

광펜톤반응과 펜톤반응에 의한 수중 클로로페놀 분해비교연구

Degradation Of 4-chlorophenol By Photo-Fenton Process and Fenton Process in Aqueous Solutions

김현승 · 김일규*

Hyun-Seung Kim, Il-Kyu Kim*

부경대학교 환경공학과

(2011년 2월 1일 접수 ; 2011년 6월 10일 수정 , 2011년 6월 27일 채택)

Abstract

Abstract : The degradation of 4-chlorophenol by various AOPs(Advanced Oxidation Processes) including the Fenton and the photo-Fenton process has been examined. In sole Fe, UV or H₂O₂ process without combination, low removal efficiencies have been achieved. But the photo-Fenton process showed higher removal efficiency for degradation of 4-chlorophenol than those of other AOPs including the Fenton process. Generally more hydrogen peroxide was required to achieve higher removal efficiencies of 4-CP at constant dosage of FeSO₄ in both of the Fenton and the photo-Fenton processes. Based on the results, The photo-Fenton process is proposed to be the most efficient alternative for degradation of 4-chlorophenol among the processes studied in this research.

Key words : 4-chlorophenol, Fenton, Photo-Fenton, UV

주제어 : 4-클로로페놀, 펜톤반응, 광펜톤반응, 자외선

1. 서론

산업의 고도화에 따라 각 산업체로부터 배출되는 유기 독성 화합물과 농약, 축산 분뇨 등으로 상수원과 하천, 근해의 오염은 전 지구적인 문제로 그 심각성이 갈수록 커지고 있다. 특히, 환경 시스템 내에서 난분해성이며 맹독성인 여러 종류의 할로겐 화합물들이 주요한 오염물질 중 하나로 부각되고 있다. 이러한 할로겐 화합물 중에서 chlorophenol은 목재 보관제, 제초제, 살균제 등의 용도로 과다하게 사용되며 또 가죽이나 섬유, 펄프 제지 공정에서도 배출되고, 또한 그 사용량과 환경 시스템 내에서의 독성, 난분해성으로 특

히 중요한 환경오염물질로 알려져 있다(류 등, 2003; 정 등, 1998; 신 등, 1997; Gamil et. al., 2003; Bin et. al., 2002).

이러한 chlorophenol은 암과 기형을 유발할 수 있고, 생물학적 처리에 의해 처리되지 못한 폐놀류를 함유하고 있는 슬러지를 매립 처분할 경우 토양 및 지하수 오염의 원인이 되는 등 2차 오염을 유발할 가능성도 내포하고 있다. 그리고 폐놀계 유기화합물이 지닌 독성으로 인해 생물학적 분해가 어렵기 때문에 용매 추출법, 활성탄 흡착법 또는 고온, 고압의 공정을 동반하는 습식 산화법 등에 의해 처리되고 있는데, 이러한 방법은 오염물질을 단지 한 상(phase)에서

* Corresponding author Tel:+82-51-629-6528, Fax:+82-51-629-6523, E-mail: ikkim@pknu.ac.kr(Kim, I.)

다른 상(phase)으로 이동시켜 2차 오염을 유발하거나 새로운 2차 오염 물질을 생성하기도 하고, 비용도 많이 드는 등 그 처리의 한계를 지니고 있다(류 등, 2003; 정 등, 1998; 신 등, 1997; 김 등, 2003). 따라서 이러한 문제점들을 최소화시킬 수 있는 새로운 처리 기술의 개발이 필요하며, 이 같은 상황에서 최근 고급산화처리공정(Advanced Oxidation Process)에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

고급산화처리공정은 보통의 산화공정에서 사용하는 산화제보다 더욱 강력한 산화력을 가지는 OH 라디칼을 공정 중에 생성시켜 이 라디칼이 유기화합물을 CO₂나 H₂O 또는 HCl등의 무기물화(mineralization)된 물질로 분해시키는 기술을 말한다. 이러한 기술로는 오존이나 과산화수소에 UV를 조사하는 방법, 철염(II)과 과산화수소를 사용하는 Fenton 산화법, 초음파를 이용하는 방법 등을 예로 들 수 있다(정 등, 1994; 강, 1999; 이 등, 2004; Dingwang et al., 1999; Kim et. al., 2001).

