



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.

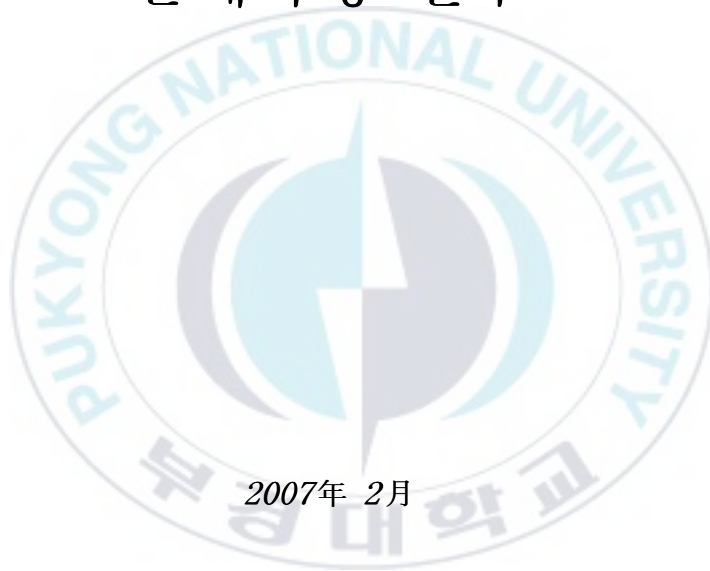
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

다양한 고급산화공정을 이용한
*2-chlorophenol*의
분해특성 연구



2007年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

洪 性 勳

工學碩士 學位論文

다양한 고급산화공정을 이용한
*2-chlorophenol*의
분해특성 연구

指導教授 金 一 奎

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2007年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

洪 性 勳

洪性勳의 工學碩士 學位論文을
認准 함

2006年 12月

主 審 工學博士 李 濟 根 (인)

委 員 工學博士 李 柄 憲 (인)

委 員 工學博士 金 一 奎 (인)

List

List	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi

I. 서론	1
-------------	---

II. 이론적 배경	3
2.1. 클로로페놀류(chlorophenols)	3
2.1.1. 정의 및 특성	3
2.1.2. 인체에 미치는 영향	3
2.2. 2-chlorophenol(2-CP)	4
2.2.1. 물리·화학적 특성	4
2.2.2. 인체에 미치는 영향	4
2.3. 고급산화공정(Advanced Oxidation Processes)	7
2.2.1. UV/H ₂ O ₂ 공정	7
2.2.2. Fenton 공정	8
(1) 자유 OH 라디칼 메커니즘	9
(2) 고가 산화철 복합체(high-valent oxoiron complex) 메커니즘	11
(3) 고착 수산화 라디칼(caged ·OH radical)	12
(4) 여러 산화제의 복합적 형성	13
2.2.3. photo-Fenton 공정	13
2.2.4. 2-CP의 중간생성물에 관한 선행 연구사례	15

III. 연구 방법	16
3.1. 시약	16
3.2. 반응기 구성	16
3.3. 실험 방법	18
3.3.1. UV/H ₂ O ₂ 공정	18
3.3.2. Fenton 공정, photo-Fenton 공정	18

3.4. 분석 방법	18
IV. 결과 및 고찰	21
4.1. UV/H ₂ O ₂ 공정	21
4.1.1. Blank test	21
4.1.2. H ₂ O ₂ 농도의 영향	21
4.2. Fenton 공정	26
4.2.1. Blank test	26
4.2.2. Fenton 반응의 반응차수 결정	26
4.2.3. 초기 pH의 영향	26
4.2.4. H ₂ O ₂ 의 영향	27
4.2.5. Fe ²⁺ 의 영향	27
4.2.6. 초기 2-CP 농도의 영향	27
4.3. photo-Fenton 공정	39
4.3.1. H ₂ O ₂ 의 영향	39
4.3.2. Fe ²⁺ 의 영향	39
4.3.3. 초기 2-CP 농도의 영향	39
4.4. 중간생성물 분석	47
V. 결론	49
VI. 참고 문헌	51

List of Tables

Table 1. Chemical identity of 2-CP	5
Table 2. Physical and chemical properties of 2-CP	6
Table 3. Relative oxidizing power of various oxidants	11
Table 4. Oven temperature programs for analysis of 2-CP and its intermediates	20



List of Figures

Fig. 1. Schematic diagram of reactor for the Fenton and photo-Fenton process	17
Fig. 2. Degradation of 2-CP with UV or H ₂ O ₂ alone	23
Fig. 3. Degradation of 2-CP by UV irradiation in the presence of H ₂ O ₂	24
Fig. 4. Reaction time(min) vs. rate constant(k) in the UV/H ₂ O ₂ process	25
Fig. 5. Removal of 2-CP with FeSO ₄ · 7H ₂ O alone	29
Fig. 6. t/C ₀ vs. ln(C/C ₀) plot by batch reactor	30
Fig. 7. Effect of the initial pH on degradation of 2-CP in the Fenton process	31
Fig. 8. Initial pH vs. rate constant(k) in the Fenton process	32
Fig. 9. Effect of the H ₂ O ₂ concentration on degradation of 2-CP in the Fenton process	33
Fig. 10. H ₂ O ₂ concentration vs. rate constant(k) in the Fenton process	34
Fig. 11. Effect of the Fe ²⁺ concentration on degradation of 2-CP in the Fenton process	35
Fig. 12. Fe ²⁺ concentration vs. rate constant(k) in the Fenton process	36
Fig. 13. Effect of the initial concentration of 2-CP on degradation of 2-CP in the Fenton process	37
Fig. 14. Initial 2-CP concentration vs. rate constant(k) in the Fenton process	38
Fig. 15. Effect of the H ₂ O ₂ concentration on degradation of 2-CP in the photo-Fenton process	41
Fig. 16. H ₂ O ₂ concentration vs. rate constant(k) in the photo-Fenton process	42
Fig. 17. Effect of the Fe ²⁺ concentration on degradation of 2-CP in the photo-Fenton process	43
Fig. 18. Fe ²⁺ concentration vs. rate constant(k) in the photo-Fenton process	44
Fig. 19. Effect of the initial concentration of 2-CP on degradation of 2-CP in the photo-Fenton process	45
Fig. 20. Initial 2-CP concentration vs. rate constant(k) in the photo-Fenton process	46

Fig. 21. Gas chromatogram from GC/MS analysis of the 2-CP reaction products	47
Fig. 22. A proposed reaction pathway of 2-CP degradation involving hydroxyl radicals	48



Degradation of 2-chlorophenol by various Advanced Oxidation Processes

Seong-Hoon Hong

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

Abstract

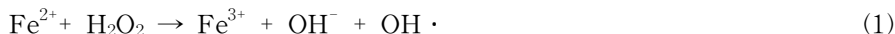
Chlorophenols, found in aqueous systems and hazardous waste sites, exhibit a considerable water solubility, strong odor and taste, and high toxicity. Industrial activities, drinking water chlorination and partial degradation of phenoxy pesticides are the contributing sources of chlorophenols. As one of chlorophenols, 2-chlorophenol (2-CP) which is widely used in paper, pulp, pesticide, and herbicide industries, is very toxic and poorly biodegradable pollutant. Also 2-CP is one of the EPA (Environmental Protection Agency) priority pollutants. Trace toxic by-products such as PAHs, dioxins, and furans are frequently found in the incineration of 2-CP and considered carcinogens or mutagens.

There are several treatment alternatives available for treatment of chlorophenols. The biological oxidation process is the common option due in part to its cost-effectiveness and versatility in handling a wide variety of organic pollutants. But the biological treatment is effective only in low concentrations of the organics and has the generally long retention time. Thermal destruction, for example, incineration, is another effective choice for the treatment of wastes containing high concentrations of chlorophenols. However this process has some disadvantages that the considerable energy is required to heat and vaporize the water mass before specific organic pollutants are destroyed and it can lead to the formation of new toxic organic materials. Activated carbon adsorption and air-steam stripping can be accepted for treatment of wastes containing chlorophenols, but activated carbon adsorption produces spent carbon as a waste by-product, and air-steam stripping creates an air pollutant problem.

Therefore, it is most favorable to examine destructive technologies for the treatment of toxic organic pollutants including chlorophenols, and advanced

oxidation processes (AOPs) are possible technologies.

The photo-Fenton process, usually known as one of AOPs which are designed to generate hydroxyl radicals (HO $\cdot$), represents an attractive alternative for treatment or pretreatment of chlorophenols. The photo-Fenton process utilizes a combination of hydrogen peroxide (H₂O₂) and ferrous ions (Fe²⁺) in the presence of UV radiation. The first step of the process is the Fenton process, represented by equation (1).



In the presence of UV radiation, the ferric ions (Fe³⁺) produced in the Fenton process are converted back to ferrous ions (Fe²⁺), as known in equation (2), with formation of an additional equivalent of hydroxyl radical.



The hydroxyl radicals formed in these two reactions react with organic species (RH) present in the system, promoting their oxidation, as indicated in equation (3).



The pH of the solution has a considerable influence on the reaction rate. At pH values higher than four, iron ions precipitate out of the solution in the form of hydroxides. The optimum pH for the photo-Fenton process is typically in the range of pH 3.0~3.5, where Fe(OH)²⁺ is the predominant iron species present in the solution.

In the present study, the degradation characteristics of 2-CP by the Fenton process and the photo-Fenton process were studied. The degradation efficiency of 2-CP in aqueous solution was investigated as a function of initial pH, Fenton reagent concentration and initial concentration of 2-CP. Also, reaction intermediates of 2-CP by Fenton process and photo-Fenton process were identified, respectively.

I. 서론

수용액 상 혹은 유해폐기물 등에서 발견되는 클로로페놀류는 물에 잘 녹으며, 심한 악취와 냄새를 유발하며 아주 강한 독성을 지니고 있다. 클로로페놀류는 각종 산업 활동, 음용수의 염소처리, 페놀계 화합물의 분해작용 등에 의해 발생한다. 클로로페놀류의 일종인 2-chlorophenol(2-CP)은 종이, 펄프, 농약, 제초제 등에 널리 이용되고 있으며 생물학적 분해가 잘 되지 않는 특징이 있다. 그리고 2-CP는 미국 환경청(Environmental Protection Agency)의 우선관리대상 오염물질(priority pollutants) 중의 하나로 지정되어 있다. 한편, 2-CP의 연소과정에서 발생하는 PAHs, 다이옥신류, 퓨란류 등의 부산물들은 매우 강한 독성을 띠며 암 혹은 유전자변이를 유발하는 물질로 알려져 있다.

