

# Degradation of 4-Chlorophenol by a Photo-Fenton Process with Continuous Feeding of Hydrogen Peroxide

과산화수소 연속주입식 광펜톤산화공정에 의한 4-염화페놀 분해연구

Il-Kyu Kim\*

김일규\*

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University  
부경대학교 환경공학과

**Abstract :** The degradation of 4-chlorophenol(4-CP) by various AOPs(Advanced Oxidation Processes) with continuous feeding of  $H_2O_2$ , including the ultraviolet/hydrogen peroxide, the Fenton and the photo-Fenton process has been investigated. The photo-Fenton process showed the highest removal efficiency for degradation of 4-chlorophenol than those of other AOPs including the Fenton process and the combined UV process with continuous feeding of  $H_2O_2$ . In the photo-Fenton process, the optimal experimental condition for 4-CP degradation was obtained at pH 3. Also the 4-CP removal efficiency increased with decreasing of the initial 4-CP concentration, 4-chlorocatechol and 4-chlororesorcinol were identified as photo-Fenton reaction intermediates, and the degradation pathways of 4-CP in the aqueous phase during the photo-Fenton reaction were proposed.

**Key words :** 4-chlorophenol, photo-Fenton reaction, ultraviolet, intermediates

**주제어 :** 4-염화페놀, 광펜톤산화반응, 자외선, 중간생성물

## 1. 서론

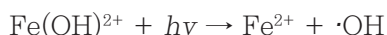
최근 전 세계적인 기후변화와 지구온난화, 이에 따른 이상 기후현상과 사막화로 물 부족 현상은 그 어느 때보다도 인류의 생존을 위협하고 있다. 이러한 어려움 속에서 인류는 다양한 대응책을 찾고 있는데, 그 중 하나가 부족한 수자원을 지속적으로 재순환 이용하는 방법과 각종 오염물질의 배출을 저감하는 것이다. 물을 안전하게 재이용하기 위해서는 난분해성 유해오염물질들을 반

드시 처리해야 하는데 최근에는 OH 라디칼과 같은 보다 강력한 산화력을 가지는 물질을 이용한 처리 기술에 많은 관심이 증가하고 있으며, 이러한 처리 방법을 고급산화공정(AOPs, Advanced Oxidation Processes)이라 부른다. OH 라디칼을 생성하는 방법에 따라, 펜톤 및 광펜톤을 이용한 기술, 오존을 사용하는 기술, 광촉매 기술( $TiO_2/UV$ )을 대표적 고급 산화 공정으로 들 수 있으며, 초음파, 전자빔, 플라즈마 등을 이용하는 고급 산화공정 기술의 기초 연구도 활발히 진행되고 있다(Jung et al., 1994; Kang, 1999; Lee et al., 2004; Chen et al., 1999; Kim et al., 2001).

\* Received 3 December 2012, revised 30 January 2013, accepted 4 February 2013.

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

이들 AOP 방법 중 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정은 조사되는 UV의 촉매 작용으로 산화제 과산화수소로부터 발생하는 여러 종류의 자유 래디컬의 강력한 산화력으로 미생물을 비롯한 여러 유기오염물질 등 폐수 속의 오염물질을 최종적으로 이산화탄소와 물, minerals 등의 무해한 화합물로 산화시키거나 생물학적 분해 가능한 물질로 전환시키는 공정이다(Kim, 1998). Fenton 반응은 과산화수소와 2가 철의 반응을 통해 산화 반응성이 큰 화학종을 생성시켜 오염물질을 분해하는 방법으로 잘 알려져 있다(Lim et al., 2005). Photo-Fenton 반응은 Fenton 반응과 UV/과산화수소 공정이 결합된 방법으로서 역시 유기물질들과 비선택적으로 반응하는 OH 래디컬을 생성한다. 아래 식에 나타난 바와 같이, Fenton 반응에서 생긴 Ferric hydroxy complexes, Fe(OH)<sup>2+</sup>들은 UV에 의하여 광분해되어 Fe<sup>2+</sup>와 OH 래디컬을 더 많이 생성하는 것으로 보고되었다(Bauer et al., 1999; Engwall et al., 1999).