이들 AOP 방법 중 UV/H₂O₂ 공정은 조사되는 UV의 촉매 작용으로 산화제 H₂O₂로부터 발생하는 여러 종류의 자유 라디칼(HO₂, OH 등)의 강력한 산화력으로 미생물을 비롯한 여러 유기오염물질 등 폐수 속의 오염물질을 최종적으로 CO₂와 H₂O, minerals 등의 무해한 화합물로 산화시키거나 생물학적 분해 가능한 물질로 전환시키는 공정이다(김, 1998). Fenton 반응은 H₂O₂와 2가 철의 반응을 통해 산화반응성이 큰 화학종을 생성시켜 오염물질을 분해하는 방법으로 잘 알려져 있다(임 등, 2005). Photo-Fenton 반응은 Fenton 반응과 UV/H₂O₂ 공정이 결합된 방법으로서 역시 유기물질들과 비선택적으로 반응하는 OH 라디칼을 생성한다. 아래 식에 나타난 바와 같이, Fenton 반응에서 생긴 Ferric hydroxy complexes, Fe(OH)²⁺들은 UV에 의하여 광분해 되어 Fe²⁺와 OH 라디칼을 생성한다(Bauer et al., 1999; Engwall et. al., 1999).

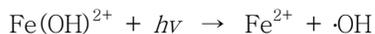


Photo-Fenton 반응에서는 기존의 Fenton 반응과 UV/H₂O₂ 반응보다 더 많은 양의 OH 라디칼이 생성되어 독성 유기물 산화를 가속시키며, UV를 이용한 Fe³⁺의 광환원에 의하여 Fe²⁺가 연속적으로 재생되어 공급되므로 H₂O₂가 잔존하는 동안에는 지속적으로 OH 라디칼을 생성하게 되고, 따라서 초기 철염의 주입량을 현저히 줄일 수 있어 최종적으로 철 슬러지의 발생량이 감소되는 것으로 보고되었다(조 등, 2000; Faust et. al., 1990). 또한, Fe²⁺의 광화학적 재생에 가시광선까지 포함되는 넓은 범위의 파장을 가진 광선이 이용되므로 UV lamp에서 조사되는 광선을

UV/H₂O₂ 반응보다 더 효율적으로 사용할 수 있어 상대적으로 에너지가 절감되는 효과를 가져 올 수 있다. 즉 기존의 Fenton 반응에 UV를 조사하여 Fe²⁺와 H₂O₂와의 반응에 의해 생성된 Fe³⁺를 바로 응집공정에 이용하기 전에 다시 Fe²⁺로 재환원시켜 더 많은 OH 라디칼을 생성함으로써 Fenton 반응에 비해 Photo-Fenton 반응이 뛰어난 산화특성을 가지고 있다고 보고되었다(조 등, 2000; Bauer et al., 1999; Engwall et. al., 1999).

기존의 chlorophenol의 분해처리연구는 주로 TiO₂, Degussa 등과 같은 광촉매에 의한 것과 미생물을 이용한 방법으로 구분할 수 있다. 광촉매를 이용한 처리의 경우 분해효율이 50%~80%에 이르지만 장시간의 반응시간을 필요로 한다(김 등, 2003; 조 등, 2006). 생물학적인 처리법으로 미생물을 이용한 경우에서도 90% 이상 분해 처리하는데 10시간 이상의 반응시간을 필요로 하는 연구 결과를 보였다(김 등, 1999). 이러한 기존의 연구는 단일 방법의 적용을 통해 Chlorophenol의 처리 효율을 평가하였으며, 장시간의 처리시간으로 인한 비용의 증가와 2차 부산물의 처리에 대한 문제점, 다양한 환경오염물질에의 적용시 한계성을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 현재 많이 사용되고 있는 chlorophenol 중 하나인 4-chlorophenol(4-CP)을 대상 물질로 선택하여 고도산화처리공정들(UV/H₂O₂, Fenton, Photo-Fenton)을 적용하고 비교함으로써 수중 4-chlorophenol의 분해 특성을 파악하고 가장 효과적인 처리 방법을 찾고자 하였다. 펜톤공정과 광펜톤공정에서의 H₂O₂의 주입농도, UV 등이 얼마나 4-CP 분해에 영향을 미치는지 중점적으로 비교되고 조사되었다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 대상시료

본 실험에 사용한 시약은 4-chlorophenol(순도 98.0%, Junsei Chemical Co.)과 과산화수소(30% w/w, Junsei Chemical Co.)를 사용하였으며, Fenton 산화에서는 황산 철염(FeSO₄·7H₂O, ≥99.0% purity, Sigma-Aldrich, Inc.), 그리고 pH조절을 위해 질산(HNO₃, 60% purity, DC Chemical Co.)과 수산화나트륨(NaOH, ≥96% purity, Yakuri Pure Chemicals Co.)을 사용하였다. 이온세기 조절을 위해 과염소산나트륨(NaClO₄, 10% purity, Samchon Chemical Co.)을 사용하였고 4-CP 추출에 사용된 Hexane은 Fisher Scientific사(순도 99.8%, HPLC grade) 제품을 이용하였다.