클로로페놀류를 처리하기 위한 방법에는 여러 가지가 있는데, 그 중 생물학적 산화공정은 유기오염물질의 종류에 따른 적용범위가 넓으며, 경제성이 좋다는 장점이 있다. 하지만 고농도의 유기오염물질에 적용할 경우 효율이 떨어지며, 일반적으로 처리에 많은 시간이 소요된다. 이에 반해 소각 등의 열처리 공정은 고농도의 오염물질 처리에 효율적이지만 많은 에너지를 소비하며, 연소 과정에서 새로운 독성부산물을 생성한다는 단점이 있다. 그 밖에 활성탄흡착법, 탈기법 등을 적용할 수 있는데, 활성탄흡착법은 활성탄이 2차적인 부산물로 생성되며, 탈기법은 처리 후 배기가스의 별도처리가 요구된다는 단점이 있다.

기존의 처리방법들의 이와 같은 단점들을 극복하기 위해 고급산화공정(Advanced Oxidation Processes, AOPs)을 이용한 처리방법에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 고급산화공정 중의 하나로 잘 알려진 Fenton 공정은 균일계 산화법으로 과량의 철염과 과산화수소를 사용하며, 독성이 강한 폐수나 난분해성 유기물을 다량 포함한 침출수 등에 사용되어 왔다. 그러나 과산화수소의 이용률이 낮으며 과량의 철염으로부터 다량의 슬러지가 발생한다는 문제점을 가지고 있으며 이를 보완하기 위하여 Photo-Fenton 공정이 제시되고 있다. Photo-Fenton 공정은 자외선을 이용하여 과산화수소와 미량의 철염으로부터 OH 라디칼을 생성해내는 방법이다. 이 공정의 첫 번째 단계는 반응식 (1)에 나타난 것과 같이 Fenton 산화과정을 거친다.



이 반응에서 생성된 3가철이온(Fe^{3+})은 자외선에 의해 다시 2가철이온으로 변환되어 OH 라디칼을 추가적으로 생성한다(반응식 (2)).



반응식 (3)에 나타난 것과 같이, 위 2가지 반응에서 생성된 OH 라디칼은 용액

중에 존재하는 유기물질을 산화·분해시킨다.



한편, 용액의 pH는 유기물질의 분해속도에 상당한 영향을 미치게 되는데, 일반적으로 Photo-Fenton 공정의 최적 pH는 3~3.5이다. pH가 4 이상일 때는 용액 속의 철이온이 침전되어 수산화물을 형성하며, 생성되는 수산화물 중에서 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 가 주종을 이룬다.

본 논문에서는 Fenton 공정과 Photo-Fenton 공정에 의한 2-CP의 분해특성에 대해 연구가 진행되었다. 수용액 상에서 2-CP의 분해효율에 영향을 미치는 인자로서 초기 pH, 과산화수소 농도, 2가철이온 농도, 2-CP의 초기농도가 고려되었다.



II. 이론적 배경

2.1. 클로로페놀류(*chlorophenols*)

2.1.1. 정의 및 특성

클로로페놀류는 페놀 성분의 벤젠 고리 밖에 위치하고 있는 수소원자가 1~5개의 염소원자로 치환되어 이루어진 화합물질을 일컫는다. 여기서 페놀은 방향족 탄화수소류 중 가장 간단한 구조를 가지는 벤젠과 수산화기가 결합하여 생성된 방향족 화합물이다. 클로로페놀류는 기본적으로 다음과 같이 다섯 가지 유형이 존재한다 : mono[one]chlorophenols, di[two]chlorophenols, tri[three]chlorophenols, tetra[four]chlorophenols, penta[five]chlorophenol. 이처럼 결합된 염소원자의 개수에 따라 다섯 가지 유형으로 나뉘는데 실제로 존재 가능한 클로로페놀류는 모두 19가지이다.

실온 상태에서 액체 상태로 존재하는 2-chlorophenol(이하 2-CP)을 제외하고는, 나머지 모든 클로로페놀류는 고체 상태로 존재한다. 클로로페놀류는 아주 불쾌한 냄새와 맛을 유발하며, 물 속에서는 ppb 혹은 ppt 수준의 극미량으로 존재할 경우에도 불쾌한 맛을 유발할 수 있다. 일부 클로로페놀류는 생선 악취를 유발하기도 한다. 클로로페놀류는 전형적으로 에테르, 알코올, 유류 용제에 잘 녹는 결정체로 되어 있으며, 물에는 전혀 녹지 않는 물질도 몇몇 존재한다.

클로로페놀류는 농약으로 직접 쓰이거나 농약 성분으로 변환되어 이용되어 왔으며, 농약으로서의 기능이 다른 화합물질로 많이 대체되었지만 monochlorophenols는 아직 살균제 혹은 방부제로 사용되고 있다.¹⁾ 클로로페놀류는 피혁 제조 및 가공업에서도 이용되며, monochlorophenols는 염료 또는 다른 클로로페놀류로의 합성매개체로도 이용된다.²⁾ 일부 클로로페놀류(특히 monochlorophenols, dichlorophenols)는 상업적으로 제조됨과 동시에 페수나 음용수가 수중의 어떤 오염물질에 의해 염소와 결합하면서 생성될 수 있다. 그것들은 또한 제지 공정 중에 염소로 펄프를 표백하는 과정에서 발생되어진다.¹⁾

2.1.2. 인체에 미치는 영향

클로로페놀류는 직접 흡입, 음식을 통한 섭취, 눈 또는 피부의 접촉 등에 의해 인체에 피해를 끼칠 수 있다. 클로로페놀류의 증기는 눈과 호흡계의 자극제로 작용하며, 특히 피부와의 직접적인 접촉은 심한 자극을 일으킨다. 일반적으로 염소원자가 적은 클로로페놀류(lower chlorinated phenols)는 접촉 부위에 경련, 경기 등을 일으킨다. IARC(International Agency for Research on Cancer's)의 분류체계에 따르면 클로로페놀류는 인체발암가능물질(Group 2B)로 지정되어 있다.²⁾

2.2. 2-chlorophenol(2-CP)

2.2.1. 물리·화학적 특성

2-CP는 알코올, 에테르, 가성알칼리용액 등에 잘 녹고, 물에는 약간 용해되는 무색의 액체이다. 그리고 2-CP를 분해하기 위해 열을 가할 때 염소의 독성 가스가 배출되기도 한다.²⁾

2-CP는 소독제, 살균제 등으로 이용되기도 하는데,³⁾ 2-CP의 Chemical identity를 Table 1.¹⁾, 물리화학적 특성을 Table 2.¹⁾에 나타내었다.

2.2.2. 인체에 미치는 영향

2-CP는 증기를 통한 인체로의 흡입 또는 피부접촉에 의해 피해를 입힐 수 있으며,⁴⁾ 2-CP의 흡입은 코, 목, 폐를 상하게 하여 기침, 천식, 호흡곤란 등을 유발할 수 있다. 그리고 고농도의 2-CP에 노출될 때에는 두통, 현기증, 피로, 불안감, 근육약화, 떨림, 발작 등을 일으키며 심할 경우 혼수상태나 죽음에 이르게 한다.³⁾ 2-CP로의 노출은 신장과 간에 해를 끼치며, 장출혈을 유발할 수도 있다. 미국 캘리포니아의 Air Pollution Control Officers Association Air Toxics "Hot Spots" 프로그램에 따르면 2-CP의 발암성이 아닌 만성적 방출농도(chronic non-cancer Reference Exposure Level: REL)는 $18\text{mg}/\text{m}^3$ 이다. 2-CP의 만성독성에 관한 중요한 점은 위장계와 간에 관한 것이다. 그리고 미국 EPA(Environmental Protection Agency)는 2-CP의 구강노출농도(oral Reference Dose: RfD)를 $5 \times 10^{-3}\text{ppm}$ 으로 추정하고 있으며, 일생동안 이 농도 혹은 그 이하의 2-CP에 노출된다면 만성적 노출로 인한 악영향은 거의 발생하지 않을 것으로 예측하고 있다. 한편, 미국 EPA와 IARC는 2-CP를 암유발물질로 분류하고 있지 않다.²⁾

Table 1. Chemical identity of 2-CP

<i>Characteristic</i>		<i>2-chlorophenol</i>
Synonyms		2-CP, 2-chloro-1-hydroxy-benzene, 2-hydroxy-chlorobenzene, <i>o</i> -chlorophenol
Registered trade names		Sept-Kleen, Pine-O Disinfect
Chemical formula		C ₆ H ₅ ClO
Chemical structure		
Identification numbers	CAS registry	95-57-8
	NIOSH RTECS	SK2625000
	EPA hazardous waste	UO48
	OHM/TADS	8100049
	DOT/UN/NA/IMCO shipping	UN 2020 liquid, IMO 6.1, UN 2021 solid
	HSDB	1415
	NCI	No data

CAS = Chemical Abstracts Service; DOT/UN/NA/IMCO = Department of Transportation/United Nations/North America/International Maritime Dangerous Goods Code; EPA = Environmental Protection Agency; HSDB = Hazardous Substances Data Bank; NCI = National Cancer Institute; NIOSH = National Institute for Occupational Safety and Health; OHM/TADS = Oil and Hazardous Materials/Technical Assistance Data System; RTECS = Registry of Toxic Effects of Chemical Substances

Table 2. Physical and chemical properties of 2-CP

<i>Property</i>		<i>2-chlorophenol</i>
Molecular weight		128.56
Color		Light amber or colorless
Physical state		Liquid
Melting point		9.3°C
Boiling point		174.9°C at 760mmHg
Density		1.2634
Odor		Unpleasant, medicinal odor
Odor threshold:	Water at 30°C	0.33µg/L
	Air	0.0189mg/m ³
Solubility:	Water at 25°C	20,000ppm
	Organic solvents	Acetone, alcohol, benzene
Other solvents		Sodium hydroxide
pK _a		8.49
Partition coefficients:	LogK _{ow}	2.17
	LogK _{oc}	1.25~3.7
Vapor pressure at 25°C	liquid	0.99mmHg
	solid	0.99mmHg
Henry's law constant at 25°C		6.8×10 ⁻⁶ atm · m ³ /mol
Autoignition temperature		No data
Flashpoint		64°C
Flammability limits		No data
Conversion factors (ppm to mg/m ³)		2.2
Explosive limits		No data

2.3. 고급산화공정(Advanced Oxidation Processes)

고급산화공정이란 기존 산화처리의 한계를 극복하기 위하여 자외선과 산화제, 광촉매, 초음파 또는 기타 방법 등을 이용하여 일반 산화제보다 더욱 강력한 산화력을 가진 반응성 OH 라디칼(산화전위 = 2.80V)을 생성시켜 수중에 함유된 유기물질들을 산화시키는 공법으로 미국과 일본, 캐나다에서는 이미 10여년 전에 실용화되어, 미국 EPA로부터 인증을 받고 있다.⁵⁾ UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/O₃, Fenton, Photo-Fenton 공정 등이 이에 해당하며, 이러한 고급산화공정의 장점은 기존 산화제인 Cl₂, ClO₂, KMnO₄ 등보다 산화력이 강력하며 염소계 산화제의 단점인 Trihalomethanes(THMs)이 반응부산물로 발생하지 않으며, 정수처리에서 유기물, 맛, 냄새 등을 효과적으로 제거하는 것이다.⁶⁾

