



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

고도산화처리공정(AOPs)을 이용한
수중에서 Lindane의 분해특성 연구



2010년 2월

부경대학교 대학원

환경공학과

이주현

공학석사 학위논문

고도산화처리공정(AOPs)을 이용한
수중에서 Lindane의 분해특성 연구

지도교수 김 일 규

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2010년 2월

부경대학교 대학원

환 경 공 학 과

이 주 현

이주현의 공학석사 학위논문을 인준함.

2010년 2월



주	심	공학박사	김 상 단
위	원	공학박사	여 석 준
위	원	공학박사	김 일 규



목 차

I. 서론	1
II. 이론적 배경	4
2.1 Lindane	4
2.1.1 Lindane의 특성	5
2.1.2 Lindane의 이용과 인체에 대한 영향	7
2.1.3 Lindane의 처리방법에 대한 선행연구	8
2.2 고도산화처리공정(Advanced Oxidation Processes, AOPs)	9
2.2.1 UV/H ₂ O ₂ 공정	9
2.2.2 Fenton 공정	11
2.2.2.1 Fenton 반응의 mechanism	12
2.2.2.2 pH의 영향	15
2.2.2.3 Fenton 시약 주입량의 영향	16
2.2.2.4 중화 및 철염 제거	16
2.2.3 Photo-Fenton 공정	17
2.2.3.1 Photo-Fenton반응의 mechanism	17
2.2.3.2 pH의 영향	18
III. 연구방법	20
3.1 시약	20
3.2 반응기의 구성	20
3.3 실험방법	22
3.3.1 UV/H ₂ O ₂ 공정	22
3.3.2 Fenton 및 Photo-Fenton 공정	22
3.3.3 Lindane의 분석방법	23
3.3.4 중간생성물 분석	23
IV. 결과 및 고찰	26
4.1 UV/H ₂ O ₂ 공정	26
4.1.1 Blank Test	26
4.1.2. UV/H ₂ O ₂ 공정	26

4.1.3 초기 pH에 따른 UV/H ₂ O ₂ 공정 효율의 변화	28
4.2 Fenton 공정	33
4.2.1 Blank Test	33
4.2.2 Fenton 반응의 반응차수 결정	33
4.2.3 H ₂ O ₂ 주입량 변화에 따른 Fenton 공정 효율의 변화	34
4.2.4 FeSO ₄ ·7H ₂ O 주입량에 따른 Fenton 공정 효율 변화	35
4.2.5 초기 농도 변화에 따른 Fenton 공정 효율 변화	35
4.2.6 pH 변화에 따른 Fenton 공정 효율 변화	36
4.3 Photo-Fenton공정	47
4.3.1 H ₂ O ₂ 주입량 변화에 따른 Photo-Fenton 공정 효율의 변화	47
4.3.2 FeSO ₄ ·7H ₂ O 주입량에 따른 Photo-Fenton 공정 효율 변화	48
4.3.3 초기 농도 변화에 따른 Photo-Fenton 공정 효율 변화	48
4.3.4 Fenton 시약 주입량의 변화에 따른 효율 비교	49
4.3.5 각 공정별 분해효율 비교	49
4.4 중간 생성물 연구	59
V. 결론	62
VI. 참고문헌	64

표 목 차

Table 1 Chemical identity and Physical/chemical properties of Lindane	6
Table 2 Oven temperature programs for analysis of Lindane and its intermediates	25

그 림 목 차

Fig. 1 Structure of alpha, beta, gamma, delta and epsilon HCH isomers.	5
Fig. 2 Schematic diagram of reactor for AOPs process.	21
Fig. 3 Diagram for Lindane analytical procedure.	24
Fig. 4 Blank test of Lindane (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	29
Fig. 5 Degradation of Lindane with UV or H_2O_2 alone (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	30
Fig. 6 Degradation of Lindane by UV irradiation in the presence of H_2O_2 (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	31
Fig. 7 Degradation of Lindane at various pH by UV/ H_2O_2 process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{H}_2\text{O}_2=10\text{mM}$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	32
Fig. 8 Removal of Lindane with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ alone (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	37
Fig. 9 Time vs. $-\ln(C/C_0)$ plot by batch reactor (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	38
Fig. 10 Effect of the H_2O_2 concentration on degradation of Lindane in the Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	39
Fig. 11 H_2O_2 concentration vs. rate constant(k) in the Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	40
Fig. 12 Effect of the Fe^{2+} concentration on degradation of Lindane in the Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	41
Fig. 13 Fe^{2+} concentration vs. rate constant(k) in the Fenton process	

(Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	42
Fig. 14 Effect of the initial concentration on degradation of Lindane in the Fenton process (Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	43
Fig. 15 Effect of the initial concentration on degradation of Lindane in the Fenton process (Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	43
Fig. 16 Effect of the initial pH on degradation of Lindane in the Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	45
Fig. 17 pH vs. rate constant(k) in the Fenton process (Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$). ...	46
Fig. 18 Effect of the H_2O_2 concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	50
Fig. 19 H_2O_2 concentration vs. rate constant(k) in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	51
Fig. 20 Effect of the Fe^{2+} concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0.01\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.01\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	52
Fig. 21 Fe^{2+} concentration vs. rate constant(k) in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0.01\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.01\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	53
Fig. 22 Effect of the initial concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=0.01\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.01\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	54
Fig. 23 Initial Lindane concentration vs. rate constant(k) in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=0.01\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.01\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	55
Fig. 24 Effect of the Fenton reagent concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	56

Fig. 25 The degradation of Lindane by various combination processes (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	57
Fig. 26 The rate constant of degradation of Lindane by various combination processes during first 10min (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	58
Fig. 27 Gas chromatogram from GC/MS analysis of the Lindane reaction products (Experimental conditions: $C_0=5\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O}_2=5\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=5\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).	60
Fig. 28 A proposed reaction pathway of Lindane degradation.	61



**A Study on the degradation of Lindane in water by
Advanced Oxidation Processes (AOPs)**

Ju Hyun Lee

*Department of Environmental Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Lindane is a completely man-made halogenated organic insecticide that has been once used widely throughout the world for agricultural and public health purposes. Lately, lindane has been used for medicine. Lindane is one of the highly toxic and persistent organochlorine pesticides which has caused serious environmental problems. In the environment, lindane appears to be mobile and relatively persistent enough to significantly impact water resources.

Advanced oxidation processes (AOPs) involving highly reactive hydroxyl radicals are effective for the destruction of hazardous organic pollutants, especially, for those compounds that are refractory, toxic, and non-biodegradable. The AOPs include UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/O₃, Fenton, Photo-Fenton, photocatalysts, an electron beam, ultrasonic

waves and etc.

In the present study, the degradation characteristics of Lindane by Advanced Oxidation Processes (UV/H₂O₂, Fenton, Photo-Fenton process) were studied. The degradation efficiency of Lindane in aqueous solution was investigated at various initial pH values, Fenton's reagent concentrations and initial concentrations of Lindane. GC-ECD was used to analyze lindane.

Lindane has not been degraded without application of AOPs over two hours. But, approximately 5% of lindane was degraded with UV or H₂O₂ alone. Lindane with UV/H₂O₂ process showed approximately 7% higher removal efficiency than H₂O₂ process. In the UV/H₂O₂ process, the pH values did not affect the removal efficiency.

The optimal mole ratio of H₂O₂/Fe²⁺ for lindane degradation is about 1.0 in the Fenton and the Photo-Fenton process. Highest removal efficiency was obtained at pH 3 in the Fenton process.

Under the optimal experimental condition, lindane removal efficiency with the Photo-Fenton process was approximately 11.5% higher than that with the Fenton process.

Also, the experimental results showed that lindane removal efficiency increased with the decrease of initial concentration of lindane. Because the higher the initial concentration of lindane, the more intensive the competition between parent compound molecules and intermediates for reaction with OH radical, therefore, the lower the initial removal rate.

Under the same conditions, the order of lindane removal efficiency is as following : Photo-Fenton process > Fenton process > UV/H₂O₂

process > H_2O_2 process.

In addition, intermediate products were identified by GC/MS techniques. Than PCCH(Pentachlorocyclohexen) was identified as a reaction intermediate of the Photo-Fenton process.



I. 서론

최근 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, 이하 POPs)에 대한 국제사회의 관심이 증가하고 있다. POPs는 독성, 생물 농축성, 난분해성, 장거리 이동성 등의 특징을 가지는 물질이다. 독성이 강하고 분해가 느려 환경 중에 오랫동안 잔류하면서 문제를 야기하여 국제사회차원에서 대응할 필요가 있어, 2001년 스웨덴 스톡홀름에서 개최된 외교회의를 통해 “스톡홀름 협약(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutant)”을 체결하였다¹⁾. 이 협약을 통해 PCBs, DDT, Dioxin, Lindane 등 현재까지 21가지의 물질이 관리 대상 물질로 선정되었다. 환경부에서는 스톡홀름 협약 대상물질에 대해 위해성 평가 및 실태조사 등을 진행 중이며, 향후 추가 등재된 물질들에 대한 국내 사용실태 조사, 위해성관련 배출목록(Inventory) 작성 및 규제내용을 반영한 법령개정 등 후속대책을 추진하고 있다^{1),2)}.

그 중 Lindane은 농작물의 살충제, 박멸제 및 제초제로 사용되어왔으며, 환경 중에서 매우 안정한 화합물로 잔류성 및 생체 내 만성중독의 우려로 인해 우리나라에서는 1979년 이후 사용 및 생산이 금지되었다³⁾. 금년 스톡홀름 협약 규제 대상 물질로 추가되었으며, EPA의 Priority Pollutants list(우선관리대상 화학물질)에도 포함되어 있다^{2),4)}.

그러나 의약품 용도로는 머릿니, 사면발이, 음 치료제 등으로 현재까지 사용 중에 있다. 식품의약품안전청은 2006년부터 전문의약품으로 분류하여 의사 처방에 의해 사용되도록 관리하고 있으며⁵⁾, 스톡홀름 협약을 통해 머릿니 제거 등의 의약품 용도로는 특정면제로 분류되어 사용이

가능하다²⁾.

Lindane은 농약 용도로 사용이 금지된 지 오래되었는데도 불구하고 아직까지 국내 자연환경에서 검출되고 있다. 수질^{6),7),8)}, 대기⁹⁾, 퇴적물^{10),11)}, 어·패류 등 생물체¹²⁾, 하·폐수 슬러지¹³⁾ 등에서 수 ppt에서 ppb level로 검출되었다는 많은 연구 결과가 이를 뒷받침한다. 그리고 의약품 용도에 한하여 계속 사용이 가능하므로 자연환경으로 더 많은 양의 Lindane이 유입될 수 있다.

또한 다른 유기염소계 농약에 비해 용존성 및 휘발성이 상대적으로 높아 수중에 용존상에 높게 분배되고, 대기를 통해 전지구적으로 이동하는 대표적인 물질로 수질, 대기, 토양을 이동하며 자연환경을 오염시킬 개연성이 있다⁶⁾.

식품의약품안전청이 2008년 국내 일반인 320명을 대상으로 한 “320명의 유기염소계 살충제 혈중 노출실태”의 조사 결과, Lindane의 노출빈도는 성인 4%(10명)와 초등학교 6%(5명)로서, 이 중 5명(성인 1인, 초등학교 4인)은 해당 의약품 사용경험이 있고, 10명(성인 9인과 초등학교 1인)은 사용과 관계없이 검출되어 인과관계를 규명하기 위해서는 노출원에 대한 추가조사가 필요하다고 밝힌바 있다^{2),5)}. 자연상태에 미량으로 존재하는 Lindane이 인체에 축적될 가능성이 있으므로 관리가 필요하다.

그럼에도 불구하고 국내에는 아직 Lindane에 대한 명확한 규제 기준이 없으며, 자체적으로 검사할 경우 EPA와 WHO의 기준(수질기준 EPA 0.2 μ g/L, WHO 2 μ g/L)을 참고하고 있다¹⁴⁾. 또한, 국외에서는 물리, 화학, 생물학적으로 Lindane을 제어하는 방법에 대한 연구가 활발하나, 국내에서는 비교적 연구 진행이 미비한 편이다.

고도산화처리공정(이하 AOPs)은 강력한 산화력을 가지는 OH radical을 이용하여 처리대상 물질을 산화시켜 최종적으로 CO₂나 H₂O 등의 형태로

무기화(Mineralization)시키는 것으로 OH radical을 생성시키는 방법에 따라서 여러 가지로 나뉜다¹⁵⁾. 대부분의 난분해성 유기화합물은 전통적인 생물학적 방법, 화학적 방법 등 기존 처리 방법으로는 한계가 있어 그 대안으로 AOPs가 연구되어 왔으며, AOPs 종류로는 UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/O₃, Fenton, Photo-Fenton, 광촉매, 전자빔, 초음파 등이 있다^{16),17)}. 이들 공정은 기존의 화학적, 생물학적, 물리적 흡착, 촉매이용방법 등이 다량의 산화제에 따른 부담감, 미생물의 적용여부, 흡착에 의한 2차 처리, 고가의 귀금속촉매 사용에 따른 경제성 등의 문제점이 지적되어 온 이후, 경제적이고 환경 친화적인 방법이라는 장점을 가지고 있다¹⁵⁾.

따라서 본 연구에서는 고도산화처리공정 (UV/H₂O₂, Fenton, Photo-Fenton 공정)을 이용하여 수중에서 Lindane의 분해 특성을 파악하여 가장 효과적인 처리 방법을 찾고자 하였다. 본 연구에서는 기존의 수질에 잔류하는 Lindane의 농도, 토양으로부터 용출되거나 대기로부터 유입될 가능성, 의약품 용도로 제조 또는 사용된 후 수중에 유입될 가능성을 고려하여 초기 농도를 50ppb로 설정하였다. 본 연구에서 영향 인자로는 pH, 대상물질의 초기농도, H₂O₂의 주입농도, Fe²⁺의 주입농도 등이 고려되었다.

II. 이론적 배경

2.1 Lindane

유기염소계 농약은 사용 후에 문제가 되는 잔류성이 보건 위생 및 환경오염 관점에서 가장 중요시 된다¹⁸⁾. 유기염소계 살충제는 토양 중에서도 매우 안정하여 밭토양 해충 방제에 널리 사용되어 1940년대 중반에서 1960년대 중반까지 농업에 가장 많이 사용되었다^{19),20)}.

그 중 HCH(Hexachlorocyclohexane) 화합물은 말라리아 예방과 농업에 대량으로 사용되어 환경 중에 광범위하게 존재하는 결과를 가져왔으며^{21,22)}, 1985~1986, 1986~1987년에 세계적으로 사용되어진 총 살충제 사용량의 50%를 차지하였다²³⁾.

HCH 화합물은 1825년 Michael Faraday에 의해 합성되었다. HCH 화합물의 이성체는 α -HCH, β -HCH, γ -HCH 등이 있는데 이 중 살충력을 갖는 것은 γ -HCH이며, γ -HCH이 99% 이상 함유된 제품을 Lindane이라고 한다³⁾. Fig. 1에 HCH화합물의 구조를 나타내었다.

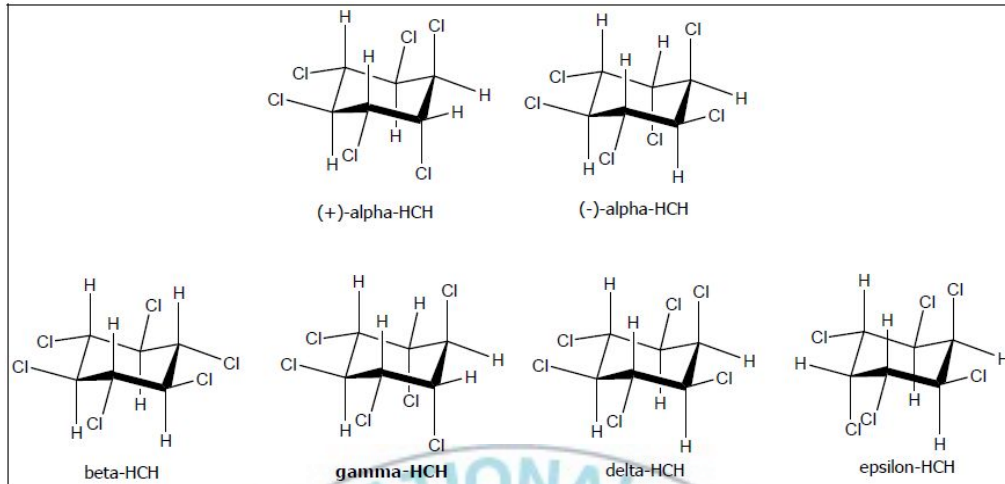


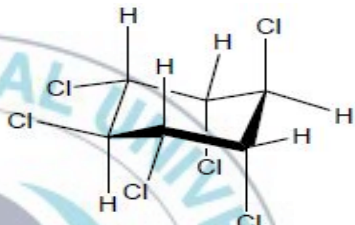
Fig. 1 Structure of alpha, beta, gamma, delta and epsilon HCH isomers²⁴⁾.

2.1.1 Lindane의 특성

Lindane은 순물질은 무취, 무색의 결정성 고체이나, 살충제는 약간 곰팡이 향을 가진 무색 결정성 분말이다²⁵⁾. 빛, 공기 및 산에 안정하며 알칼리에 민감하고, 알루미늄 및 다른 금속을 부식시킨다²⁵⁾. 물에는 잘 녹지 않지만, 아세톤, 벤젠, 에탄올, 클로로포름 등과 같은 용매에 잘 녹는 성질을 가지고 있다²⁶⁾.

Table 1에 Lindane의 여러 특성에 대해 나타내었다.

Table 1 Chemical identity and Physical/chemical properties of Lindane

Characteristic/Property		Data
Synonyms		Lindane, Cyclohexane,12,3,4,5,6-hexachloro-,Ga mma-Isomer
Chemical formula		C ₆ H ₆ Cl ₆
Chemical structure		
CAS number		58-89-9
Molecular weight		290.83
Physical state		Crystalline solid
Melting point		112.5°C
Boiling point at 760mmHg		323.4°C at 760mmHg
Flash point		150°C
Density at 19°C		1.89
Solubility	Water at 25°C	7.3ppm
	Organic solvents at 20°C	Acetone(43.5g/100g), benzene(28.9g/100g), Ethanol(6.4g/100g)
Henry's law constant at 25°C		3.5×10^{-6} atm · m ³ /mol
LogK _{ow}		3.72
Vapor pressure at 25°C		4.2×10^{-5} mmHg

2.1.2 Lindane의 이용과 인체에 대한 영향

Lindane은 농작물의 살충제, 박멸제 및 제초제로 사용되며, 의약품은 물론 농작물 및 산림 등에 광범위하게 쓰인다. 통나무, 목재, 종자(밀, 귀리, 호밀, 옥수수, 사탕수수, 콩, 완두콩), 야채류, 과수 등을 비롯한 관상용 나무, 활엽수림, 가축, 애완동물에 기생하는 딱정벌레나 흰개미와 같은 곤충의 박멸에 사용한다. 체외 기생충에 대한 가축병 치료와 제약 물질로도 사용된다²⁷⁾. 농약으로는 HCH technical mixture(60~70% α -HCH, 5~12% β -HCH, 15% γ -HCH, 6~10% δ -HCH, 3% ϵ -HCH 등으로 구성)²⁴⁾ 형태로 사용되었으며, 국내에 사용이 금지될 때 까지 약 1900톤 정도가 사용된 것으로 파악되고 있다^{28),29)}. 환경 중에서 매우 안정한 화합물로 잔류성 및 생체 내 만성중독의 우려로 인해 우리나라에서는 1979년 이후 사용 및 생산이 금지되었다^{2),3)}. 그러나 의약품 용도로는 머릿니, 사면발이, 옴 치료제의 용도로 사용 중에 있으며, 식품의약품안전청은 2006년부터 전문의약품으로 분류하여 의사 처방에 의해 사용되도록 관리하고 있다⁵⁾. 금년 스톡홀름 협약 규제 대상 물질로 추가된 Lindane은 머릿니 제거 등의 의약품 용도로는 특정면제로 분류되어 사용이 가능하다²⁾.

