

Degradation of 2-Chlorophenol in the Aqueous Phase by a Photo-Fenton Process

광펜톤 반응에 의한 수중 2-클로로페놀 분해특성연구

Il-Kyu Kim*

김일규*

부경대학교 환경공학과

Abstract : The degradation of 2-chlorophenol(2-CP) by various AOPs(Advanced Oxidation Processes) including the photo-Fenton process has been examined. In sole Fe^{2+} , UV or H_2O_2 process without combination, low removal efficiencies have been achieved. But the photo-Fenton process showed higher removal efficiency for degradation of 2-chlorophenol than those of other AOPs including the Fenton process and the UV processes. In the photo-Fenton process, the optimal experimental conditions of 2-chlorophenol degradation were obtained at pH 3 and the Fe^{2+}/H_2O_2 molar ratio of 1. Also the 2-chlorophenol removal efficiency increased with decreasing of the initial 2-chlorophenol concentration. 3-chlorocatechol and chlorohydroquinone were identified as photo-Fenton reaction intermediates, and a degradation pathway of 2-chlorophenol in the aqueous phase during the photo-Fenton reaction was proposed.

Key words : 2-chlorophenol, Photo-Fenton, Fenton, UV

주제어: 2-클로로페놀, 광펜톤반응, 펜톤반응, 자외선

1. 서론

산업이 고도화와 더불어 다양한 용도를 위해 많은 종류의 화학물질들이 생산, 소비, 폐기됨에 따라 유기 독성 화합물과 중금속 등으로 인한 상수원과 하천, 근해의 오염은 전 지구적인 문제로 그 심각성이 갈수록 커지고 있다. 특히, 환경 시스템 내에서 난분해성이며 맹독성인 여러 종류의 할로젠 화학물질이 주요한 오염물질 중 하나로 부각되고 있다. 이러한 할로젠 화합물 중에서 chloro-

phenol은 목재 보관약품, 제초제, 살균제 등의 용도로 과다하게 사용되며 또 가축이나 섬유, 펄프 제지 공정에서도 배출되고, 또한 그 사용량과 환경 시스템 내에서의 독성, 난분해성으로 특히 중요한 환경오염물질로 알려져 있다(류 등, 2003; 정 등, 1998; 신 등, 1997; Gamil et al., 2003; Bin et al., 2002).

이러한 chlorophenol은 암과 기형을 유발할 수 있고, 생물학적 처리에 의해 처리되지 못한 폐놀류를 함유하고 있는 슬러지를 매립 처분할 경우 토양 및 지하수 오염의 원인이 되는 등 2차 오염을 유발할 가능성도 내포하고 있다. 그리고 폐놀계 유기화합물이 지닌 독성으로 인해 생물학적

* Received 24 October 2012, accepted 29 November 2012.

* Corresponding author: Tel: 051-629-6528, Fax: 051-629-6523, E-mail: ikkim@pknu.ac.kr

분해가 어렵기 때문에 용매 추출법, 활성탄 흡착법 또는 고온, 고압의 공정을 동반하는 습식 산화법 등에 의해 처리되고 있는데, 이러한 방법은 오염물질을 단지 한 상(phase)에서 다른 상(phase)으로 이동시켜 2차 오염을 유발하거나 새로운 2차 오염 물질을 생성하기도 하고, 비용도 많이 드는 등 그 처리의 한계를 지니고 있다(류 등, 2003; 정 등, 1998; 신 등, 1997; 김 등, 2003). 따라서 이러한 문제점들을 최소화시킬 수 있는 새로운 처리 기술의 개발이 필요하며, 이 같은 상황에서 최근 고급산화처리공정(Advanced Oxidation Process)에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

고급산화처리공정(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 나뉜다. 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(정 등, 1994; 강, 1999; 이 등, 2004; Dingwang et al., 1999; Kim et al., 2001).