2.3.1. UV/H₂O₂ 공정

UV/H₂O₂ 공정은 주입되는 UV의 촉매 작용으로 산화제 H₂O₂로부터 발생하는 여러 자유라디칼(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 고급산화공정이다.⁷⁾

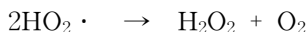
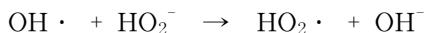
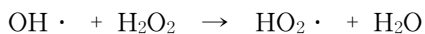
H₂O₂는 오존과 다르게 취급하기가 쉽고 현장에서 저장 가능하며 물에 쉽게 용해되고, 독성물질이나 발색물질을 생성하지 않으며 강한 산화력과 색도 제거 등이 탁월하기 때문에 직접 무기 또는 유기 오염물 처리에 널리 이용된다.⁵⁾ 그러나 H₂O₂만에 의한 산화는 이상적인 H₂O₂의 농도에서 아주 낮은 속도로 반응하기 때문에 방향족 염소화합물(chlorinated aromatic compounds) 또는 긴 고리를 가진 유기화합물들을 산화시키기에는 비효과적이다. 따라서, UV에 의한 H₂O₂의 광분해(UV/H₂O₂ 공정)로부터 강산화제인 OH 라디칼을 발생시키는 광화학적 유도산화가 많이 연구되어 실제 폐수처리에 적용되고 있다. H₂O₂는 200~280nm의 파장을 지닌 UV를 흡수하여 다음 반응식과 같이 직접 2몰의 OH 라디칼로 광분해(photolysis)된다.



이 때 발생한 OH 라디칼은 pH=0에서 2.80V의 산화전위(oxidation potential)를 나타내고 있어 H₂O₂의 1.77V보다 훨씬 높다. 또한 OH 라디칼은 10⁹M⁻¹s⁻¹의 높은 반응속도로 유기물들과 비선택적으로 반응한다.⁷⁾

반응식 (a)에 의해 생성된 OH 라디칼은 주입된 H₂O₂와 반응하여 다른 라디칼

들을 생성하기도 하고, 라디칼들은 다시 H_2O_2 로 결합되기도 한다.



폐수 내의 물 역시 산소와 결합하여 H_2O_2 를 생성시킨다.



그러나 폐수 속의 무기 또는 유기물들이 이들 파장(200~280nm)의 UV를 흡수할 경우, H_2O_2 의 광분해는 방해되어 OH 라디칼의 생성농도는 낮아지며 만족할 만한 유기물의 산화효율을 얻기 위해서는 더 높은 에너지가 요구된다.⁸⁾

2.3.2. Fenton 공정

Fenton 공정은 H_2O_2 와 Fe^{2+} 의 반응을 통해 산화반응성이 큰 화학종을 발생시켜 각종 유기물질을 산화시키는 고급산화공정으로 액상촉매 방식이기 때문에 물질전달 효율이 높고, 반응기 설계가 용이하다는 장점이 있다.⁹⁾

Fenton 반응은 반응이 종결되고 슬러지를 침전시키기까지 크게 2단계로 나눌 수 있다. 첫 번째 단계는 낮은 pH에서 철 이온의 촉매작용으로 H_2O_2 로부터 OH 라디칼이 발생되어 유기물과 반응하는 산화단계이고, 둘째 단계는 산화반응이 종결한 후 철 플럭 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 있다.

Fenton 반응은 최초의 발견자인 Henry John Hortsman Fenton의 이름을 따서 명명되었다. H. J. H. Fenton¹⁰⁾은 tartaric acid, H_2O_2 , 2가철염 등이 섞여있을 때에 보라색을 띠게 되는 현상을 발견하고, 그 후 추가적인 연구를 통해 H_2O_2 와 2가철염이 존재하는 조건에서 유기물질이 산화되는 현상을 검토·발표하였다. 이것이 Fenton 반응에 대한 최초의 연구보고로 알려져 있다. 이 후 많은 연구자들이 Fenton 반응의 양론적 특성과 메커니즘에 대한 연구를 수행하였다.

하지만 Fenton 시약(Fe^{2+} , H_2O_2) 자체가 갖는 복잡한 성질 때문에 기초 메커니즘에 대한 이해가 불명확하다. 먼저, 철은 여러 가지 산화 상태로 존재할 수 있으며, 각 산화 상태에서 주변의 용매(보통은 물) 분자나 기타 리간드와 다양한 복합체를 형성하고 있다. 그리고 Fenton 시약을 섞으면 반응성이 강한 화학종이 생기는데 이 화학종이 생존 시간이 대단히 짧고 선택성이 작아서 그 정체를 파

악하기가 어렵다.

한편, Fenton 반응이 본격적으로 환경오염물의 처리에 적용되기 시작한 것은 1980년대 이후의 일로, 다양한 화합물이 Fenton 반응에 의해 분해되는 반응 메커니즘들, 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. 110여년 전 H. J. H. Fenton에 의해 발견된 Fenton 반응은 이와 같이 환경기술에서뿐만 아니라 생명과학 분야에서도 중요한 주제의 하나로 자리 잡아왔다.¹¹⁾

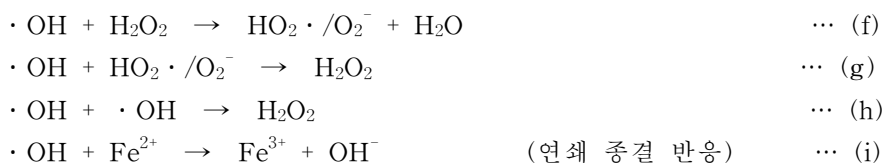
일반적인 Fenton 반응의 메커니즘은 발생하는 산화제에 따라 자유 OH 라디칼 메커니즘, 고착 OH 라디칼 메커니즘, 고가 산화철 복합체 메커니즘의 3가지로 나눌 수 있다.

(1) 자유 OH 라디칼 메커니즘

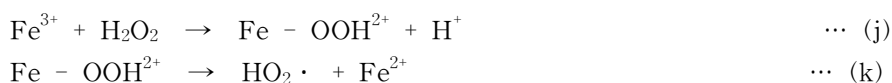
Haber와 Weiss(1934)¹²⁾는 Fenton 반응이 H_2O_2 가 Fe^{2+} 과 반응하여 OH 라디칼을 생성하는 반응 (b)라고 해석하였고, 유기물질이 존재하지 않을 경우 Fe^{2+} 과 Fe^{3+} 이 산화 및 환원반응을 반복하며 H_2O_2 와 반응하여 OH 라디칼을 생성시킨다는 “Haber-Weiss Cycle”을 제시하였다. 또한 유기물질(RH)이 존재할 경우 H_2O_2 의 분해반응 대신에 유기물질과 치환 생성물을 생성할 수 있다고 제시하였다. 일반적으로 유기물질들과 OH 라디칼이 관여되는 반응은 몇 단계의 복잡한 연쇄 반응 메커니즘을 통하여 진행된다. Walling 등(1975)¹³⁾에 의하면 이렇게 발생한 OH 라디칼은 반응 (c)와 같이 유기물과 반응하여 유기 라디칼을 형성하고 이 유기 라디칼은 H_2O_2 나 용존 산소와 반응하여 산화된다(반응 (d, e)).



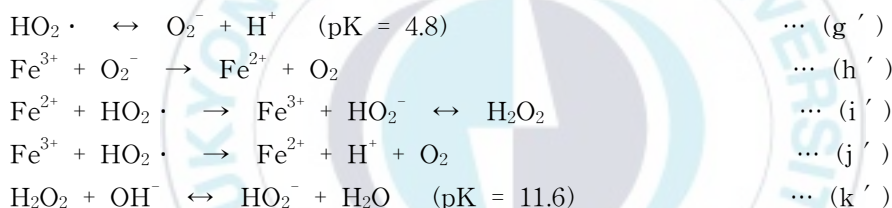
OH 라디칼은 반응 (f)와 같이 H_2O_2 와 반응하여 $HO_2\cdot$ 를 생성하거나 반응 (g)~(i)의 경로를 통하여 소모되어 라디칼 연쇄 반응을 종결시킨다.



반응 (b)를 통해 Fe^{2+} 는 Fe^{3+} 로 산화되는데, 이렇게 형성된 Fe^{3+} 는 반응 (j)~(k)와 같은 반응을 거쳐 Fe^{2+} 로 환원되고, 다시 위의 라디칼 연쇄 반응이 진행되어 유기물 분해에 참여한다.



한편, 반응 (f) 이후의 반응메커니즘을 다른 연구자^{14,15)}들은 다음과 같이 제시하고 있다.



Fenton 반응에서 Fe^{2+} 이 과량으로 존재하게 되면, 반응 (i)가 촉진되어 OH 라디칼을 Fenton 시약 자체가 소모하게 되며, 또한 H_2O_2 가 과량으로 존재하게 되면, 반응 (f)가 활성화되어 OH라디칼을 H_2O_2 가 소모하게 된다. 따라서 Fenton 반응에서 OH 라디칼을 유기물질 제거에 효율적으로 이용하기 위해서는 Fe^{2+} 과 H_2O_2 의 적정비율을 결정하는 것이 매우 중요하다. 또한 Fenton 반응에서 반응용액의 pH가 반응에 영향을 줄 수 있는데, pH가 커짐에 따라 Fenton 반응에서 발생하는 OH 라디칼의 전위값이 증가하여 반응이 촉진되나, 일정 pH 이상이 되면 Fe^{2+} 이 수산화물의 형태로 존재하게 되어 H_2O_2 와 반응할 수 있는 Fe^{2+} 의 양이 감소하게 된다. 반면에 용액의 pH가 낮아질 경우에는 Fe^{2+} 의 양은 증가하나 H_2O_2 의 분해가 안정화되어 반응 (k')에 의한 H_2O_2 의 분해가 어렵게 된다. 그리고 Fenton 시약의 주입량이 유기물질의 처리효율에 큰 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어 OH 라디칼의 양이 많아져 효과적인 유기물질의 제거효과를 기대할 수 있으나, 유기물질과 OH 라디칼의 반응속도가 상대적으로 느린 경우 반응 (i), (f), (i'), (j')이 우세하게 됨으로써, 오히려 Fenton 반응에 역효과를 줄 수 있다.¹⁶⁾

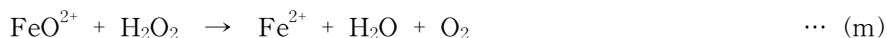
OH 라디칼은 Table 3¹⁷⁾에서 나타낸 바와 같이 현재 사용되고 있는 여러 산화제 중에서도 월등한 산화력을 보유하고 있으며 선택성이 작아서 광범위한 대상 물질에 대해 효과적으로 사용할 수 있다. 그리고 Fenton 화학반응은, 지구상에 풍부히 매장되어 있어서 경제적으로 이용이 가능하며 고농도로 존재하지 않는 특별한 독성을 갖지 않는 철을 별도의 장비나 에너지 투입 없이 간단하게 이용한다는 점에서 큰 효용성을 가진다.¹¹⁾

Table 3. Relative oxidizing power of various oxidants

Oxidation species	Oxidation power
Hydroxyl radical	2.05
Atomic oxygen	1.78
Ozone	1.52
Hydrogen peroxide	1.31
Permanganate	1.24
Chlorine	1.00

(2) 고가 산화철 복합체(*high-valent oxoiron complex*) 메커니즘

Bray와 Gorin(1932)¹⁸⁾은 Haber와 Weiss가 OH 라디칼 메커니즘을 이용한 Fenton 반응 해석에 관한 연구를 발표하기 2년 전, 반응 (l)과 같이 페릴 복합체(FeO^{2+})를 포함하는 반응 메커니즘을 발표하였다. Fenton 반응 중 개시단계에서 발생한 페릴 이온은 반응 (m), (n)과 같이 Fe^{2+} , Fe^{3+} 등으로 환원되거나, 반응 (o)와 같이 적당한 유기물(R)과 반응하여 산소주개(oxygen donor)로 작용한다.



