문에 초기반응이 급격하게 일어난 것으로 사료된다.

또한, 실험결과에서 나타났듯이 산화제의 투입량 증가에 따라 분해효율은 증가하나, 온도가 증가할수록 과잉의 산화제 투입효과가

급격히 감소하였다. 따라서 비교적 낮은 온도 및 적은 산화제 투입량의 선택이 가능하며, 본 연구결과 99% 이상의 EDTA 완전분해를 위해서는 압력 250 bar, 온도 387 °C에서는 400% 이상의 과산화수소 투입량이 필요하며, 온도 500 °C일 때는 200% 이상의 H₂O₂ 투입이 필요한 것으로 판단되었다.

3-2. 온도에 의한 영향

Fig. 4는 5,000 mg/L EDTA 용액(COD_{Cr}으로써는 3,063 mg/L)을 이용하여 일정한 반응압력(250 bar) 및 산화제의 투입량(100과 400%) 조건에서 온도변화(387, 417, 450 및 500 °C)에 따른 전환율의 결과를 보여준다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 온도의 증가에 따른 분해효율의 변화는 그 증가폭을 앞서 과산화수소량의 증가폭과 비교해 볼 때 더욱 영향이 큼을 알 수 있다. 즉 100%의 H₂O₂ 투입량 조건에서 온도 387 °C인 경우 최대 분해효율이 88.6%에서 온도 500 °C에서는 98.4%로 9.8%이상 증가하였으며, 400%의 H₂O₂ 투입량 조건에서는 온도 387 °C인 경우 최대 분해효율이 95.1%에서 온도 500 °C인 경우 99.6%로 상승함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 산화제 투입량 변화 및 온도변화에 따른 전체 분해효율을 도식화한 것이다. 각 온도 조건 및 산화제 투입량에 따른 처리효율의 변화를 살펴보면, 100% H₂O₂, 온도 450 °C 이상의 영역에서 분해효율 98.0% 이상을 나타내었다. 99.0%의 분해효율을 얻기 위해서는 최소 산화제 투입량 및 온도는 각각 200%, 500 °C인 것으로 나타났으며, 이 이상의 분해효율이 있어야 하는 경우에는 같은 조건에서 산화제의 투입량을 증가하거나, 200% H₂O₂ 조건에서 온도의 증가가 필요하다.

3-3. 반응물 도입유속에 의한 영향

초임계수 산화반응에 있어 체류시간은 분해효율에 영향을 미친다. 본 연구에서는 100% H₂O₂ 조건에서 분해효율을 향상시킬 수 있는 체류시간을 얻기 위하여 도입유속에 의한 분해 연구를 하였다.