이들 AOP 방법 중 UV/H₂O₂ 공정은 조사되는 UV의 촉매 작용으로 산화제 H₂O₂로부터 발생하는 여러 종류의 자유 래디컬(HO₂·, ·OH 등)의 강력한 산화력으로 미생물을 비롯한 여러 유기오염물질 등 폐수 속의 오염물질을 최종적으로 CO₂와 H₂O, minerals 등의 무해한 화합물로 산화시키거나 생물학적 분해 가능한 물질로 전환시키는 공정이다(김, 1998). Fenton 반응은 H₂O₂와 2가 철의 반응을 통해 산화반응성이 큰 화학종을 생성시켜 오염물질을 분해하는 방법으로 잘 알려져 있다(임 등, 2005). Photo-Fenton 반응은 Fenton 반응과 UV/

H₂O₂ 공정이 결합된 방법으로서 역시 유기물질들과 비선택적으로 반응하는 OH 래디컬을 생성한다. Fenton 반응에서 생긴 Ferric hydroxy complexes, Fe(OH)²⁺들은 UV에 의하여 광분해 되어 Fe²⁺와 OH 래디컬을 생성한다(Bauer et al., 1999; Engwall et al., 1999).

Photo-Fenton 반응에서는 기존의 Fenton 반응과 UV/H₂O₂ 반응보다 더 많은 양의 OH 래디컬이 생성되어 독성 유기물 산화를 가속시키며, UV를 이용한 Fe³⁺의 광환원에 의하여 Fe²⁺가 연속적으로 재생되어 공급되므로 H₂O₂가 잔존하는 동안에는 지속적으로 OH 래디컬을 생성하게 되고, 따라서 초기 철염의 주입량을 현저히 줄일 수 있어 최종적으로 철 슬러지의 발생량이 감소되는 것으로 보고되었다(조 등, 2000; Faust et al., 1990). 또한, Fe²⁺의 광화학적 재생에 가시광선까지 포함되는 넓은 범위의 파장을 가진 광선이 이용되므로 UV lamp에서 조사되는 광선을 UV/H₂O₂ 반응보다 더 효율적으로 사용할 수 있어 상대적으로 에너지가 절감되는 효과를 가져 올 수 있다. 즉 기존의 Fenton 반응에 UV를 조사하여 Fe²⁺와 H₂O₂와의 반응에 의해 생성된 Fe³⁺를 바로 응집공정에 이용하기 전에 다시 Fe²⁺로 재환원시켜 더 많은 OH 래디컬을 생성함으로써 Fenton 반응에 비해 Photo-Fenton 반응이 뛰어난 산화 특성을 가지고 있다고 보고되었다(조 등, 2000; Bauer et al., 1999; Engwall et al., 1999).

따라서 본 연구에서는 현재 많이 사용되고 있는 chlorophenol 중 하나인 2-chlorophenol(2-CP)을 대상물질로 선택하여 고급산화처리공정들(UV/H₂O₂, Fenton, Photo-Fenton)을 적용하고 비교함으로써 수중 2-chlorophenol의 분해 특성을 파악하고 가장 효과적인 처리 방법을 찾자 하였다. 광펜톤공정에서의 pH, Fe²⁺/H₂O₂의 주입비율, 분해대상물질의 초기농도 등 실험인자들이 얼마나 2-CP 분해에 영향을 미치는지 중점적으로 알아보고 또한 광펜톤반응 중 생성되는 물질들을 추적하여 분해경로를 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 대상시료

본 실험에 사용한 시약은 2-chlorophenol(순도 98.0 %, Junsei Chemical Co.)과 과산화수소(30 % w/w, Junsei Chemical Co.)를 사용하였으며, Fenton 산화에서는 황산철염($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ≥ 99.0 % purity, Sigma-Aldrich, Inc.), 그리고 pH조절을 위해 질산(HNO_3 , 60 % purity, DC Chemical Co.)과 수산화나트륨(NaOH , ≥ 96 % purity, Yakuri Pure Chemicals Co.)을 사용하였다. 이온세기 조절을 위해 과염소산나트륨(NaClO_4 , 10 % purity, Samchon Chemical Co.)을 사용하였고 2-CP 추출에 사용된 Hexane은 Fisher Scientific사(순도 99.8 %, HPLC grade) 제품을 이용하였다.