Fenton 반응에서 OH 라디칼이 아닌 페릴 복합체가 생성되며 이로 인해 유기물이 산화된다고 주장하는 연구자들이 가장 일반적으로 사용하는 논거는 Fenton 반응에서 일어나는 산화 반응이 기존에 알려진 OH 라디칼 반응 메커니즘과 다른 몇 가지 중요한 차이점이 있다는 것이다.

첫째, 가장 보편적인 증거로 사용된 것은 이미 강력한 OH 라디칼 소모제로 알려져 있는 *t*-butanol, methanol 등이 특정 조건에서 Fenton 반응계에 주입될 때 반응성 감소를 일으키지 않는다는 것이다. 예를 들어 Rahhal과 Richter(1988)¹⁹⁾는 Fe^{2+} DTPA/ H_2O_2 반응계에서 *t*-butanol은 반응에 영향을 전혀 주지 않으며, methanol은 영향을 주긴 하지만 화학양론(stoichiometry) 측면에서 OH 라디칼에 영향을 준 것이 아님을 보고한 바 있다.

둘째, 특정 조건에서 Fenton 반응 과정 중에 발생하는 중간체(intermediate) 및 생성물(product)이 OH 라디칼 반응 메커니즘에서 예상되는 것과 다르다는 연구 결과들이 보고되었다.¹¹⁾

고가 산화철 복합체도 OH 라디칼과 같이 수소 탈착이나 산소 첨가 등을 통해 유기물을 산화시킨다는 주장^{20,21)}이 있는 한편, OH 라디칼과는 달리 전자 이동만으로 유기물을 산화시킨다는 견해도 존재한다.²²⁾

(3) 고착 수산화 라디칼(*caged* · OH radical)

Fenton 반응이 자유 OH 라디칼 메커니즘에 의해 이루어진다는 이론을 정립한 Walling은 고가 산화철 복합체 메커니즘에 관한 연구들에 맞서서, 자유 OH 라디칼 메커니즘으로 설명되지 않는 부분에 대하여 고착 OH 라디칼 메커니즘을 제창하였다.²³⁾ Walling은 Mandelic acid(MA)를 과량으로 넣어서 모든 Fe^{2+} 이온이 MA와 착화합물을 형성하도록 한 조건에서 H_2O_2 를 주입하고 실험을 하였다. 그리고 이미 OH 라디칼 소모제로 알려져 있는 acetone, crotonic acid, *t*-butyl alcohol 등을 과량(각각 초기 H_2O_2 농도의 24, 18, 74배)으로 주입하고 각각의 생성물 수득률이 감소되는 양을 조사하였다. Walling은 이 반응이 페릴 복합체에 의한 것이라면 MA-Fe 착화합물끼리 반응하는 것이 아닌 한 벤젠 고리에 OH기가 첨가되는 것이 불가능하다고 전제하고, 실제 실험에서 hydroxymandelic acid가 생성되는 것을 관찰하여 페릴 복합체의 역할을 부정하였다. 한편, 과량의 OH 라디칼 소모제를 주입함에도 불구하고 생성물 수득량의 감소가 크지 않은 것을 들어서 자유 OH 라디칼 메커니즘으로도 이 반응을 해석하기에는 불충분하다고 하였다. 이런 현상에 대해서 Walling은 이미 철 이온이 MA와 착화합물을 형성하고 있는 상태이므로 OH 라디칼이 이 착화합물 안에 고착되어 있다면(*caged*) OH 라디칼 소모제를 주입하여도 분자 내 반응(*intramolecular reaction*)에 의해 MA가 산화된다고 설명하였다.¹¹⁾

그리고 Yamazaki와 Piette(1991)²⁴⁾는 EPR spin trapping 기법을 사용하여 Fenton 반응에서 고착 OH 라디칼이 발생한다는 실험 결과를 보고하였다. 그들은 Fenton 반응에서 발생하는 모든 OH 라디칼이 자유 라디칼로 존재하는 것이 아니며, 페릴 복합체와도 다른 성격을 갖는 제3의 화학종인 고착 OH 라디칼이 존

재함을 주장하였고, 전체 산화제 중에서 고착 OH 라디칼이 차지하는 비중은 철과 복합체를 이루고 있는 리간드가 가지는 성격에 따라 차이가 난다는 것을 보였다.

(4) 여러 산화제의 복합적 형성

Yamazaki와 Piette는 Fenton 반응계에서 앞서 언급한 세 가지 화학종이 모두 복합적으로 발생할 수 있음을 주장한 바 있다.²⁴⁾ 또한, 페릴 복합체 메커니즘을 밝히는 연구를 수행한 Pignatello나 Bossmann과 같은 학자들도 페릴 복합체가 OH 라디칼을 완전히 배제하고 생성되는 것이라고 인식하지는 않는다.^{20,22)}

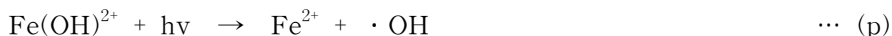
그리고 Goldstein과 Meyerstein의 논문, Pignatello 등의 논문에서도 기본적으로는 Fenton 반응에서 페릴 복합체가 생성될 수 있다는 가능성에 대한 논리를 제시하고자 하는 것이지만 이들 반응에서도 OH 라디칼 형성을 배제하지는 못한다.

Fenton 반응계에서 앞서 거론된 화학종(산화제)들이 모두 발생할 수 있으며, 반응계의 성격에 따라 그 비중이 변하는 것으로 이해할 수 있다. EDTA, DTPA¹⁹⁾, porphyrin²¹⁾ 등과 같이 철 복합체를 안정화시킬 수 있는 리간드가 결합되어 있는 조건에서, 또는 Photo-Fenton²⁰⁾ 조건에서 고가 산화철 복합체가 Fenton 화학 반응에 기여하는 부분이 커지는 것으로 인식할 수 있다.

그리고 Yamazaki와 Piette는 Fe^{2+} 와 H_2O_2 가 반응하면 자유 OH 라디칼이 생길 수도 있고, 그것이 Fe^{3+} 에 고착될 수도 있고, 혹은 전자 2개가 이동하여 페릴 복합체가 형성될 수도 있는데, 그 각각의 분포는 철에 결합되어 있는 리간드에 따라 달라진다고 주장하였다.²⁴⁾

2.3.3. Photo-Fenton 공정

Photo-Fenton 공정은 Fenton 반응과 UV/ H_2O_2 공정이 결합되어 산화제로서 유기물질들과 비선택적으로 반응하는 OH 라디칼을 생성한다. 반응 (b)의 Fenton 반응에서 생긴 Ferric hydroxy complexes(이하 Fe^{3+}) 예를 들면, Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 들은 UV에 의하여 광분해되어 Fe^{2+} 와 OH 라디칼을 생성한다.^{25,26)} 그 하나의 예로서 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 는 다음과 같이 광분해된다.



Fe^{3+} 들은 자외선뿐만 아니라 가시광선의 빛을 흡수하여 그들의 흡수능(adsorption capability)은 각 파장에 의존한다.²⁷⁾ Faust와 Hoigen²⁸⁾의 보고에 의하면 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 의 흡수스펙트럼이 420nm의 파장까지 나타내며, 대기에서 태양광

선에 의하여 Fe^{3+} 의 광반응이 OH 라디칼의 발생원으로 작용한다.

반응 (p)에서 Fe^{3+} 들의 광환원에 의해 생성된 Fe^{2+} 는 반응 (b)의 Fenton 반응에 재이용하는데 H_2O_2 가 존재하는 한 OH 라디칼의 주된 발생원이 된다. H_2O_2 는 반응 (a)와 같이 300nm 미만의 파장을 지닌 UV에 의하여 수은증압램프(Mercury medium pressure lamp)는 UV-C를 부분적으로 조사하기 때문에 H_2O_2 의 직접적인 광분해가 가능하다.

이와 같이 3가지 발생경로를 통하여 Photo-Fenton 반응에서는 기존의 Fenton 반응과 UV/ H_2O_2 보다 더 많은 양의 OH 라디칼이 생성되어 독성 유기물 산화를 가속시킬 것이며, UV를 이용한 Fe^{3+} 의 광환원에 의하여 Fe^{2+} 가 연속적으로 재생되어 공급되므로 H_2O_2 가 잔존하는 동안에는 지속적으로 OH 라디칼을 생성하게 되며, 초기 철염의 주입량을 현저히 줄일 수 있어 최종적으로 철슬러지의 발생량이 감소된다.^{26,27)} 또한, Fe^{2+} 의 광화학적 재생에 가시광선까지 넓은 범위의 파장을 가진 광선이 이용되므로 램프에서 조사되는 광선을 UV/ H_2O_2 보다 더 효율적으로 사용할 수 있어 상대적으로 에너지가 절감되는 효과를 가져올 것이다.