Lindane이 인간에게 노출되는 경로로는 흡입, 눈 및 피부 접촉이 있으며, 습기가 많은 곳에서 발진을 일으킨다. 인간에게 노출되면 과잉자극, 중추신경계 흥분으로 인한 구토, 근육경련, 발작 등을 일으켜 호흡이 멈출 수도 있다. 만성 중독시 무형성 빈혈, 간기능 장애가 나타나고, 흡입하였을 때 코, 목구멍, 기관지, 폐를 심하게 자극한다^{26), 30)}.

2.1.3 Lindane의 처리방법에 대한 선행연구

최윤정 등(2002)은 오존 단독 공정만으로는 Lindane의 분해 효율이 20% 이하로 처리 효과가 낮아 오존과 활성탄 공정을 연계하여 처리할 필요가 있다고 연구한 바 있다³¹⁾.

김찬조 등(1986)은 *Alcaligenes* 속균을 이용하여 미생물에 의한 Lindane의 분해 특성을 연구한 결과 9일간 20% 내외의 분해 효율을 보였다고 발표하였다³²⁾.

Hongbo Fu 등(2005)은 α -Fe₂O₃와 UV 등을 이용한 Lindane의 광분해 특성 연구에서 28% 정도의 효율을 나타내었다고 밝힌 바 있다³³⁾.

Adriana Zaleska 등(2000)은 TiO₂와 H₂O₂를 이용하여 68%의 분해효율을 얻었다고 밝혔다. 또한, Amanda M. Nienow 등(2008)은 UV/H₂O₂ 공정을 이용하여 90% 이상의 분해 효율을 얻었다³⁴⁾.

2.2 고도산화처리공정(Advanced Oxidation Processes, AOPs)

고도산화처리공정(이하 AOPs)은 강력한 산화력을 가지는 OH radical을 이용하여 처리대상 물질을 산화시켜 최종적으로 CO₂나 H₂O 등의 형태로 무기화(Mineralization)시키는 것으로 OH radical을 생성시키는 방법에 따라서 여러 가지로 나뉜다¹⁵⁾. 대부분의 난분해성 유기화합물은 전통적인 생물학적 방법, 화학적 방법 등 기존 처리 방법으로는 한계가 있어 그 대안으로 AOPs가 연구되어 왔으며, AOPs 종류로는 UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/O₃, Fenton, Photo-Fenton, 광촉매, 초음파, 전기빔 등이 있다^{16),17)}. 이들 공정은 기존의 화학적, 생물학적, 물리적 흡착, 촉매이용방법 등이 다량의 산화제에 따른 부담감, 미생물의 적용여부, 흡착에 의한 2차 처리, 고가의 귀금속촉매 사용에 따른 경제성 등의 문제점이 지적되어 온 이후, 경제적이고 환경 친화적인 방법이라는 장점을 가지고 있다¹⁵⁾. AOPs는 미국과 일본, 캐나다에서 이미 10여 년 전부터 실용화가 되어 미국 EPA로부터 인증을 받고 있다³⁵⁾.

2.2.1 UV/H₂O₂ 공정

UV/H₂O₂ 공정은 주입되는 UV의 촉매 작용으로 산화제 H₂O₂로부터 발생되는 여러 자유 radical(HO₂·, OH· 등)의 강력한 산화력으로 미생물을 비롯한 여러 유기물질, 금속염 등 폐수 속의 오염물질을 최종적으로 CO₂와 H₂O, mineral acids 등의 무해한 화합물로 산화시키거나 생물학적 분해 가능한 물질로 전환시키는 공정이다³⁶⁾.

H₂O₂는 난분해성 물질이 많이 함유된 폐수처리, 유기물, 시안화합물, 금속의 착물, 황화물 및 악취제거에 적용이 가능한 것으로 알려져 있다. 또한 여러 산화제 중 가장 경제적이고 취급이 용이하며, 독성물질이나 발색물질을 생성하지 않고 자연환경 속에서 무해한 H₂O와 O₂로 분해되어 환경적인 측면에서 안전하다는 장점을 가지고 있다³⁷⁾. 그러나 H₂O₂만으로는 산화는 이상적인 H₂O₂의 농도에서 아주 낮은 속도로 반응하기 때문에 방향족 염소화합물(chlorinated aromatic compounds) 또는 긴 고리를 가진 유기화합물들을 산화시키기에는 비효과적이다. 따라서 UV에 의한 H₂O₂의 광분해(UV/H₂O₂ 공정)로부터 강산화제인 OH radical을 발생시키는 광화학적 유도 산화가 많이 연구되어 실제 폐수처리에 적용되고 있다³⁸⁾.

H₂O₂는 주로 파장 300nm 미만의 UV에 의하여 OH radical로 직접적으로 광분해 된다³⁹⁾.



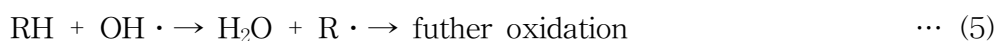
이 때 발생한 OH radical은 pH=0에서 2.80V의 산화전위(oxidation potential)를 나타내고 있어 H₂O₂의 1.77V보다 훨씬 높다. 또한 OH radical은 10⁹M⁻¹s⁻¹의 높은 반응속도로 유기물들과 비선택적으로 반응한다⁴⁰⁾.

생성된 OH radical은 주입된 H₂O₂와 반응하여 다른 radical들을 생성하기도 하고, radical들은 다시 H₂O₂로 결합되기도 한다.





생성된 매우 강력한 산화물질인 OH radical은 유기화합물(RH)을 산화시켜 유기 radical(R·)을 생산하며, 이렇게 생산된 유기 radical은 반응성이 높아 산화가 더욱 진행된다^{41),42)}.



폐수 내의 물 역시 산소와 결합하여 H₂O₂를 생성시킨다³⁵⁾.



그러나 폐수 속의 무기 또는 유기물들이 이들 파장(300nm 미만의 파장)의 UV를 흡수할 경우, H₂O₂의 광분해는 방해되어 OH radical의 생성농도는 낮아지며 만족할만한 유기물의 산화효율을 얻기 위해서는 더 높은 에너지가 요구된다³⁶⁾.

2.2.2 Fenton 공정

Fenton 반응이란 'H₂O₂와 2가 철의 반응을 통해 산화반응성이 큰 화학종이 발생하는 작용'이라고 정의할 수 있다.⁴³⁾

Fenton 반응은 최초의 발견자인 Henry John Hortsman Fenton의 이름을 따서 명명되었다. H. J. H. Fenton⁴⁴⁾은 tartaric acid, H₂O₂, 2가 철염 등이 섞여있을 때에 보라색을 띠게 되는 현상을 발견하고, 그 후 추가적인 연구를 통해 H₂O₂와 2가 철염이 존재하는 조건에서 유기물질이

산화되는 현상을 검토·발표하였다. 이것이 Fenton 반응에 대한 최초의 연구보고로 알려져 있다. 이 후 많은 연구자들이 Fenton 반응의 양론적 특성과 mechanism에 대한 연구를 수행하였다³⁸⁾.

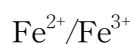
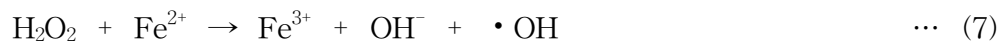
Fenton 반응은 반응이 종결되고 슬러지를 침전시키기까지 크게 2단계로 나눌 수 있다. 첫 번째 단계는 낮은 pH에서 철 이온의 촉매작용으로 H_2O_2 로부터 OH radical이 발생되어 유기물과 반응하는 산화단계이고, 둘째 단계는 산화반응이 종결한 후 철 플렉 형성을 위해 pH를 상승시켜 응집공정을 거치는 침전단계이다. H_2O_2 는 산화단계에서 거의 모두 사용되고 응집단계에서는 거의 남아있지 않게 Fenton 반응을 운영하는 것이 효율적이라 할 수 있다³⁷⁾.

Fenton 반응이 본격적으로 환경오염물의 처리에 적용되기 시작한 것은 1980년대 이후의 일로, 다양한 화합물이 Fenton 반응에 의해 분해되는 반응 mechanism들, 효율 향상을 위한 반응 조건 최적화, Fenton 반응을 응용한 새로운 형태의 반응계 개발 등이 활발하게 이루어져 왔다. 의학계에서는 알츠하이머병과 파킨슨씨병과 같은 퇴행성 뇌질환이나 심장병 및 암이 인체에 존재하는 철 이온 및 철 이온에 결합하는 리간드와 밀접한 연관성이 있다는 주장이 1980년대에 학자들 사이에 큰 관심을 불러일으켜 많은 연구가 이루어지기 시작했고, 인체 내에서 Fenton 반응 혹은 이와 유사한 반응들이 일어날 수 있다는 많은 연구 결과들이 보고되었다. 110여 년 전 H. J. H. Fenton에 의해 발견된 Fenton 반응은 이와 같이 환경기술에서뿐만 아니라 생명과학 분야에서도 중요한 주제의 하나로 자리잡아왔다⁴³⁾.

2.2.2.1 Fenton 반응의 mechanism

Haber와 Weiss(1934)⁴⁵⁾는 Fenton반응에 의한 반응 mechanism을 제안

하였다. 유기물이 존재하지 않을 때 Haber, Weiss cycle이라 불리는 다음과 같은 연쇄반응이 일어난다.



한편, OH radical과 반응 할 수 있는 유기물 RH가 폐수 내에 존재하면 분해반응 대신 치환 생성물이 생기는 반응이 일어나며 식(11~15)와 같이 나타낼 수 있다.

Fenton 시약에 의해 유기물이 산화분해 될 때 철 이온은 철(II)이온과 철(III)이온 사이를 순환한다. 촉매 기능을 가진 Fe^{2+} 는 H_2O_2 에 의해 Fe^{3+} 로 산화되면서 OH radical을 생성시키고 이렇게 생성된 OH radical은 Fe^{3+} 다시 Fe^{2+} 로 환원시키면서 자신은 결국 산화분해 된다.



일반적으로 radical이 관여되는 반응은 몇 단계를 거치는 복잡한 연쇄반응 mechanism을 통해 진행된다면, 이들 단계는 서로 경쟁적이고 가변적인 양론관계가 자주 관찰되므로 어느 한 단계가 전체 반응의 속도를 결정짓는다고 말하기는 어렵다. radical 반응 중 어떤 것은 중간물질이 단계적으로 생성되는 순환공정을 거치면서 진행된다.

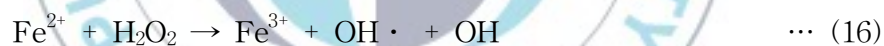
(가) 개시: radical 생성

(나) 전파: 개시 단계에서 생성된 radical로부터 새로운 radical이 생성

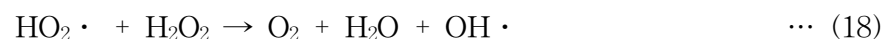
(다) 종결: radical이 소멸

Haber와 Weiss(1934)⁴⁵⁾가 제안한 Fenton 산화 반응의 mechanism을 연쇄 반응(chain reaction)으로 나타내면 반응의 진행 단계는 다음과 같다.

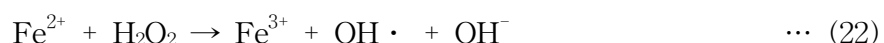
개시



전파



또는 보다 더 자연스럽게 보이는 반응 mechanism으로 나타내면



중결



철 이온 이외의 다른 촉매로 구리나 전이금속 (Ni, Co, Mn 등)의 산화물이 사용될 수 있으나 Fenton 공정을 거친 후 이들 물질을 제거해야하는 문제점이 발생하므로 철 촉매가 가장 적합하다³⁷⁾.

2.2.2.2 pH의 영향

pH의 변화에 따라 용액에서의 지배적인 이온종이 바뀌고 OH radical이 생성되는 산화 환원 반응의 전위가 바뀌기 때문에 Fenton 산화 반응에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 반응 pH이다. pH가 적정 범위를 벗어나게 되면, 주입된 철 이온은 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{S})$ 로 침전되거나 3가철 착물이 형성되어 순환되는 철 이온의 양이 감소하게 되고 Fenton 산화 반응의 효율은 급격히 떨어지게 된다. 결국 철 이온은 촉매로서의 기능을 상실하고 자신이 산화되는 촉매의 자산화 반응이 일어나 H_2O_2 및 촉매의 손실을 야기 시킬 것이다.

중성이나 알칼리성 pH 영역에서는 다음 반응과 같이 H_2O_2 의 자체 분해반응이 촉진되어 OH radical이 생성되는 반응은 진행되지 않는다.



따라서 Fenton 공정에서의 적정 pH로의 조절은 매우 중요하다³⁷⁾. 일반적으로 Fenton 공정 및 Photo-Fenton 공정에서 최적의 pH는 3~3.5이다³⁸⁾.

2.2.2.3 Fenton 시약 주입량의 영향

H_2O_2 의 농도가 일정량 이상이면 효율이 감소하는데 이는 H_2O_2 가 산소와 물로 자동 분해되거나 OH radical과 재결합하기 때문이다. OH radical은 H_2O_2 와 반응을 하고, OH radical scavenging capacity(소모)에 기여를 하게 된다⁴⁶⁾. 그러므로 H_2O_2 는 반응에 요구되는 최적량이 주입되어야 한다.

Fe(II)와 Fe(III)으로 구성된 철염은 촉매로써 작용하게 되며, pH 4 이하의 값에서 활발한 반응을 하게 된다. 최적의 Fe(II)과 Fe(III)의 양을 얻기 위해 다양한 주입량으로 실험을 하며 최적의 주입량을 구해야 한다⁴⁷⁾.

2.2.2.4 중화 및 철염 제거

Fenton 반응은 pH 범위가 3~3.5인 산성 조건에서 가장 높은 효율을 나타낸다고 앞서 언급한 바 있다. 따라서 Fenton 공정을 통해 처리가 완료된 물은 중화 과정을 거친 후 방류를 해야 자연환경에 영향을 미치지 않는다.

산화 반응 후 촉매로 이용된 철염을 제거하고 처리수를 중화시키기 위하여 일반적으로 가성소다를 사용하여 Fe^{3+} 의 용해도가 낮은 pH를 7.5~8 범위로 조절하고, 응집 침전을 통하여 처리수와 슬러지의 고액 분리를 통해 철염을 제거하고 있다⁴⁸⁾.

2.2.3 Photo-Fenton 공정

2.2.3.1 Photo-Fenton반응의 mechanism

Photo-Fenton 반응은 Fenton 반응과 UV/H₂O₂ 공정이 결합되어 산화제로서 유기물질들과 비선택적으로 반응하는 OH radical을 생성한다. 식 (16)의 Fenton 반응에서 생긴 Ferric hydroxy complexes, 예를 들면 Fe³⁺, Fe(OH)²⁺들은 UV에 의하여 광분해 되어 Fe²⁺와 OH radical을 생성한다^{49),50)}. 그 하나의 예로서 Fe(OH)²⁺는 다음과 같이 광분해 된다.



Fe³⁺들은 자외선뿐만 아니라 가시광선의 빛을 흡수하여 그들의 흡수능(adsorption capability)은 각 파장에 의존 한다⁵¹⁾. Faust와 Hoigen⁵²⁾의 보고에 의하면 Fe(OH)²⁺의 흡수스펙트럼이 420nm의 파장까지 나타내며, 대기에서 태양광선에 의하여 Fe³⁺의 광반응이 OH radical의 발생원으로 작용한다.

식(26)에서 Fe³⁺들의 광환원에 의해 생성된 Fe²⁺는 식(16)의 Fenton 반응에 재이용하는데 H₂O₂가 존재하는 한 OH radical의 주된 발생원이 된다. H₂O₂는 식(1)와 같이 주로 300nm 미만의 파장을 지닌 UV에 의하여 직접적으로 광분해가 된다.

이와 같이 3가지 발생경로를 통하여 Photo-Fenton 반응에서는 기존의 Fenton 반응과 UV/H₂O₂ 반응보다 더 많은 양의 OH radical이 생성되어 독성 유기물 산화를 가속시킬 것이며, UV를 이용한 Fe³⁺의 광환원에 의하여 Fe²⁺가 연속적으로 재생되어 공급되므로 H₂O₂가 잔존하는 동안에는 지속적으로 OH radical을 생성하게 되며, 초기 철염의 주입량을 현저히

줄일 수 있어 최종적으로 철 슬러지의 발생량이 감소 된다^{51),52)}. 또한, Fe^{2+} 의 광화학적 재생에 가시광선까지 넓은 범위의 파장을 가진 광선이 이용되므로 UV lamp에서 조사되는 광선을 UV/ H_2O_2 반응보다 더 효율적으로 사용할 수 있어 상대적으로 에너지가 절감되는 효과를 가져 올 것이다.

다시 말하면, 기존의 Fenton 반응에 UV를 조사하여 Fe^{2+} 와 H_2O_2 와의 반응에 의해 생성된 Fe^{3+} 를 바로 응집공정에 이용하기 전에 다시 Fe^{2+} 로 재환원 시켜 더 많은 OH radical을 생성토록 함으로써 Fenton 반응에 비해 Photo-Fenton 반응이 뛰어난 산화특성을 가지고 있다⁵¹⁾.

Photo-Fenton 공정에서 많은 양의 철염을 주입하게 되면 갈색의 탁도를 유발하게 되고, 이것은 광분해에 필요한 UV의 흡수를 방해하게 되며, OH radical의 재결합을 유도하게 된다. 이런 경우에 Fe는 OH radical과 반응하여 OH radical의 소모에 기여하게 된다⁵³⁾.

그러나 Photo-Fenton 반응은 UV의 조사가 필요하며 더 많은 에너지가 소비될 뿐만 아니라 조사 시간을 적절히 조절하지 못할 경우 광조사에 의해 재생성된 Fe^{2+} 가 과량으로 존재하여 응집효율이 낮아져 오히려 최종 처리효율이 Fenton 반응에 비해 낮아질 가능성도 있으므로 소요되는 광에너지의 절감과 처리효율의 향상을 위해 UV의 적절한 조사방법이 필요하다⁵⁴⁾.