2.2 반응기

본 연구에서는 2-CP를 회분식(batch) 반응기를 사용하여 분해하는 실험을 진행하였다. 본 실험에 사용된 실험 장치는 반응기, 자외선램프, 교반기 등으로 구성되어 있다. 반응기의 용량이 600 mL이고 자외선이 투과 가능한 pyrex glass로 제조하였으며, 중앙 tube에 UV lamp(15W, Sankyo Denki Com, Blacklight Blue lamp, F15T8BLB, 파장 : 315 ~ 400 nm)를 설치하였고 광원이 외부로 방출되는 것을 차단하도록 반응기 외부 전 영역을 알루미늄 호일로 둘러쌌다. 그리고 자외선램프에 의한 과열을 방지하기 위해 중앙 tube 외부에 냉각관을 설치해 냉각수를 주입시켜 일정한 온도를 유지시켜 주었다. pH 조절은 수산화나트륨과 질산을 이용하였는데 염소이온이 OH라디칼의 scavenger로 작용하는 것을 막기 위해 질산을 사용하였다. pH는 반응기의 관에 삽입하여 측정하였다. 반응기에는 교반기를 설치하여 반응 용액이 균질한 상태를 유지하도록 하였다. 반응기의 상부는 Teflon tape을 이용하여 외부와 차단하였다.

2.3 시료분석

2-CP와 Hexane을 각각 5 mL씩 취하여 혼합한 뒤 Vortex mixer을 이용하여 1분간 격렬히 혼합하여 2-CP를 Hexane 층으로 추출하였다. 추출 후 수층과 Hexane층의 완전한 분리를 위하여 원심분리기에서 3000 rpm의 속도로 1분간 원심분리를 실시하였다. 분리 후 Hexane층만 따로 취하였으며, 그 중 2 μL 를 GC 주입용 실린지를 이용하여 GC-ECD에 직접 주입하였다. 추출액 내에 존재하는 2-CP의 농도를 분석하기 위해서 Rxi-5ms(RESTEK사, 0.25 mm \times 30 m \times 0.25 μm)와 전자포획검출기(Electron Capture Detector(ECD))가 장착된 Agilent Technologies사 GC를 사용하여 분석하였다. 주입구의 온도는 250 $^{\circ}\text{C}$ 로, 검출기의 온도는 280 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시켰으며, 오븐의 온도프로그램은 초기 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분 지속되다가 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 150 $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승한 다음, 지체 시간 없이 바로 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 250 $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승한 다음 종료하도록 조정하였다. 운반 기체는 일정 유량으로 흐르는 초고순도 질소(99.999 %) 기체를 이용하였으며 시료는 주입구에 직접 2 μL 를 주입(direct injection method)하였다. 그리고 적절한 범위 내에서, 다양한 농도를 가지는 2-CP 표준용액을 제조하여 미리 작성된 검량선과 체류시간 정보를 통하여 2-CP의 농도를 분석하였다. 이 때, 보다 정밀한 농도 분석을 위하여 모든 실험에 대하여 동일한 샘플을 2번 이상씩 분석하였다. 이 방법으로 추출을 하여 분석을 진행하였을 경우 회수율은 90 % 이상으로 나타났으며 GC-ECD에서 2-CP의 검출한계는 10 ppb이하로 확인되었다. 중간생성물을 알아보기 위해 반응용액을 일정한 시간 간격으로 5 mL씩 취해서 HNO_3 용액으로 pH를 2 이하로 조절한 뒤, 핵산 5mL를 이용하여 1분간 격렬히 혼합하여 추출(liquid-liquid extraction method)하였다. 추출 후 원심분리를 실시하여 Hexane층만 따로 취해 GC-MS를 이용하여 중간생성물을 분석하였다. 중간생성물 분석을 위

한 장치로는 AT-1 column(HELIFLEX®, 0.32 mm × 60 m × 1.0 μm)과 질량분석기(mass spectrometry)가 장착된 Shimadzu사 QP2010 GC-MS가 사용되었다. 오븐의 온도프로그램은 초기 35 °C에서 10분 지속되다가 8 °C/min의 속도로 120 °C까지 상승한 다음, 다시 10분의 holding time을 가지게 하였다. 그 다음 12 °C/min의 속도로 180 °C까지 상승한 후 7분 동안 지속되게 하고, 다시 15 °C/min의 속도로 230 °C까지 상승한 후 종료하도록 조정하였다.

