HWAHAK KONGHAK Vol. 35, No. 2, April, 1997, pp. 231-236
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

질소를 함유한 유기오염물질의 초임계수산화 조건에서의 분해행태

이동수† · 박계성* · 남영우*

서울대학교 환경대학원
*숭실대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 5월 28일 접수, 1996년 11월 28일 채택)

Destruction Behaviors of Nitrogen-Containing Organic Compounds in Supercritical Water Oxidation Environments

Dong Soo Lee†, Kye Sung Park* and Young Woo Nam*

Graduate School of Environmental Studies, Seoul National University
**Department of Chemical Engineering, Soong Sil University*
(Received 28 May 1996; accepted 28 November 1996)

요 약

본 연구에서는 질소를 함유한 유기오염물 가운데 가장 대표적인 n-nitrosodiethylamine, benzidine, diethylaniline을 선정하여 초임계수조건에서의 분해율과 분해 후의 생성물의 확인(identification)을 통하여 이들의 분해특성에 대해 조사하고자 하였다. 실험조건으로서 반응온도는 380 ℃에서 500 ℃의 사이에서 유지되었으며 반응온도에서의 초임계수의 밀도는 0.25 g/mL로 유지되었다. 또한 본 연구에서는 부피가 20 mL인 회분식 반응장치를 이용하여 실험을 수행하였다. 연구결과, 초임계수내에서 질소를 함유한 화합물들이 분해될 때 나타나는 중요한 특징을 요약하면 다음과 같다. 첫째, n-nitrosodiethylamine과 같이 질소를 함유한 화합물이라 하더라도 방향족 화합물이 아닌 경우에는 염화물들의 분해속도에 못지 않은 분해속도를 얻을 수 있다. 더욱이 산소가 없는 상태에서도 가수분해 또는 열분해를 통한 반응이 빠르게 진행되므로 산화반응뿐만 아니라 이들 반응에 대한 별도의 연구가 필요하다. 둘째, benzidine과 같이 질소를 함유한 방향족 화합물의 경우 염화물들의 분해속도보다 느리므로 이들의 분해시 더 높은 반응온도나 긴 반응시간 등 상대적으로 엄격한 반응조건이 필요할 것으로 보인다. 셋째, diethylaniline과 같이 질소를 함유한 방향족 화합물이라 하더라도 alkyl기 등 benzene고리보다 쉽게 분해될 수 있는 관능기가 추가적으로 치환되어 있는 경우 그 치환기의 분해속도에 따라 모화합물의 분해속도가 결정되기 때문에 경우에 따라서는 매우 빠른 분해속도를 얻을 수도 있다. 넷째, 이상의 여러 결과와 더불어 질소를 함유한 방향족 화합물들의 분해생성물들은 대부분 benzene고리를 포함하고 있으므로 benzene고리의 유무가 화합물의 안정성에 미치는 영향이 대단히 크며 이의 효율적인 분해를 위한 조건을 찾아내는 것이 중요한 것으로 판단된다.

Abstract—Destruction behaviors of n-nitrosodiethylamine, benzidine, and diethylaniline were studied by the investigation of destruction rates and products in supercritical water(SCW) with and without oxygen. The experimental conditions included a temperature range from 380 ℃ to 500 ℃ and a SCW density of 0.25 g/mL. A batch reactor system was used for the experiments. The important characteristics of the destruction behaviors can be summarized as follows. First, the destruction of n-nitrosodiethylamine exhibited fast kinetics via thermohydrolysis as well as oxidation. Such observation of the fast kinetics may be generally applicable to the nitrogen-containing compounds of no aromatic ring structure. Furthermore, the fast thermohydrolysis kinetics should separately be investigated and may be taken advantage of for the efficient destruction of these compounds. Second, the slow destruction kinetics of benzidine as compared to those of n-nitrosodiethylamine indicates that the nitrogen-contining aromatic compounds are more resistant in SCW conditions as compared to chlorinated organic compounds. Third, the very fast destruction kinetics of diethylaniline indicated that when an additional substitute such as an alkyl group is present in the nitrogen containing aromatics, the overall destruction kinetics of the compound primarily depends on the refractiveness of the substituted group. Fourth, benzene ring has a fundamental impact on the completeness of the destruction of these compounds in SCW.