이와 같이 Photo-Fenton 반응은 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 재환원시켜 더 많은 OH 라디칼을 생성토록 함으로써 Fenton 반응에 비해 뛰어난 산화특성을 가지고 있다.²⁷⁾

반면 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 필요하다.²⁹⁾

그리고 Photo-Fenton 반응에는 주로 수화된 형태의 Fe^{3+} 보다 LMCT(Ligand to Metal Charge Transfer)나 IPCT(Ion-Pair Charge Transfer)로 인하여 UV 영역에서 몰흡광계수가 더 큰 ferrioxalate와 같은 유기철염이 사용된다. 수화된 Fe^{3+} -complex 중에서 pH 3일 때는 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 가, pH 2일 때는 Fe^{3+} 가 지배적으로 존재한다. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 는 420nm까지의 흡수스펙트럼을 나타내며 300nm에서 $2050\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 높은 몰흡광계수를 가지고 있는 반면, Fe^{3+} 는 320nm 미만의 UV를 아주 약하게 흡수하며 상대적으로 낮은 몰흡광계수를 나타낸다. pH값이 상승하게 되면, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 침전물이 형성되면서 Fe^{3+} 의 농도가 감소되고 탁도가 높아지면서 UV의 투과율이 낮아져 Fe^{2+} 의 환원률이 낮아지게 된다. 따라서 Photo-Fenton 반응은 pH 3에서 가장 높은 효율을 보이게 된다.³⁰⁾

2.3.4. 2-CP의 중간생성물에 관한 선행 연구사례

Ozoemena 등(2001)³¹⁾에 의하면, 2-CP는 UV에 의한 직접적인 분해공정(direct photolysis)에서 인체에 아주 유해한 물질로 분해될 수 있다고 보고하고 있다. 이에 Zhou 등(1997)³²⁾은 pH 7.1인 2-CP 수용액에서 UV에 의해 catechol과 cyclopentadienecarboxylic acid이 생성됨을 확인하였다.

한편, D'Oliveira 등(1990)³³⁾과 Sehili 등(1989)³⁴⁾은 2-CP가 광촉매 공정에 의해 크게 2가지 경로를 따라 중간생성물을 형성하는데, catechol 같은 비염화물을 형성하는 경우와 chlorohydroquinone 같은 염화물을 형성하는 경우로 나뉜다고 보고하였다. 그리고 Karoly 등(2002)³⁵⁾의 연구결과에 의하면, 2-CP는 광촉매공정 초기에 chlorohydroquinone, catechol, hydroquinone 등으로 분해되었다가 이 후 지속적인 UV 조사에 의해 아세트산(acetic acid), 포름산(formic acid) 등으로 분해되는 것으로 나타났다. 그리고 UV 강도가 더 높은 조건에서는 chlorohydroquinone, pyrocatechol, hydroquinone 등으로 분해됨이 확인된 바 있다.

Lin 등(2000)³⁶⁾에 의하면, 초음파/Fenton 공정에서는 4-chloro-1,3-benzendiol, 2-chloro-5-methyl-phenol, 2-chloro-6-methyl-phenol, 4-chloro-3-methyl-phenol, 2-chloro-*p*-hydroquinone, 2-chloro-*p*-benzoquinone, 2,6-dichloro-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione 등의 7가지 중간생성물이 확인되었으며 이 물질들 중 2-chloro-*p*-benzoquinone이 가장 많이 생성되었다고 보고하였다.

Kotronarou 등(1992)³⁷⁾, Serpone 등(1992)³⁸⁾, Minero 등(1995)³⁹⁾, Stefan 등(1996)⁴⁰⁾의 연구결과에 따르면, 화학적 처리공정에 의해 클로로페놀류가 분해될 때 주요 중간생성물로서 chlorinated benzoquinone이 생성된다고 보고하였다.

Ⅲ. 연구방법

3.1. 시약

2-CP는 Junsei사 제품(순도 98.0%)을 사용하였으며, Fenton 시약으로 사용된 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 Sigma-Aldrich사 제품(99.0%)을, H_2O_2 는 Junsei사 제품(순도 30%)을 사용하였다. 그리고 이온 강도 조절을 위해 반응기에 주입된 NaNO_3 는 Kanto사 제품(98.5%)을 사용하였다. 2-CP 용액의 초기 pH와 시료 채취 후의 pH를 조절하기 위해 DC사의 HNO_3 (60.0%)과 Yakuri Pure사의 NaOH (96.0%)을 사용하였다. GC-ECD를 통한 2-CP 농도 분석을 위해 Honeywell사 Hexane(99.9%)을 이용하여 2-CP를 추출하였다.

3.2. 반응기 구성

본 연구에 사용된 반응기는 Fig. 1과 같이 원통형의 이중관 구조로 되어있으며, 외부는 10mm 두께의 아크릴관(직경=80mm, 높이=280mm)을 사용하였고, 아크릴관 내부에 Pyrex 유리관(직경=33mm, 높이=600mm)을 장착하였다. 유리관 내부에는 UV 램프(Sanko Denki사, G15T8E, 자외선 출력=3W, 파장=280~360nm (peak=306nm))를 설치하였다.⁴¹⁾ 그리고 UV 램프에서 발생하는 열에 의한 반응용액의 온도 상승을 방지하기 위해 냉각수를 순환시켜 반응 온도를 약 25℃로 일정하게 유지하였다. 그리고 UV가 외부로 방출되는 것을 차단하고 반응기 내부의 모든 영역으로 UV가 균일하게 조사되도록 하기 위해 반응기 외벽에 거울을 부착하였다. 반응기 하단에는 Magnetic stirrer를 설치하여 반응용액이 균질한 상태를 유지하도록 하였다.

반응기 용량은 750mL로 하였으며, 이온강도를 조절하기 위해 NaNO_3 농도를 0.05M로 하였다.

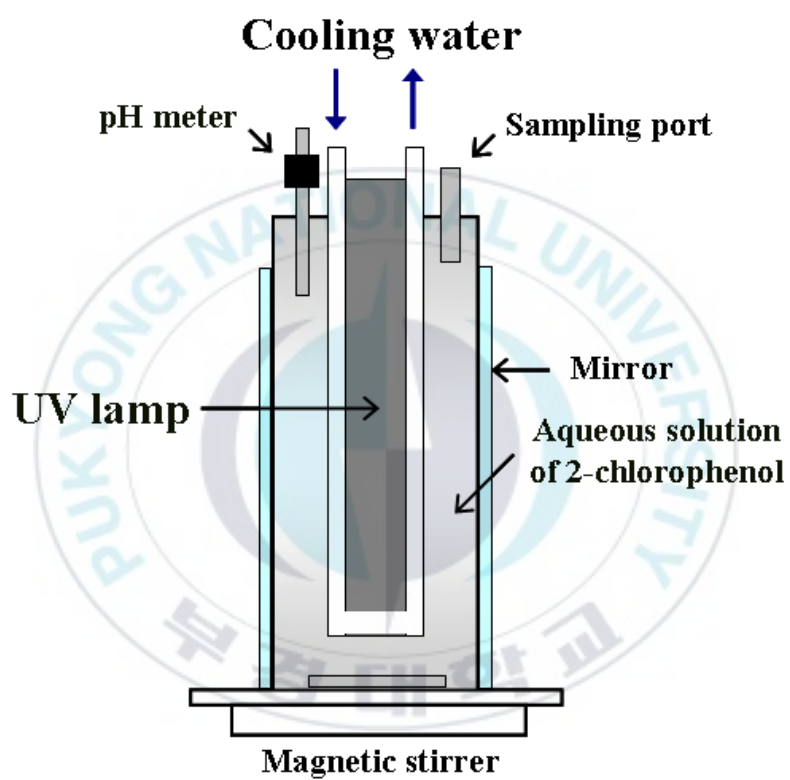


Fig. 1. Schematic diagram of reactor for the Fenton and Photo-Fenton process.

3.3. 실험 방법

3.3.1. UV/H₂O₂ 공정

UV 램프를 작동시키기 전에 2-CP 용액의 초기 pH를 측정(Istek사, 125PD)하였다. 이 후 H₂O₂가 첨가되는 시간을 반응 시작 시간으로 설정하고, H₂O₂가 첨가됨과 동시에 UV 램프를 작동시켰다. 반응 시작 후 일정 시간 간격으로 5mL씩 샘플을 채취한 후 1N HNO₃ 용액을 이용하여 pH를 2 이하로 조절한 뒤, 헥산을 이용하여 2-CP를 추출(liquid-liquid extraction method)하였다. 보다 정확한 실험 데이터를 얻기 위해 동일한 실험을 2번 이상 실시하였다.

3.3.2. Fenton 공정, Photo-Fenton 공정

실험조건에 따라 주입량이 달라지는 FeSO₄ · 7H₂O는 H₂O₂가 첨가되기 전에 주입하여 Magnetic stirrer를 이용하여 용액을 충분히 혼합하였으며, 1N HNO₃ 용액과 1N NaOH 용액을 이용하여 2-CP 용액의 초기 pH를 3.0으로 조정하였다. 이 후 H₂O₂가 첨가되는 시간을 반응 시작 시간으로 설정하였다. 반응 시작 후 일정 시간 간격으로 5mL씩 샘플을 채취한 후 채취한 시료는 추가적인 반응이 진행되는 것을 억제하기 위해 1N NaOH로 pH를 8.0 이상으로 조정하였다. 이 후 1N HNO₃ 용액을 이용하여 pH를 2 이하로 조절한 뒤, 헥산을 이용하여 2-CP를 추출(liquid-liquid extraction method)하였으며, 실험 데이터의 정확성을 얻기 위해 동일한 실험을 2번 이상 실시하였다.

3.4. 분석 방법

추출액 내에 존재하는 2-CP의 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. 주입구의 온도는 250℃로, 검출기의 온도는 300℃로 유지시켰으며, 오븐의 온도프로그램(Table. 4-(a))은 초기 100℃에서 2분 지속되다가 10℃/min의 속도로 120℃까지 상승한 다음, holding time 없이 바로 20℃/min의 속도로 220℃까지 상승한 다음 종료하도록 조정하였다. 운반 기체는 일정 유량으로 흐르는 초고순도 질소(99.999%) 기체를 이용하였으며 시료는 주입구에 직접 2 μ L를 주입(direct injection method)하였다. 그리고 적절한 범위 내에서, 다양한 농도를 가지는 2-CP 표준용액을 이용하여 미리 작성된 검량선⁴²⁾과 retention time 정보를 통하여 2-CP의 농도를 분석하였다. 이 때, 보다 정밀한 농도 분석을 위하여 모든 실험에 대하여 동일한 샘플을 2번씩 분석하였다.

2-CP가 분해되는 반응경로를 파악하기 위해 중간생성물 분석을 위하여

AT-1000 column(Alltech사, 0.32mm x 60m x 0.25 μ m), 불꽃이온화검출기(flame ionization detector(FID)), 그리고 질량분석기(mass spectrometry)가 장착된 Shimadzu사 QP2010 GC-MS를 사용하여 분석하였다. 오븐의 온도프로그램(Table. 4-(b))은 초기 35℃에서 10분 지속되다가 8℃/min의 속도로 120℃까지 상승한 다음, 다시 10분의 holding time을 가지게 하였다. 그 다음 12℃/min의 속도로 180℃까지 상승한 후 7분 동안 지속되게 하고, 다시 15℃/min의 속도로 230℃까지 상승한 후 종료하도록 조정하였다.