3. Results and Discussion

3.1 2-chlorophenol 분해를 위한 고급산화공정 비교

2-CP의 분해효과를 명확하게 하기 위해서 blank test를 먼저 실시하였다. pH를 3로 맞추고 2-CP의 초기농도를 0.1mM로 하여 실험을 실시하였다. 120분 동안 magnetic stirrer를 이용하여 교반하면서 광촉매, 철염, 그리고 UV를 단독으로 적용했을 때 광촉매와 철염의 경우에는 5 %미만의 미미한 농도 감소를 보이고, UV 경우에는 23 % 정도의 농도 변화를 보였다. 따라서 UV 단독공정에 의해 2-CP가 분해되기는 하지만 그 분해되는 정도는 23 %정도로 높지 않음을 알 수 있다.

Fig. 1은 photo-Fenton 반응과 다른 고급산화

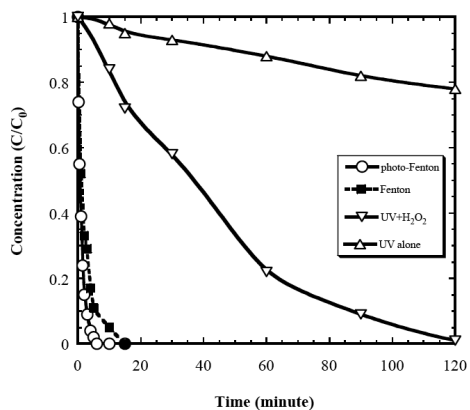


Fig. 1. Comparison of AOPs for 2-CP degradation (Experimental conditions: pH=3.0, C₀=0.1mM, Fe²⁺=1mM, H₂O₂=1mM, Temp.=25±1 °C)

화공정들(AOPs)을 구분하여 나타내기 위해 여러 가지 공정들을 2-chlorophenol 분해반응에 적용하여 비교한 결과이다. pH 3.0의 수용액 조건에서, UV를 이용한 산화공정은 2시간동안 2-chlorophenol를 23 % 정도 분해하고 과산화수소와 UV를 결합한 공정은 2-chlorophenol를 전부 분해하는데 2시간이 소요되는 것을 볼 수 있다. 반면 Fenton 공정은 반응시간 15분 만에 100 %의 2-chlorophenol를 분해하는 결과를 나타냈고 photo-Fenton 공정의 경우에는 반응시간 10분 내에 100 %의 2-CP 전부를 분해한 결과를 보여주고 있다. 따라서 위에서 적용된 2-chlorophenol 분해공정들 중에서 유사한 실험조건에서는 photo-Fenton 공정이 2-CP 분해에 가장 우수한 것으로 나타났다.

3.2 photo-Fenton공정의 2-chlorophenol 분해에 대한 pH 영향

앞선 연구에서 Fenton 반응은 pH 3 ~ 3.5에서 최고의 효율을 나타낸다고 언급된 바 있다. 따라서 본 연구에서는 photo-Fenton반응에서도 pH 3 ~ 3.5조건에서 최적의 효율을 나타내는지 조사하기 위해 pH를 3, 4, 5, 6으로 변화시키고 나머지 조건은 고정시켜 효율변화를 살펴보았다. Fig.2에 나타난 바와 같이 8분간 반응

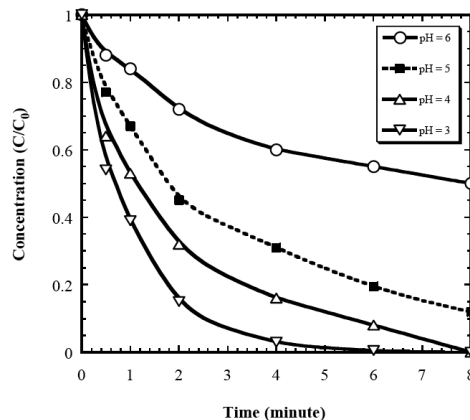


Fig. 2. pH effect on 2-chlorophenol degradation by the photo-Fenton process (Experimental conditions: C₀=0.1mM, Fe²⁺=1mM, H₂O₂=1mM, Temp.=25±1 °C)