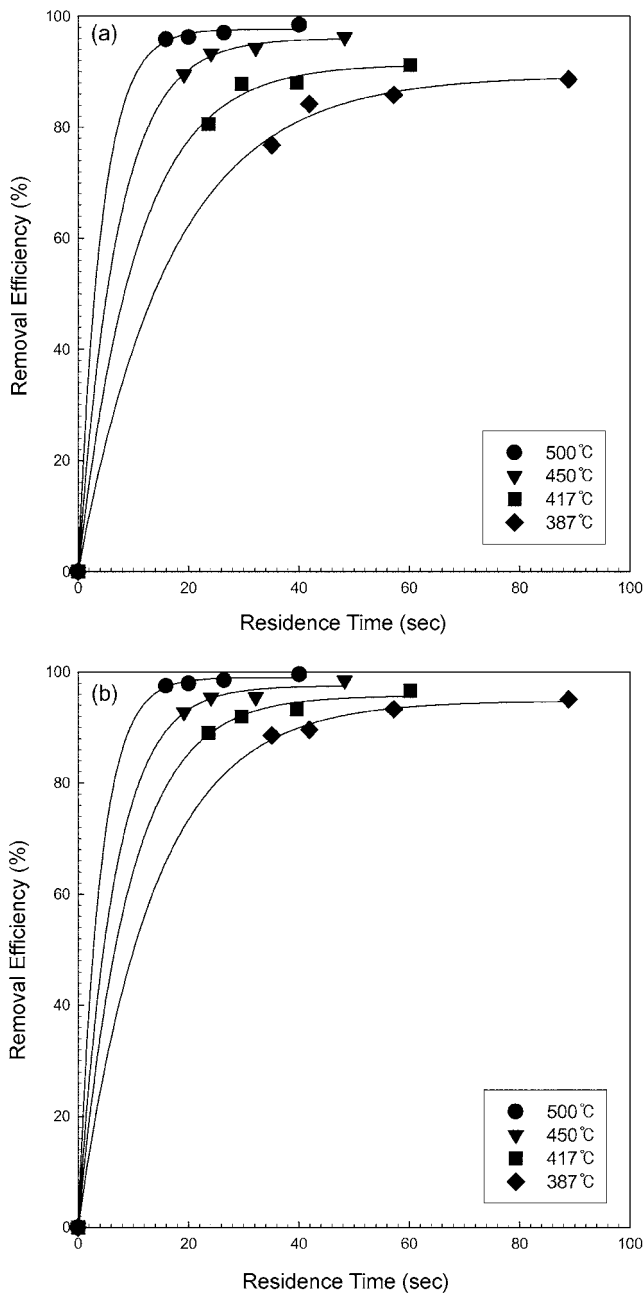


Fig. 4. Temperature effects to removal efficiency with residence time, temperature (387 °C, 417 °C, 450 °C and 500 °C) and oxidant amount ((a) 100% and (b) 400%) at 250 bar.

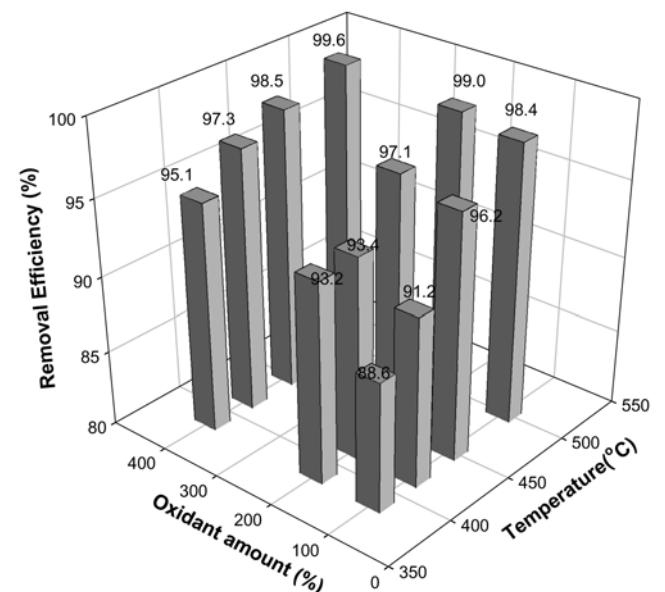


Fig. 5. Maximum removal efficiency with temperature and oxidant amount at 250 bar.