2.2.3.2 pH의 영향

Photo-Fenton 공정은 Fenton 공정과 마찬가지로 pH변화에 매우 민감하다⁴⁷⁾. pH는 OH radical의 생성에 영향을 주고, 결국 산화효율에 영향을 미친다. pH값이 상승하게 되면, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 침전물이 형성되면서 Fe^{3+} 의 농도가 감소되고, 탁도가 높아지면서 UV의 투과율이 낮아져 Fe^{2+} 의

환원율이 낮아지게 된다. 따라서 Photo-Fenton 반응은 pH 3에서 가장 높은 효율을 보이게 된다⁵⁵⁾.



Ⅲ. 연구방법

3.1 시약

본 연구에 사용된 Lindane은 Aldrich사의 시약(순도 97%)을 사용하였으며, pH 조절을 위해 Junsei사의 HNO_3 (순도 60~61%)와 Yakuri Pure사의 NaOH (순도 96%)를 사용하였다. 또한 Fenton 시약으로 Junsei사의 H_2O_2 (순도 30%)를 사용하였으며, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 Sigma-Aldrich사(순도 99%)의 시약을 이용하였다. 또한 Lindane을 추출하기 위해 사용한 Hexane은 Fisher Scientific사(순도 99.8%, HPLC grade) 시약을 이용하였으며, 이온강도(Ion Strength) 조절을 위해서 Junsei사의 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (순도 98%)를 사용하였다.

3.2 반응기의 구성

본 연구에 사용된 반응기의 구조를 Fig. 2에 나타내었다. UV 램프에서 발생하는 열이 반응 용액에 영향을 미치지 않게 하기 위해 UV 램프 가동시 냉각수를 순환시켰다. 본 실험에 사용한 실험 장치는 반응기, 자외선램프, 교반기 등으로 구성되어 있다. 반응기는 용량이 650mL인 자외선이 투과 가능한 pyrex glass로 제조하였으며, 중앙 튜브에 UV 램프(출력강도 2.6W, Sankyo Denki Com. Blacklight Blue lamp, F15T8BLB, 파장 : 315~400nm)⁵⁶⁾를 장착하였다. 광원이 외부로 방출되는 것을 차단하고 반응기 전 영역에 UV가 균일하게 조사되도록 하기 위하여

반응기 외벽에 거울을 부착하였다. 자외선 램프에서 발생하는 열에 의한 영향을 최소화 하기위해 중앙 tube 외부에 냉각관을 설치해 냉각수를 순환시켜 반응 용액의 온도 상승을 방지하였다. 반응기와 용액 저장조 하단에는 교반기를 설치하여 반응 용액이 균질한 상태를 유지하도록 하였다. 반응기의 상부는 Teflon tape을 이용하여 외부와 차단하였다. 이온강도 조절을 위하여 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 농도를 0.05M로 하였다.

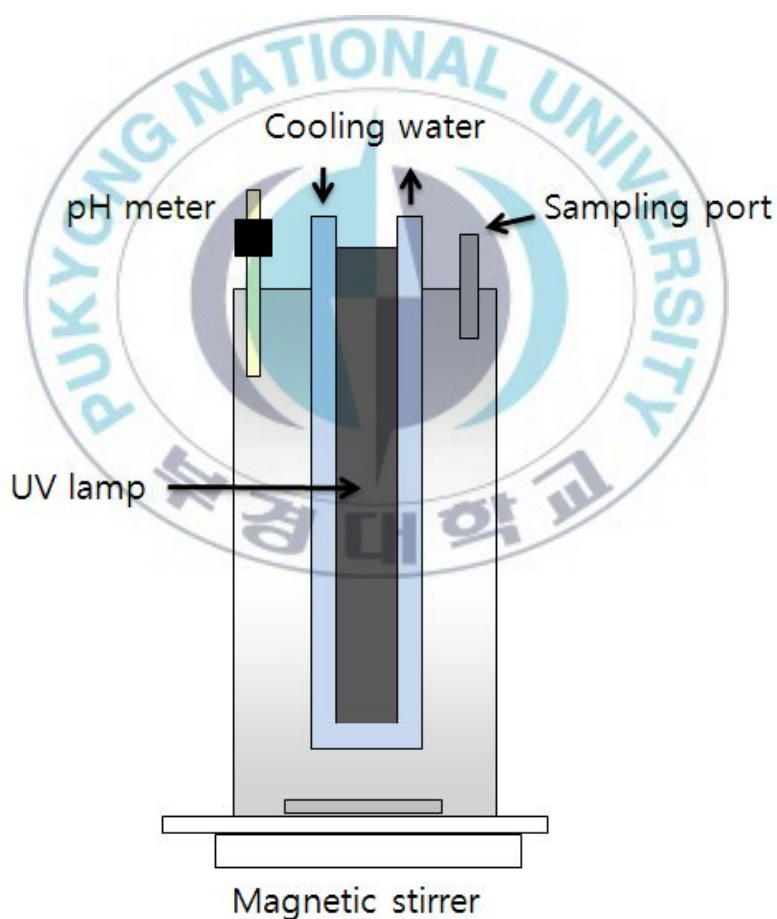


Fig. 2 Schematic diagram of reactor for AOPs process.

3.3 실험방법

3.3.1 UV/H₂O₂ 공정

UV 램프를 작동시키기 전에 Lindane 용액의 초기 pH를 조절하였으며, pH 측정은 Istek사의 125PD model을 이용하였다. 이 후 H₂O₂가 첨가되는 시간을 반응 시작 시간으로 설정하고, H₂O₂가 첨가됨과 동시에 UV 램프를 작동시켰다. 반응 시작 후 일정 시간 간격으로 sample을 채취한 후 Hexane을 이용하여 Lindane을 추출(liquid-liquid extraction method)하였다. UV/H₂O₂ 공정은 총 반응시간을 120분으로 설정하였다.

3.3.2 Fenton 및 Photo-Fenton 공정

Fenton 시약을 주입하기 전 Lindane 용액의 초기 pH를 조절하였으며, 이 후 Fenton 공정은 Fenton 시약(H₂O₂와 FeSO₄ · 7H₂O)이 첨가되는 시간을 반응 시작 시간으로 설정하였고, Photo-Fenton 공정은 Fenton 시약이 첨가됨과 동시에 UV 램프를 작동시켰으며 그 순간을 반응 시작시간으로 설정하였다. UV/H₂O₂ 공정과 마찬가지로 반응 시작 후 일정 시간 간격으로 sample을 채취한 후 Hexane을 이용하여 Lindane을 추출(liquid-liquid extraction method)하였다. Fenton과 Photo-Fenton 공정은 반응 시작 후 초반에 빠르게 반응이 시작되고 10분 경과 이후부터는 반응속도가 급격히 감소하는 경향을 보여 총 반응시간을 60분으로 설정하였다.

3.3.3 Lindane의 분석방법

Lindane과 Hexane을 각각 2mL씩 취하여 1분간 격렬히 혼합하여 Lindane을 추출하였다. 추출 후 수층과 Hexane층의 완전한 분리를 위하여 원심분리기에서 3000rpm의 속도로 1분간 원심분리를 실시하였다. 분리 후 Hexane층만 따로 취하였으며, 그 중 2 μ L를 GC 주입용 실린지를 이용하여 GC-ECD에 직접 주입하였다. 추출액 내에 존재하는 Lindane의 농도를 분석하기 위해서 HP-5 capillary column(J&W Scientific사, 0.32mm x 30m x 0.25 μ m)과 전자포획검출기(Electron Capture Detector(ECD))가 장착된 Agilent Technologies사 4890D GC를 사용하여 분석하였다. 이 방법으로 추출하였을 경우 회수율은 84~92%로 나타났으며 GC-ECD에서 Lindane의 검출한계는 0.1ppb이하로 확인되었다. Fig. 3에 추출에서 분석까지의 과정을 간략하게 도식화 하였으며, Table 2 에 GC-ECD 분석 온도 조건을 나타내었다.

3.3.4 중간생성물 분석

Lindane이 분해되는 반응경로를 파악하기 위해 중간생성물 분석을 위하여 중간생성물을 분석하기 위해 초기농도를 5ppm으로 설정하였으며, Fenton 시약의 주입농도는 H₂O₂와 FeSO₄·7H₂O의 농도를 각각 5mM로 하였다. 또한 Fenton 시약의 주입과 동시에 UV를 가동시켜 Photo-Fenton 공정으로 반응기를 가동하였다. 반응 시작 후 일정 시간 간격으로 12mL씩 sample을 채취한 후 HNO₃ 용액을 이용하여 pH를 2 이하로 조절한 뒤, 헥산 2.5mL를 이용하여 3분간 격렬히 혼합하여 추출(liquid-liquid extraction method)하였다. 추출 후 원심분리를 실시하여 Hexane층만 따로

취해 GC-MSD를 이용하여 중간생성물을 분석하였다. 중간생성물을 사용하기 위해 HP-5 capillary column(Agilent Technologies사, 0.25mm x 30m x 0.25 μ m)과 질량분석기(Mass Spectrometry Detector(MSD))가 장착된 Agilent Technologies사 6890D GC를 사용하여 분석하였다. Table 3에 GC-MSD의 분석 온도 조건을 나타내었다.

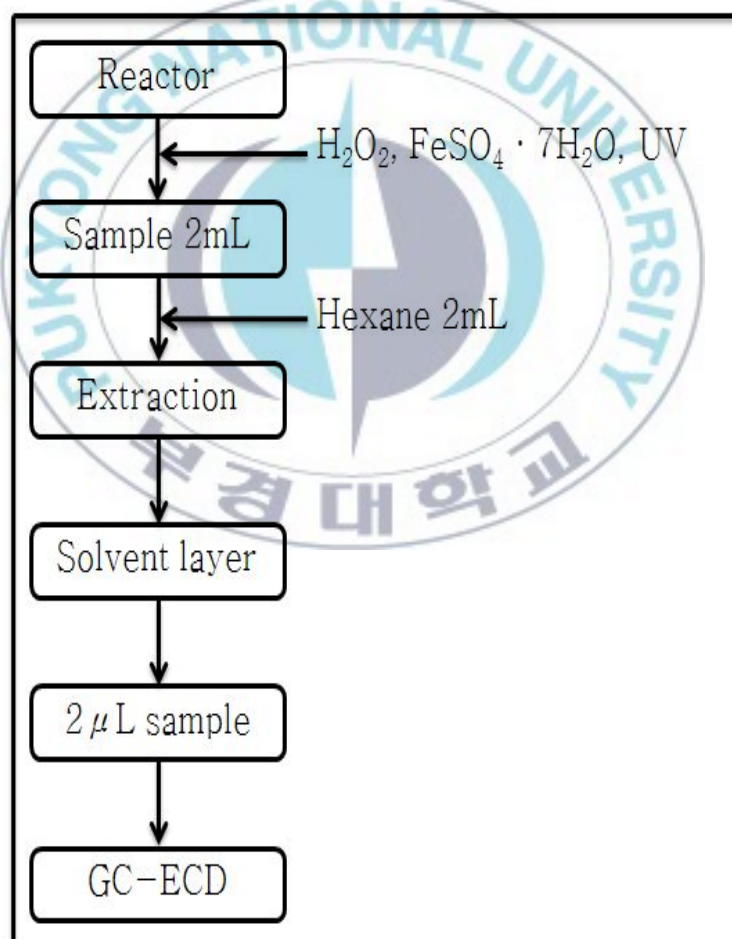
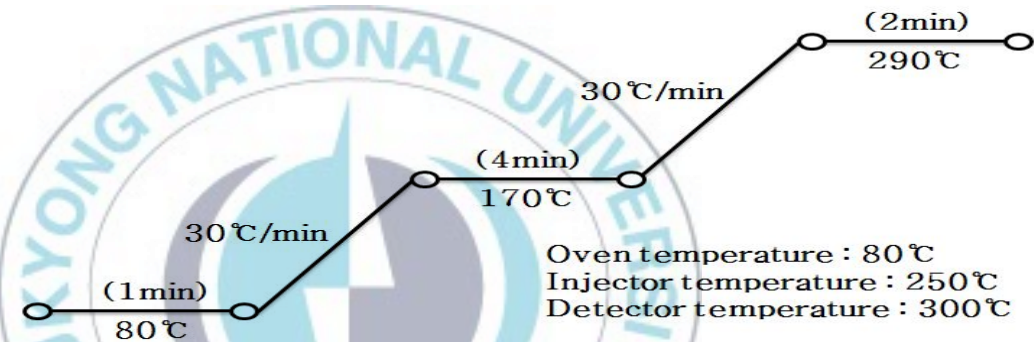
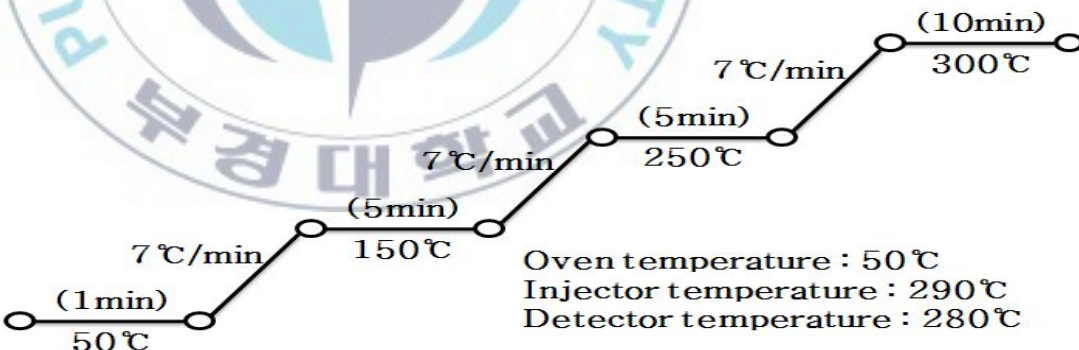


Fig. 3 Diagram for Lindane analytical procedure.

Table 2 Oven temperature programs for analysis of Lindane and its intermediates

		Target material(s)	Oven temperature program
(a)	GC-ECD	Lindane	 Oven temperature : 80℃ Injector temperature : 250℃ Detector temperature : 300℃
(b)	GC-MSD	Intermediates of Lindane	 Oven temperature : 50℃ Injector temperature : 290℃ Detector temperature : 280℃

IV. 결과 및 고찰

4.1 UV/H₂O₂ 공정

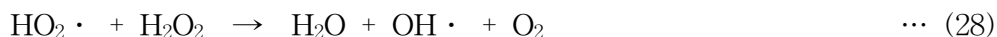
4.1.1 Blank Test

상온, 상압 상태에서 Lindane이 수용액으로부터 휘발을 통해 제거되는지의 여부를 파악하기 위해 Lindane의 초기농도를 50ppb로 하고, pH를 3, 7, 9로 맞춰서 120분 동안 magnetic stirrer를 이용하여 교반만 시켜주었다. 그 결과 Fig. 4에 나타났듯이 분해율은 2% 이내로 나타났으며, 교반만을 통해서도 Lindane의 제거가 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 또한 UV만 조사하였을 경우나 H₂O₂만 0.1mM, 1mM 농도로 주입하여 120동안 교반시킨 경우에도 분해율은 각각 약 5%, 3%, 4%로 나타나, UV나 H₂O₂ 만으로는 Lindane의 분해에 큰 효과가 없는 것으로 판단된다. 실험 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

4.1.2 UV/H₂O₂ 공정

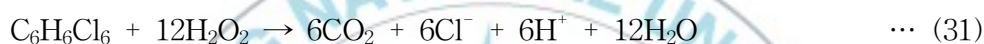
UV/H₂O₂ 공정에서 H₂O₂는 OH radical의 발생원이기 때문에 유기물의 제거율이 H₂O₂의 주입량에 영향을 받는다. H₂O₂는 반응 (27)~(30)와 같이 radical들의 재결합 반응에 의하여 H₂O₂가 소비되거나 재생이 가능하다⁵⁷⁾.





이러한 radical의 재결합 반응들은 특히 유기물질의 농도가 낮거나 H_2O_2 가 높은 농도로 존재할 경우에 쉽게 진행된다.

Amanda 등(2008)³³⁾은 UV/ H_2O_2 공정 실험을 통해, Lindane에 H_2O_2 를 주입하여 분해를 할 경우 아래와 같은 식을 따른다고 하였다.



초기농도 50ppb, pH 3인 조건에서 H_2O_2 주입량을 변화시켜가며 주입하여 분해율을 관찰하였다. 그 결과 H_2O_2 가 0.1mM, 1mM, 10mM일 때 최종적으로 각각 약 9.8%, 15.5%, 15.0%가 분해되었으며, 결과는 Fig. 6에 나타내었다. H_2O_2 농도가 증가 할수록 분해율도 증가하였으나, H_2O_2 농도가 1mM이상이 되었을 경우, 더 이상 분해율이 증가하지 않았다. 적정량 이상의 H_2O_2 주입 시 주입량과 비례하여 처리 효율이 증가하지는 않는다고 많은 연구에서 밝혀졌는데, 이것은 적정량을 초과하여 H_2O_2 를 주입할 경우 H_2O_2 가 분해되어 O_2 와 H_2O 로 변환하여 효율이 감소되기 때문이다⁴⁷⁾. H_2O_2 만 단독으로 주입하였을 때보다 UV를 결합하였을 경우에 분해효율이 더 증가하긴 하였으나, 본 연구에서는 UV/ H_2O_2 공정만으로는 큰 분해효율이 나타나지 않았다.

Amanda 등(2008)³³⁾의 연구에 따르면 UV/ H_2O_2 공정으로 Lindane이 5분 이내에 90% 이상 분해되었다고 발표한 바 있으나, 전반적인 실험 조건(UV lamp 파장 및 출력강도, pH, H_2O_2 주입농도, 대상물질 초기농도

등)의 차이로 인하여 본 연구에서는 동일한 패턴의 연구 결과를 얻지 못한 것으로 판단된다.

4.1.3 초기 pH에 따른 UV/H₂O₂ 공정 효율의 변화

UV/H₂O₂ 시스템에서 pH가 처리효율에 미치는 영향을 관찰하기 위해 초기 pH의 변화를 주며 실험을 하였다. 초기농도를 50ppb로 하였으며 H₂O₂ 주입농도는 10mM로 하여 pH를 3, 6, 9로 변화시켜 주면서 분해율의 변화를 알아보고자 하였다. pH를 3, 6, 9 일 때 최종적으로 분해율이 각각 15.0%, 12.9%, 13.0로 큰 차이는 없었다. Fig. 7에 나타났듯이 반응 pH는 처리효율에 큰 영향을 미치지 못하며 pH값에 상관없이 거의 동일한 결과를 가진다. Esplugas⁵⁸⁾ 등은 AOPs를 이용한 phenol의 분해 실험에서 UV/H₂O₂ 공정의 경우에 반응인자로서 pH는 무관하며, 단지 H₂O₂의 주입량, 자외선 강도 등에 의해 그 효율이 결정된다고 하였다. UV/H₂O₂ 공정의 처리에서는 특별히 처리대상 시료의 pH를 조정하지 않고 처리하여도 결과에 큰 영향이 없다는 것을 말한다.