따라서 본 연구에서는 Photo-Fenton을 포함한 몇 가지 고급산화공정들을 선택하여, 환경 시스템 내에서 난분해성이며 독성이 강한 할로젠 화합물 중 하나인 4-chlorophenol을 대상으로 실험을 진행하였다. 4-chlorophenol은 목재 보관재, 제초제, 살균제 등의 용도로 과다하게 사용되며 또 가죽이나 섬유, 펄프 제지 공정에서도 배출되고, 또한 그 사용량과 환경 시스템 내에서의 독성, 난분해성으로 특히 중요한 환경오염물질로 알려져 있다(Ryu et al., 2003; Jung et al., 1998; Shin et al., 1997; Gamil et al., 2003; Yue et al., 2002). 특히 상대적으로 높은 농도의 4-chlorophenol(4-CP)을 대상으로 과산화수소 연속주입 모드에서 고급산화처리공정들(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton, Photo-Fenton)을 적용하고 비교함으로써 수중 4-CP

의 분해 특성을 파악하고 가장 효과적인 처리 방법을 찾고자 하였다. 또한 과산화수소가 연속적으로 주입되는 모드에서 Photo-Fenton 공정에서의 pH, Fe<sup>2+</sup>의 주입농도, 그리고 분해대상 물질의 초기농도가 얼마나 4-CP 분해에 영향을 미치는지 증점적으로 조사되었다. 또한 Photo-Fenton에 의한 4-CP 산화반응 중 생성되는 물질들을 추적하여 분해경로를 연구하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시약 및 반응시스템

본 실험에 사용한 시약은 4-chlorophenol(순도 98.0 %, Junsei Chemical Co.)과 과산화수소(30 % w/w, Junsei Chemical Co.)를 사용하였으며, Fenton 산화와 관련된 실험에서는 황산철염(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, ≥99.0 % purity, Sigma-Aldrich, Inc.), 그리고 pH조절을 위해 질산(HNO<sub>3</sub>, 60 % purity, DC Chemical Co.)과 수산화나트륨(NaOH, ≥96 % purity, Yakuri Pure Chemicals Co.)을 사용하였다. 이온세기 조절을 위해 과염소산나트륨(NaClO<sub>4</sub>, 10 % purity, Samchon Chemical Co.)을 사용하였고 4-CP 추출에 사용된 Hexane은 Fisher Scientific사(순도 99.8 %, HPLC grade) 제품을 이용하였다.

본 연구에서는 4-CP를 회분식(batch) 반응을 사용하여 분해하는 실험을 진행하였다. 본 실험에 사용된 실험 장치는 반응기, 자외선램프, 교반기, 과산화수소 주입 미량펌프 등으로 구성되어 있다. 반응기의 용량이 600 mL이고 자외선이 투과 가능한 pyrex glass로 제조하였으며, 중앙 tube에 UV lamp(15 W, 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 일정

한 온도를 유지시켜 주었다. pH 조절은 수산화나트륨과 질산을 이용하였는데 염소이온이 OH 라디칼의 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.

## 2.2 시료분석

4-CP와 Hexane을 각각 5 mL씩 취하여 혼합한 뒤 Vortex mixer을 이용하여 1분간 격렬히 혼합하여 4-CP를 Hexane 층으로 추출하였다. 추출 후 수층과 Hexane층의 완전한 분리를 위하여 원심분리기에서 3000 rpm의 속도로 1분간 원심분리를 실시하였다. 분리 후 Hexane 층만 따로 취하였으며, 그 중 2  $\mu$ l를 GC 주입용 실린지를 이용하여 GC-ECD에 직접 주입하였다. 추출액 내에 존재하는 4-CP의 농도를 분석하기 위해서 Rxi-5 ms(RESTEK사, 0.25 mm x 30 m x 0.25  $\mu$ m)와 전자포획검출기(Electron Capture Detector(ECD))가 장착된 Agilent Technologies사 GC를 사용하여 분석하였다. 운반 기체는 일정 유량으로 흐르는 초고순도 질소(99.999%) 기체를 이용하였으며 시료는 주입구에 직접 2  $\mu$ l를 주입(direct injection method)하였다. 그리고 적절한 범위 내에서, 다양한 농도를 가지는 4-CP 표준용액을 제조하여 미리 작성된 검량선과 retention time 정보를 통하여 4-CP의 농도를 분석하였다. 이 때, 보다 정밀한 농도 분석을 위하여 모든 실험에 대하여 동일한 샘플을 2번 이상씩 분석하였다. 이 방법으로 추출을 하여 분석을 진행하였을 경우 회수율은 85~92%로 나타났으며 GC-ECD에서 4-CP의 검출한계는 10 ppb이하로 확인되었다. 중간생성물을 분석하기 위해 반응용액을 일정한 시간 간격으로 5 mL씩 취해서 HNO<sub>3</sub> 용액으로 pH를 2 이하로 조절한 뒤, hexan 5 mL를 이용하여 1분간