Key words: Supercritical Water Oxidation, n-Nitrosodiethylamine, Benzidine, Diethylaniline

1. 서 론

고농도의 독성유기화합물을 함유한 폐수는 고온에서 효율적으로 처리할 수 있다. 고온을 이용한 처리법 가운데 초임계수 산화공정은 비교적 새로운 공정으로서 실용화의 초기단계에 이르고 있으며 기존의 소각이나 습식산화의 단점들을 극복할 수 있는 유망한 공정으로서 기대되고 있다. 물은 초임계상태에 이르면(임계점 : 374 ℃, 218 atm) 매우 독특한 용매특성을 가진다. 첫째, 상온의 물에 대한 용해도가 극히 제한되어 있는 benzene, pentane, heptane, toluene, cyclohexane, n-hexane 등과 같은 비극성유기물에 대한 용해도가 급격히 증가한다[1-5]. 둘째, 물에 대한 용해도가 매우 제한되어 있는 기체들, 예컨대 산소[6], 질소[7], 공기[8], helium[8] 등도 초임계수에는 무한하게 녹는다. 셋째, 이온성 무기물들의 용해도는 초임계수의 밀도의 함수가 되며 밀도가 낮아지면 용해도도 매우 낮아지는데, 예를 들면 NaCl의 초임계수에 대한 용해도는 조건에 따라 100 mg/L 이하로도 떨어진다[9]. 초임계수 산화공정에서는 이와 같은 초임계수의 용해도특성을 적극적으로 이용한다. 즉, 비극성 유기물과 산소에 대한 용해도가 무한하여 산화반응이 단일한 상(single phase)에서 일어날 수 있으므로 물질전달 저항이 존재하지 않는다. 또한, 반응온도가 높고 물질전달저항이 없으므로 반응속도가 매우 빠르며 산소가 매우 풍부하게 공급되므로 완전산화에 유리한 반응조건이 주어질 수 있다. 한편 처리된 물 자체는 깨끗한 고온고압의 수증기이므로 에너지를 효율적으로 회수할 수 있다[10].

이 공정의 실용화를 위해 진행되어 온 가장 중요한 연구분야 중의 하나는 유독유기물질의 산화반응 속도이다. 1982년 Modell[11]의 연구 이래 여러 유기오염물질에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다[12-15]. 이들의 결과에 따르면 대상화합물들의 TOC분해율은 400 ℃에서 600 ℃ 사이의 온도에서 5분이내의 반응시간으로도 99.99 % 이상이었으며, 이와 같이 높은 TOC(Total Organic Carbon) 분해율과 더불어 분해부산물로서 dioxin은 발견되지 않아 완전에 가까운 산화가 이루어지는 것으로 알려져 있다. 이 밖에도 최근에는 acetamide, p-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, ethylene glycol, diethylene glycol diethyl ether 등의 분해에 관한 연구[16, 17]에서도 대부분 1-2분 이내의 반응시간으로 99.9 % 이상의 분해율을 얻을 수 있음이 확인되었다. 그러나, 분해율과 관련하여 그간 연구되어진 화합물의 대부분이 염화유기오염물질로서, 다른 종류의 화합물에 대한 연구는 상대적으로 부족한 상태에 있다. 특히 질소를 함유한 유기오염물질들은 그 중요성에도 불구하고 그간 제대로 연구되지 못하였다. 질소를 함유한 유기오염물질들은 두 가지 측면에서 그 중요성이 검토되어야 한다. 우선, 이들은 분해된 후에도 질소의 거동이 수질에 큰 영향을 미칠 가능성이 있기 때문에 매우 중요하다. 즉, 질소의 산화상태에 따라 암모니아, 질소기체, 아질산이온, 질산이온의 형태로 존재할 수 있으며 이 가운데 질소기체를 제외하면 모두 수질오염물질들이기 때문에 이들에 대한 후속처리의 필요성이 고려되어야 한다. 또한, 질소를 함유한 화합물에 대한 그간의 연구결과[17, 18]에 의하면, 경우에 따라서는 질소를 함유한 화합물이 비슷한 구조를 가진 염화유기물보다 초임계수산화 조건에서 훨씬 느리게 분해되는 것으로 추정되고 있다. 따라서, 이들을 처리하는 경우 이러한 특성이 반영되어야 하며 이를 위해서는 이들 화합물의 분해특성에 대한 연구가 반드시 이루어져야 한다.

이러한 연구의 일환으로서 aniline, pyridine, nitrobenzene에 대한 연구가 선행된 바 있으며[19] 그 후속연구로서 본 연구에서는 질소를 함유한 대표적 유기오염물인 n-nitrosodiethylamine, benzidine, diethylaniline을 선정하여 초임계수조건에서의 분해율과 분해 후의 생성물의 확인(identification)을 통하여 이들의 분해특성에 대해 조사하고자 하였다.

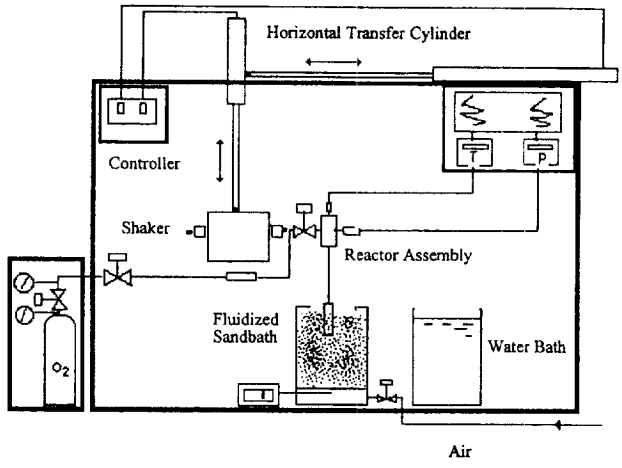

Fig. 1. Supercritical water oxidation batch reactor system.