2.2 광촉매 제조

본 실험에서 사용한 TiO₂ 광촉매는 sol-gel 법으로 제조하였다(Ha, 2005). 전구체로는 Titanium Tetraisopropoxide (TTIP, Ti[OCH(CH₃)₂]₄)을 사용하였고, TTIP와 증류수의 균일한 혼합을 위해 공통용매로 isopropyl alcohol (C₃H₇OH)를 사용하였으며, pH 조절을 위해서는 HCl을 첨가하였다. 먼저 Titanium Tetraisopropoxide 용액에 isopropyl alcohol을 혼합한 후, 1.5M HCl용액을 이용해서 pH를 3으로 조절하였다. 위와 같이 혼합한 용액을 180분 동안 3000rpm으로 강제 교반시킨 뒤, Dry oven에서 105°C에서 24hr 동안 건조시킨 다음 500°C에서 1시간 동안 소성시켜 TiO₂ powder를 제조하였다.

2.3 반응기

Fig. 1은 실험 장치를 나타낸 것이다. 본 연구에서는 4-CP를 회분식(batch) 반응기를 사용하여 분해하는 실험을 진행하였다. 본 실험에 사용된 실험 장치는 반응기, 자외선램프, 교반기 등으로 구성되어 있다. 반응기의 용량이 600mL이고 자외선이 투과 가능한 pyrex glass로 제조하였으며, 중앙 tube에 UV lamp(15W, Sankyo Denki Com. Blacklight Blue lamp, F15T8BLB, 파장 : 315~400nm)를 설치하였고 광원이 외부로 방출되는 것을 차단하도록 반응기 외부 전 영역을 알루미늄 호일로 둘러쌌다. 그리고 자외선램프에 의한 과열을 방지하기 위해 중앙 tube 외부에 냉각관을 설치해 냉각수를 주입시켜 일정한 온도를 유지시켜 주었다. pH 조절은 수산화나트륨과 질산을 이용하였는데 염소이온이 OH라디칼의 scavenger로 작용하는 것을 막기 위해 질산을 사용하였다. pH는 반응기의 관에 삽입하여 측정하였다. 반응기에는 교반기를 설치하여 반응 용액이 균질한 상태를 유지하도록 하였다. 반응기의 상부는 Teflon tape을 이용하여 외부와 차단하였다.

2.4 시료분석

펜톤 및 광펜톤 처리 후 4-CP 용액과 Hexane을 각각 5mL씩 취하여 혼합한 뒤 Vortex mixer을 이용하여 1분간 격렬히 혼합하여 4-CP를 Hexane 층으로 추출하였다. 추출 후 수층과 Hexane층의 완전한 분리를 위하여 원심분리기에서 3000rpm의 속도로 1분간 원심분리를 실시하였다. 분리 후 Hexane층만 따로 취하였으며, 그 중 2μl를 GC 주입용 실린지를 이용하여 GC-ECD에 직접 주입하였다. 추출액 내에 존재하는 4-CP의 농도를 분석하기 위해서 Rxi-5ms(RESTEK사, 0.25mm x 30m x 0.25μm)와 전자포획검출기(Electron Capture Detector(ECD))가 장착된 Agilent Technologies사 GC를 사용하여 분석하였다.