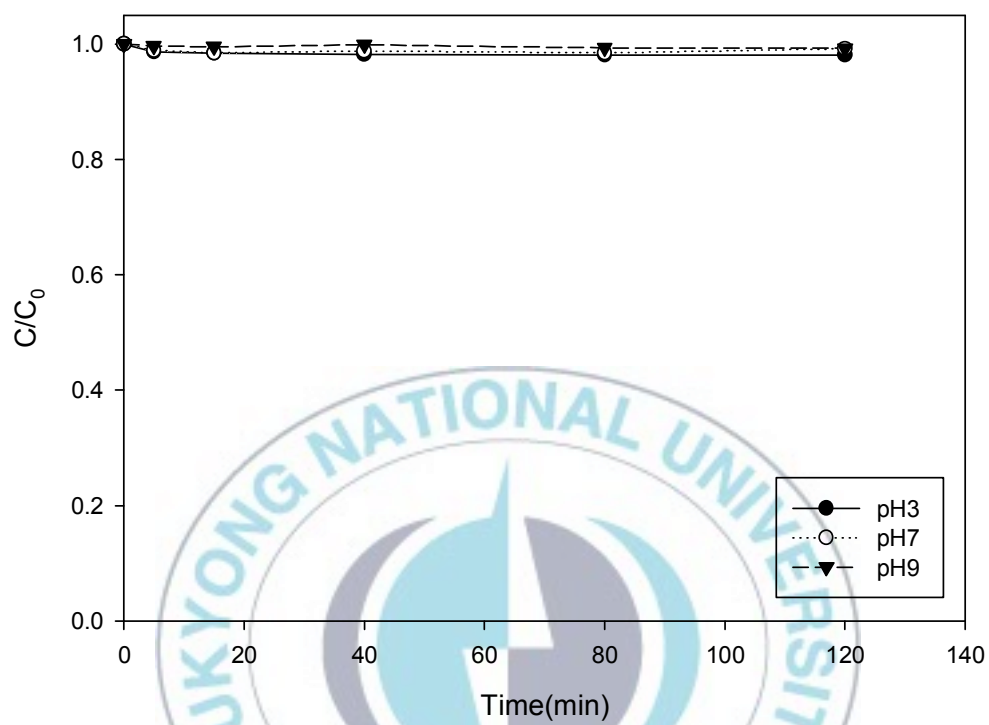


Fig. 4 Blank test of Lindane (Experimental conditions : $C_0=50\text{ppb}$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

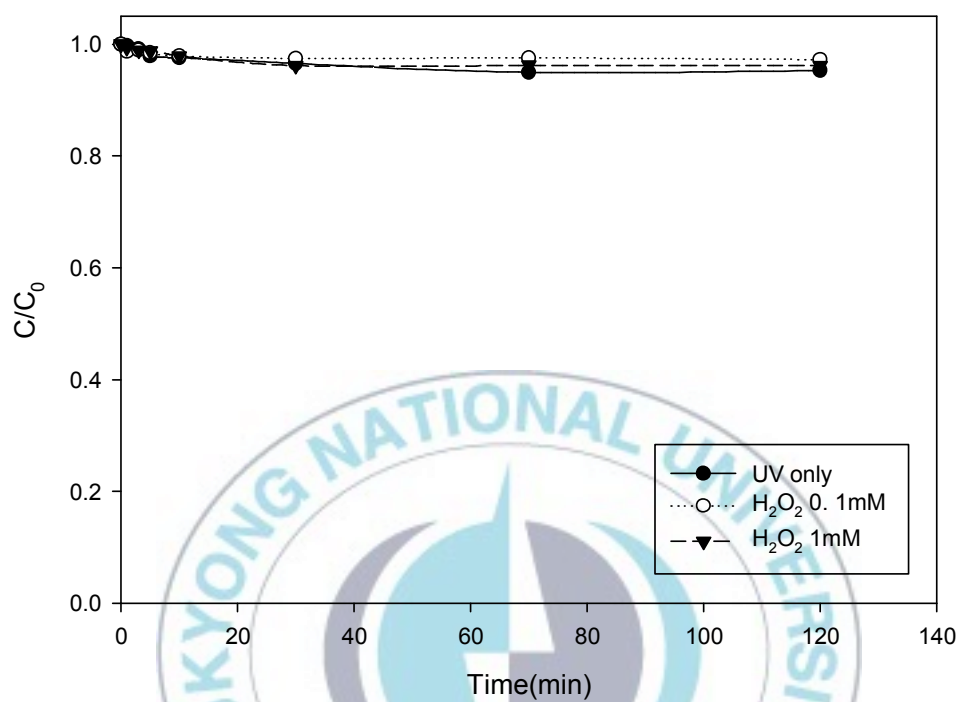


Fig. 5 Degradation of Lindane with UV or H₂O₂ alone
(Experimental conditions : C₀=50ppb, pH=3.0, NaClO₄=0.05M).

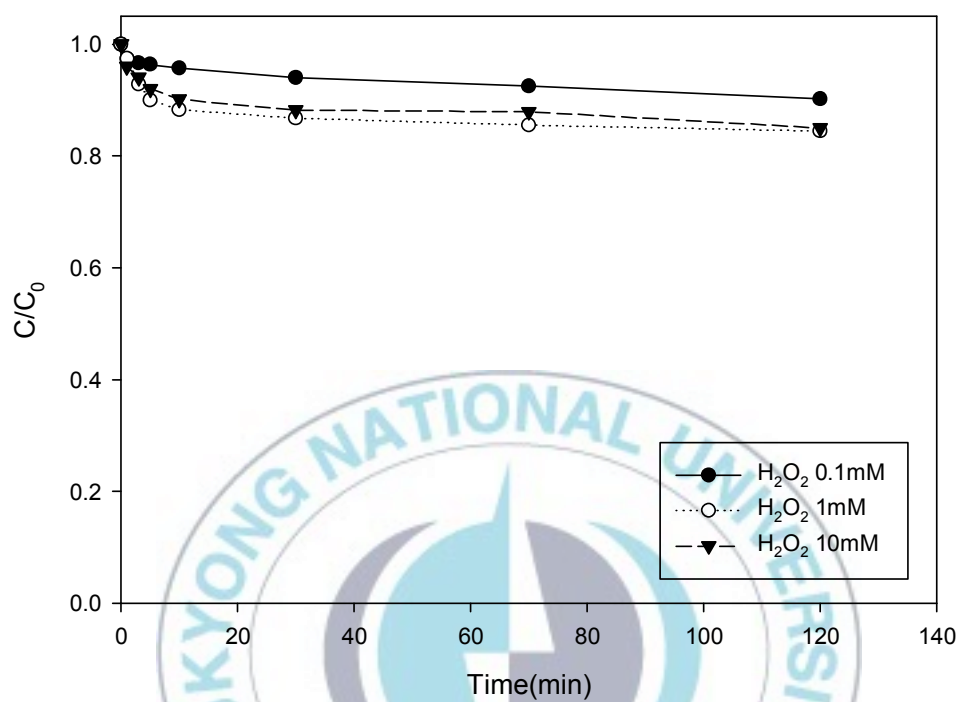


Fig. 6 Degradation of Lindane by UV irradiation in the presence of H_2O_2 (Experimental conditions : $C_0=50ppb$, $pH=3.0$, $NaClO_4=0.05M$).

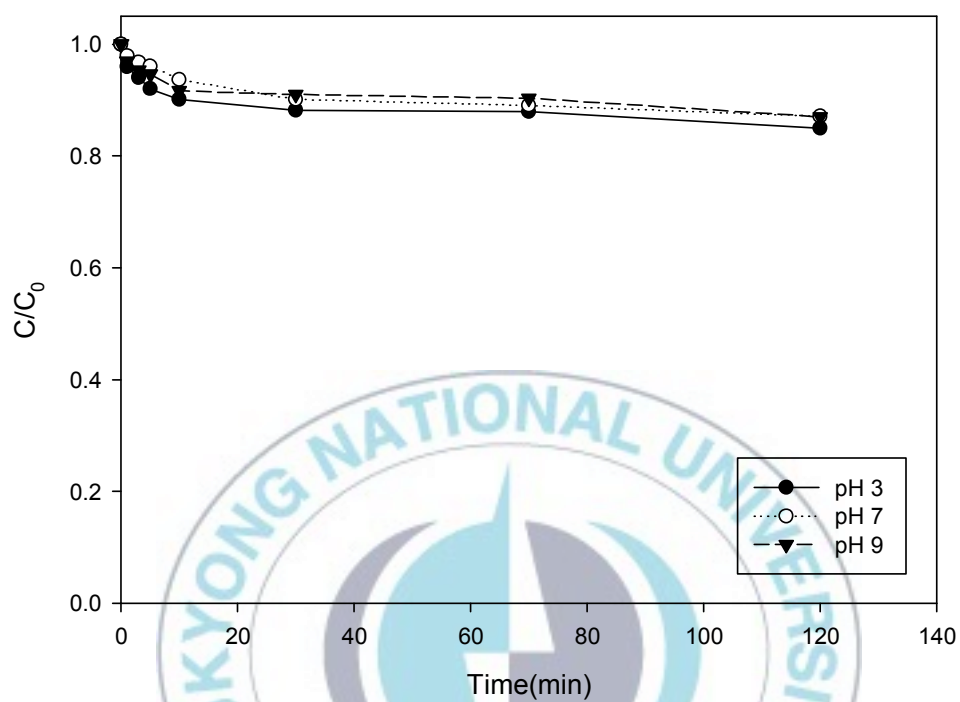


Fig. 7 Degradation of Lindane at various pH by UV/ H_2O_2 process
(Experimental conditions : $C_0=50\text{ppb}$, $H_2O_2=10\text{mM}$, $NaClO_4=0.05\text{M}$).

4.2 Fenton 공정

4.2.1 Blank Test

Fenton 반응을 일으키기 전에 Fenton 시약 중의 하나인 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 먼저 주입하는데 이것에 의한 Lindane의 분해 효과가 있는지를 알아보기 위해 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 을 0.1mM 농도로 주입한 후 120분 동안 교반시켜 주었다. Fig. 8에 나타났듯이 반응 시작 120분 후 초기 Lindane 농도의 약 5% 정도가 분해되었으며, 아무 시약도 넣지 않고 교반만 시켜준 실험결과(stirrer alone)와 크게 차이가 없었으며 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 단독으로 주입해서는 분해효율이 거의 없다는 것을 확인하였다.

4.2.2 Fenton 반응의 반응차수 결정

많은 연구자들에 의해, 일반적으로 Fenton 반응은 1차 반응을 따른다고 보고되고 있는데³⁸⁾, 본 연구에서도 실제 1차 반응을 따르는지 식(31)을 이용하여 조사하였다.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \dots (31)$$

Fig. 9는 본 연구에서 실험하였던 여러 가지 Fenton 공정 중 Lindane의 초기 농도가 50ppb, $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$ 조건일 때의 실험결과를 바탕으로 작성한 회귀직선 그래프이다. 60분의 반응시간 중 실질적으로 Fenton 반응이 활발하게 일어난 10분까지의 data를 사용하였으며, 그 결과

R^2 값은 0.8792로 비교적 1차 반응에 가까운 결과라 판단된다. 따라서 본 연구에서의 Fenton 반응은 많은 연구사례에서 밝혀진 바와 같이 1차 반응을 따른다고 할 수 있다. 또한, Fenton과 Photo-Fenton 공정에서의 반응속도상수(k)는 반응 시작 후 실질적으로 Fenton 반응이 활발하게 일어난 10분까지의 data를 바탕으로 구하였다.

4.2.3 H_2O_2 주입량 변화에 따른 Fenton 공정 효율의 변화

Fig. 10은 Fenton 공정에서 H_2O_2 농도가 Lindane의 분해에 미치는 영향에 대해 나타내었다. Fe^{2+} 농도를 0.1mM로 고정시키고, H_2O_2 의 주입농도를 변화시켜 분해율의 변화를 확인하고자 하였다. H_2O_2 의 주입농도를 0.01mM, 0.04mM, 0.067mM, 0.1mM, 0.2mM, 1mM로 변화시켰을 때, 반응 종료(반응 시작 후 60분경과) 후 최종적으로 각각 약 12.0%, 66.3%, 78.0%, 88.6%, 86.4%, 76.3%의 분해가 일어났으며, 이를 통해 H_2O_2 주입농도가 증가함에 따라 Lindane의 분해효율이 증가함을 확인하였다. 이러한 결과는 H_2O_2 농도가 증가함에 따라 발생하는 OH radical의 양이 증가하여 Lindane의 분해를 촉진시키기 때문으로 판단된다. 그러나 일정농도 이상으로 과량의 H_2O_2 가 주입되면 효율이 감소하는 결과가 나타났다. 이는 앞서 과량의 H_2O_2 주입 시 H_2O_2 가 O_2 와 H_2O 로 자동 분해되거나 OH radical과 재결합하여, OH radical은 H_2O_2 와 반응을 하고, OH radical 소모에 기여를 하게 된다고 언급한 바 있다⁴⁶⁾. Fig. 11에 나타낸 반응속도상수 그래프에서도 H_2O_2 주입량이 증가할수록 반응속도상수가 증가하였으나, 적정량을 넘어 과량의 H_2O_2 를 주입한 경우 감소하는 것으로 나타났다. H_2O_2 주입량이 0.1mM일 때와 0.2mM일 때 반응 종결 후 최종 분해율에서 오히려 H_2O_2 주입량이 0.1mM일 경우가

분해가 더 잘되었으며, H_2O_2 가 적게 들어갈수록 효율적이다. 따라서, H_2O_2 주입농도 0.1mM이 적정량으로 판단되며, 이에 따라 본 연구 조건에서 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 의 최적 mole ratio는 약 1.0으로 판단된다.

4.2.4 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 주입량에 따른 Fenton 공정 효율 변화

Fig. 12는 Fenton 공정에서 Fe^{2+} 농도가 Lindane의 분해에 미치는 영향에 대해 나타내었다. H_2O_2 농도를 0.1mM로 고정시키고, Fe^{2+} 농도를 0.05mM, 0.1mM, 0.2mM로 변화시켰다. 60분간 반응 후 최종 분해율은 Fe^{2+} 농도가 0.05mM, 0.1mM, 0.2mM일 때 각각 약 81.8%, 88.7%, 87.1%로 나타났으며, 앞서 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 의 최적 mole ratio인 약 1.0을 넘어서 Fe^{2+} 를 주입한 경우 최적 mole ratio에 비하여 최종 분해율이 1.6% 감소하여 효율이 감소함을 알았다. Fig. 13에 나타난 반응속도상수 또한 마찬가지로 Fe^{2+} 주입량이 증가할수록 증가하였으나 적정비율을 넘어 과량으로 주입할 경우 주입량에 비례하여 증가하지 않음을 알 수 있었다. 이는 H_2O_2 농도가 고정되어 있으므로, Fe^{2+} 농도를 일정 농도 이상으로 증가시키면 Fenton 산화반응에 의해 모든 H_2O_2 가 소모되어 더 이상의 분해효과가 발생하지 않기 때문으로 판단된다.

4.2.5 초기 농도 변화에 따른 Fenton 공정 효율 변화

초기 Lindane의 농도변화에 따른 Fenton 공정의 분해 경향을 판단하기 위해 초기농도를 5ppb, 25ppb, 50ppb로 조절하고 나머지 조건은 고정시켜 실험하였다. Fig. 14에 나타난 바와 같이, 60분간 반응한 결과 초기농도가 25ppb, 50ppb일 때 각각 약 91.9%, 88.6%가 분해되었으며, 5ppb인

경우에는 99.9% 이상 분해되었다. 초기농도가 증가할수록 분해 효율은 감소한다고 판단되며, Fig. 15에 나타난 반응속도상수 또한 초기농도가 증가할수록 감소하였다.

4.2.6 pH 변화에 따른 Fenton 공정 효율 변화

앞서 Fenton과 Photo-Fenton반응은 pH 3~3.5에서 최적의 효율을 나타낸다고 언급한 바 있다. 따라서 본 연구에서도 pH 3~3.5조건에서 최적의 효율을 나타내는지 알아보기 위해 pH를 2, 3, 5, 7, 9로 변화시키고 나머지 조건은 고정시켜 효율변화를 살펴보았다. Fig.16 에 나타난 바와 같이 60분간 반응시킨 결과 pH가 2, 3, 5, 7, 9일 때 최종 분해율은 각각 80.4%, 88.6%, 51.0%, 12.2%, 9.8%로 pH가 3일때 분해효율이 가장 좋았다. Fig.17에 나타난 반응속도상수 또한 pH가 3일 때 가장 높았다. pH가 3이상으로 증가할수록 반응속도가 급격히 감소함을 알 수 있었다.