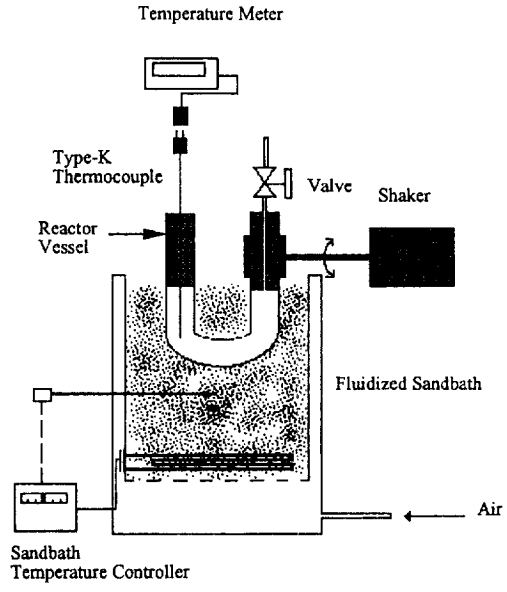

Fig. 2. Reactor vessel assembly.

2. 실 험

2-1. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 회분식실험장치의 개요는 Fig. 1에 나타내었으며 반응기의 구조는 Fig. 2에 좀더 자세히 설명되어 있다. 실험장치 및 이의 운전과정은 기존의 연구[19]에 상세하게 설명되어 있으므로 본 논문에서는 생략하였다.

2-2. 사용물질 및 분석 방법

실험에 사용된 주요 화합물은 순도에 대한 보정없이 그대로 사용되었으며, 수용액의 제조시에는 이온교환수지-역삼투막처리된 물(de-ionized-reverse osmosis treated water)이 사용되었다.

유기물들의 농도를 결정하기 위하여 data processing station(GR2 AX, Shimadzu)이 연결된 GC/FID(GC-9A, Shimadzu)가 fused silica capillary column(SPB-5, 0.53 mm ID × 15 mL, 0.15 μm film thickness, Supelco)과 함께 사용되었다. 시료의 정량을 위하여 external standard method가 이용되었으며, 분석의 신뢰도를 높이기 위하여

Table 1. Quality control criteria

Method	Frequency	QC limit
Calibration check	Every 10 samples	±15 % of initial standards
Reference standards	Each day samples are analyzed	±10 % of the true value
Field blanks	Each day samples are analyzed	Target compounds <2 % of minimum sample analyzed
Duplicate injections	Every 10 samples	±10 % of RPD

RPD: Relative Percent Difference

본 연구에 적용된 QC 요건을 Table 1에 요약하였다. 반응 후 발생한 부산물의 확인을 위하여 GC/MS(5980 II GC, 5988 MS, Hewlett Packard)와 capillary column(HP-1, 0.2 mm ID × 25 mL, 0.33 μm film thickness, Hewlett Packard)이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 회분식반응장치의 예열기간은 반응온도에 따라 조금씩 달라지지만 대략 30초에서 1분 사이이며 냉각기간은 30초 미만으로서 매우 짧다. 예열기간의 경우 그 기간의 80 % 정도는 상온에서 약 300 ℃까지 온도를 올리는데 소비된다. 예비실험결과를 보면 본 실험에 사용된 화합물들은 300 ℃ 정도의 온도이하에서는 1분 이내의 반응시간으로는 거의 분해되지 않았다. 또한, 300 ℃ 이상의 온도에 이르는 예열기간의 나머지 20 % 정도(5-10초)의 시간은 반응온도에서의 전체 반응시간(90-1800초)에 비해 매우 짧기 때문에 그 기간 동안 진행된 반응은 무시할 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 예열기간에 일어난 반응을 따로 구분하지 않았다.