시킨 결과 pH가 3, 4, 5, 6일 때 최종 분해율은 각각 100 %, 99.6 %, 88.0 %, 50.2 %로 pH가 3일때 분해효율이 가장 좋았다. 따라서 pH가 3 이상으로 증가할수록 반응속도가 급격히 감소함을 알 수 있다.

3.3 Photo-Fenton 공정의 2-chlorophenol 분해에 대한 FeSO₄ 주입량 영향

Photo-Fenton 공정에서 많은 양의 철염을 주입하게 되면 갈색의 탁도를 유발하게 되고, 이것은 광분해에 필요한 UV의 흡수를 방해하게 되며, OH radical의 재결합을 유도하여 OH radical의 소모에 기여하게 된다(Walling, 1975).

H₂O₂ 농도를 0.1 mM로 고정시키고 UV조건을 일정하게 유지한 채 Fe²⁺ 주입농도를 0 mM, 0.01 mM, 0.1 mM, 1 mM, 10 mM로 변화시킨 결과, 반응시작 8분을 경과하였을 때 2-chlorophenol은 각각 약 16.0 %, 59.9 %, 100 %, 100 %, 100 %가 분해되었다. Fe²⁺ 주입농도가 증가할수록 최종 분해율도 증가하지만, 적정 비율(mole ratio가 Fe²⁺/H₂O₂ 이 약 1.0일 때)을 넘어가면 Fe²⁺를 고농도로 주입하더라도 최종 분해율이 더 이상 증가하지 않았다. 이는 과량의 Fe²⁺가 존재하더라도 H₂O₂가 충분하지 않을 경우 제한 요인으로 작용하여 더 이상의 분해상승 효과가 발생하지 않기 때문으로 판단되며, 결과는 Fig. 3에 나타난 바와 같다.

3.4 photo-Fenton공정의 2-chlorophenol 분해에 대한 2-CP 초기농도 영향

2-chlorophenol의 초기 농도가 1 mM, 0.5 mM, 0.1 mM, 0.01 mM 일 때, 8분간 반응한 결과 각각 약 48.8 %, 87.6 %, 100 %, 100 %가 분해되었다. 초기농도 0.01 mM과 0.1 mM의 경우, 반응시간 8분후 모두 분해되는 최종결과를 보이지만 초기농도 0.01 mM의 경우 분해가 더 빠르게 일어나는 것으로 나타났다. Photo-

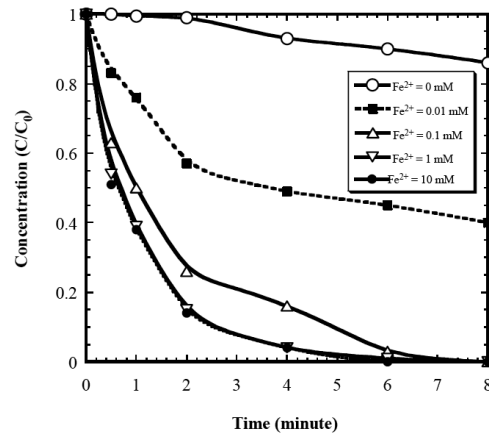


Fig. 3. Fe²⁺ effect on 2-chlorophenol degradation by the photo-Fenton process (Experimental conditions: pH=3.0, C₀=0.1mM, H₂O₂=1mM, Temp.=25±1℃)