격렬히 혼합하여 추출(liquid-liquid extraction method)하였다. 추출 후 원심분리를 실시하여 Hexane층만 따로 취해 GC-MS를 이용하여 중간생성물을 분석하였다. 중간생성물 분석을 위한 장치로는 AT-1 column(HELIFLEX®, 0.32 mm x 60 m x 1.0  $\mu$ m)과 질량분석기(mass spectrometry)가 장착된 Shimadzu사 QP2010 GC-MS가 사용되었다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 바탕실험 및 고급산화공정 비교

4-CP의 분해효과를 명확하게 하기 위해서 blank test를 먼저 실시하였다. pH를 3로 맞추고 4-CP의 초기농도를 비교적 높게 1 mM으로 설정하여 실험을 실시하였다. 50분 동안 magnetic stirrer를 이용하여 교반하면서 철염, 그리고 UV를 단독으로 적용했을 때 철염의 경우에는 2%미만의 미미한 농도 감소를 보이고, UV 경우에는 5% 정도의 농도 변화를 보였다. 따라서 UV 단독공정에 의해 4-CP가 분해되기는 하지만 그 분해되는 정도는 약 5%로 높지 않음을 알 수 있다.

Fig. 1은 photo-Fenton 반응과 다른 고급산화공정들(AOPs)을 비교하여 나타내기 위해 여러 가지 공정들을 4-CP 분해반응에 적용한 결과이다. pH 3.0의 수용액 조건에서, UV와 과산화수소를 이용한 산화공정은 50분 동안 4-CP를 60% 정도 분해하는 것을 볼 수 있다. 반면 Fenton 공정은 반응시간 15분 만에 100%의 4-CP를 분해하는 결과를 나타냈고 photo-Fenton 공정의 경우에는 반응시간 10분 이내에 100%의 4-CP 전부를 분해한 결과를 보여주고 있다. 따라서 위에서 적용된 4-CP 분해 공정들 중에서 유사한 실험조건에서는 photo-Fenton 공정이 4-CP 분해에 가장 우수한 것으로 나타났다. Photo-Fenton 반응에서는 기존의 Fenton 반응과 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 반응보다 더 많은 양의 OH 라디칼이 생성되어 독성 유기물 산화

를 가속시키며, UV를 이용한  $Fe^{3+}$ 의 광환원에 의하여  $Fe^{2+}$ 가 연속적으로 재생되어 공급되므로  $H_2O_2$ 가 잔존하는 동안에는 지속적으로 OH 라디칼을 생성하게 되고, 따라서 초기 철염의 주입량을 현저히 줄일 수 있어 최종적으로 철 슬러지의 발생량이 감소되는 것으로 보고되었다(Cho et al., 2000; Faust et al., 1990). 또한,  $Fe^{2+}$ 의 광화학적 재생에 가시광선까지 포함되는 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 수 있다. 즉 기존의 Fenton 반응에 UV를 조사하여  $Fe^{2+}$ 와  $H_2O_2$ 와의 반응에 의해 생성된  $Fe^{3+}$ 를 바로 응집메커니즘에 이용하기 전에 다시  $Fe^{2+}$ 로 재환원시켜 더 많은 OH 라디칼을 생성함으로써 Fenton 반응에 비해 Photo-Fenton 반응이 뛰어난 산화 특성을 가지고 있다고 보고되었다(Cho et al., 2000; Bauer et al., 1999; Engwall et al., 1999).