3-1. n-Nitrosodiethylamine의 분해

n-Nitrosodiethylamine은 방향족 고리를 가지지 않은 화합물로서 방향족 고리를 가진 화합물들에 비해 분해속도가 빠를 것으로 사전에 예측되었다. 따라서 n-nitrosodiethylamine의 분해실험에서는 4000 mg/L feed를 준비한 뒤 우선 산소가 존재하지 않는 상태에서의 분해정도를 파악하기 위한 실험이 수행되었으며 이에 따르면 이들의 분해는 약 300 ℃에서 활발하게 진행되기 시작하며 온도가 400 ℃로 상승되면 산소가 없이도 높은 분해율을 얻을 수 있다. 예를 들면 400 ℃에서 약 3분의 반응시간 동안 약 88 % 정도의 분해가 일어났으며 500 ℃에서는 같은 기간 동안에 약 96 % 정도의 분해가 진행되었다. 따라서 열분해 혹은 초임계수와의 가수분해 반응이 이 화합물분해의 중요 경로가 될 수 있음을 알 수 있었다. 한편 Fig. 3에 산소를 이론적 필요량의 200 %가 되도록 공급하였을 경우 산화에 의한 분해경향을 나타냈는데, 분해속도는 산소로 인하여 더 빨라졌다. 예를 들면, 400 ℃에서 1분의 반응시간에 분해율은 이미 93 %를 넘었다. 따라서 산화에 의한 분해도 매우 활발하게 진행되는 것으로 나타났는데, 산소는 이 화합물의 분해속도를 증가시킬 뿐만 아니라, 반응생성물의 종류에도 큰 영향을 미치는 것으로 보인다. 즉, GC/FID의 분석결과 산소의 존재유무에 관계없이 모두 여러 반응생성물이 형성되지만 이들 주요 반응생성물의 종류는 서로 다른 것으로 보이는데, Fig. 4a와 4b에서 비교할 수 있듯이 산소가 없는 반응에서는 gas chromatogram상에 체류시간이 n-nitrosodiethylamine보다 더 긴 peak들이 여러 개 나타나고 있으며 산화실험시에 이들 peak의 크기가 줄어들며 동시에 체류시간이 짧은 peak들의 수가 상대적으로 증가하는 것으로 관찰되었다. 이들 peak에 해당하는 물질의 GC/MS 분석결과를 보면 모두 분자량이 106에서 479 사이에 있으며 이는 n-nitrosodiethylamine의 분자량인 102보다 큰 값이다. 따라서, 분해시 발생하는 불안정한 중간생성물간의 결합을 초래하여 분자량이 더 큰 생성물들을 만들어 내며, 이들 생성물들은 산소가 더해지는 경우 분해되어 새로운 산화생성물을 형성시키는 것으로 보인다. 산소가 더해지면 직접적인 n-nitrosodiethylamine의 산화반응에 의한 생성물들도 물론 추가적으로 발생하게 될 것이다. 생성물의 GC/MS 분석을 위하여 n-hexane으로 추출하였을 때 산소의 존재여부에 관계없이 공통적으로 구조가 확인된 유일한 화합물은 xylene으로서, 출발물질

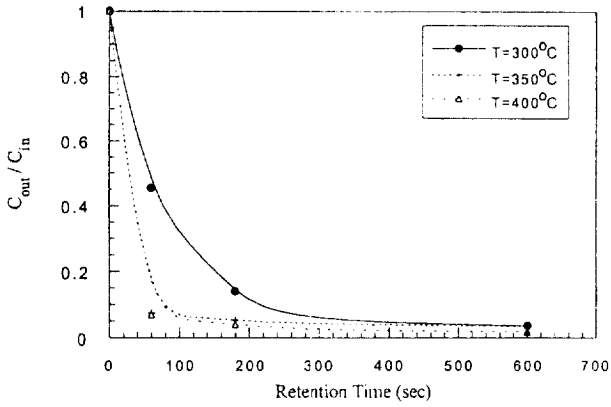

Fig. 3. Destruction of n-nitrosodiethylamine in near-critical water oxidation conditions.
(C_{in}=4000 mg/L, O_2=200 % of stoichiometric demand)

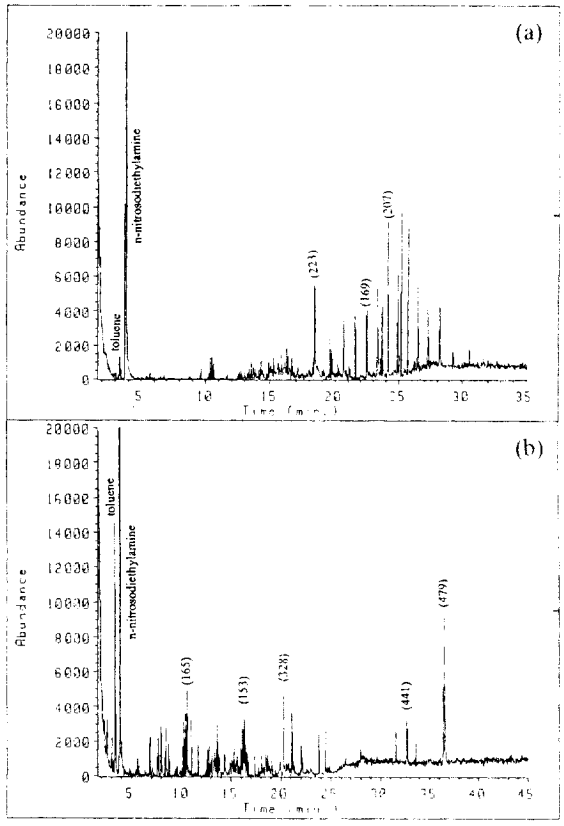

Fig. 4. Total ion chromatogram of n-nitrosodiethylamine decomposition products in SCW.
(a) without oxygen, (b) with oxygen(The numbers in the parentheses denote molecular weight as determined by GC/MS analysis).