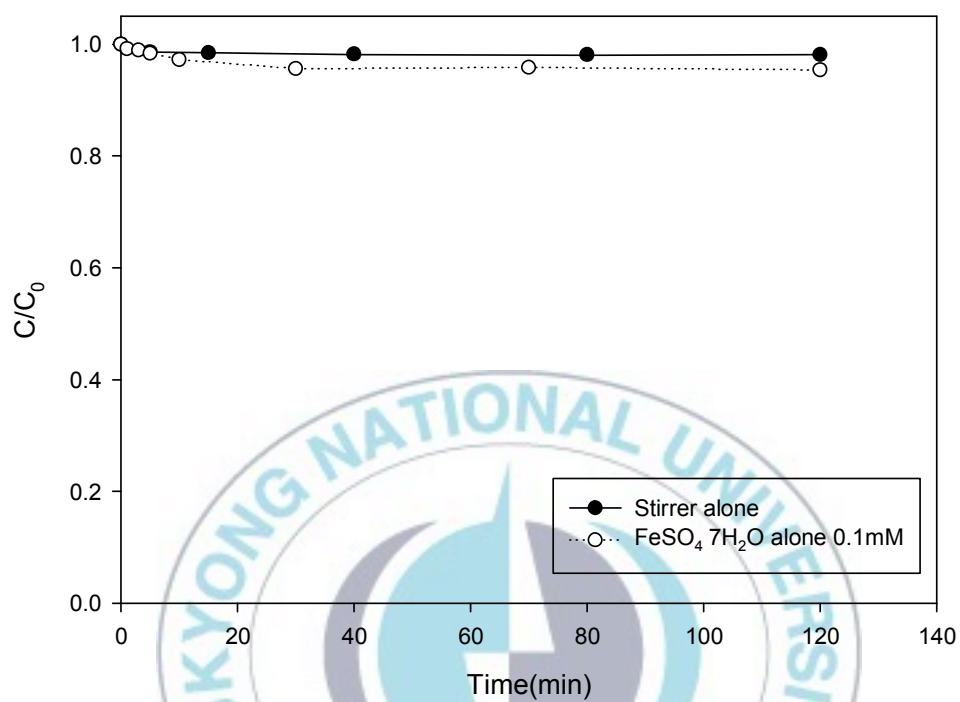


Fig. 8 Removal of Lindane with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ alone (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

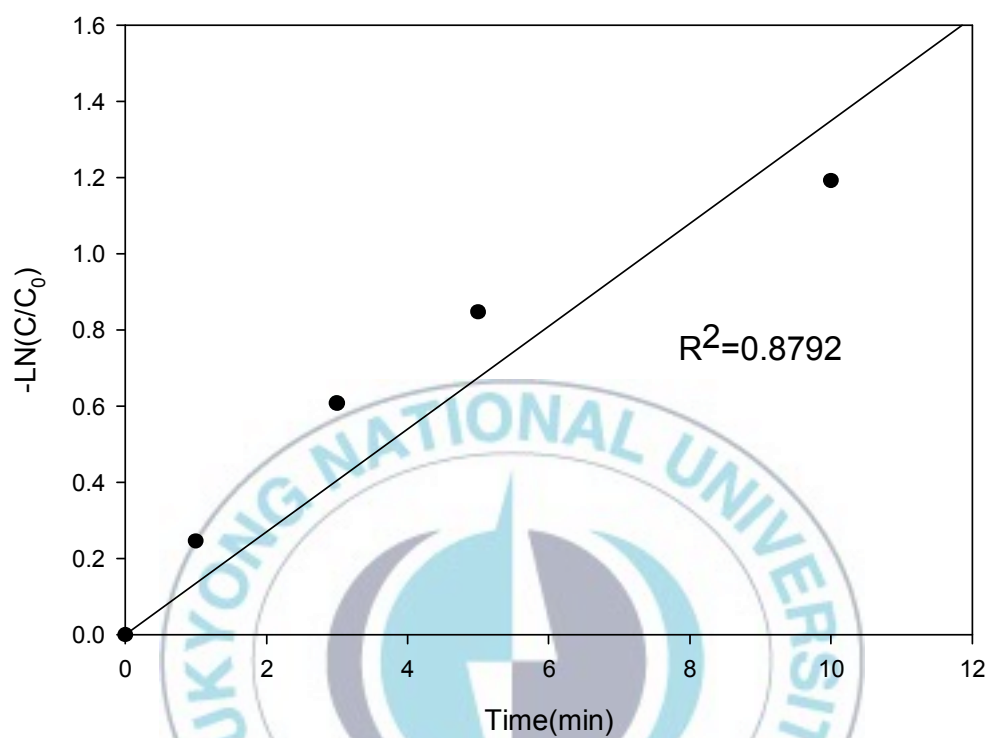


Fig. 9 Time vs. $-\text{LN}(C/C_0)$ plot by batch reactor (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

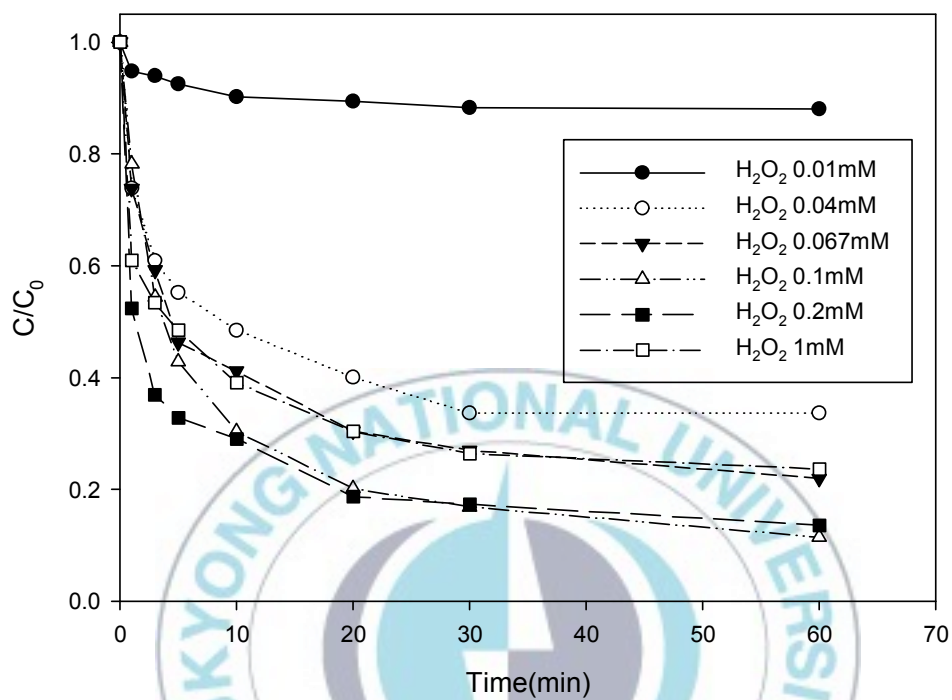


Fig. 10 Effect of the H_2O_2 concentration on degradation of Lindane in the Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $Fe^{2+}=0.1\text{mM}$, $pH=3.0$, $NaClO_4=0.05\text{M}$).

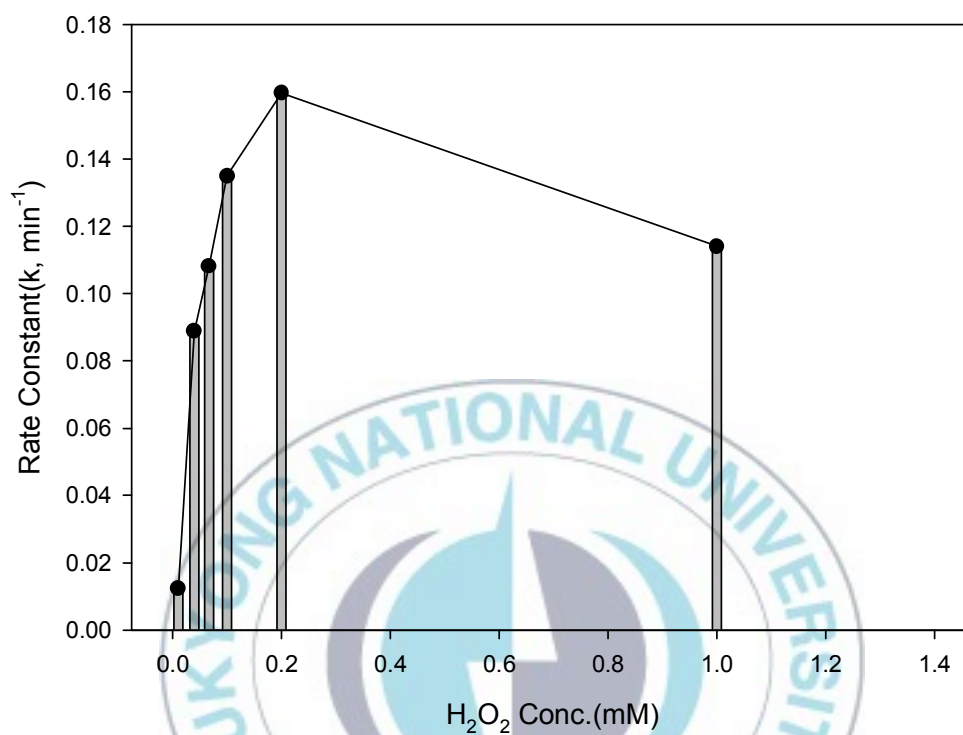


Fig. 11 H₂O₂ concentration vs. rate constant(k) in the Fenton process (Experimental conditions: C₀=50ppb, Fe²⁺=0.1mM, pH=3.0, NaClO₄=0.05M).

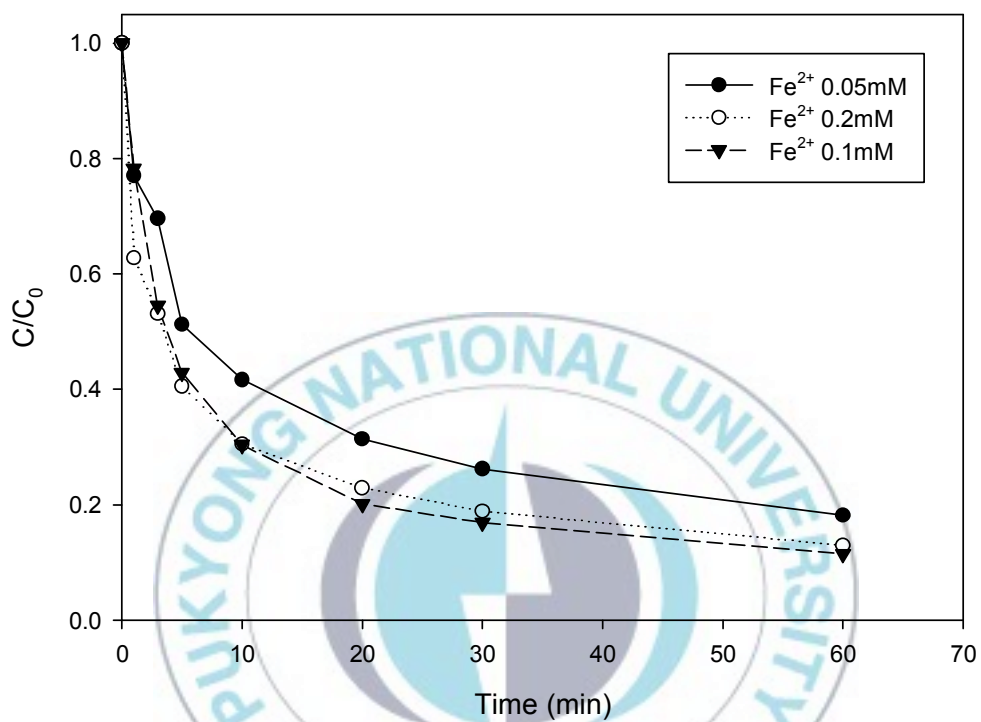


Fig. 12 Effect of the Fe^{2+} concentration on degradation of Lindane in the Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

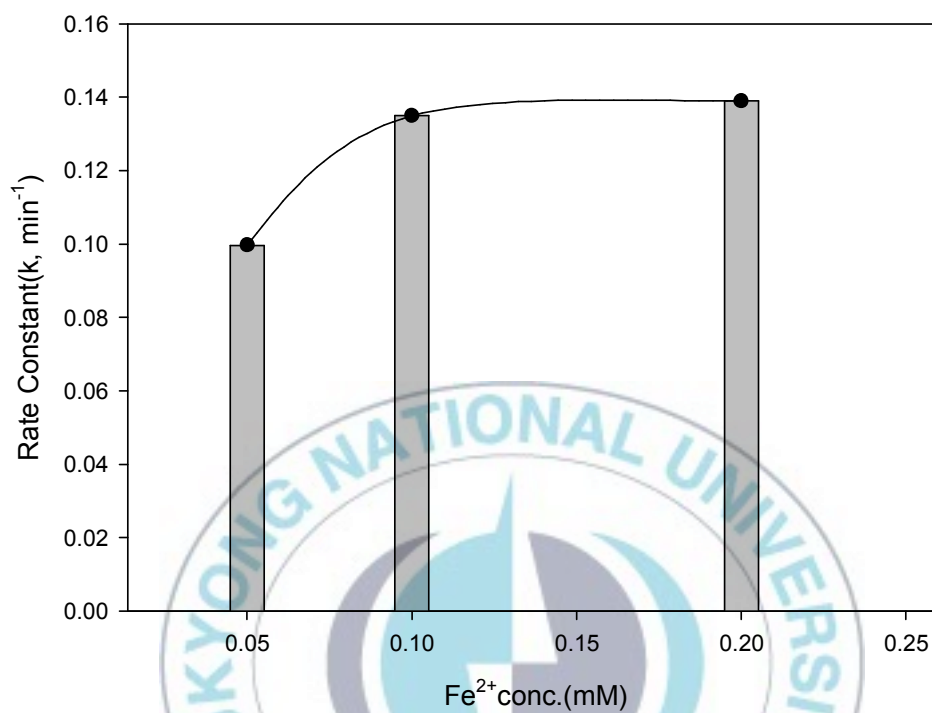


Fig. 13 Fe²⁺ concentration vs. rate constant(k) in the Fenton process (Experimental conditions: C₀=50ppb, H₂O₂=0.1mM, pH=3.0, NaClO₄=0.05M).

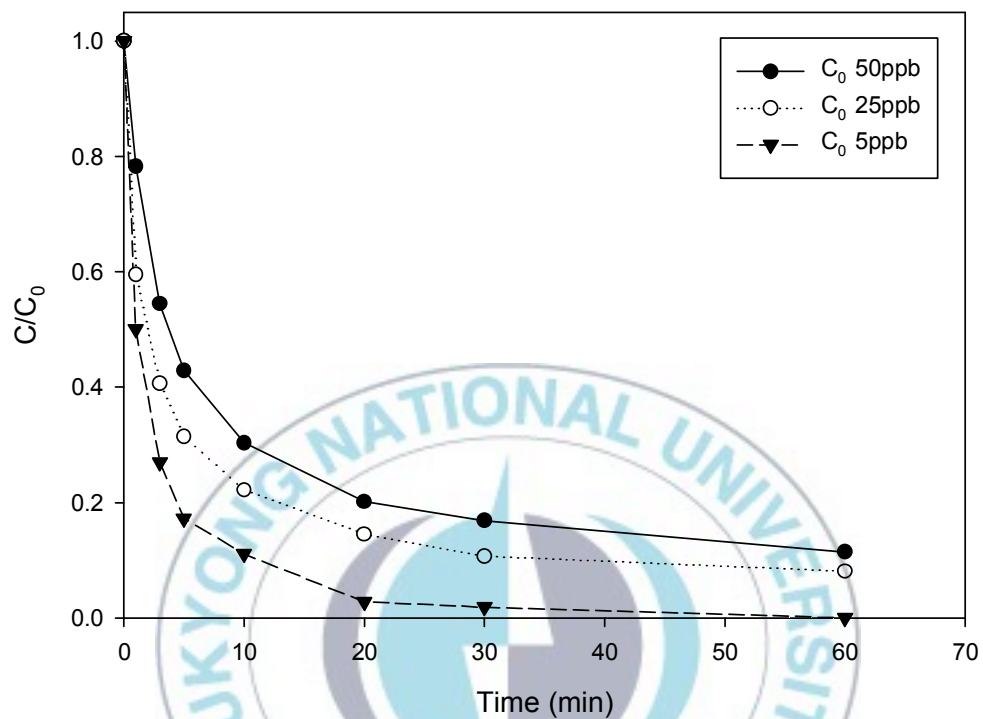


Fig. 14 Effect of the initial concentration on degradation of Lindane in the Fenton process (Experimental conditions: $H_2O_2=0.1mM$, $Fe^{2+}=0.1mM$, $pH=3.0$, $NaClO_4=0.05M$).

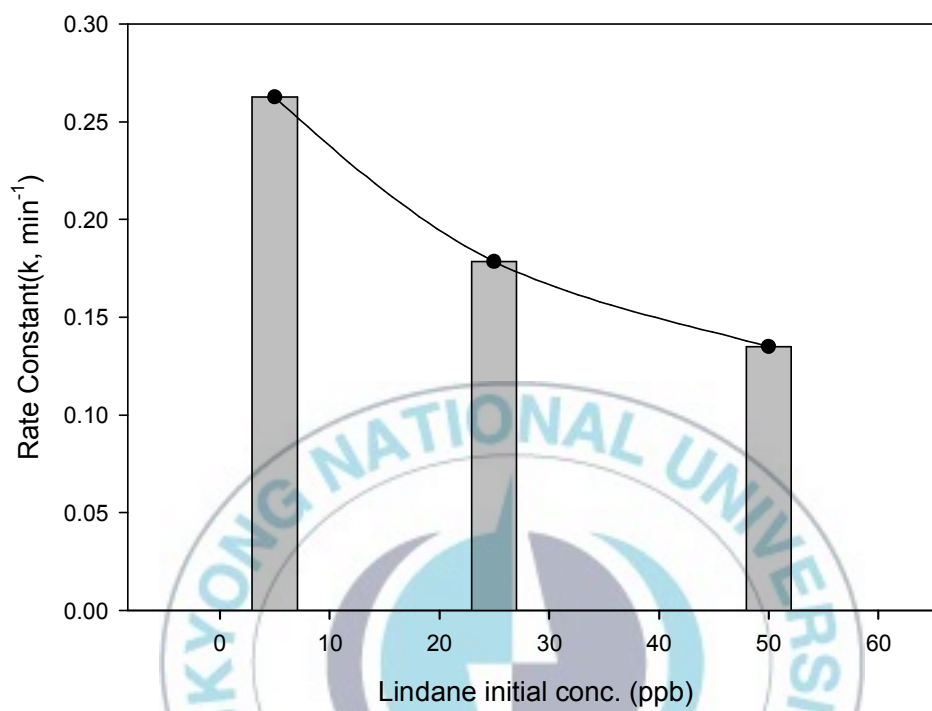


Fig. 15 Effect of the initial concentration on degradation of Lindane in the Fenton process (Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

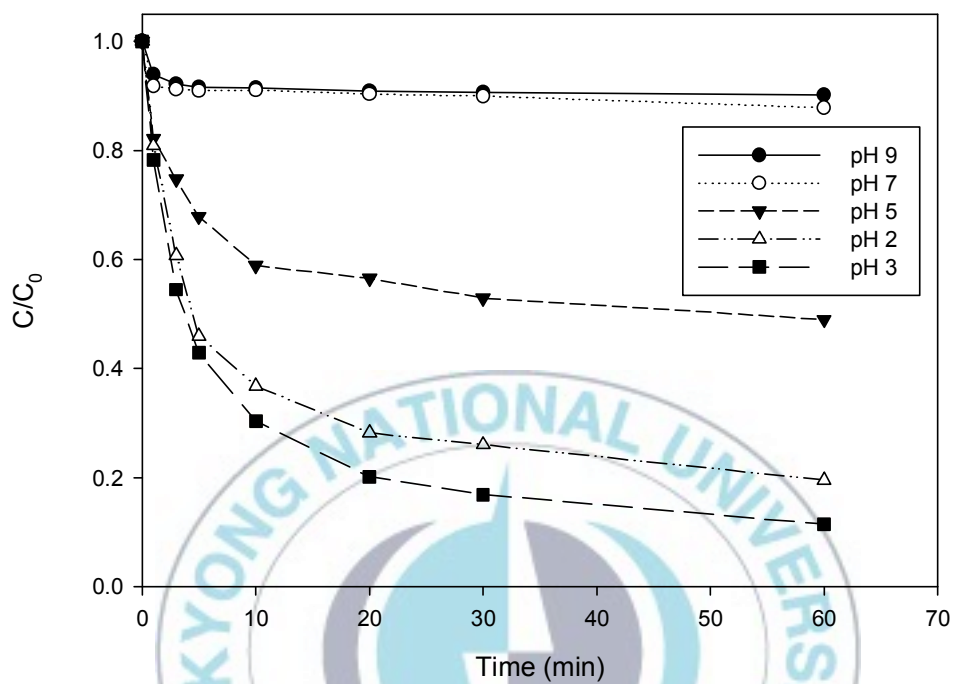


Fig. 16 Effect of the initial pH on degradation of Lindane in the Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