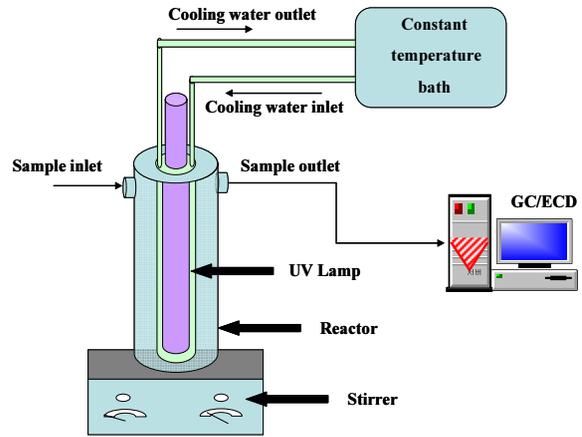


Figure 1. Schematic diagram for experimental set-up

다. 주입구의 온도는 250°C로, 검출기의 온도는 280°C로 유지시켰으며, 오븐의 온도프로그램은 초기 50°C에서 1분 지속되다가 10°C/min의 속도로 150°C까지 상승한 다음, holding time 없이 바로 20°C/min의 속도로 250°C까지 상승한 다음 종료하도록 조정하였다. 운반 기체는 일정 유량으로 흐르는 초고순도 질소(99.999%) 기체를 이용하였으며 시료는 주입구에 직접 2μl를 주입(direct injection method)하였다. 그리고 적절한 범위 내에서, 다양한 농도를 가지는 4-CP 표준용액을 제조하여 미리 작성된 검량선과 retention time 정보를 통하여 4-CP의 농도를 분석하였다. 이 때, 보다 정밀한 농도 분석을 위하여 모든 실험에 대하여 동일한 샘플을 2번 이상씩 분석하였다. 이 방법으로 추출을 하여 분석을 진행하였을 경우 회수율은 85~92%로 나타났으며 GC-ECD에서 4-CP의 검출한계는 10ppb이하로 확인되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Blank Test

4-CP의 분해효과를 명확하게 하기 위해서 blank test를 먼저 실시하였다. pH를 3로 맞추고 4-CP의 초기농도를 10ppm으로 하여 실험을 실시하였다. **Fig. 2**에 나타난 바와 같이, 240분 동안 magnetic stirrer를 이용하여 교반하면서 광촉매, 철염, 그리고 UV를 각각 단독으로 적용했을 때 광촉매와 철염의 경우에는 5%미만의 미미한 농도 감소를 보이고, UV 경우에는 10% 정도의 농도 변화를 보였다. 광촉매와 철염의 경우 광반응에 의한 제거가 아닌 흡착에 의한 제거로 판단이 되며, UV 단독공정의 경우는 4-CP가 분해되기는 하지만 그 분해되는 정도는 10%정도로 높지 않음을 알 수 있다.

3.2 펜톤 공정의 과산화수소 주입량에 따른 영향

4-CP 수용액의 pH를 3으로 조정하고, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 농도는 $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 로 일정하게 유지시킨 상태에서 과산화수소(H_2O_2)의 농도를 각각 $5 \times 10^{-5}\text{M}$, $1 \times 10^{-4}\text{M}$, $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 로 다르게 설정하여 실험을 진행하였다. Fig. 3는 각각 다른 과산화수소의 주입농도 조건에서 4-CP 농도 변화를 나타낸 것이다. 과산화수소의 농도가 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 일 때는 초기 1분까지 4-CP가 약 50% 가까이 분해되었고, 1분 이후에도 지속적으로 농도의 감소를 보이다가 5분이 경과한 뒤 거의 100% 모두 분해되었다. 과산화수소 농도가 $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 일 때는 반응 시작 후 1분이 경과하기까지 4-CP 농도가 초기 농도의 약 40%수준까지 급격히 감소하다가, 2분이 경과하기까지는 감소폭이 조금 둔화되고 3분

이 경과한 뒤에는 거의 100% 모두 분해되었다. 그리고 과산화수소 농도가 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 일 때는 1분이 경과하였을 때 4-CP 농도가 초기 농도의 약 20%수준까지 매우 급격히 감소하는 분해반응이 일어나고 그 이후 2분이 경과하기까지는 역시 감소폭이 조금 둔화되고 3분이 경과하기 전에 모든 4-CP가 분해되었다. 이 결과로 보아, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 농도가 일정하고 과산화수소를 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 에서 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 의 범위까지 과산화수소 주입량을 증가시키면 4-CP의 분해 속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 이는 과산화수소가 아래 반응식에 따라 2가의 철염과 반응하면서 OH 라디칼을 다량 발생하게 되는데, 과산화수소 주입량이 늘어나면 생성되는 OH 라디칼도 더 많아지므로 4-CP 분해에 더 효과적인 것으로 사료된다.



4-CP는 페놀의 분자구조에 염소 하나가 붙어있는 구조를 이루고 있다. 분해공정에 의해 4-CP의 이러한 구조가 100% 분해된다고 가정하면, Cl^- 의 형태로 떨어져 나오게 될 것이다. 실제로 Fe(VI) 산화 반응에 의해 Cl^- 가 생성되어 나오는 정도를 확인해 보기 위하여 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 실험을 통하여 알아보았다. Fenton 반응을 사용하여 4-CP를 분해 시켰을 때, 3분 안에 거의 100%의 4-CP가 분해되었는데 이 때 생성된 Cl^- 의 농도는 이론적으로 생성되어야 할 Cl^- 농도의 82%이었고 5분이 경과했을 때는 약 90%수준을 나타내었다. 이는 4-CP가 100% 분해되었다 하더라도 100% 모두 최종산물로 분해 된 것이 아니기 때문에 Cl^- 을 포함하는 중간생성물들이 존재할 것으로 판단된다. 이는 선행연구(조, 2006; Kang et. al., 1995)에서도 유사한 결과를 나타내었으며, 이론적인 Cl^- 농도와 실제 측정된