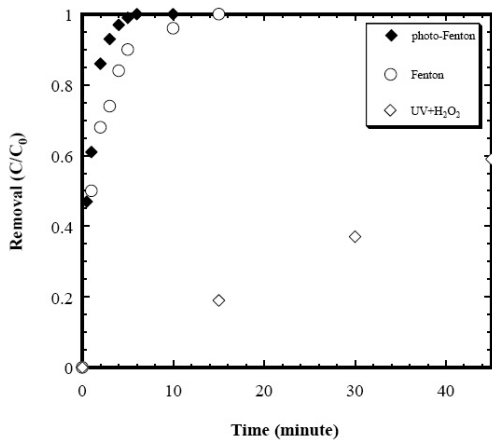


Fig. 1. Comparison of advanced oxidation processes for 4-chlorophenol degradation (Experimental conditions: pH= 3.0,  $C_0=1$  mM,  $Fe^{2+}=1$  mM,  $H_2O_2=0.67$  mM/min., Temp.= $25 \pm 1$  °C)

### 3.2 pH 변화에 따른 photo-Fenton 공정 효율 변화

앞서 연구에서 Fenton 반응은 pH 3 ~ 3.5에서 최적의 효율을 나타낸다고 언급된 바 있다. 따라서 본 연구에서는 photo-Fenton반응에서

도 pH 3 ~ 3.5조건에서 최적의 효율을 나타내는지 알아보기 위해 pH를 3, 4, 5, 6으로 변화시키고 나머지 조건은 고정시켜 효율변화를 살펴 보았다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 8분간 반응시킨 결과 pH가 3, 4, 5, 6일 때 반응속도상수는 각각 약 0.89, 0.45, 0.23, 0.10으로 pH가 3일 때 분해속도가 가장 높았다. 하지만 pH가 3이상으로 증가할수록 반응속도가 급격히 감소함을 알 수 있다. Sedlek 등은 위와 같이 강산성 조건에서 분해가 잘 일어나는 이유를 organometallic complexes의 생성과 연관 지어 설명하고 있는데, 이 complexes가 pH 2에서 pH 4 사이의 범위에서 가장 잘 생성됨을 보고한 바 있다(Sedlek and Andren, 1991).

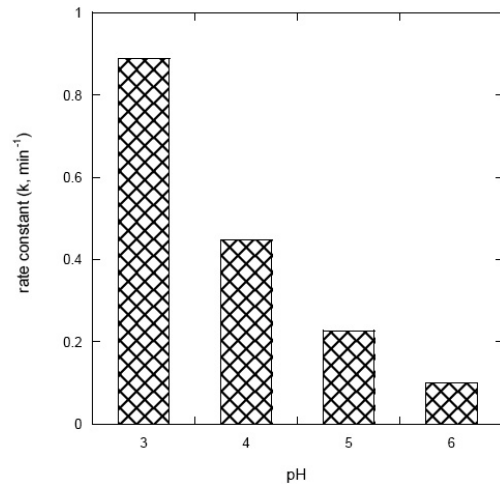


Fig. 2. pH effect on 4-chlorophenol degradation by the photo-Fenton process (Experimental conditions:  $C_0=1$  mM,  $Fe^{2+}=1$  mM,  $H_2O_2=0.67$  mM/min., Temp.= $25 \pm 1$  °C)

### 3.3 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 주입량에 따른 Photo-Fenton 공정 효율 변화

과산화수소를 0.67 mM/min으로 일정하게 공급하면서  $Fe^{2+}$ 주입농도를 0 mM, 0.01 mM, 0.1 mM, 1 mM, 10 mM로 변화시킨 결과, Fig. 3에 나타난 바와 같이 반응속도상수가 각각 약 0.02, 0.14, 0.59, 0.89, 0.85로 나타났다.  $Fe^{2+}$  주입농도가 증가할수록 반응 속도도



증가하지만, 최적 주입량을 초과하면  $Fe^{2+}$ 를 고 농도로 주입하더라도 반응속도가 더 이상 증가 하지 않고 오히려 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 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 기여하는 것으로 추정된다(Walling, 1975).