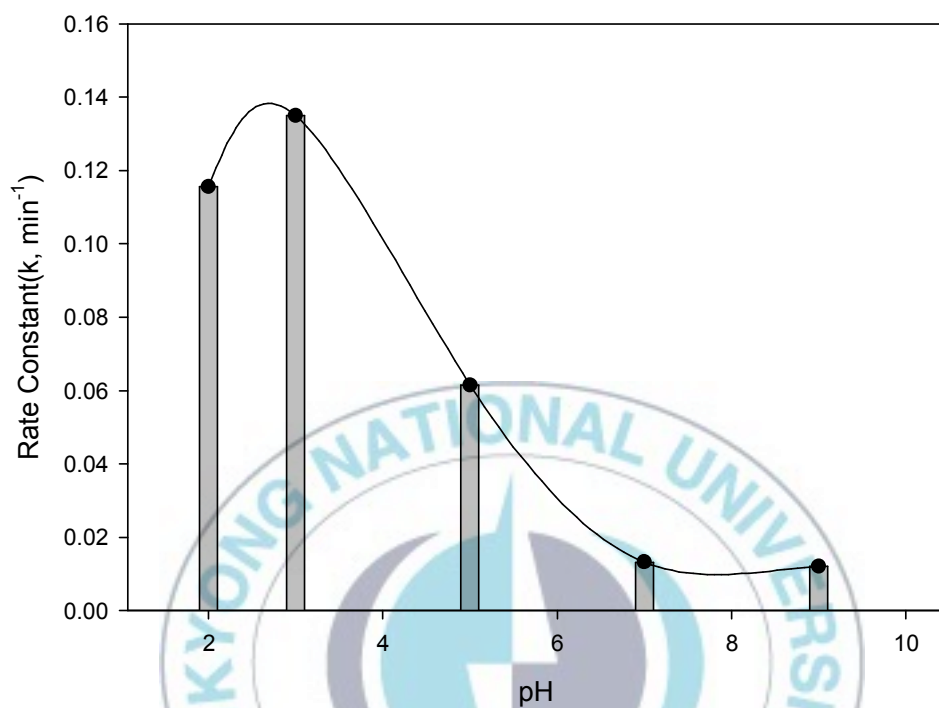


Fig. 17 pH vs. rate constant(k) in the Fenton process (Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

4.3 Photo-Fenton 공정

4.3.1 H₂O₂ 주입량 변화에 따른 Photo-Fenton 공정 효율의 변화

H₂O₂는 Photo-Fenton 반응에서 OH radical과 O₂의 발생원으로서 작용한다. 그러므로, OH radical의 생성농도는 H₂O₂의 농도에 의존하며 유기오염물질 산화에 큰 영향을 미친다⁵⁹⁾. Fig. 18은 Photo-Fenton 공정에서 Fe²⁺ 농도를 0.1mM로 고정하였을 때, H₂O₂ 농도 변화가 Lindane의 분해에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Photo-Fenton 공정에서의 분해 경향은 대체로 반응시작 20분 경과하였을 때까지 급격히 분해되다가 시간이 지날수록 분해율이 점점 감소함을 알 수 있다. H₂O₂ 농도를 0.01mM, 0.04mM, 0.067mM, 0.1mM, 0.2mM, 1mM로 변화시켰을 때, 반응 시작 5분경과 후 각각 약 9.0%, 29.9%, 49.5%, 59.7%, 65.2%, 55.6%가 분해되었다. 반응시작 60분을 경과하였을 때 H₂O₂ 농도가 0.01mM, 0.04mM인 경우 각각 약 37.4%, 94.5%가 분해되었다. 또한 H₂O₂ 농도가 0.067mM, 0.1mM, 0.2mM인 경우 반응시작 30분을 경과하였을 때 99.9% 이상 분해되었으며, 1mM인 경우에는 반응시작 60분을 경과하였을 때 99.9% 이상 분해되었다. 반응속도상수를 구한 결과(Fig. 19) Fenton 공정과 마찬가지로 H₂O₂ 주입농도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하였으나, 적정량을 넘어 과량의 H₂O₂ 을 주입한 경우, 반응속도는 주입량에 비례하지 않음을 알 수 있었다. H₂O₂ 주입량이 0.1mM일 때와 0.2mM일 때 분해 효율 및 반응속도가 큰 차이가 없었으며, H₂O₂가 적게 들어갈수록 효율적이므로 H₂O₂ 주입농도 0.1mM이 적정량으로 판단된다. 따라서 Photo-Fenton에서 H₂O₂/Fe²⁺의 최적 mole ratio는 약 1.0으로 판단된다.

4.3.2 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 주입량에 따른 Photo-Fenton 공정 효율 변화

Fig. 20은 Photo-Fenton 공정에서 H_2O_2 농도를 고정하였을 때, Fe^{2+} 농도가 Lindane의 분해에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 초기농도 50ppb에서 H_2O_2 농도를 0.01mM로 고정시키고 Fe^{2+} 농도를 0.005mM, 0.01mM, 0.02mM로 변화시켜 분해효율의 변화를 살펴보았다. 그 결과 반응시작 60분을 경과하였을 때 Fe^{2+} 농도가 0.005mM, 0.01mM, 0.02mM에서 각각 약 51.2%, 58.9%, 58.0%가 분해되었다. Fe^{2+} 주입농도가 증가할 수록 최종 분해율도 증가하지만, 적정 비율($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 의 최적 mole ratio이 약 1.0일 때)을 넘어가면 Fe^{2+} 를 고농도로 주입하더라도 최종 분해율이 더 이상 증가하지 않았다. 이는 Fenton 산화반응의 경우와 마찬가지로 모든 H_2O_2 가 소모되어 더 이상의 분해효과가 발생하지 않기 때문으로 판단된다. Fig. 21에 나타낸 그래프 또한 마찬가지로 적정 주입량을 넘어서면 주입량과 반응속도가 비례하지 않음을 나타내었다.

4.3.3 초기 농도 변화에 따른 Photo-Fenton 공정 효율 변화

Fig. 22는 Lindane의 초기 농도의 변화가 분해율에 미치는 영향에 대해 나타낸 것이다. Lindane의 초기 농도가 50ppb, 25ppb, 5ppb 일 때, 60분간 반응한 결과 초기 농도가 50ppb, 25ppb, 5ppb 일 때 각각 약 58.8%, 68.6%, 87.5%가 분해되었다. Fenton 공정과 마찬가지로 Photo-Fenton 공정에서도 Lindane의 초기 농도가 증가할수록 분해효율이 감소하는 것을 확인하였으며, Fig. 23에 나타냈듯이 초기농도가 증가 할수록 반응속도 또한 감소하는 것으로 나타났다.

4.3.4 Fenton 시약 주입량의 변화에 따른 효율 비교

앞서 구했던 Photo-Fenton 반응에서의 최적비율($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 의 최적 mole ratio가 약 1.0일 때)로 주입시약의 농도 변화에 따른 분해 효율을 살펴보았다. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 의 mole ratio가 약 1.0이 되도록 주입하되, 주입농도를 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 가 0.1mM : 0.1mM, 0.05mM : 0.05mM, 0.01mM : 0.01mM로 변화시켰다. 그 결과, Fig. 24에 보여지듯이 전체 주입농도가 증가할수록 그에 비례하여 분해 효율이 증가하였다. $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 가 0.1mM : 0.1mM일 경우, 반응 시작 후 30분 경과하였을 때 Lindane의 분해가 99.9% 이상 진행되었으며, 시약주입량을 절반으로 줄인 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 0.05\text{mM} : 0.05\text{mM}$ 일 때도 반응 시작 후 1시간이 경과하였을 때 Lindane의 분해가 99.9% 이상 진행되었다. 미량의 Fenton 시약을 이용한 Photo-Fenton 공정에서 Lindane의 분해가 잘 일어남을 확인하였다.

4.3.5 각 공정별 분해효율 비교

Fig. 25에 각 공정별로 분해효율을 비교하여 나타내었다. 초기농도 50ppb, pH 3, $\text{H}_2\text{O}_2=0.1\text{mM}$ 로 조건을 고정시킨 상태에서 여러가지 조건별로 분해 효율을 비교하였다. 분해 효율을 높은 순으로 나열하면 Photo-Fenton 공정, Fenton 공정, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 공정, H_2O_2 만 주입한 경우 순으로 Photo-Fenton 공정이 가장 효율이 좋았다. 또한 반응이 시작 후 30분을 경과하였을 때의 효율을 비교해 보면 Photo-Fenton 공정이 Fenton 공정보다 약 11.5%정도 분해가 더 되었다. Fig. 25에 나타난 그래프 역시 Photo-Fenton 공정이 반응속도가 가장 높았으며, 그다음으로 Fenton 공정, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 공정, H_2O_2 만 주입한 경우 순으로 나타났다.

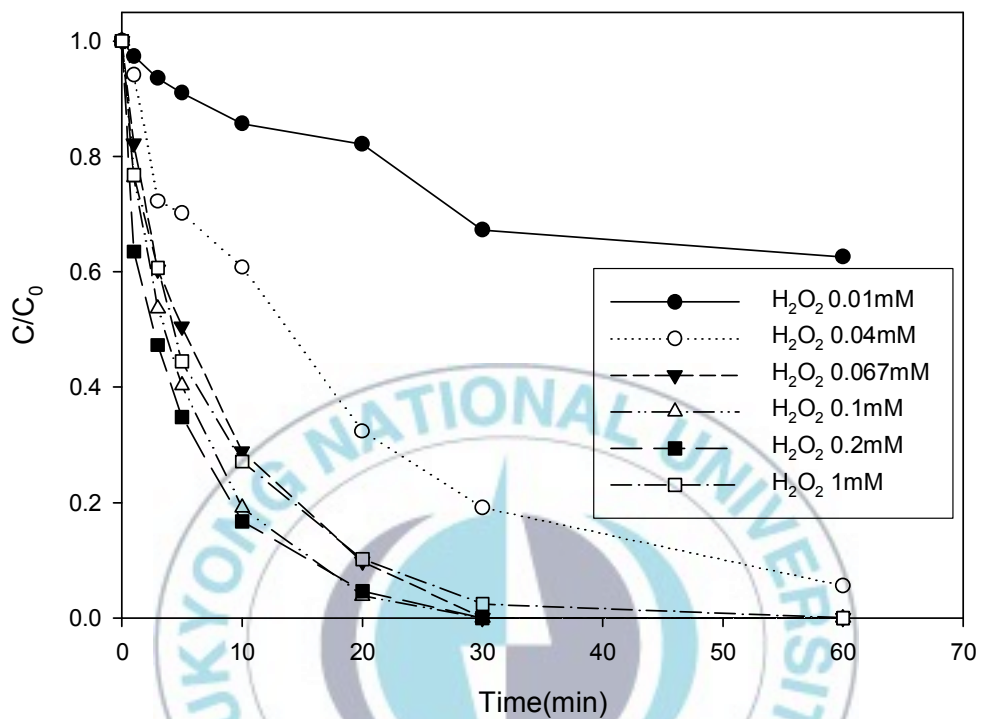


Fig. 18 Effect of the H_2O_2 concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $Fe^{2+}=0.1\text{mM}$, $pH=3.0$, $NaClO_4=0.05\text{M}$).

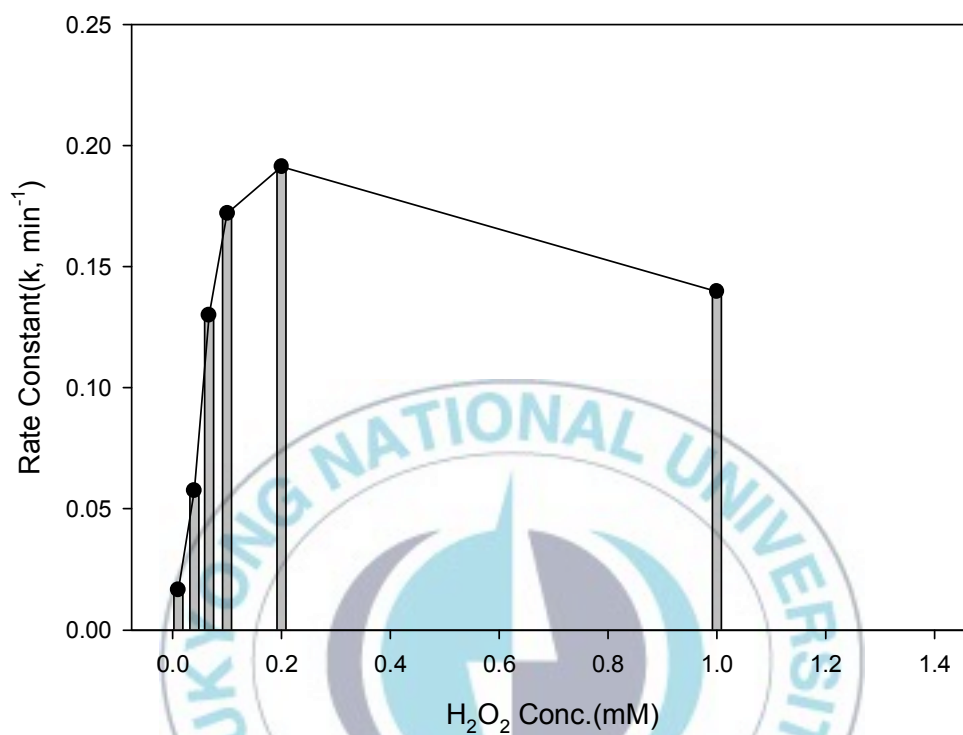


Fig. 19 H₂O₂ concentration vs. rate constant(k) in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: C₀=50ppb, Fe²⁺=0.1mM, pH=3.0, NaClO₄=0.05M).

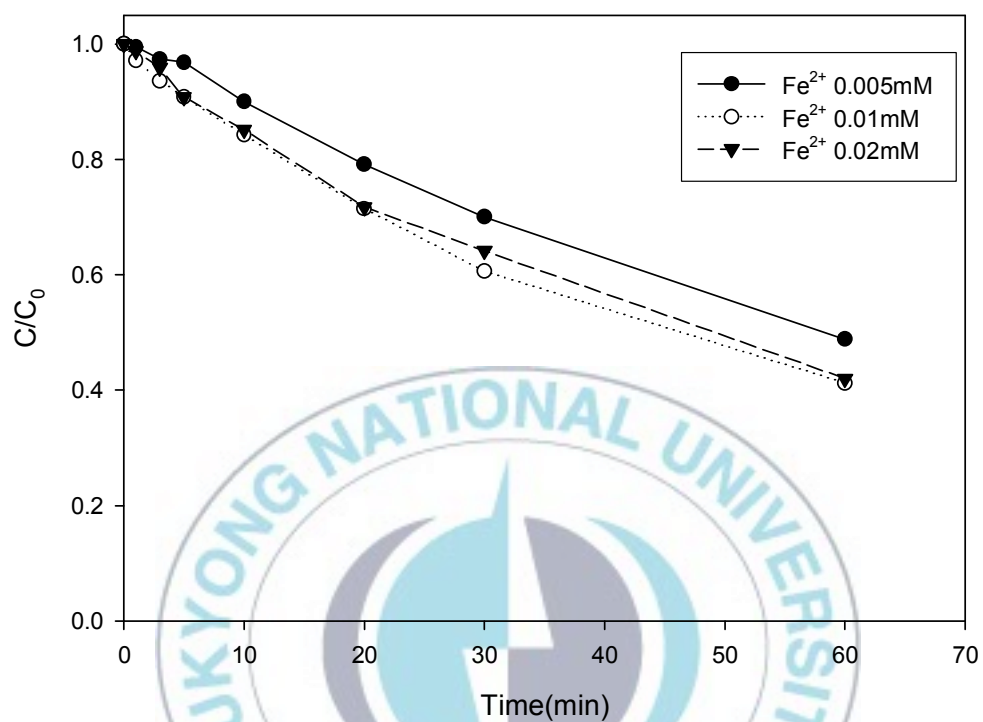


Fig. 20 Effect of the Fe^{2+} concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0.01\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.01\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

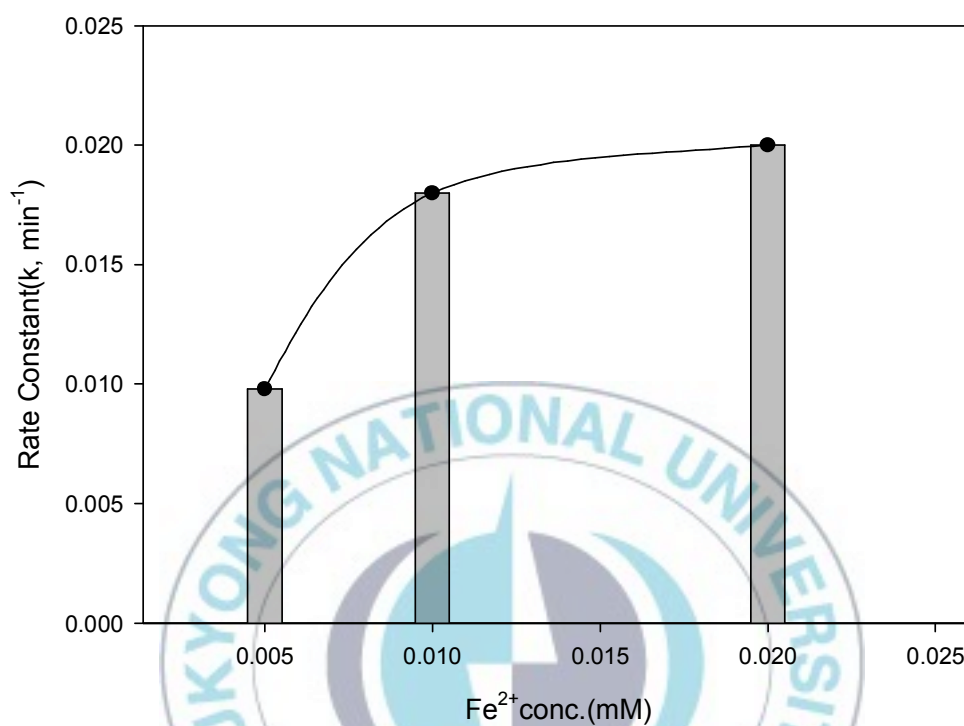


Fig. 21 Fe²⁺ concentration vs. rate constant(k) in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: C₀=50ppb, H₂O₂=0.01mM, Fe²⁺=0.01mM, pH=3.0, NaClO₄=0.05M).