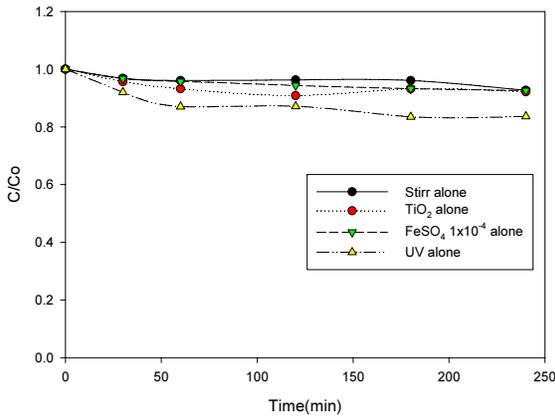


Figure 2. Concentration changes of 4-chlorophenol in blank tests (Experimental conditions : pH 3.0, I=0.05M NaClO₄)

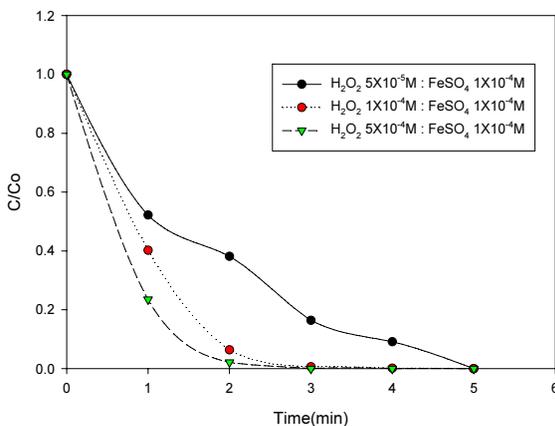


Figure 3. Degradation of 4-chlorophenol by Fenton oxidation at different dosages of H₂O₂ (Experimental conditions: pH 3.0, I=0.05M NaClO₄)

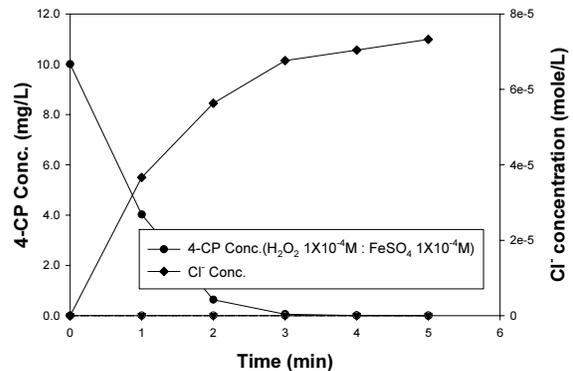


Figure 4. The Concentration changes of 4-chlorophenol, chloride ion by Fenton's reagent process (Experimental conditions : 10mg/L 4-chlorophenol, pH 3.0, I=0.05M NaClO₄)

Cl⁻ 농도의 차이는 Cl이 다른 부산물의 형태로 존재할 것이라는 것을 의미한다.

3.3 펜톤공정과 광펜톤공정의 4-CP 분해 효율 비교

Fig. 5에 나타난 바와 같이, 4-CP 수용액의 pH를 5로 조정하고, FeSO₄ · 7H₂O의 농도는 1.0 × 10⁻⁴M로 일정하게 유지시킨 상태에서 과산화수소(H₂O₂)의 농도를 각각 5 × 10⁻⁵M, 1 × 10⁻⁴M, 5 × 10⁻⁴M로 다르게 설정하고 UV 광원의 존재를 하나의 영향인자로 도입하여 Fenton 공정과 photo-Fenton 공정을 비교하는 실험을 시도하였다. 우선 펜톤공정에서 과산화수소의 농도가 5 × 10⁻⁵M일 때는 초기 4분까지 4-CP가 약 70% 가까이 분해되었고, 그 이후에는 거의 분해가 일어나지 않았다. 과산화수소 농도가 1 × 10⁻⁴M일 때도 반응 시작 후 4분이 경과하기까지 4-CP 농도가 초기 농도의 약 18%수준까지 급격히 감소하다가, 그 뒤부터는 거의 분해가 일어나지 않았다. 그리고 과산화수소 농도가 5 × 10⁻⁴M일 때는 2분이 경과하였을 때 4-CP 농도가 초기 농도의 약 20%수준까지 매우 급격히 감소하는 분해반응이 일어났으며 그 이후 4분이 경과하기까지는 감소폭이 조금 둔화되면서 90%수준까지 감소하고, 4분 이후로는 거의 분해가 일어나지 않아 4-CP 농도에 거의 변화가 없었다.