Table 4. Oven temperature programs for analysis of 2-CP and its intermediates

		Target material(s)	Oven temperature program
(a)	GC-ECD	2-CP	<pre> graph LR A(()) -- "(2min)" --> B((100°C)) B -- "10°C/min" --> C((120°C)) C -- "20°C/min" --> D((220°C)) </pre>
(b)	GC-MS	Intermediates of 2-CP	<pre> graph LR A(()) -- "(10min)" --> B((35°C)) B -- "8°C/min" --> C(()) C -- "(10min)" --> D((120°C)) D -- "12°C/min" --> E(()) E -- "(7min)" --> F((180°C)) F -- "15°C/min" --> G(()) G -- "(10min)" --> H((230°C)) H -- " " --> I(()) </pre>

IV. 결과 및 고찰

4.1. UV/H₂O₂ 공정

4.1.1. Blank test

상온, 상압 상태에서 2-CP가 수용액으로부터 증발 제거되는지의 여부를 파악하기 위해 Magnetic stirrer만을 작동시켜 수용액을 교반시켜 주었다. 이 때 초기 2-CP 농도는 1mM로 하였다. 그 결과, Fig. 2-(A)에 나타낸 것과 같이 120분 동안 초기 2-CP 농도에 대한 제거율은 1% 미만으로 증발에 의한 제거가 거의 일어나지 않음을 확인하였다.

UV가 단독으로 작용하였을 때는 약 7%가 분해되어(Fig. 2-(B)), 이를 통해 280~360nm의 파장범위를 가지는 UV 램프만으로 2-CP가 미량 분해가능하다는 것을 확인하였으며, 이는 300nm 미만의 UV-C에 의해 분해가 일어났기 때문으로 사료된다.⁴³⁾

한편, UV 램프를 작동시키지 않고 H₂O₂를 단독으로 주입하였을 때는 H₂O₂ 농도가 0.01mM일 때 60분의 반응시간동안 2-CP가 거의 분해되지 않았으며, H₂O₂ 농도가 0.67mM, 2mM, 200mM일 때 각각 약 2%, 4%, 5%가 분해되었다. H₂O₂ 농도가 2mM일 때에 비해 농도를 100배 증가시켜 200mM로 조절하여도 추가적인 분해가 거의 일어나지 않는 것으로 보아 H₂O₂ 농도를 2mM 이상으로 증가시키는 것은 2-CP의 분해에 있어서 비효율적이라 할 수 있다.

4.1.2. H₂O₂ 농도의 영향

UV/H₂O₂ 공정에서 H₂O₂는 OH 라디칼의 발생원이기 때문에 유기물의 제거율이 H₂O₂의 주입량에 영향을 받는다. H₂O₂는 반응 (q)~(t)와 같이 라디칼들의 재결합 반응에 의하여 H₂O₂가 소비되거나 재생이 가능하다.⁴⁴⁾



이러한 라디칼의 재결합 반응들은 특히, 유기물질의 농도가 낮거나 H₂O₂가 높은 농도로 존재할 경우에 쉽게 진행된다.

UV/H₂O₂ 공정에서 앞서 언급된 반응 (a), (q), (r)로부터 얻어진 다음의 반응에서 1몰의 O₂는 2몰의 H₂O₂로부터 생성된다.⁷⁾



Fig. 3은 H_2O_2 를 주입하고 동시에 UV를 조사하였을 때 2-CP의 분해 경향을 H_2O_2 농도별로 비교한 것이다. H_2O_2 농도가 0.01mM, 0.67mM, 2mM, 200mM일 때, 120분의 반응시간동안 각각 초기 2-CP의 약 5.3%, 11.0%, 23.1%, 64.9%가 분해되었다. 그리고 H_2O_2 농도가 증가할수록 분해효율도 따라 증가하였다. 이러한 결과는 UV에 의해 H_2O_2 가 OH 라디칼로 분해되어 이것이 용액 속의 2-CP를 급격하게 분해하였고 반응 (a)에 의하여 H_2O_2 의 농도가 증가할수록 OH 라디칼로 분해되는 양도 많아지기 때문으로 사료된다.

Fig. 4는 H_2O_2 농도가 증가할수록 반응속도도 증가함을 보여준다. 특히 H_2O_2 농도가 200mM일 때는 반응 시작 후 10분까지 반응속도가 큰 폭으로 하락한다. 반면, H_2O_2 농도가 2mM인 경우는 120분의 반응시간 동안 반응속도가 아주 서서히 감소하였다. 즉, 2-CP의 일정 수준의 분해효과가 120분 동안 지속되었음을 의미한다. 그리고 H_2O_2 농도가 0.67mM, 0.01mM일 때는 반응 시작 후 20분이 경과 하면서 반응속도상수가 0에 가까워지면서 반응이 거의 종료하게 된다.





Fig. 2. Degradation of 2-CP with UV or H₂O₂ alone.

Experimental conditions: C₀=1mM, NaNO₃=0.05M.

(the upper figure: (A), the lower figure: (B))



Fig. 3. Degradation of 2-CP by UV irradiation in the presence of H_2O_2 .
Experimental conditions: $C_0=1\text{mM}$, $\text{NaNO}_3=0.05\text{M}$.



Fig. 4. Reaction time(min) vs. rate constant(k) in the UV/H₂O₂ process.

Experimental conditions: C₀=1mM, NaNO₃=0.05M.

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 2-CP의 분해 효과가 있는지를 알아보기 위해 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 만을 주입하여 1mM로 조절한 후 120분 동안 방치하였다. Fig. 5에 나타난 것과 같이 아무 시약도 넣지 않고 교반만 시켜준 실험결과(stirrer alone)와 마찬가지로 초기 2-CP 농도의 1% 미만이 제거되어 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 제거 효과는 거의 없는 것으로 나타났다.

4.2.2. Fenton 반응의 반응차수 결정

많은 연구자들에 의해, 일반적으로 Fenton 반응은 1차 반응을 따른다고 보고되고 있는데, 본 연구에서는 아래의 1차 반응식을 이용하여 실제 1차 반응을 따르는지에 대해 조사하였다.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C$$

위의 식에 따라 Fenton 반응이 1차 반응으로 진행된다고 하면, (경과시간 t)/ C_0 를 x축, $\ln(C/C_0)$ 를 y축으로 하여 그래프를 그렸을 때 기울기가 일정한 직선 그래프의 회귀선이 그려져야 한다. Fig. 6은 2-chlorophenol의 초기 농도가 0.1mM일 때와 2mM일 때의 회귀직선 그래프를 나타낸 것이다. 이것은 30분간 실험한 결과 중에서 실질적으로 Fenton 반응이 시작해서 종료한 구간을 5분까지로 간주하여 나타낸 것이다. 각각 R^2 값이 0.8912, 0.8256로 나타나 비교적 1차 반응에 가까운 결과라고 할 수 있다. 대부분의 실험에서 Fenton 반응이 3분 이내에 끝났기 때문에 5분까지의 회귀직선을 그린 결과는 R^2 값을 다소 낮게 한 것으로 사료된다. 따라서 Fenton 반응은 많은 연구사례에서 밝혀진 바와 같이 1차 반응을 따른다고 할 수 있다.

4.2.3. 초기 pH의 영향

2-CP 수용액의 pH가 처리효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 H_2O_2 와 철염(Fe^{2+})을 각각 1:1(molar ratio)로 조정하여 시료의 pH를 1.0에서 9.0까지 변화시켰다. Fig. 7은 Fenton 공정을 이용한 2-CP 분해 실험에서 초기 pH의 영향을 나타낸 것이다. pH가 8.0 이상일 때는 2-CP가 거의 분해되지 않았는데, 이에 대해 pH가 높은 상태에서는 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 변환하여 침전하기 때문에 Fenton 공정에 대한 억제효과를 일으킨다는 연구결과가 있다. 초기 pH를 1.0에서 9.0까지 변화

시켜 실험한 결과 pH가 3.0일 때 2-CP의 분해효율이 약 50.8%로 가장 높게 나타났으며, 반응 시작 후 2~3분 이내에 Fenton 산화반응이 거의 종결되었다. 이 pH값은 Fenton 공정을 이용하여 각종 유기화합물을 분해할 때 요구되는 최적 pH에 관한 많은 선행 연구결과들과 거의 유사하다. 이에 대해 Sedlek 과 Andren(1991)은 Fenton 공정을 이용한 2-CP의 분해 실험에서 pH가 2.0~4.0일 때 최상의 분해효율을 보이는 것은 유기금속화합물의 형성에 기인한다고 보고하였다. Fig. 8을 통해 pH가 2.5~3.0일 때 반응속도가 상대적으로 높고, pH가 3.0 이상으로 증가하면 반응속도가 급격히 감소함을 알 수 있었다.

4.2.4. H_2O_2 의 영향

Fig. 9는 Fenton 공정에서 H_2O_2 농도가 2-CP 분해에 미치는 영향에 대해 나타내었다. H_2O_2 농도가 0.67mM, 1mM, 2mM일 때 각각 약 81.7%, 89.8%, 99.8%의 분해가 일어났으며, 이를 통해 H_2O_2 농도가 증가함에 따라 2-CP의 분해효율이 증가함을 확인하였다. 이러한 결과는 H_2O_2 농도가 증가함에 따라 발생하는 OH라디칼의 양이 증가하여 앞서 언급된 반응 (a)와 같이 2-CP의 분해를 촉진시키기 때문으로 사료된다. 다량의 H_2O_2 의 주입은 비경제적이므로, 본 연구를 위한 H_2O_2 의 최적 농도는 1mM로 설정하였다. Fig. 10은 H_2O_2 농도가 0.67mM에서 2mM로 증가함에 따라 반응속도가 거의 선형에 가까운 일정한 비율로 증가함을 나타냈다.

4.2.5. Fe^{2+} 의 영향

Fig. 11은 Fenton 공정에서 Fe^{2+} 농도가 2-CP 분해에 미치는 영향에 대해 나타내었다. Fe^{2+} 농도가 0.1mM일 때 초기 2-CP의 약 42.8%가 분해되었으며, Fe^{2+} 농도를 1mM로 증가시켰을 때 약 89.8%가 분해되었다. 반면, Fe^{2+} 농도를 2mM로 증가시켰을 때는 추가적인 2-CP의 분해효과는 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 H_2O_2 농도는 1mM로 고정되어 있기 때문에 Fe^{2+} 농도를 일정 농도 이상으로 증가시키면 Fenton 산화반응에 의해 모든 H_2O_2 가 소모되어 더 이상의 2-CP 분해효과가 발생하지 않기 때문으로 사료된다. 본 연구에서는 Fe^{2+} 최적 농도를 1mM로 설정하였다. Fig. 12는 Fe^{2+} 농도가 0.1mM~1mM일 때는 Fe^{2+} 농도가 증가할수록 반응속도도 급격히 증가하며, 1mM 이상일 때는 서서히 증가함을 나타냈다.