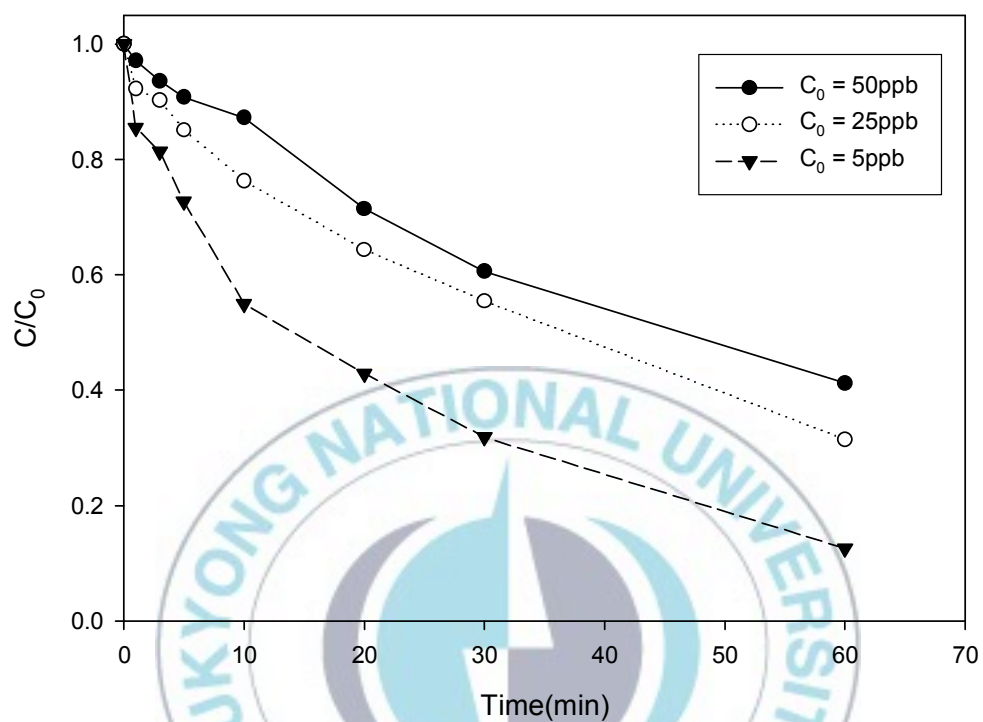


Fig. 22 Effect of the initial concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=0.01\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.01\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

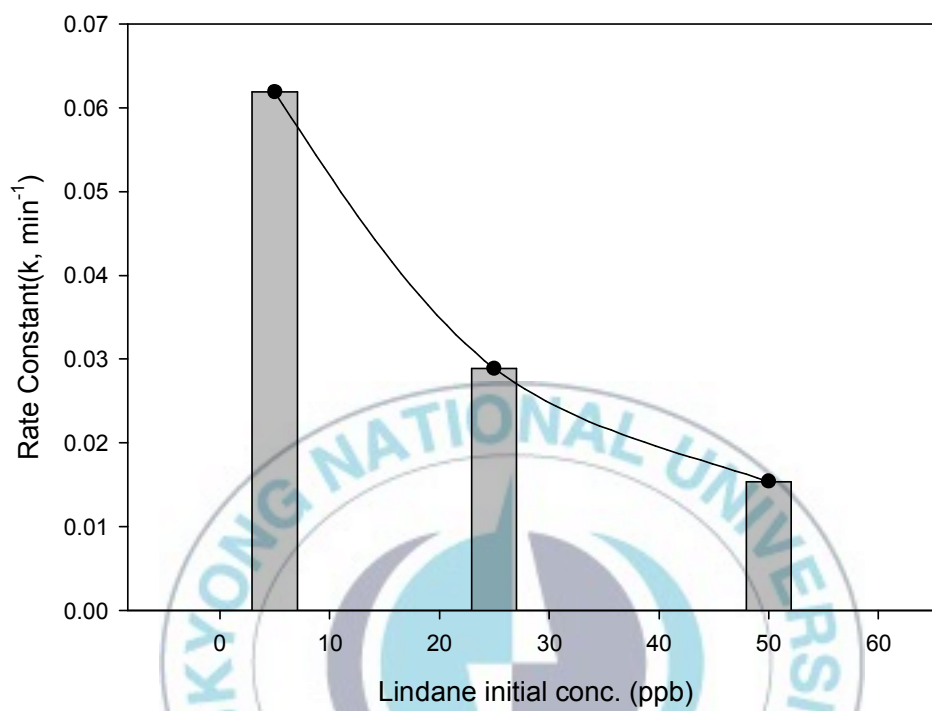


Fig. 23 Initial Lindane concentration vs. rate constant(k) in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=0.01\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=0.01\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

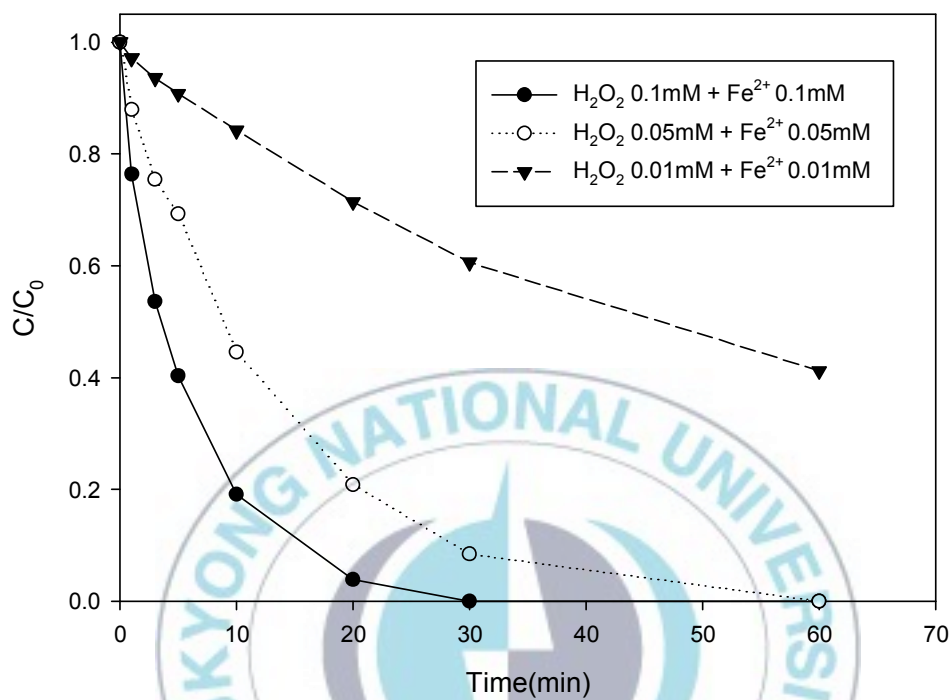


Fig. 24 Effect of the Fenton reagent concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

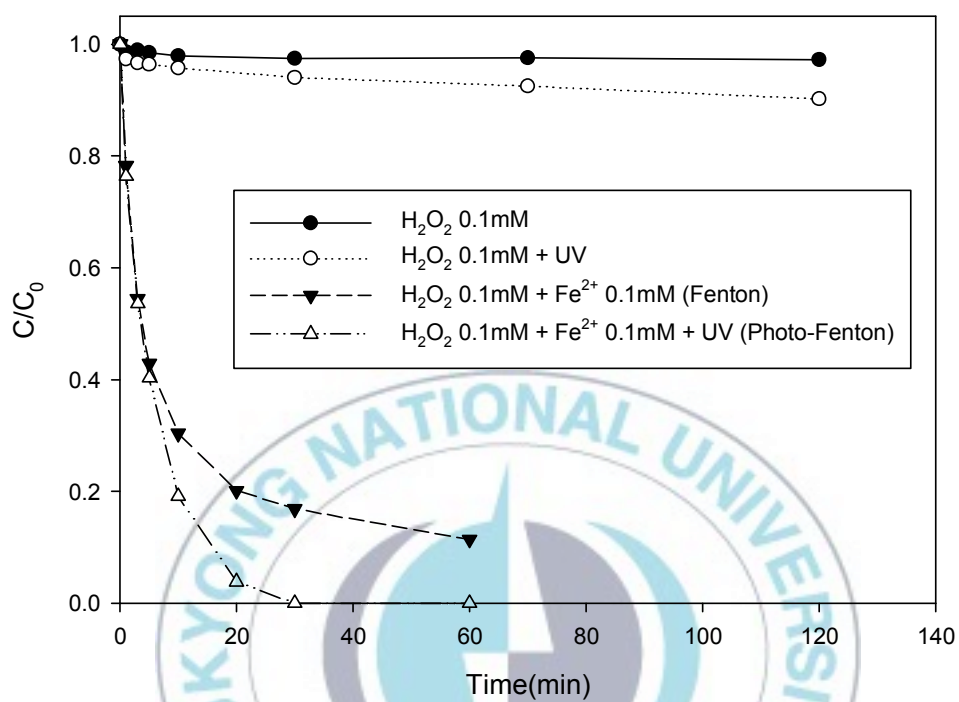


Fig. 25 The degradation of Lindane by various combination processes (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

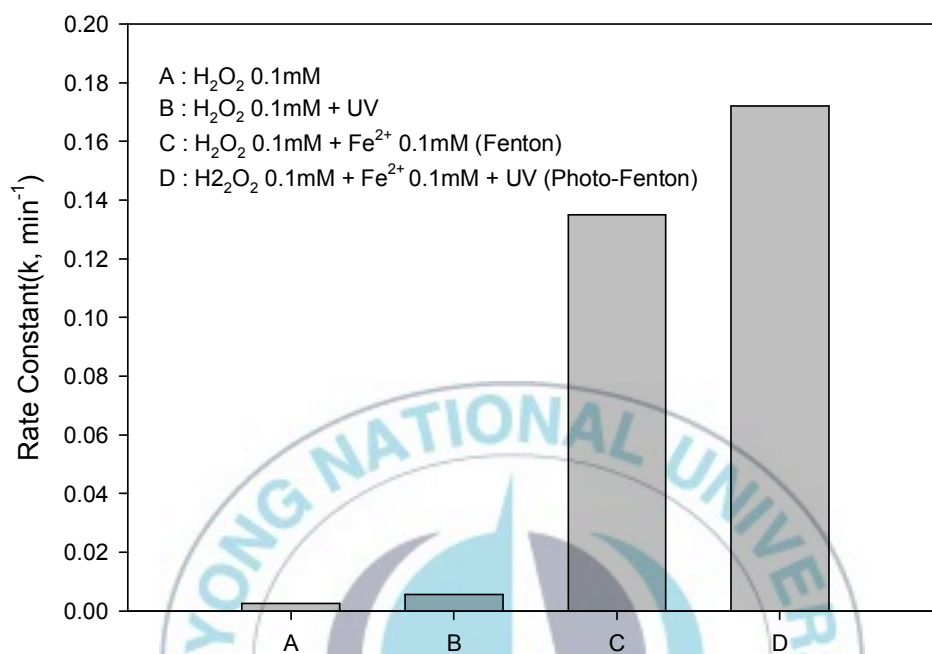


Fig. 26 The rate constant of degradation of Lindane by various combination processes during first 10min (Experimental conditions: $C_0=50\text{ppb}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

4.4 중간 생성물 연구

선행 연구들을 살펴보면 화학적, 생물학적으로 Lindane을 분해하는 연구에서 대부분 동일한 패턴의 Lindane 분해 pathway가 제시되었다. Lindane이 분해가 진행될수록 탈염소화 반응에 의해 분해가 되는 경향을 나타내었다.

Hongbo Fu 등(2005)³⁴⁾은 α -Fe₂O₃를 이용한 Lindane의 광분해 특성 연구에서 중간생성물로 PCCH (Pentachlorocyclohexen), TCBs (trichlorobenxene), DCBs(dichlorobenxene)을 확인하였다. 또한 Theresa M. Phillips 등(2001)⁶⁰⁾은 박테리아를 이용한 생물학적 분해에서 중간생성물로 DCPs(dichlorophenols)와 TCB를 확인하였다.

Fig. 27 은 Lindane의 초기 농도가 5ppm일 때 Photo-Fenton 반응에 의하여 정해진 실험 조건 아래에서 분해시킨 다음 중간생성물을 분석한 결과를 나타내었다. 반응 시작 후 20분 경과하였을 때 채취한 sample을 분석한 결과이며, 반응 시작 후 10분, 20분, 30분 경과하였을 때 채취한 sample에서 PCCH(pentachlorocyclohexenes)을 확인하였으며, 이는 앞서 언급한 연구자들에 의해 밝혀진 중간생성물과 일치한다. 이 중간생성물 분석 결과는 수용액 상의 Lindane이 어떤 과정으로 분해되어 가는지를 추정할 수 있게 한다. Fig. 28은 여러 문헌을 바탕으로 많은 연구자들이 일반적으로 추정하는 Lindane의 반응경로를 나타낸 것이다. Photo-Fenton 공정을 거치면서 Lindane은 탈염소화 반응이 진행되며, PCCH, TCBs, DCBs, DCPs, Tetrachlorophenols(TCPs) 등으로 분해되다 최종적으로 CO₂와 H₂O로 분해될 것이라 추정된다.

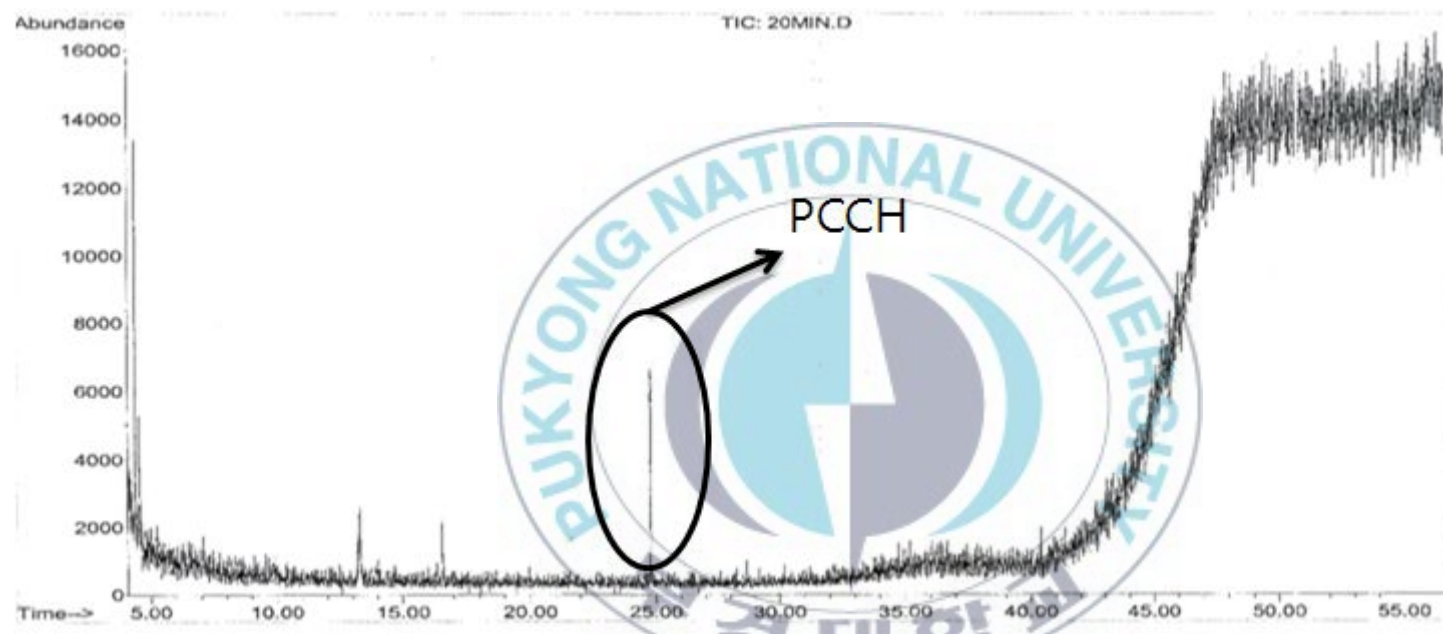


Fig. 27 Gas chromatogram from GC/MS analysis of the Lindane reaction products (Experimental conditions: $C_0=5\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O}_2=5\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=5\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{NaClO}_4=0.05\text{M}$).

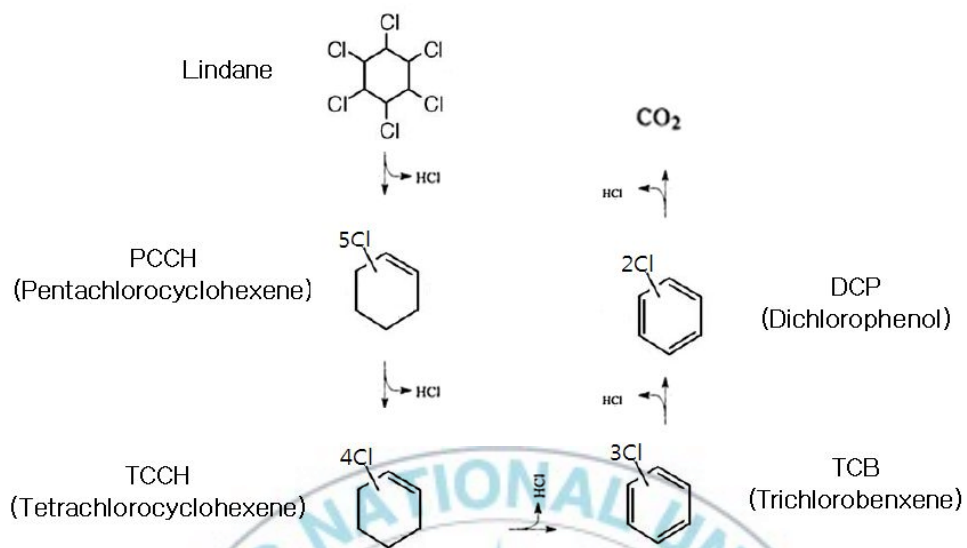


Fig. 28 A proposed reaction pathway of Lindane degradation.

V. 결론

1. 수용액 상에서 Lindane는 Fenton 반응과 Photo-Fenton 반응에 의해 안정적으로 분해되었으며, 모든 경우에서 1차 반응을 따랐다.

2. Lindane은 자연 상태에서는 거의 분해가 일어나지 않았으며, UV나 H_2O_2 , Fe^{2+} 만 단독으로 주입하였을 경우에도 분해효율이 5%이하로 분해효과가 거의 없는 것으로 나타났다. UV/ H_2O_2 공정은 같은 조건에서 H_2O_2 만 주입한 경우보다 분해율이 약 7%증가하였으며, pH의 변화가 분해 효율에 미치는 영향은 거의 없었다.

3. Fenton 공정은 pH 3.0에서 가장 효율이 좋았다. Fenton 공정과 Photo-Fenton 공정에서 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 의 최적 mole ratio는 약 1.0으로 나타났다.

4. Fenton 공정과 Photo-Fenton 공정에서는 최적 mole ratio 이상으로 한쪽 시약만 과량으로 주입하였을 경우에는 주입량과 분해효율이 비례하지 않았으며, 오히려 분해효율이 감소하였다. 이는 H_2O_2 가 과량으로 들어갈 경우 OH radical의 scavenger 역할을 했기 때문이라 판단되며, Fe^{2+} 가 과량으로 주입될 경우에는 H_2O_2 농도가 고정되어 있어 Fe^{2+} 가 H_2O_2 를 모두 소모하였기 때문이라 판단된다. 또한, Lindane의 초기농도가 증가할수록 분해 효율은 감소하였다.

5. 각 공정별로 분해 효율을 비교해 본 결과, 효율을 높은 순으로

나열하면 Photo-Fenton 공정, Fenton 공정, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 공정, H_2O_2 만 주입한 경우 순으로 Photo-Fenton 공정이 가장 효율이 좋았다. 또한 동일한 조건일 때, 반응이 시작 후 30분을 경과하였을 때의 효율을 비교해 보면 Photo-Fenton 공정이 Fenton 공정보다 약 11.5%정도 분해가 더 되었다.