이 방향족 고리를 가지지 않은 화합물임을 고려한다면 생성물로서 xylene이 관찰된 것은 대단히 뜻밖의 결과이다. 그러나 시료에서 얻어진 mass spectrum이 xylene의 mass spectrum과 정확하게 일치하고 있으며, gas chromatogram상의 체류시간이 일치하기 때문에 동정(identification)의 신뢰도는 높다. 한편 나머지 생성물들은 추출효율이 매우 낮았던 점으로 보아 상당한 극성을 띤 화합물들인 것으로 판단된다. n-Nitrosodiethylamine의 분해속도는 본 실험장치로 정량화하기에는 너무 빨라 분해속도식을 결정할 수 없었다. 기존의 여러 연구[15-19]결과에 의하면 초임계수내에서의 유기물의 분해속도가 초기농도의 1차 혹은 1차에 가까운 차수에 의존한다. N-nitrosodiethylamine의 분해속도도 비슷한 농도의존성을 가지는 것으로 가정한다면 Fig. 5에 나타난 바와 같이 방향족 고리를 가지지 않는 질소화합물들과 비교하면 분해속도가 acetamide[20]보다 빠르며, cyanide[21]보다는 더 느린 것이라 할 수 있다. 한편 이 화합물들의 공통적 분해특징은 질소를 함유한 방향족화합물에 비하여 그 분해속도가 빠르다는 점 이외에도 산소가 없는 상태에서도 분해속도가 대단히 빠르기 때문에 이들 화합물의 처리를 위한 공정을 설계하는 경우 산화반응뿐만 아니라 열분해나 가수분해에 의한 영향도 같이 고려되어야 한다는 점이다.

3-2. Diethylaniline의 분해

Diethylaniline의 분해연구를 위하여 500 mg/L의 수용액을 준비하여 385 ℃, 395 ℃, 415 ℃, 445 ℃의 온도에서 반응을 75초에서 165초까지 변화시키면서 진행시켰다. 각 온도에서 시간의 변화에 따라 얻어진 분해결과는 Fig. 6에 나타냈다. 이 결과에 따르면 diethylaniline은 385 ℃에서 약 1분간의 반응으로도 90 % 이상의 분해가 일어난다. 반응온도가 415 ℃ 이상인 경우에는 모든 실험조건에서 분해율이 99.9 % 이상인 것으로 관찰되었다. 이러한 분해속도는 다른 질소함유방향족화합물들에 비해 매우 큰 것이다. 그러나 반응 후의 gas chromatogram은 대단히 여러 종류의 불완전 산화물들이 형성되었다는 것을 보여주고 있다. 반응 후 시료를 methylenechloride로 추출하여 GC/MS분석을 한 결과 Fig. 7에 나타난 바와 같이 aniline, 1,3-isobenzofurandione, 2,6-bis(1,1dimethylethyl) phenol, diisononyl ester 1,2-benzenedicarboxylic acid 등이 생성되었음이 확인되었다. 이러한 생성물들의 화학구조는 benzene고리가 초임계수산화조건에서도 쉽게 분해되지 않음을 다시 한번 확인시켜 준다. 또한, 뒤의 Fig. 9에서도 알 수 있듯이, aniline이 본 화합물에 비해 그 분해속도가 대단히 느리다는 점을 주목한다면 diethylaniline이 빠르게 분해되는 이유

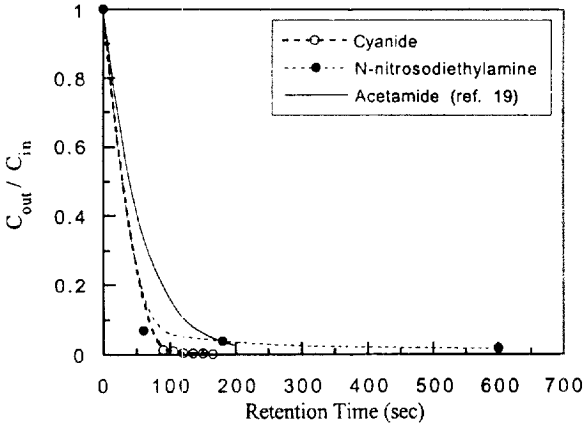

Fig. 5. Destruction of N-containing compounds at 400 ℃.

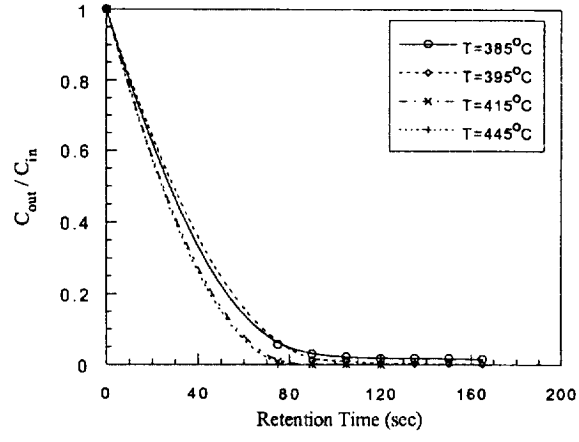

Fig. 6. Destruction of diethylaniline in supercritical water conditions (C_{in}=500 mg/L).