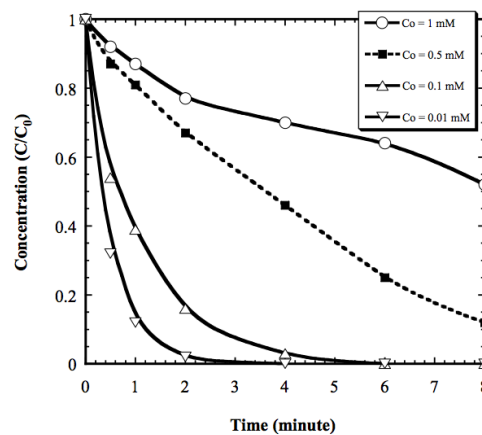


Fig. 4. C₀ effect on 2-chlorophenol degradation by the photo-Fenton process (Experimental conditions: pH=3.0, Fe²⁺=1mM, H₂O₂=1mM, Temp.=25±1℃)

Fenton 공정에서 2-chlorophenol의 초기 농도가 증가할수록 분해효율이 감소하는 것을 확인하였으며, 결과는 Fig. 4에 나타내었다.

3.5 photo-Fenton공정의 2-chlorophenol 분해 반응과 염소이온 생성

Fig. 5에 나타난 것과 같이, photo-Fenton 반응을 사용하여 2-chlorophenol를 분해시켰을 때, 6분 안에 거의 100%의 2-chlorophenol이 분해되었는데 이 때 생성된 Cl⁻의 농도는 이

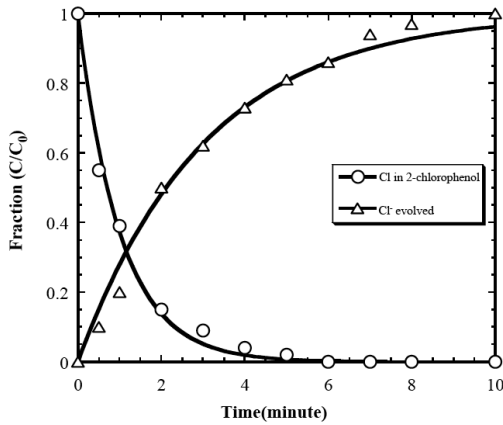


Fig. 5. Cl⁻ evolution during the photo-Fenton process (Experimental conditions: pH=3.0, C₀=0.1mM, Fe²⁺=1mM, H₂O₂=1mM, Temp.=25±1℃)

론적으로 생성되어야 할 Cl⁻농도의 87 %이었고 10분이 경과했을 때는 약 100 %수준을 나타내었다. 이러한 시간 차이가 나타나는 것은 2-chlorophenol이 100 % 분해됨과 동시에 모든 2-chlorophenol이 100 % 최종산물로 변화된 것이 아니기 때문에 Cl을 포함하는 중간생성물들이 존재할 것으로 판단된다. 이는 선행연구(조, 2006; Kang et al., 1995)에서도 유사한 결과를 나타내었으며, 이론적인 Cl⁻농도와 실제 측정된 Cl⁻농도의 시간 간격 차이는 Cl이 다른 부산물의 형태로 존재할 것이라는 것을 의미한다.

3.6 광펜톤분해반응에 의한 2-chlorophenol 중간생성물과 분해경로

GC/MS를 이용한 중간생성물 연구를 통해 2-chlorophenol의 photo-Fenton 반응 중 3-chlorocatechol과 chlorohydroquinone이 중간생성물로서 검출되었다. 이 결과를 근거로 추정해 볼 때 Fig. 6에 제시된 바와 같이 본 분해과정의 주된 메커니즘은, photo-Fenton 반응에 의해 생성된 OH 라디칼(·OH)의 공격을 받아 2-chlorophenol의 분해가 이루어지는 것으로 판단된다. 첫 번째 분해경로는 먼저 2-chlorophenol이 OH 라디칼을 공격을 받아

ortho 위치에 존재하는 수소가 이탈하면서 순간적으로 2-chlorophenol radical(ortho)을 생성하며 이위치가 OH 라디칼에 의해 치환되어 3-chlorocatechol이 생성되고, 다른 분해경로는 2-chlorophenol이 OH 라디칼을 공격을 받아 para 위치에 존재하는 수소가 이탈하면서 순간적으로 2-chlorophenol radical(para)을 생성하며 이위치가 OH 라디칼에 의해 치환되어 chlorohydroquinone이 생성된다. 그 다음 계속적인 반응으로 3-chlorocatechol과 chlorohydroquinone의 염소원자가 탈락하고 OH 기가 붙어있는 벤젠링이 열리면서 catechol, quinone, 유기산 등 지속적으로 분자량이 감소된 물질들로 분해된 뒤, 최종적으로 CO₂, H₂O, Cl⁻ 등 최종생성물로 분해되는 것으로 판단된다 (Kim et al., 2001).