4.2.6. 초기 2-CP 농도의 영향

초기 2-CP의 농도에 따른 Fenton 공정에 의한 2-CP의 분해 경향을 Fig. 13에

나타내었다. 2-CP 농도가 0.1mM일 때, 반응 시작 후 5분이 경과하였을 때 초기 2-CP 농도의 약 99.6%가 분해되었으며, 초기 2-CP 농도가 0.39mM, 1mM, 2mM 일 때는 각각 89.8%, 50.8%, 24.7%가 분해되었다. 이를 통해 2-CP 분해효율은 2-CP의 초기 농도가 증가할수록 감소하는 것으로 확인되었다. 그리고 Fig. 14를 통해 반응속도는 2-CP의 초기 농도가 감소할수록 증가함을 알 수 있었다. 그리고 2-CP의 반응이 1차반응식을 따르기 때문에, 반응속도는 결국 다음 방정식을 따르게 된다.

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad \dots (v)$$

초기 2-CP 농도가 0.1mM에서 1mM로 증가할 때 1차 반응속도상수는 3.53min^{-1} 에서 0.58min^{-1} 로 크게 감소하였다.





Fig. 5. Removal of 2-CP with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ alone.

Experimental conditions: $C_0=1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$.



Fig. 6. t/C_0 vs. $\ln(C/C_0)$ plot by batch reactor.

Experimental conditions: $C_0=0.1$, 2mM, $H_2O_2=1$ mM,
 $Fe^{2+}=1$ mM, pH=3.0,
 $NaNO_3=0.05$ M.



*Fig. 7. Effect of the initial pH on degradation of 2-CP
in the Fenton process.*

Experimental conditions: $C_0=1\text{mM}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=1\text{mM}$,
 $\text{NaNO}_3=0.05\text{M}$.



Fig. 8. Initial pH vs. rate constant(k) in the Fenton process.

Experimental conditions: $C_0=1\text{mM}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=1\text{mM}$,
 $\text{NaNO}_3=0.05\text{M}$.



Fig. 9. Effect of the H_2O_2 concentration on degradation of 2-CP in the Fenton process.

Experimental conditions: $C_0=0.39\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$,
 $\text{NaNO}_3=0.05\text{M}$.



Fig. 10. H_2O_2 concentration vs. rate constant(k) in the Fenton process.

Experimental conditions: $C_0=0.39\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$,
 $\text{NaNO}_3=0.05\text{M}$.



Fig. 11. Effect of the Fe^{2+} concentration on degradation of 2-CP in the Fenton process.

Experimental conditions: $C_0=0.39\text{mM}$, $H_2O_2=1\text{mM}$, $pH=3.0$,
 $NaNO_3=0.05\text{M}$.



Fig. 12. Fe^{2+} concentration vs. rate constant(k) in the Fenton process.

Experimental conditions: $C_0=0.39\text{mM}$, $H_2O_2=1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$,
 $NaNO_3=0.05\text{M}$.



Fig. 13. Effect of the initial concentration of 2-CP on degradation of 2-CP in the Fenton process.

Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$,
 $\text{NaNO}_3=0.05\text{M}$.



*Fig. 14. Initial 2-CP concentration vs. rate constant(k)
in the Fenton process.*

Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$,
 $\text{NaNO}_3=0.05\text{M}$.

4.3. Photo-Fenton 공정

4.3.1. H_2O_2 의 영향

H_2O_2 는 Photo-Fenton 반응에서 OH 라디칼과 산소의 발생원으로서 작용한다. 그러므로, OH 라디칼의 생성농도는 H_2O_2 의 농도에 의존하며 유기오염물질 산화에 큰 영향을 미친다.⁸⁾ Fig. 15는 Photo-Fenton 공정에서 H_2O_2 농도가 2-CP의 분해에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Photo-Fenton 공정에서의 분해경향은 Fenton 공정과 거의 유사하며, 반응 시작 후 2~3분 이내에 산화반응이 거의 종료하여 대체로 5분 이후에는 2-CP 농도가 일정하게 유지되었다. H_2O_2 농도가 0.67mM, 1mM, 2mM일 때 2-CP의 분해효율은 각각 약 86.7%, 92.0%, 99.0%로 나타났으며, 이 결과는 동일한 조건하에서 Fenton 공정을 이용하였을 때보다 분해효율이 각각 5.0%, 2.2%, 0.8% 상승한 것이다. 그리고 H_2O_2 농도가 낮을수록 UV에 의한 추가적인 분해효과가 뛰어난 것으로 나타났다. Fig. 16을 통해 H_2O_2 농도가 0.67mM에서 2mM로 증가할 때 반응속도상수는 1.66min^{-1} 에서 3.51min^{-1} 로 급격히 증가하였음을 알 수 있다.

4.3.2. Fe^{2+} 의 영향

Fig. 17은 Photo-Fenton 공정에서 Fe^{2+} 농도가 2-CP 분해에 미치는 영향에 대해 나타내었다. Fe^{2+} 농도가 0.1mM일 때 초기 2-CP의 약 48.2%가 분해되었으며, Fe^{2+} 농도를 1mM로 증가시켰을 때 약 92.0%가 분해되었다. 반면, Fe^{2+} 농도를 2mM로 증가시켰을 때는 약 92.9%가 분해되어 철염의 주입량 증가로 인한 추가적인 2-CP의 분해효과는 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 Fenton 산화반응의 경우와 마찬가지로 모든 H_2O_2 가 소모되어 더 이상의 2-CP 분해효과가 발생하지 않기 때문으로 사료된다. 본 연구에서는 Fe^{2+} 최적 농도를 1mM로 설정하였다. Fig. 18을 통해 Fe^{2+} 농도가 0.1mM에서 1mM로 증가할 때는 반응속도가 급격히 증가하다가, 1mM 이상일 때는 반응속도가 거의 일정하게 유지되었음을 알 수 있었다.

4.3.3. 초기 2-CP 농도의 영향

Fig. 19는 2-CP의 초기 농도가 2-CP의 분해효율에 미치는 영향에 대해 나타낸 것이다. 2-CP 농도가 0.1mM일 때, 반응 시작 후 5분이 경과하였을 때 초기 2-CP 농도의 약 99.8%가 분해되었으며, 초기 2-CP 농도가 0.39mM, 1mM, 2mM일 때는 각각 92.7%, 53.6%, 28.1%가 분해되었다. Fenton 공정에서의 결과와 같이 2-CP 초기 농도가 증가할수록 분해효율은 감소하였다. 그리고 동일한 조건하에서 Fenton 공정을 이용하였을 때보다 분해효율이 평균적으로 약 4% 증가한

것으로 나타났다. Fig. 20은 초기 2-CP의 농도가 0.1mM에서 1mM로 증가하면 반응속도상수는 4.85min^{-1} 에서 0.64min^{-1} 로 크게 감소하며, 1mM 이상으로 증가하면 반응속도상수는 서서히 감소함을 알 수 있었다.





Fig. 15. Effect of the H_2O_2 concentration on degradation of 2-CP in the Photo-Fenton process.

Experimental conditions: $C_0=0.39\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$,
 $\text{NaNO}_3=0.05\text{M}$.



*Fig. 16. H_2O_2 concentration vs. rate constant(k)
in the Photo-Fenton process.*

Experimental conditions: $C_0=0.39\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=1\text{mM}$,
 $\text{pH}=3.0$, $\text{NaNO}_3=0.05\text{M}$.



Fig. 17. Effect of the Fe^{2+} concentration on degradation of 2-CP in the Photo-Fenton process.

Experimental conditions: $C_0=0.39\text{mM}$, $H_2O_2=1\text{mM}$, $pH=3.0$,
 $NaNO_3=0.05\text{M}$.



*Fig. 18. Fe^{2+} concentration vs. rate constant(k)
in the Photo-Fenton process.*

Experimental conditions: $C_0=0.39\text{mM}$, $H_2O_2=1\text{mM}$,
 $pH=3.0$, $NaNO_3=0.05\text{M}$.



Fig. 19. Effect of the initial concentration of 2-CP on degradation of 2-CP in the Photo-Fenton process.

Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=1\text{mM}$, $\text{pH}=3.0$,
 $\text{NaNO}_3=0.05\text{M}$.



*Fig. 20. Initial 2-CP concentration vs. rate constant(k)
in the Photo-Fenton process.*

Experimental conditions: $\text{H}_2\text{O}_2=1\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=1\text{mM}$,
 $\text{pH}=3.0$, $\text{NaNO}_3=0.05\text{M}$.

4.4 중간생성물 분석

Fig. 21은 2-CP의 초기 농도가 0.39mM일 때 Fenton 반응에 의하여 1분 분해시킨 다음 중간생성물을 확인한 것이다. 정해진 실험 조건 아래에서 3-hydroxy propionic acid, *p*-benzoquinone, malonic acid의 3가지 물질이 Fenton 반응에 의한 2-CP의 중간생성물로 확인되었다. 이 중간생성물 분석 결과는 수용액 상의 2-CP가 Fenton 반응에 의해 어떻게 분해되어 가는지를 추정할 수 있게 한다. Fig. 22는 본 저자에 의해 제안되는 2-CP의 반응경로를 나타낸 것이다. Fenton 반응에 의해 발생된 OH 라디칼은 수용액 상에서 유기물질들을 분해할 수 있다. OH 라디칼에 의해 2-CP의 염소이온이 떨어져 나가서 hydroxy phenyl radical로의 화학적 변화를 일으킨다. hydroxy phenyl radical은 OH 라디칼과 결합하여 1,2-benzenediol로 변하고, 이것은 다시 *p*-benzoquinone과 같은 산소와 결합된 물질로 변한다.⁴⁵⁾ *p*-benzoquinone은 3-hydroxy propionic acid로 분해될 수 있으며, 다시 malonic acid로 분해될 것으로 추정한다. malonic acid는 최종적으로 아세트산(CH₃COOH)과 CO₂ 등으로 분해될 것이다.⁴⁶⁾

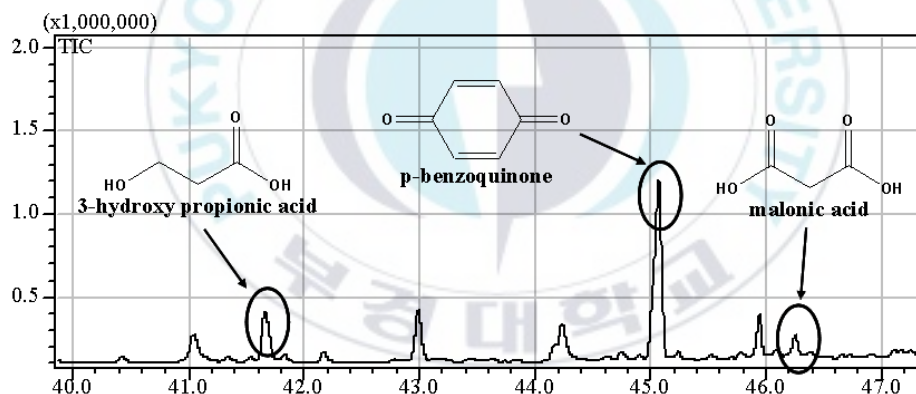


Fig. 21. Gas chromatogram from GC/MS analysis of the 2-CP reaction products.