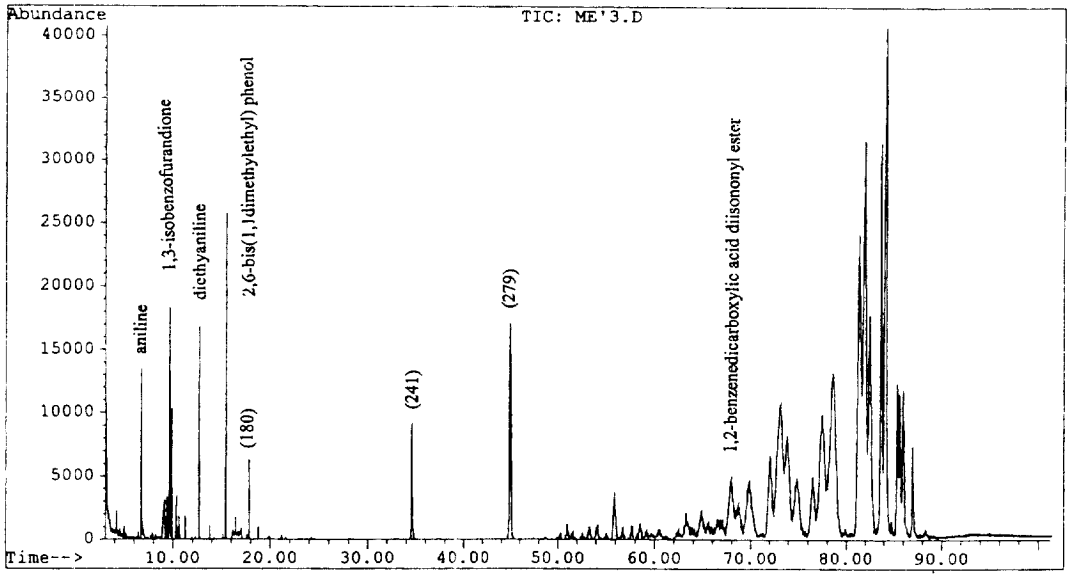

Fig. 7. Total ion chromatogram of SCWO products of diethylaniline.
(The numbers in the parentheses denote molecular weight as determined by GC/MS analysis)

는 분자내의 ethyl기가 빠르게 분해되기 때문이라는 점을 간접적으로 보여준다. 따라서, 이를 종전에 연구된 질소를 함유한 방향족탄화수소들에 대한 결과[19]와 종합하면, 질소를 함유한 물질이라 하더라도 분자내에 alkyl기를 가지고 있으면 초임계수산화조건에서 그 alkyl기의 C-H 결합이 빠르게 분해되어 본래의 분자구조는 쉽게 잃어버릴 수 있으며, 이에 비해 방향족 C-N 결합은 상대적으로 안정하다는 것을 알 수 있다. 또한 이렇게 benzene고리에 치환된 alkyl기가 파괴되는 경우 그 분해속도는 빠르다 하더라도 분자의 부분적인 분해에 불과하므로 분해가 반드시 완전산화반응으로까지 진행되지는 않으며 그러기 위해서는 benzene고리의 분해가 중요한 제약단계가 될 것으로 보인다.

3-3. Benzidine의 분해

Benzidine의 분해연구를 위하여 433 mg/L의 수용액을 준비하여 385 ℃, 405 ℃, 425 ℃, 445 ℃의 온도에서 반응을 75초에서 165초까지 변화시키면서 진행시켰다. 각 온도에서 시간의 변화에 따라 얻어진 분해결과는 Fig. 8에 나타냈다. 이 결과에 따르면 benzidine은 385 ℃에서는 분해가 상대적으로 느리게 진행되며, 온도가 증가함에 따라 분해속도가 증가하여 445 ℃에서는 165초 동안에 약 85 %의 분해율을 보이게 된다. 이러한 분해속도는 Fig. 9에 비교되어 있는 것처럼 aniline의 분해속도보다는 빠르지만 benzene의 분해속도보다는 느린 것으로서 분자구조상 두 개의 aniline이 연결된 것과 같은 형태를 가지고 있으므로 aniline보다는 빠른 분해속도를 가지며 동시에 방향족 C-N 결합의 안정성으로 인하여 benzene보다는 느릴 것이라는 예측에 정확히 부합되는 것이다. 한편 C-N 결합의 상대적 안정성은 Fig. 9의 pyridine과 같이 질소가 방향족 고리에 포함된 경우 더욱 두드러지게 관찰된다. Fig. 10에 의하면 반응 후에 대단히 여러 종류의 생성물들이 형성되었다는 것을 알 수 있다. 반응 후 시료를 methylenechloride로 추출하여 GC/MS분석을 한 결과 3,3,5-trimethyl 1-hexene, ethylcyclopentane, monomethyl ester 1,2-benzenedicarboxylic acid, dihydrochloride[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine 등이 부산물로서 형성된 것으로 나타났는데, 이 mass spectrum들은 dihydrochloride[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine을 제외하고는 reference인 Wiley Library mass spectrum들과 부합되는 정도(quality)가 65 % 이하로서 그 동정(identification)에 대한 신뢰도가 매우 높다고 보기는 어렵다. 또한 다른 방향족화합물의 산화시와는 달리 benzene고리를 가지지 않은 생성