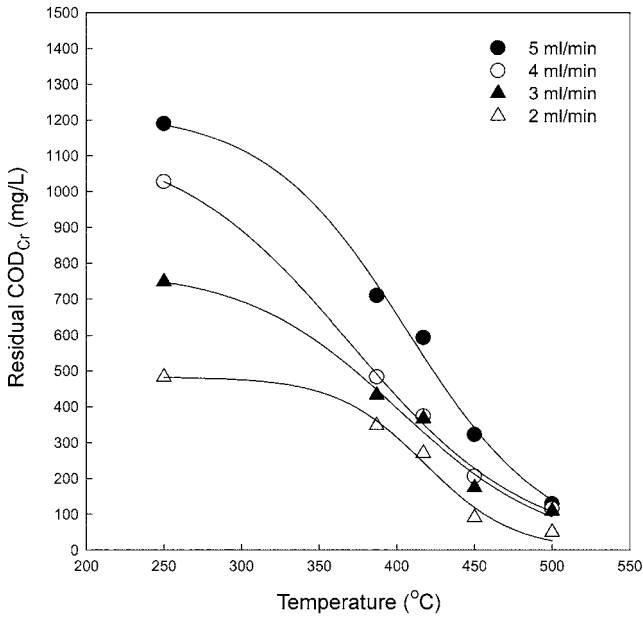


Fig. 6. Residence time effects to residual COD_{Cr} with temperature at 250 bar and 100% of oxidant.

Fig. 6은 일정한 압력(250 bar) 및 100% H_2O_2 에서 온도변화 및 반응물 도입유속에 따른 분해효율의 변화를 나타낸 것으로, 그림에서 보는 바와 같이 반응온도 387 °C의 초임계 구간에서 급속한 분해효율의 증가를 보였다. 또한, 이러한 온도 변화에 따라 반응물과 산화제의 도입유속에 따른 효율변화를 살펴보면, 우선 반응물과 산화제의 도입유속은 체류시간의 변화에 영향을 미쳐 산화반응 속도에 큰 영향을 주고 있다. 반응물 도입유속의 변화는 아임계 영역인 250 °C에서 큰 폭을 보였으나, 최대온도인 500 °C 영역에서는 그 변화의 폭이 급격히 줄어들었다. 고온상태의 초임계영역에서는 짧은 체류시간에서도 고효율의 분해가 가능함을 나타내며, 체류시간의 증가 혹은 감소에도 불구하고 처리효율의 증가폭은 크지 않다. 즉, 500 °C 250 bar 조건에서 체류시간 15.9초(반응물 도입유속가 5 ml/min) 일 때 분해효율은 97.5%에서 체류시간이 40.1초(2 ml/min)로 늘어날 때 99.6%였다. 그러나 99% 이상의 분해효율이 필요한 경우, 100% H_2O_2 조건에서 체류시간 조절을 통해서도 목적을 이룰 수 있다.

따라서 동일한 조건에서 더욱 많은 폐수량을 처리하기 위해서는 이러한 체류시간의 변화를 파악하여 원하는 수준의 배출기준을 달성하기 위한 최적 체류시간을 선정하는 것이 중요한 것으로 판단된다. 본 실험 결과에서는 99% 이상의 처리효율을 얻기 위해서 40초 이상의 체류시간이 필요한 것으로 판단된다.

3-4. NO_3^- -N 제거효율

EDTA 분해시 발생하는 NO_3^- -N의 변화를 측정하였다. Fig. 7은 온도변화 및 산화제 투입량 변화 그리고 체류시간의 변화에 따른 유출수 내의 NO_3^- -N의 농도변화를 나타내었다. 250 °C 조건에서 산화제가 투입되지 않았을 때 고농도인 160 mg/L의 NO_3^- -N이 검출되었다. 이는 EDTA가 열분해에 의해 다량의 질소가 NO_3^- -N으로 전환되었음을 의미하며, 실제 산화반응이 진행되는 250 °C, 100% H_2O_2 의 영역에서는 평균 30 mg/L의 NO_3^- -N이 검출되었다. 이는 아임계 영역에서도 일부의 NO_3^- -N이 산화분해됨을 나타낸다. 그림에서 보는 바