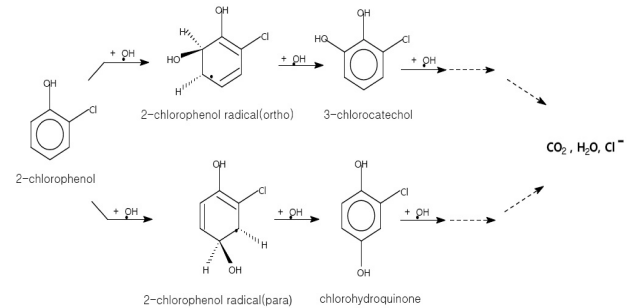


Fig. 6. A proposed degradation pathway of 2-chlorophenol in aqueous phase by a photo-Fenton process.

4. 결론

- 1) 수용액 상에서 2-CP는 상대적으로 다른 고급산화공정에 비해 Fenton 반응과 Photo-Fenton 반응에 의해 신속하게 분해되는 것으로 나타났다.
- 2) 2-CP는 광촉매, 철염, 그리고 UV를 단독으로 120분 동안 적용했을 때 광촉매와 철염의 경우에는 5 %미만의 미미한 농도 감소를 보이고, UV 경우에는 23 % 정도의 농도 감소를 보였다.

- 3) photo-Fenton 반응을 사용하여 2-CP를 분해시키는 실험에서 pH 3.0의 실험조건에서 6분 안에 거의 100 %의 2-CP가 분해되었는데 이 때 생성된 Cl^- 의 농도는 이론적으로 생성되어야 할 Cl^- 농도의 87 %이었고 10분이 경과했을 때는 약 100 %수준을 나타내었다. 이 결과로 2-CP가 최종생성물로 분해되는 과정에서 Cl^- 이 다른 중간생성물질에 포함된 형태로 존재하는 단계를 거치는 것으로 추정된다. 중간생성물 분석 결과, 3-chlorocatechol과 chlorohydroquinone이 중간생성물로서 검출되었다.
- 4) 각 공정별로 2-CP 분해효율을 비교해 본 결과, 본 실험조건에서 분해효율을 높은 순으로 나열하면 Photo-Fenton 공정, Fenton 공정, H_2O_2/UV 공정, UV단독공정의 순으로 Photo-Fenton 공정이 가장 분해효율이 좋은 것으로 나타났다. 또한 동일한 실험조건일 때, 반응이 시작 후 3분을 경과하였을 때의 2-CP 분해효율을 비교해 보면 Photo-Fenton 공정이 Fenton 공정보다 약 20 %정도 더 높은 것으로 나타났다.

사사

This work was supported by the Pukyong National University Research Abroad Fund in 2010(PS-2010-0395).

참고문헌

강준원 (1999) 고도산화기술(AOT : Advanced Oxidation Technology)의 수처리 응용, *화학세계*, 39(6), pp35-50.

김수명 (1998) 난분해성 유기오염물의 화학적 산화를 위한 Photo-Fenton 반응의 기초 연구, *대한환경 공학회지*, 20(10), pp1385-1394.

김지민, 이성우, 이지수, 박주용, 심재우 (2003) 활성탄의 종류에 따른 p-chlorophenol의 kinetic 흡착 특성에 관한 연구, *Applied Chemistry*, 7(1), pp285-288.

류정, 김현규, 원성호, 황상면, 김상민, 김남기, 이용철 (2003) 합성수지 흡착제에 의한 p-chlorophenol 및 2,4-dichlorophenol의 액상흡착 평형특성에 관한 연구, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 14(5), pp650-656.