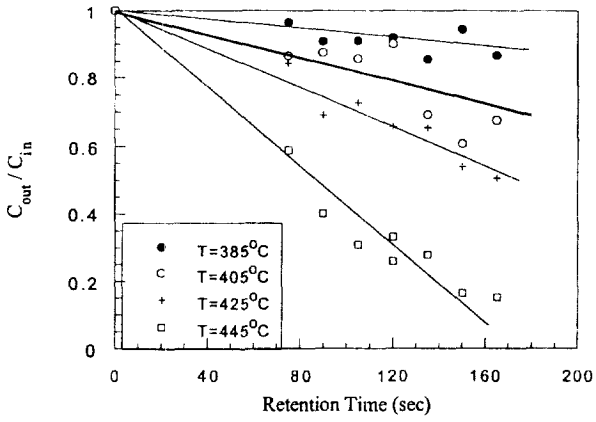

Fig. 8. Destruction of benzidine in supercritical water oxidation conditions(C_{in}=433 mg/L).

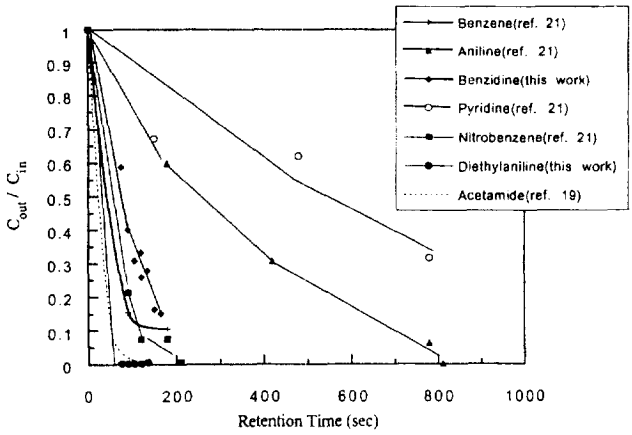

Fig. 9. Destruction of N-containing compounds at 450 ℃.

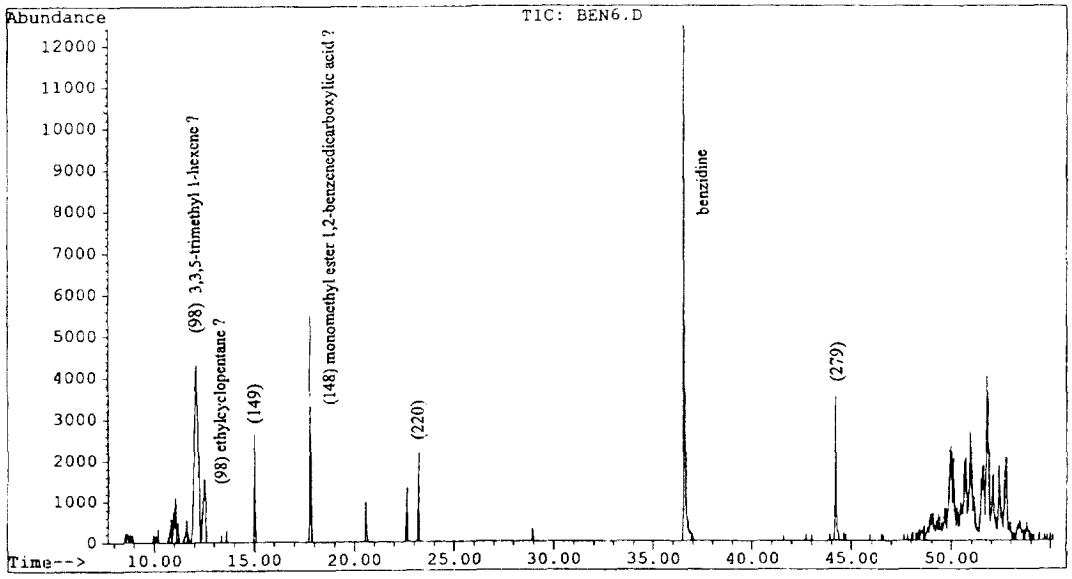

Fig. 10. Total ion chromatogram of SCWO products of benzidine.
(The numbers in the parentheses denote molecular weight as determined by GC/MS analysis)

물들이 검출된 것도 특이한 점으로 주목된다. Dihydrochloride[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine의 경우 91 %의 높은 부합도를 보여주고 있지만 chloride화합물이기 때문에 그 자체가 직접적인 생성물이라고 볼 수는 없으며 그보다는 어느 생성물이 methylenechloride로 추출하는 과정에서 화학적 변환을 일으킨 결과일 것으로 판단된다.