그러나 위 3가지 Fenton 공정 실험조건에 각각 UV만을 추가한 photo-Fenton 공정의 경우에는 3가지 경우 모두에서 반응시간 4분 안에 모든 4-CP가 빠르게 분해되는 양상을 보여 UV가 4-CP분해에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. Fig. 6은 이러한 영향을 보다 더 명확하게 구분하여 나타내기 위해 여러 가지 공정들을 4-CP 분해반응에 적용하여 비교한 결과이다. pH 5의 수용액 조건에서, 철염과 UV를 결합한 공정은 4-CP를 거의 분해하지 못하고 과산화수소와 UV를 결합한 공정은 4-CP를 분해할 수는 있지만 반응시간 30분 동안 20%정도를 분해하는데 그쳤다. 반면 Fenton 공정은 반응시간 4분 만에 82% 정도의 4-CP를 분해하는 결과를 나타냈고 photo-Fenton 공정의 경우에는 반응시간 4분 내에 100%의 4-CP 전부를 분해한 결과를 보여주고 있다. 따라서 위에서 적용된 4-CP 분해공정들 중에서 유사한 실험조건에서는 photo-Fenton 공정이 4-CP 분해에 가장 우수한 것으로 나타났다.

Fig. 7은 세로축에 자연로그를 취하여 다양한 공정들의 초기 5분 분해반응 동안 4-CP의 농도변화를 나타낸 것이다. 대체적으로 분해반응이 급속히 일어나는 초기 5분 동안 거의 모든 공정들이 1차 반응을 따르고 있음을 나타내고 있다. 각 운전조건에 따른 반응상수(K)는 Table 1에 나타내었다.

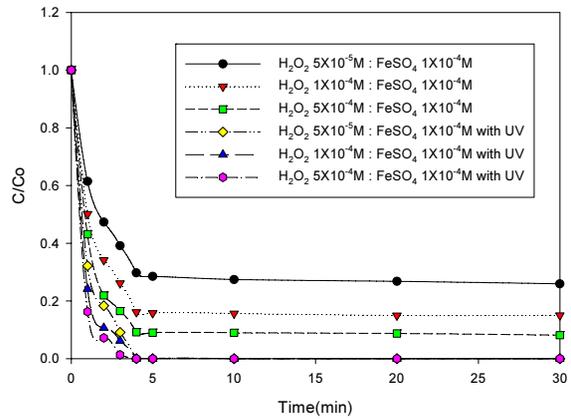


Figure 5. Degradation of 4-chlorophenol by different processes with constant Fe²⁺ concentration (Experimental conditions : Fe²⁺=1x10⁻⁴M, pH 5.0, I=0.05M NaClO₄)

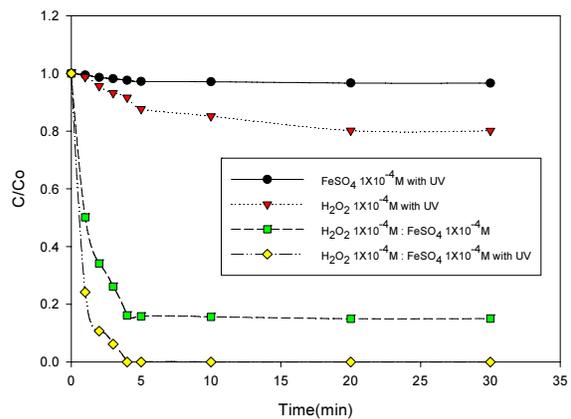


Figure 6. Degradation of 4-chlorophenol by various combination processes (Experimental conditions : pH 5.0, I=0.05M NaClO₄)

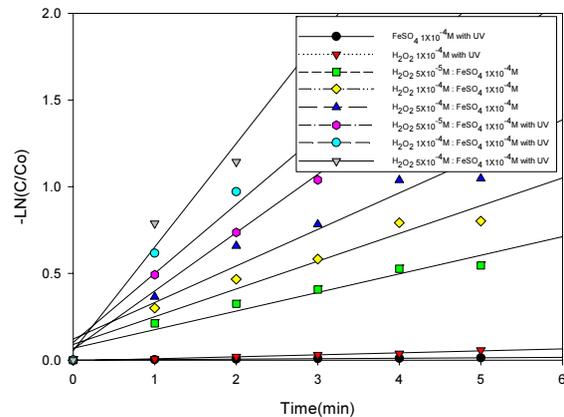


Figure 7. The Degradation of 4-chlorophenol by various combination processes during first 5min. of reaction time (vertical : log scale) (Experimental conditions : 10mg/L 4-CP, pH 5.0, I=0.05M NaClO₄)