신현옥, 조영하, 권오섭 (1997) 혐기성 슬러지와 침출수를 이용한 Chlorophenols의 혐기성 분해 특성, *J. KSWQ*, 13(2), pp155-164.

이호신, 김경호, 강상규, 이원목 (2004) 나노 반도체 광촉매 동향 및 정보분석, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 7(2), pp27-39.

임학규, 남궁규철, 윤제용 (2005) 펜톤 화학 반응의 이론적 이해, *한국공업화학회지*, 16(1), pp9-14.

정연규, 김진옥 (1994) "TiO₂ 촉매막+UV+H₂O₂" 고도산화법(AOP)을 이용한 페놀 분해, *대한토목학회 논문집*, 14(3), pp645-654.

정훈봉, 공인철, 이의상 (1998) 혐기성 미순응슬러지와 순응슬러지의 클로로페놀 탈염소 능력 비교, *J. of KSEE*, 20(9), pp1279-1286.

조성혜 (2006) TiO₂ 광촉매를 이용한 Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons (PASHs)와 TCE의 분해특성 연구, *부경대학교 석사 학위 논문*.

조일형, 고영림, 이소진, 이흥근, 조경덕 (2000) Fenton 및 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 염색 폐수의 처리에 관한 연구, *한국환경위생학회지*, 26(4), pp29-37.

Alhakimi G., Gebiril S. and Studnicki L. H. (2003) Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater, *J. Photochem. Photobio. A:Chem.*, 157, pp103-109.

Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager S., Klare M. and Krutzler T. (1999) "The Photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments", *Catal. Today*, 53, p131-144

Bigda, R. J. (1996) Fenton's chemistry : an effective advanced oxidation process, *Environ. Technol.* pp34-39.

Bin yue, Yan zhou, Jingyu xu (2002) Photocatalytic Degradation of Aqueous 4-Chlorophenol by Silica-Immobilized Polyoxometalates Department of Chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 36, pp.1325-1329.

- Dingwang Chen and Ajay K. Ray (1999) Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 , *Applied Catalysis B: Environ.*, 23, pp143-157.
- Engwall M. A., Pignatello J. J. and Domencico G., Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction, *Water Res.*, 33(5), pp1151-1158(1999)
- Faust B. C. and Hoigne J. (1990) Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radical in clouds, fog and rain, *Atmos. Environ.*, 24A(1), pp79-87.
- Huang, C. P., Dong C. and Tang Z. (1993) Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Management*, 13, pp361-377.
- Kim I. K., Huang C. P. and Chiu P. C. (2001) Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution, *Wat. Res.*, 24(18), pp4370-4378.
- Kim I. K., Yoa S. J., Lee J. K. and Huang C. P. (2003) Reaction pathways and kinetic modeling for sonochemical decomposition of benzothiophene, *Korean J. Chem. Eng.*, 20(6), pp1045-1053.
- Kang J. W. , Park H. S. and Choi K. H. (1995), Photocatalytic degradation of organic pollutants over a TiO_2 semiconductor, *J. of KSEE*, 17(3), pp283-294.
- Kuo, W. G. (1992) Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26(7), pp881-886.
- Li X., Cabbage J. W., Tetzlaff T. A., and Jenkins W. S. (1999) Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 1. The Hydroquinone Pathway, *J. Org. Chem.*, 64, pp8509-8524.
- Ma Jih-Gaw and Ma Ying-Shih (2000) Oxidation of 2-chlorophenol in water by ultrasound/Fenton method, *Journal of Environmental Engineering*, pp130-137.
- Miller Jacek S. (2005) Rose Bengal-sensitized photo oxidation of 2-chlorophenol in water using solar simulated light, *Water Research*, 39, pp412-422.
- Rho H., Hassan Arafat H. A., Kountz B., Relva C., Buchanan R. C., Neville G. Pinto N. G. and Bishop P. L. (2001) Decomposition of hazardous organic materials in the solidification stabilization process using catalytic-activated carbon, *Waste Management*, 21, pp343-356 .
- Walling C. "Fenton's reagent revisited". *Acc. Chem. Res.* 8, p125-131(1975)