4. 결 론

이상의 결과를 종합하면 초임계수내에서 질소를 함유한 화합물들이 분해될 때 나타나는 중요한 특징을 요약할 수 있다. 첫째, 질소를 함유한 화합물이라 하더라도 방향족화합물이 아닌 경우에는 기존의 초임계수산화연구에 보고된 염화물들을 위주로 하는 오염물질들의 분해속도에 못지 않은 분해속도를 얻을 수 있다. 더욱이 산소가 없는 상태에서도 가수분해 또는 열분해를 통한 반응이 빠르게 진행되므로 산화반응 못지 않게 이들 반응에 대한 별도의 연구가 필요하며 경우에 따라서는 이들 물질의 제거를 위해서 이들 무산소반응의 특징을 효율적으로 이용할 수 있을 것이다. 둘째, 질소를 함유한 방향족화합물의 경우 통상적으로 초임계수산화에 의한 분해속도가 기존의 연구결과에서 보고된 염화물들의 분해속도보다 느리므로 이들의 분해시 더 높은 반응온도나 긴 반응시간 등 상대적으로 엄격한 반응조건이 필요할 것으로 보인다. 셋째, 질소를 함유한 방향족화합물이라 하더라도 alkyl기 등 benzene고리보다 쉽게 분해될 수 있는 관능기가 추가적으로 치환되어 있는 경우 그 치환기의 분해속도에 따라 모화합물의 분해속도가 결정되기 때문에 매우 빠른 분해속도를 얻을 수도 있다. 넷째, 이상의 여러 결과와 더불어 질소를 함유한 방향족화합물들의 분해생성물들은 대부분 benzene고리를 포함하고 있는 것으로 보아 이들 화합물의 완전산화를 위해서는 benzene고리의 효율적인 분해를 위한 조건을 찾아내는 것이 대단히 중요한 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초 협력연구과제 학술연구조성비(KOSEF-92-51-00-01-3)에 의하여 이루어졌으므로 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Connolly, J. F.: *J. Chem. Eng. Data,* **11**(1), 13(1966).
2. Robert, C. J. and Kay, W. B.: *AIChE J.,* **5**(3), 285(1959).
3. Robert, C. J. and Heyworth, K. E.: *AIChE J.,* **13**(1), 118(1967).
4. Tsonopoulos, C. and Wilson, G. M.: *AIChE J.,* **29**(6), 990(1983).
5. Loos, T. W., Van Dorp, J. H. and Lichtenthaler, R. L.: *Fluid Phase Equilibria,* **10**, 279(1983).
6. Japas, M. L. and Franck, E. U.: *Ber. Buns. Phys. Chem.,* **89**, 1268 (1985).
7. Japas, M. L. and Franck, E. U.: *Ber. Buns. Phys. Chem.,* **89**, 793(1985).
8. Pray, H. A., Schweickert, C. E. and Minnich, B. H.: *Ind. Eng. Chem.,* **44**, 1146 (1952).
9. Martynova, O. I.: "High Temperature and High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions", NACE-4, 131(1976).
10. Modell, M.: "Standard Handbook for Hazardous Waster Treatment and Disposal", Final Draft, McGraw-Hill, New York, NY (1986).
11. Timberlake, S. H., Hong, G. T., Simson, M. and Modell, M.: SAE Tech. Paper Ser. No. 820872(1982).
12. Staszak, C. N. and Malnowski, K. C.: *Env. Prog.,* **6**(1), 39(1987).
13. Modell, M.: "Detoxification and Disposal of Hazardous Organic Chemicals by Processing in Supercritical Water", Final Report No.DAMD 17-80-C-0078(1987).
14. Takahashi, Y., Wydeven, T. and Koo, C.: "Subcritical and Supercritical Water Oxidation of CELSS Mode Wastes", Presented at NASA Conference, XXVII COSPAR Meeting, Espoo, Finland, July(1989).
15. Lee, D. S. and Gloyna, E. F.: "Development of a Microreactor System for Supercritical Water Oxidation of Toxic Organic Compounds", Presented at the Separations Research Program Spring Conference, Austin, Texas, April(1989).
16. Lee, D. S. and Gloyna, E. F.: "Supercritical Water Oxidation of Chlorinated Phenols", Presented at SRP Fall Conference, Austin, Texas, September(1989).
17. Lee, D. S.: Ph. D. Dissertation, The Univ. Texas at Austin, Austin, TX(1990).
18. Helling, R. K.: Ph. D. Dissertation, MIT, Cambridge, MA(1986).
19. 구 찬, 이동수 : 화학공학, **32**(3), 385(1994).
20. Lee, D. S. and Gloyna, E. F.: *Environ. Sci. Technol.,* **26**(8), 1587 (1992).
21. 이규성, 이동수, 남영우, 윤홍식 : 대한환경공학회지, **16**(2), 227 (1994).