Table 1. The rate constant of 4-chlorophenol by various combination processes

Conditions	rate constant (K)
FeSO ₄ 1×10 ⁻⁴ M with UV	2.537E-03
H ₂ O ₂ 1×10 ⁻⁴ M with UV	1.129E-02
H ₂ O ₂ 5×10 ⁻⁵ M : FeSO ₄ 1×10 ⁻⁴ M	1.073E-01
H ₂ O ₂ 1×10 ⁻⁴ M : FeSO ₄ 1×10 ⁻⁴ M	1.600E-01
H ₂ O ₂ 5×10 ⁻⁴ M : FeSO ₄ 1×10 ⁻⁴ M	2.107E-01
H ₂ O ₂ 5×10 ⁻⁵ M : FeSO ₄ 1×10 ⁻⁴ M with UV	3.363E-01
H ₂ O ₂ 1×10 ⁻⁴ M : FeSO ₄ 1×10 ⁻⁴ M with UV	3.979E-01
H ₂ O ₂ 5×10 ⁻⁴ M : FeSO ₄ 1×10 ⁻⁴ M with UV	5.974E-01

4. 결 론

- 1) 수용액 상에서 4-CP는 Fenton 반응과 Photo-Fenton 반응에 의해 신속하게 분해되었으며, 모든 경우에서 1차 반응을 따르는 것으로 나타났다.
- 2) 4-CP는 광촉매, 철염, 그리고 UV를 단독으로 적용했을 때 광촉매와 철염의 경우에는 5%미만의 미미한 농도 감소를 보이고, UV 경우에는 10% 정도의 농도 감소를 보였다.
- 3) Fenton 공정에서는, pH 3.0의 실험조건에서 FeSO₄ · 7H₂O의 농도를 일정하게 설정하고 과산화수소를 5×10⁻⁵M에서 5×10⁻⁴M의 범위까지 주입량을 증가시키면 4-CP의 분해 속도가 과산화수소 주입량에 비례하는 것으로 나타났다.
- 4) Fenton 반응을 사용하여 4-CP를 분해시키는 실험에서 pH 3.0의 실험조건에서 3분 안에 거의 100%의 4-CP가 분해되었는데 이 때 생성된 Cl⁻의 농도는 이론적으로 생성되어야 할 Cl⁻농도의 82%이었고 5분이 경과했을 때는 약 90%수준을 나타내었다. 이 결과는 Cl⁻이 다른 중간생성물질의 형태로 존재할 것이라는 것을 의미한다.
- 5) 각 공정별로 4-CP 분해효율을 비교해 본 결과, pH 5.0의 실험조건에서 분해효율을 높은 순으로 나열하면 Photo-Fenton 공정, Fenton 공정, H₂O₂/UV 공정의 순으로 Photo-Fenton 공정이 가장 분해효율이 좋은 것으로 나타났다. 또한 동일한 실험조건일 때, 반응이 시작 후 4분을 경과하였을 때의 4-CP 분해효율을 비교해 보면 Photo-Fenton 공정이 Fenton 공정보다 약 18%정도 더 높은 것으로 나타났다.
- 6) 기존 연구에서 박테리아, 광촉매, Fenton, H₂O₂/UV 공정 등을 통해 분해 연구가 진행이 되었으나, 본 연구에서 Photo-Fenton 공정이 5분 이내의 짧은 시간 내에 99.9% 이상의 분해효율에 도달한 것에 비하여 상대적으로 낮은 효율과 긴 처리 시간을 보였다. 본 연구를 통한 결과를 바탕으로 최적의 운전 조건을 도출하여 Photo-Fenton 공정을

4-CP는 물론 다양한 종류의 난분해성 유기오염물질의 분해에 적용할 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

This research work was supported by the Korea Meteorological Administration Research and Development Program under Grant RACS 2009-4002.