Experimental conditions: C₀=0.39mM, H₂O₂=1mM,
Fe²⁺=1mM, pH=3.0,
NaNO₃=0.05M.



Fig. 22. A proposed reaction pathway of 2-CP degradation involving hydroxyl radicals.

V. 결론

1. 수용액 상에서의 2-CP는 회분식 반응기를 이용하여 Fenton 반응과 Photo-Fenton 반응에 의해 안정적으로 분해되었으며, 모든 경우에서 1차 반응을 따랐다.
2. 2-CP는 자연 상태에서는 거의 분해가 일어나지 않지만 일정 농도 이상의 H_2O_2 을 주입하였을 때 H_2O_2 만으로 미량 분해되는 것으로 나타났다., UV만의 2-CP 분해효율은 H_2O_2 만의 분해효율보다 약간 더 높은 것으로 나타났다.
3. UV/ H_2O_2 공정에서 유기오염물의 산화는 생성된 OH 라디칼의 농도에 의존하기 때문에 OH 라디칼 생성에 기여하는 UV와 H_2O_2 등에 큰 영향을 받는다. H_2O_2 농도가 증가할수록 반응속도가 따라 증가하였고, Fenton 공정과 Photo-Fenton 공정보다 반응이 더 오래 지속되었다. 즉, 일정 농도의 2-CP를 분해시키는데 Fenton 공정과 Photo-Fenton 공정에 비해 더 오랜 시간이 소요됨을 의미한다. 그리고 UV가 계속 조사될 때 H_2O_2 는 완전히 분해되어 소진될 때까지 OH 라디칼을 생성하여 2-CP 분해에 기여하는 것으로 사료된다.
4. Fenton 공정은 UV/ H_2O_2 공정과 다르게 3~5분 이내에 거의 모든 반응이 종료되었으며, 이는 많은 다른 연구자들의 실험결과와 거의 일치한다. 본 연구에서 Fenton 공정에서의 2-CP 분해를 위한 최적 pH는 3.0이고, pH 8.0 이상에서는 반응이 거의 일어나지 않음을 확인하였다. 그리고 H_2O_2 와 Fe^{2+} 의 최적 농도는 모두 1mM로 나타났으며, 2-CP 초기 농도가 증가함에 따라 분해효율은 감소하는 것으로 나타났다.
5. Photo-Fenton 공정에서는 Fenton 공정과 마찬가지로 3~5분 이내에 거의 모든 반응이 종료되었으며, H_2O_2 와 Fe^{2+} 의 최적 농도는 모두 1mM으로 나타났다. 선행된 실험에 의해 결정된 최적의 영향인자 값을 적용하였을 때 Photo-Fenton 공정은 Fenton 공정에 비해 2-CP의 분해효율이 약 4% 더 높은 것으로 나타났다. 즉, 수용액 상의 2-CP를 분해하기 위해서는 UV/ H_2O_2 공정과 Fenton 공정보다 Photo-Fenton 공정이 더 효율적인 것으로 나타났다.

6. 2-CP의 Fenton 반응에 의한 중간생성물 중 3-hydroxy propionic acid, *p*-benzoquinone, malonic acid 등의 3가지 물질의 검출을 확인하였고, 2-CP, hydroxy phenyl radical, 1,2-benzenediol, hydrohydroquinone, hydroquinone, *p*-benzoquinone, 3-hydroxy propionic acid, malonic acid 순으로 분해가 이루어질 것으로 추정된다.



VI. 참고 문헌

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Home Page, www.atsdr.cdc.gov, July(1999).
2. Scorecard Home Page(The Pollution Information Site), www.scorecard.org, November(2006).
3. New Jersey Department of Health and Senior Services Home Page(Hazardous Substance Fact Sheet), www.state.nj.us, November(2006).
4. International Chemical Safety Cards Home Page, www.cdc.gov, March(1999).
5. 최경애, 김영주, “사진현상폐수의 UV-자유반사 반응조에서의 UV/H₂O₂ 고급산화처리”, 대한환경공학회지, **22**(2), 241~249(2000).
6. 박영식, “고급산화공정에 의한 안료폐수 처리: 비교 연구”, 한국환경과학회지, **15**(1), 67~75(2006).
7. 김수명, 고경숙, “H₂O₂/UV를 이용한 침출수 속의 생물학적 난분해성 유기 오염물의 산화적 분해”, 대한환경공학회지, **20**(10), 1425~1434(1998).
8. 김수명, “난분해성 유기오염물의 화학적 산화를 위한 Photo-Fenton 반응의 기초 연구”, 대한환경공학회지, **20**(10), 1385~1394(1998).
9. 신항식, 남세용, 임재림, “펜톤시약을 이용한 2,4-Dichlorophenol의 고급산화”, 대한토목학회논문집, **19**(II-6), 757~761(1999).
10. H. J. H. Fenton, "Oxidation of tartartic acid in the presence of iron", Jour. Chem. Soc. (Brit), 65, 892~899(1894).
11. 임학규, 남궁규철, 윤제용, “펜톤 화학 반응의 이론적 이해”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(1), 9~14(2005).
12. Fritz Haber, Joseph Weiss, "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts", *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **147**(861), 332~351(1934).
13. Cheves Walling, Richard E. Partch and Tomas Well, "Kinetics of the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by ferric ethylenediaminetetraacetate complex", *proceeding of the National Academy of Sciences of the United State of America*, National Academy of Sciences, pp. 140~142(1975).
14. M. L. Kremer, "Oxidation reduction step in catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric ions", *Trans. Farady Soc.*, **59**, 2535~

- 2542(1963).
15. D. I. Metelitsa, "Mechanisms of the hydroxylation of aromatic compounds", *Russian Chemical Reviews*, **40**, (1971).
 16. 김동현, 이경혁, "펜톤 산화반응을 이용한 유기산세정약품 처리", 한국수질보전학회지, **14**(1), 13~19(1998).
 17. T. Oppenlnder, Photochemical purification of water and air, Wiley-VCH(2003).
 18. W. C. Bray and M. H. Gorin, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2124(1932).
 19. Siham Rahhal, Helen W. Richter, "Reduction of hydrogen peroxide by the ferrous iron chelate of diethylenetriamine-N, N prime ,N double prime ,N double prime -pentaacetate", *Journal of the American Chemical Society*, **110**(10), 3126~3133(1988).
 20. J. J. Pignatello, D. Liu and P. Huston, "Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction", *Environmental science & technology*, **33**(11), 1832~1839(1999).
 21. A. Sorokin, A. Robert and B. Meunier, "Intramolecular kinetic isotope effects in alkane hydroxylations catalyzed by manganese and iron porphyrin complexes", *Journal of the American Chemical Society*, **115**(16), 7293(1993).
 22. S. H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E. P. Dahlen, L. Payawan Jr., M. Straub, M. Worner and A. M. Braun, "New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions", *The journal of physical chemistry. A, Molecules, spectroscopy, kinetics, environment & general theory*, **102**(28), 5542~5550(1998).
 23. C. Walling and K. Amarnath, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1185(1982).
 24. I. Yamazaki and L. H. Piette, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7588(1991).
 25. R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare and T. Krutzler, "The Photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments", *Catal. Today*, **53**, 131~144(1999).
 26. 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), 1151~1158(1999).
 27. 조일형, 고영림, 이소진, 이홍근, 조경덕, "Fenton 및 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 염색 폐수의 처리에 관한 연구", 한국환경위생학회지, **26**(4), 29~

- 37(2000).
28. B. C. Faust and J. Hoigne, "Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radical in clouds, fog and rain, *Atomes. Environ.*, **24A**(1), 79~87(1990).
 29. R. Bauer and H. Fallmann, "The Photo-Fenton oxidation-A cheap and efficient wastewater treatment method, *Res. Chem. Intermed.*, **23**(4), 341~354(1997).
 30. 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), 313~319(1992).
 31. Ozoemena, K., Kuznetsova, N. and Nyokong, T., "Comparative photosensitized transformation of polychlorophenols with different sulphonated metallophthalocyanine complexes in aqueous medium", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **176**, 29~40(2001).
 32. Zhou Shi, Michael E. Sigman, Mriganka M. Ghosh, and Reza Dabestani, "Photolysis of 2-chlorophenol dissolved in surfactant solutions", *Environ. Sci. Technol.*, **31**(12), 3581~3587(1997).
 33. D'Oliveira J. C., Al-Sayyed G. and Pichat P., "Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions", *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 990~996(1990).
 34. Sehili T., Boule P. and Lemaire J., "Photocatalyzed transformation of chloroaromatic derivatives on zinc oxide III: Chlorophenols", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **50**, 117~127(1989).
 35. Karoly Mogyrosi, Andras Farkas, and Imre Dekany, "TiO₂-based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay", *Environ. Sci. Technol.*, **36**(16), 3618~3624(2002).
 36. Jin-Gaw and Ying-Shih Ma, "Oxidation of 2-chlorophenol in water by ultrasound/Fenton method", *Journal of Environmental Engineering*, **126**(2), 130~137(2000).
 37. Kotronarou, A., Mills, G., and Hoffmann, M. R., "Decomposition of parathion in aqueous solution by ultrasonic irradiation", *Environ. Sci. Technol.*, **26**(10), 1460~1462(1992).
 38. Serpone, A., Terzian, R., Colarusso, P., Minero, C., Pelizzetti, E., and Hidaka, H., "Sonochemical oxidation of phenol and three of its intermediate products in aqueous media: Catechol, hydroquinone, and

- benzoquinone. Kinetic and mechanistic aspects", *Res. on Chemical Intermediates*, **18**, 183~202(1992).
39. Minero, C., Pelizzetti, E., Pichat, P., Sega, M., and Vincenti, M., "Formation of condensation products in advanced oxidation technologies: The photocatalytic degradation of dichlorophenols on TiO_2 ", *Environ. Sci. Technol.*, **29**(9), 2226~2234(1995).
40. Stefan, M. I., Hoy A. R., and Bolton, J. R., "Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide", *Environ. Sci. Technol.*, **30**(7), 2382~2390(1996).
41. 램프코리아 홈페이지, www.lampkorea.co.kr, November(2006).
42. 수질오염공정시험방법, 환경부, 2004.
43. G. H. Peschl., *Firmenprospekt und datenmaterial*, Ausgabe(1991).
44. J. H. Baxendale and J. A. Wilson, "The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities", *Trans. Farad. Soc.*, **53**, 344~356(1957).
45. J. Theurich, M. Lindner, and D. W. Bahnemann, "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous titanium dioxide suspensions: A kinetic and mechanistic study", *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, **12**(26), 6368~6376(1996).
46. Il-Kyu Kim, Seok-Jun Yoa, Jea-Keun Lee, and Chin-Pao Huang, "Reaction pathways and kinetic modeling for sonochemical decomposition of benzothiophene", *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(6), 1045~1053(2003).