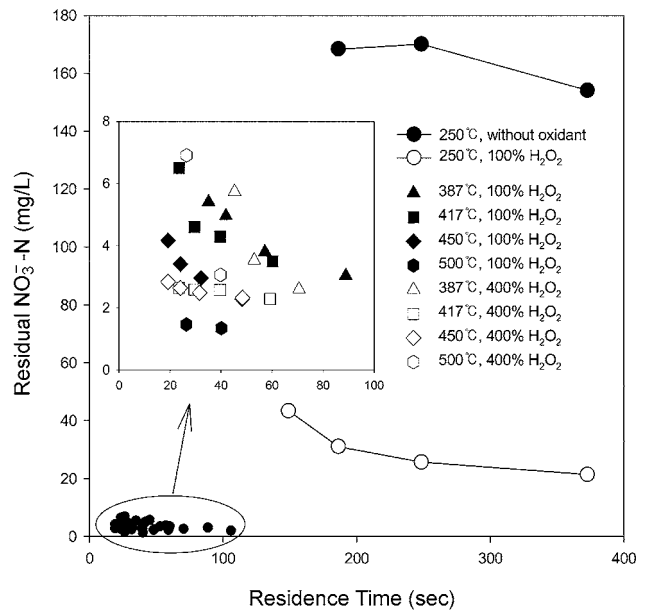


Fig. 7. Residual NO_3^- -N with residence time, temperature and oxidant amount at 250 bar.

와 같이 387 °C 이상의 초임계영역에서는 산화제의 투입량 및 체류시간에 관계없이 7 mg/L 이하의 NO_3^- -N 농도를 나타내고 있다. 따라서 생물학적 폐수처리나 혹은 기타의 폐수처리공정에서는 질소의 최종 생성물질인 NO_3^- -N이 존재하게 되지만, 초임계수 상태의 산화분해반응에서는 NO_3^- -N의 중간생성물이 빠르게 N_2 로 변환된다[19].

4. 결 론

5,000 mg/L의 EDTA를 초임계수 산화공정을 이용하여 산화분해시킨 결과는 다음과 같다.

- (1) EDTA는 산화제의 투입이 없는 경우 초임계수 영역에서 전환율이 급격히 증가하여 온도 500 °C에서 최대 94.9%의 전환율을 나타내었으며, 산화제 투입시에는 99% 이상의 전환이 빠른 시간 내에 일어났다.
- (2) EDTA의 분해효율을 총 유기물질량으로 검량하기 위해 COD_{Cr} 으로 측정된 결과, 분해효율은 산화제가 투입된 경우에도 초임계수 구간인 387 °C 이상의 영역에서 급격한 처리효율 상승을 보였으며, 온도증가 및 산화제 투입량 증가에 따라 처리효율이 증가하였다.
- (3) 초임계수 산화 반응에 있어 온도 증가량이 산화제 투입량 증가량보다 제거효율의 향상에 효과적이었다. 또한, 제거율에 미치는 체류시간의 증가는 온도가 증가할수록 그 증가폭이 감소하였고, 최소 체류시간인 15.9초에서의 최대 효율은 97.5%를 나타내었으며, 40.1초에서는 99.6%를 나타내었다.
- (4) 초임계수 산화조건에서 질산성 질소의 잔류량이 7 mg/L 이하로 나타났으며, 이는 질소성분이 주로 N_2 로 전환되면서 분해됨을 나타내었다.
- (5) 최종적으로 5,000 mg/L의 EDTA를 99% 이상 제거하기 위해서는 온도 500 °C, 압력 250 bar의 초임계수 조건에서 체류시간 40.1초 이상 및 200% H_2O_2 이상이 필요하였다.