5.참고문헌

- 강준원 (1999) 고도산화기술(AOT : Advanced Oxidation Technology)의 수처리 응용, *화학세계*, **39**(6), pp35-50.
- 김수명 (1998) 난분해성 유기오염물의 화학적 산화를 위한 Photo-Fenton 반응의 기초 연구, *대한환경공학회지*, **20**(10), pp1385-1394.
- 김지민, 이성우, 이지수, 박주용, 심재우 (2003) 황성탄의 종류에 따른 p-chlorophenol의 kinetic 흡착 특성에 관한 연구, *Applied Chemistry*, **7**(1), pp285-288.
- 류정, 김현규, 원성호, 황상면, 김상민, 김남기, 이용철 (2003) 합성수지 흡착제에 의한 p-chlorophenol 및 2,4-dichlorophenol의 액상흡착평형특성에 관한 연구, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(5), pp650-656.
- 신현욱, 조영하, 권오섭 (1997) 혐기성 슬러지와 침출수를 이용한 Chlorophenols의 혐기성 분해 특성, *J. KSWQ*, **13**(2), pp155-164.
- 이호신, 김경호, 강상규, 이원목 (2004) 나노 반도체 광촉매 동향 및 정보분석, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **7**(2), pp27-39.
- 임학규, 남궁규철, 윤제용 (2005) 펜톤 화학 반응의 이론적 이해, *한국공업화학회지*, **16**(1), pp9-14.

- 정연규, 김진옥 (1994) “TiO₂ 촉매막+UV+H₂O₂” 고도산화법 (AOP)을 이용한 페놀 분해, *대한토목학회논문집*, **14**(3), pp645-654.
- 정훈봉, 공인철, 이의상 (1998) 혐기성 미순응슬러지와 순응슬러지의 클로로페놀 탈염소 능력 비교, *J. of KSEE*, **20**(9), pp1279-1286.
- 조성혜 (2006) TiO₂ 광촉매를 이용한 Polycyclic Aromatic Surfur Hydrocarbons (PASHs)와 TCE의 분해특성 연구, *부경대학교 석사 학위논문*.
- 김정화, 오경근, 김승옥, 이성택, 홍석인 (1999) Cometabolic biodegradation of phenol and 4-chlorophenol, *한국생물공학회 추계학술발표회*, pp429-432.
- 조일형, 고영림, 이소진, 이홍근, 조경덕 (2000) Fenton 및 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 염색 폐수의 처리에 관한 연구, *한국환경위생학회지*, **26**(4), pp29-37.
- B. C. Faust and J. Hoigne (1990) Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radical in clouds, fog and rain, *Atmos. Environ.*, **24A**(1), pp79-87.
- Bigda, R. J. (1996) Fenton's chemistry : an effective advanced oxidation process, *Environ. Technol.* pp34-39.
- Bin yue, Yan zhou, Jingyu xu (2002) Photocatalytic Degradation of Aqueous 4-Chlorophenol by Silica-Immobilized Polyoxometalates Department of Chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, pp.1325-1329.
- Dingwang Chen and Ajay K. Ray (1999) Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂, *Applied Catalysis B: Environ.*, **23**, pp143-157.
- Gamil Alhakimi, Saleh Gebril and Lisa H. Studnicki (2003) Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater, *J. Photochem. Photobio. A:Chem.*, **157**, pp103-109.
- Hongsang Rho, Hassan A. Arafat, Barry Kountz, Relva C. Buchanan, Neville G. Pinto and Paul L. Bishop (2001) Decomposition of hazardous organic materials in the solidification stabilization process using catalytic-activated carbon, *Waste Management*, **21**, pp343-356.
- Huang, C. P., C. Dong and Z. Tang. (1993) Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*. **13**, pp361-377.
- Il-Kyu Kim, Chin-Pao Huang and Pei C. Chiu (2001) Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution, *Wat. Res.*, **24**(18), pp4370-4378.
- Il-Kyu Kim, Seok-Jun Yoa, Jea-Keun Lee and Chin-Pao Huang (2003) Reaction pathways and kinetic modeling for sonochemical decomposition of benzothiophene, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(6), pp1045-1053.
- J. W. Kang, H. S. Park and K. H. Choei (1995), Photocatalytic degradation of organic pollutants over a TiO₂ semiconductor, *J. of KSEE*, **17**(3), pp283-294.
- Jacek S. Miller (2005) Rose Bengal-sensitized photo oxidation of 2-chlorophenol in water using solar simulated light, *Water Research*, **39**, pp412-422.
- Jih-Gaw and Ying-Shih Ma (2000) Oxidation of 2-chlorophenol in water by ultrasound/Fenton method, *Journal of Environmental Engineering*, pp130-137.
- Kuo, W. G. (1992) Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, **26**(7), pp881-886.
- M. A. Engwall, J. J. Pignatello and G. Domenico (1999) Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction, *Water Res.*, **33**(5), pp1151-1158.
- R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare and T. Krutzler (1999) The Photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments, *Catal. Today*, **53**, pp131-144.
- Xiaojing Li, Jerry W. Cabbage, Troy A. Tetzlaff, and William S. Jenks (1999) Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 1. The Hydroquinone Pathway, *J. Org. Chem.*, **64**, pp8509-8524.