6. Lindane의 초기농도가 50ppb인 경우, Photo-Fenton 공정에서 H_2O_2 0.1mM, Fe^{2+} 0.1mM 농도로 미량의 Fenton 시약을 이용한 Photo-Fenton 공정에서 EPA와 WHO의 수질기준을 만족하였으며(EPA $0.2\mu\text{g/L}$, WHO $2\mu\text{g/L}$), 초기농도가 5ppb인 경우에는 동일한 농도로 시약을 주입하였을 때(H_2O_2 0.1mM, Fe^{2+} 0.1mM) Fenton 공정만으로도 EPA와 WHO의 수질기준을 만족하였다. 또한 Photo-Fenton 공정에서 초기농도가 50ppb일 경우 H_2O_2 0.05mM, Fe^{2+} 0.05mM 농도로 주입하였을 때도 EPA와 WHO의 수질기준을 만족하여, 미량의 Fenton 시약을 이용한 Photo-Fenton 공정에서도 Lindane이 잘 분해됨을 알 수 있었다.

7. Lindane의 Photo-Fenton 반응에 의한 중간생성물을 분석한 결과, PCCH가 검출됨을 확인하였다. 따라서 Lindane은 탈염소화 반응이 진행되면서 PCCH, TCBs, DCBs, DCPs, TCPs 등으로 분해되다 최종적으로 CO_2 와 H_2O 로 분해될 것이라 추정된다.

8. 본 연구결과는 같은 분자식을 가진 HCH(Hexachlorocyclohexane) 화합물의 여러 이성질체의 처리에도 적용이 가능할 것으로 판단되며, 향후 스톡홀름 협약 대상 물질의 제어 방법 연구 시 기초자료로 사용이 가능할 것이라 판단된다.

VI. 참고문헌

1. 안연순, “잔류성유기오염물질(POPs)스톡홀름 컨벤션 결과 및 동향”, 21C환경정책연구, 제5호, p1-6(2001)
2. 환경부 홈페이지, www.me.go.kr
3. 정용호, 김장억, “최신농약학”, 시그마프레스(2000)
4. EPA 홈페이지, www.epa.gov
5. 식품의약품안전청 홈페이지, www.kfda.go.kr
6. 해양수산부, “새만금 해양환경보전대책을 위한 조사연구(1차년도)-수질 모니터링 및 모델링 연구”(2003)
7. 홍상희, 심원준, 이동호, 임운혁, 오재룡, 김은수, “새만금 해양환경에서의 잔류성 유기염소계 농약의 분포 및 특성”, Ocean and Polar Research, Vol. 28(3), p317-329(2006)
8. 이명숙, “대구지역 소하천에서의 농약 잔류 특성”, 영남대학교 석사 학위논문(1995)
9. 천만영, “대기중 HCHs의 온도 의존성”, 안성산업대학교논문집, 제33집,

pp.231-240 (2002)

10. 김종희, 조현서, 유준, 최윤석, 정창수, "광양만 및 가막만의 유기염소계 화합물 분포에 관한 연구", 한국해양환경공학회 2006년도 추계학술대회 논문집, p40-43(2006)
11. 유준, "황해 연안호나경의 유기염소계 화합물과 유기인계 농약의 분포에 관한 연구", 한양대학교 박사 학위논문(2002)
12. 위성옥, 민병윤, "한국 연한 어·패류 내에 지속성유기오염물질의 잔류레벨 및 분포특성", 2008년도 한국해양과학기술협의회 공동학술대회논문집, p3014-3021(2008)
13. 주준형, 이인석, 심원진, 오정은, 은희수, 김윤석, "하·폐수 슬러지에서 발생하는 유기염소계 잔류성 유기오염물질 분석", 2007년 환경공동학술대회 논문집, p1212-1214(2007)
14. 부산광역시 상수도 사업본부 홈페이지, www.water.busan.go.kr
15. Y. S. Park and K. H. Ahn, "Photocatalytic decolorization of Rhodamine B using immobilized TiO₂ onto GF/C and fluidized bed reactor", J. of the Environ. Sci., 12, p1277-1284(2003)
16. Ali Safarzadeh-Amiri, James R. Bolton and Stephen R. Cater, "Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of organic pollutants in

- contaminated water". Was. Res. 31, No. 4, p787-798(1997)
17. Santiago Esplugas, Jaime Gimenez*, Sandra Contreras, Esther Pascual, Miguel Rodriguez. "Comparision of different advanced oxidation process for phenol degradation". Water Research 36, p1034-1042(2002)
18. 허시선, "한국산 및 수입두유에 잔류하는 유기염소계 농약에 관한 연구", 경남대학교 석사 학위논문(1997)
19. Miller G. Tyler ; Environmental Science An Introduction (Second Edition), Wordsworth Publishing Company
20. Morlene S. Evans, George E. Noguch, and Clifford P. Rice ; "The Biomagnification of polychlorinated Biphenyls, Toxa phene, and DDT compounds in a Lake Michigan Offshore Food web", Archives of Environmental Contamination and Toxicology, Vol.20, p87-93(1991)
21. Agarwal H. C., Kaushik C. P., M. M. K., "Organochlorine Insecticide Residuse in the rain", Water, Air & Soil Pollutant", Vol.32, p293-302(1987)
22. Kaushik, C. P. Pillai, M. K. K., A. Raman "Organochloride Insecticide Residues in Air in Delhi, India", Water, Air & Soil Pollutant, Vol.32, p63-76(1987)

23. DouAbul Ali AZ, Saad Hamid T Al, Timari AK Al, and Rekabi Hussain N Al, “ Tigris-Euphrates Delta : A Major Source of Pesticides to the Shatt al-Arab River (Iraq)”, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, Vol.17, p405-418(1998)
24. Buser, H.F., Muller. “Isomer and Enantioselective Degradation of Hexachlorocyclohexane Isomers in Sewage Sludge under Anaerobic Conditions”, Environmental Science and Technology, 29, p664-672(1995)
25. 이은화, “포항 및 부산 강서지역 퇴적물에 함유된 유기염소계 농약의 분석 및 분포특성”, 부산대학교 석사 학위논문(2003)
26. 국립환경과학원 화학물질정보시스템 홈페이지, <http://ncis.nier.go.kr>
27. 환경부, “수질오염물질의 위해성 평가 및 관리기술”(1996)
28. 윤채혁, “농약총람”, 도서출판 한림(1996)
29. Kim Jung-Hun and Smith Alistair, “Distribution of Organochlorine Pesticides in Soils from South Korea”, Chemosphere 43, p137-140(2001)
30. 환경처, “화학물질안전관리요령 제1권”(1992)

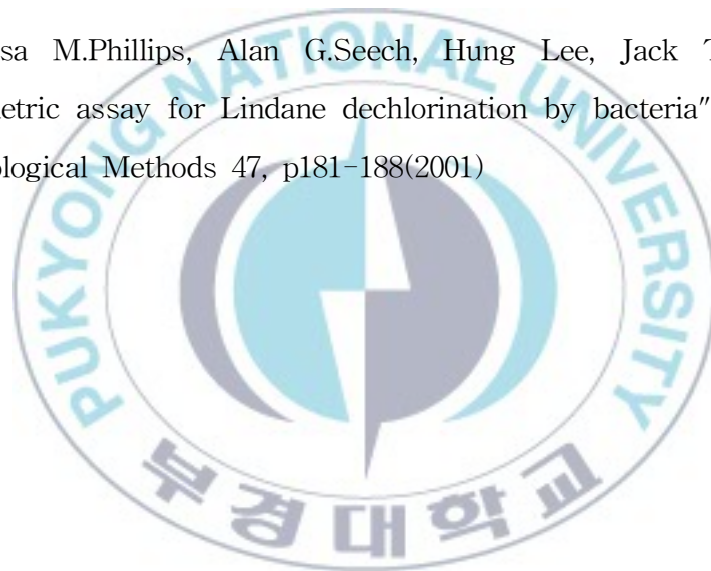
31. 최윤정, 오현제, 남숙현, 정진홍, “오존/AOP 및 활성탄공정에서의 내분비계 장애물질(유기염소계 농약류) 처리특성 연구”, 대한상하수도학회 · 한국물환경학회 공동 추계학술발표회 논문집, pA27-A30(2002)
32. 김찬조, 오만진, 이종수, “미생물에 의한 난분해성 유기염소계 오염물질의 분해 - 각종 PCBs 및 유기염소계 농약의 분해와 분해산물-”, 한국농화학회지 Vol. 30, No. 1, p40-45(1987)
33. Amanda M. Nienow¹, Juan Cesar Bezares-Cruz, Irene C. Poyer, Inez Hua, Chad T. Jafvert, "Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of Lindane", Chemosphere 72, p1700-1705(2008)
34. Hongbo Fu, Xie Quan*, Huimin Zhao, "Photodegradation of γ -HCH by α -Fe₂O₃ and the influence of fulvic acid", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 173, p143-149(2005)
35. 최경애, 김영주, “사진현상폐수의 UV-자유반사 반응조에서의 UV/H₂O₂ 고급산화처리”, 대한환경공학회지, 22(2), p241-249(2000)
36. 김수명, “난분해성 유기오염물의 화학적 산화를 위한 Photo-Fenton 반응의 기초 연구”, 대한환경공학회지, 20(10), p1385-1394(1998)
37. 박유리, “생물학적 처리와 연계한 Fenton 산화처리에 의한 염색폐수 처리”, 부산대학교 석사 학위논문(2000)

38. 홍성훈, “다양한 고급산화공정을 이용한 2-chlorophenol의 분해특성 연구”, 부경대학교 석사 학위논문(2007)
39. J. H. Baxendale and J. A. Wilson, "The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities", Trans. Farad. Soc., 53, p344-356(1957)
40. V. Maurino, P. Calza, C. Minero, E. Pelizzetti and M. Vincenti, "Light-Assisted 1,4-Dioxane Degradation". Chemosphere, Vol. 35, (11), p2675-2688(1997)
41. Legrini O, Oliveros E, Braun AM. "Photochemical processes for water treatment". Chem Rev, p671-698(1993)
42. Venkatandri R, Peters W. R. "Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis". Haz Waste Haz Mater. 10(2), p107-149(1993)
43. 임학규, 남궁규철, 윤제용, “페톤 화학 반응의 이론적 이해”, 한국공업화학회지, 제 16권 제1호, p9-14(2005)
44. H. J. H. Fenton, "Oxidation of tartartic acid in the presence of iron", Jour. Chem. Soc. (Brit), 65, p892-899(1894)

45. Haber, F., and Weiss, J. "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salt", Proc. Roy. Soc.(London), A147, p332-351(1934)
46. Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P. and Ross A. B. "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals($\cdot\text{OH}/\text{O}\cdot$) in aqueous solution". J. Phys. Chem. Ref. Data 17, p513-5185(1988)
47. 김현승, "고도산화처리공정(AOPs)을 이용한 1,4-dioxane의 분해특성 연구", 부경대학교 석사 학위논문,(2007)
48. 김용호, Fenton 酸化에 의한 廢水中 PVA 處理, 한양대학교 공학석사 학위논문(2001)
49. R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare and T. Krutzler, "The Photo-Fenton reaction and the TiO_2/UV process for waste water treatment - novel developments", Catal. Today, 53, p131-144(1999)
50. M. A. Engwall, J. J. Pignatello and G. Domenico, "Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction", Water Res., 33(5), p1151-1158(1999)
51. 조일형, 고영림, 이소진, 이흥근, 조경덕, "Fenton 및 Photo-Fenton 산

- 화공정을 이용한 염색 폐수의 처리에 관한 연구”, 한국환경위생학회지, 26(4), p29-37(2000)
52. B. C. Faust and J. Hoigne, "Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radical in clouds, fog and rain", *Atmos. Environ.*, 24A(1), p79-87(1990)
53. Walling C. "Fenton's reagent revisited". *Acc. Chem. Res.* 8, p125-131(1975)
54. R. Bauer and H. Fallmann, "The Photo-Fenton oxidation-A cheap and efficient wastewater treatment method, *Res. Chem. Intermed.*, 23(4), p341-354(1997)
55. R. G. Zepp, B. C. Faust and J. Hoigne, "Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3 - 8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The Photo-Fenton reaction", *Environ. Sci. Technol.*, 26(2), p313-319(1992)
56. 램프코리아 홈페이지, www.lampkorea.co.kr
57. J. H. Baxendale and J. A. Wilson, "The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities", *Trans. Farad. Soc.*, 53, p344-356(1957)

58. Santiago Esplugas, Jaime Gimenez, Sandra Contreras, Esther Pascual, Miguel Rodriguez. "Comparision of different advanced oxidation process for phenol degradation". Water Research 36, p1034-1042(2002)
59. 신항식, 남세용, 임재립, "펜톤시약을 이용한 2,4-Dichlorophenol의 고급 산화", 대한토목학회논문집, 19(II-6), p757-761(1999)
60. Theresa M.Phillips, Alan G.Seech, Hung Lee, Jack T. Trevors, "Colorimetric assay for Lindane dechlorination by bacteria", Journal of Microbiological Methods 47, p181-188(2001)



감사의 글

설레이는 마음으로 대학교에 입학했던 때가 엇그제 같은데, 어느덧 6년이라는 시간이 흘렀습니다. 부족하지만 본 논문이 완성되도록 도와주신 분들에게 감사한 마음을 전하려 합니다.

2년이라는 짧지 않은 시간동안 자상하게 때로는 엄격하게 가르쳐 주시며, 여러 방면에서 많은 가르침 주시고 지도해주신 김일규 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 아무것도 모르던 학부시절부터 지금까지 깊이 있는 학문을 가르쳐 주시고 환경을 공부함에 있어 자부심을 가지게 해주신 박청길 교수님께 진심으로 감사드립니다. 심사과정에서 꼼꼼하게 검토해 주시고 좋은 말씀 많이 해주신 여석준 교수님, 김상단 교수님께 감사드립니다. 많은 가르침 주신 이제근 교수님, 이병현 교수님, 강임석 교수님, 이태운 교수님께 감사드립니다. 그리고 이석모 교수님과 논문 쓰는 과정에서 많은 조언 해주신 김동명 교수님께도 감사드립니다.

대학원 생활하는 동안 많은 도움 받은 유해오염물질제어연구실 식구들. 항상 자극을 준(ㅋㅋ) 현승선배 저 먼저 졸업합니다~ 그동안 여러모로 도와주셔서 감사합니다. 멀리서도 잊지 않고 챙겨주시고 맛난 술 사주시는 채형선배 감사합니다. 힘들 때 히스테리 부려도 다 받아준 용용이 선배 감사합니다. 권철선배 선배의 개그는 정말 힘들어요..ㅋ 좋은 논문쓰세요~. 그동안 고생 많이 한 주희야 고맙고 알찬 대학원 생활이 되길.. 실험하기 힘들었을 텐데 도와준 헤민아 고맙고 1년 금방간다^^ㅎ. 물건너 공부하러간 미진아 마무리 잘하고 오고 얼른 졸업해야지?ㅎㅎ. 실험실 들어오자마자 세척하느라 너무 고생한 두현이랑 영림아, 맨날 괴롭혀서 미안하고(다 너네 둘 잘되라고...ㅎㅎ) 체크무늬 여고생 그만 찾고 실험실 생활 잘하길..도와주신 덕분에 무사히 졸업하는 것 같습니다. 모두 다시한번 감사드립니다.

대학시절 잊지 못할 추억들 많이 만들어주시고 술의 세계에 눈을 뜨게 해주신 수질연구실 선배님들. 막둥이라고 늘 챙겨주시는 성호선배(유진이 너무 이빠요! ㅎ), 항상 웃으면서 반겨주시고 좋은 얘기 해주시는 정만선배, 바쁘신데 선뜻 논문 실험 도와주신 성은선배 감사드립니다. 뒤에서 항상 응원해주시는 세주선배, 영근선배, 실험실 처음 들어왔을 때부터 지금까지 늘 감사하기만 한 민수선배, 마지막

에 고생 많이 했던 병률선배, 올빼미세척맨이 절대 안잊혀지는 경찬선배, 같이 생활은 못해봤지만 막내라고 이빠해주시는 승현언니, 민정언니(언니들 너무 축하해요!), 혜현언니, 진희언니, 언니 없는 저에게 친언니처럼 항상 챙겨주는 지혜언니 감사합니다. 선배들에게 늘 받기만 하는 것 같아 죄송하고 항상 감사드립니다.

학부부터 대학원 생활까지 학교 생활하는데 있어서 큰 힘이 되었던 동기 재신이와 인성선배 감사합니다. 2년 동안 정말 고생 많았던 정현이, 여러모로 도움이 주신 다지선배(에반스 와플 맛있었어요!), 잘할 수 있다고 응원해준 나형언니(언니 양곱창~!), 싸운 기억밖에 없는 상준선배, 어디선가 열심히 공부하고 있는 서태이, 박사과정 하느라 고생하시는 창욱선배, 1호관 생활 때부터 힘이 된 엽이, 장난쳐도 다 받아준 종대선배, 총무하느라 고생한 보배랑 은미, 항상 웃는 인정이, 늘 긍정적이신 명국선배, 4학년때 갈곳없어 방황하는동안 안식처 제공해주신 정선언니, 수현언니 언니 덕분에 제가 술에 대해서 미맹인걸 알았어요ㅎㅎ, 진짜 동생같은 상희야 우리 또 대패 구우러 가야지, 분석방 때 조인트 해서 자주 함께 했던 생태방 선배님들, 진만선배, 영운선배, 광섭선배, 종명선배, 천군만마의 의미를 다시 생각하게 해주신(ㅎㅎ) 봉균선배, 진지한 고민도 잘 들어주시고 조언해주신 혜옥언니, 성격 너무 좋으신 하나언니 감사드립니다. 그리고 학교생활하면서 도움 많이 받은 선배님들, 동기들, 후배들 모두 감사드립니다.

내 속마음을 다 털어놓을 수 있는 든든한 친구 영록이와 은정이, 녀두리 다 들어주고 힘내라고 해주는 혜리, 배스킨이 이어준 인연 아람이랑 주연이, 바쁘게해도 항상 이해해준 오모이들(영은1, 영은2, 지혜, 나라, 지연이), 힘들 때마다 연산동에서 막걸리 한잔과 엔제리너스에 데려가주신 지현 쌤, 과제하면서 만났지만 대학원 생활할 때 힘이 많이 된 란주언니, 조교하느라 고생하는 유진이, 얼떨결에 친구되버린 진주(사실 세대차이는 안나!ㅋ), 입학할 때부터 즐거운 학교생활 함께 했던 주연언니, 뽕아, 유라, 지영이 모두 감사드립니다.

끝으로 항상 딸 걱정하는 아빠, 엄마 항상 감사드립니다. 군대가서 더 팔자 편내동생 군생활 잘하고, 할머니, 외할머니 항상 건강하세요.

그동안 도움 받은 만큼 저도 베풀 수 있는 사람이 되도록 노력하겠습니다. 다시 한번 머리 숙여 감사드립니다.