감 사

이 논문은 환경부의 “The Eco-technopia 21 Project”의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Chitra, S., Paramasivan, K., Sinha, P. K. and Lal, K. B., “Ultrasonic Treatment of Liquid Waste Containing EDTA,” *J. Clean Prod.*, **12**(4), 429-435(2004).
- Tucker, M. D., Barton, L. L., Thomson, B. M. and Wagener, A. A., “Treatment of Waste Containing EDTA by Chemical Oxidation,” *Waste Manage.*, **19**(7), 477-482(1999).
- Gilbert, E. and Hoffmann G. S., “Ozonation of Ethylenediaminetetraacetic Acid(EDTA) in Aqueous Solution, Influence of pH Value and Metal Ions,” *Water Res.*, **24**(1), 39-44(1990).
- Airton K., Patricio P. Z. and Nelson D., “Hydrogen Peroxide Assisted Photochemical Degradation of Ethylenediaminetetraacetic Acid,” *Adv. Environ. Res.*, **7**(1), 197-202(2002).
- Rodriguez, J., Mutis, A., Yeber, M. C., Freer, J., Baeza, J. and Mansilla, H. K., “Chemical Degradation of EDTA and DTPA in a Totally Chlorine Free (TCF) Effluent,” *Water Sci. Technol.*, **40**(11-12), 267-272(1999).
- Madden, T. H., Datye, A. K., Fulton, M., Prairie, M. R., Majumdar, S. A. and Stange, B. M., “Oxidation of Metal-EDTA Complexes by TiO₂ Photocatalysis,” *Environ. Sci. Technol.*, **31**(12), 3475-3481(1997).
- Emilio, C. A., Jardim, W. F., Litter, M. I. and Mansilla, H. D., EDTA Destruction Using the Solar Ferrioxalate Advanced Oxidation Technology (AOT) Comparison with Solar Photo-Fenton Treatment,” *J. Photochem. Photobiol., A Chem.*, **151**(1-3), 121-127(2002).
- Sako, T., Sugeta, T., Otake, K., Sato, M., Tsugumi, M., Hiaki, T. and Hongo, M., “Decomposition of Dioxin in Fly Ash with Supercritical Water Oxidation,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, **30**(4), 744-747(1997).
- Lee, G., Nunoura, T., Matsumura, Y. and Yamamoto, K., “Comparison of the Effects of the Addition of NaOH on the Decomposition of 2-Chlorophenol and Phenol in Supercritical Water and Under Supercritical Water Oxidation Conditions,” *J. Supercritical Fluids*, **24**(3), 239-250(2002).
- Peter K. and Eckhard, D., “An Assessment of Supercritical Water Oxidation (SCWO): Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts,” *Chem. Eng. J.*, **83**(3), 207-214(2001).
- Lee, Y. W., “Supercritical Fluid: Applications and Technologies (I),” *NICE*. **19**(3), 325-333(2001).
- Modell, M., “Final Draft for Chapter 8-11, Standard Hand-Book for Hazardous Wastes Treatment and Disposal,” H.M. Freeman. ED.(1986).
- Konys, J., Fodi, S., Hausselt, J., Schmidt, H. and Casal, V., “Corrosion of High-Temperature Alloys in Chloride-Containing Supercritical Water Oxidation Systems,” *Corrosion*, **55**(1), 45-51(1999).
- Uematsu, M. and Franf, E. U., “Static Dielectric Constant of Water and Steam,” *J. Phys. Chem.*, **9**, 1291-1295(1980).
- Mitton, D. B., Yoon, J. H. and Latanision, R. M., “An Overview of Corrosion Phenomena in SCWO Systems for Hazardous Waste Destruction,” *Zairyo-to-Kankyo*, **49**(3), 130-137(2000).
- Connoly, J. F., “Solubility of Hydrocarbons in Water Near the Critical Temperature,” *J. Chem. Eng. Data*, **11**(1), 13-16(1966).
- Japas, M. L. and Franck, E. U., “High Pressure Phase Equilibria and PVT-Data of the Water-Oxygen System Including Water-Air to 673K and 250 MPa,” *Phys. Chem.*, **89**(12), 1268-1274(1985).
- Bernd, N., Franz G. K., Sabine, U. and Hilger L. S., “Determination of Dissolved and Adsorbed EDTA Species in Water and Sediments by HPLC,” *Anal. Chem.*, **68**(3), 561-566(1996).
- Koo C. and Lee D. S., “Supercritical Water Oxidation of Nitrogen Containing Aromatic Compounds,” *HWAHAK KONGHAK*, **32**(3), 385-392(1994).