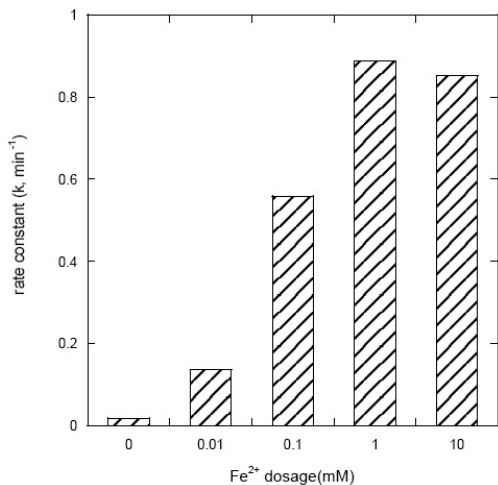


Fig. 3.  $Fe^{2+}$  effect on 4-chlorophenol degradation by the photo-Fenton process (Experimental conditions: pH=3.0,  $C_0=1$  mM,  $H_2O_2=0.67$  mM/min., Temp.= $25 \pm 1$  °C)

### 3.4 4-CP 초기 농도 변화에 따른 Photo-Fenton 공정 효율 변화

Fig. 4에 나타난 바와 같이, 4-CP의 초기 농도가 10 mM, 5 mM, 1 mM, 0.1 mM 일 때 8분 간 분해반응을 진행한 결과 반응 속도상수가 각각 약 0.07, 0.24, 0.89, 2.0으로 나타났다. 초기농도 1 mM과 0.1 mM의 경우, 반응시간 8분 이내에 4-CP가 모두 분해되는 최종결과를 보이지만 초기농도 0.1 mM의 경우 분해가 더 빠르게 일어나는 것으로 나타났다. 따라서 Photo-Fenton 공정에서 4-CP의 초기 농도가 증가할 수록 분해효율이 감소하는 것을 알 수 있다.

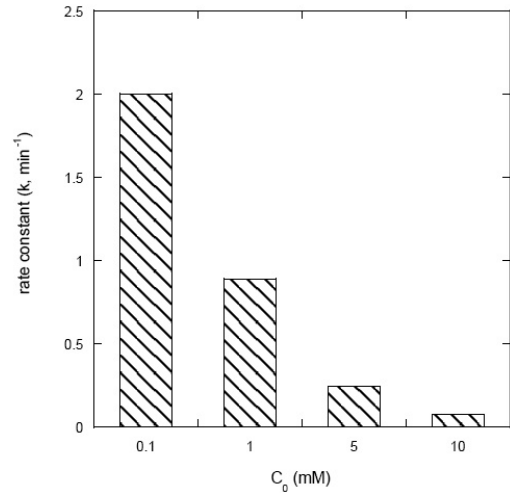


Fig. 4.  $C_0$  effect on 4-chlorophenol degradation by the photo-Fenton process (Experimental conditions: pH=3.0,  $Fe^{2+}=1$  mM,  $H_2O_2=0.67$  mM/min., Temp.= $25 \pm 1$  °C)

### 3.5 4-chlorophenol 중간생성물과 분해경로

GC/MS를 이용한 중간생성물 연구를 통해 4-CP의 photo-Fenton 반응 중 4-chlorocatechol과 4-chlororesorcinol이 중간생성물로서 검출되었다. 이 결과를 근거로 추정해 볼 때 Fig 5에 제시된 바와 같이 본 분해과정의 주된 메커니즘은, photo-Fenton 반응에 의해 생성된 OH 라디칼( $\cdot OH$ )의 공격을 받아 4-CP의 분해가 이루어지는 것으로 판단된다. 첫 번째 분해경로는 먼저 4-CP의 ortho 위치에 OH 라디칼을 공격을 받아 순간적으로 2-hydroxy-4-chlorophenol이 생성되며 결국 ortho 위치의 수소원자의 이탈과 OH 라디칼에 의한 치환이 일어나면서 4-chlorocatechol이 생성되는 것으로 판단된다. 다른 분해경로로는 4-CP의 meta 위치에 OH 라디칼을 공격을 받아 3-hydroxy-4-chlorophenol이 생성되며 그 다음 단계에서 para 위치에 존재하는 수소가 이탈하면서 OH 라디칼에 의해 완전히 치환되어 4-chlororesorcinol이 생성된다. 그 다음 후속적인 반응이 계속되면서 4-chlorocatechol과 4-chlororesorcinol의 염소원자가 탈락하거나

벤젠링(ring cleavage)이 열리면서 catechol, quinone, 저분자 유기산 등 지속적으로 분자량이 상대적으로 작은 물질들로 분해된 뒤, 최종적으로 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup> 등 최종생성물로 분해되는 것으로 판단된다(Kim et al., 2001). 특히 최종생성물중 하나인 Cl<sup>-</sup>의 농도를 측정하면서 photo-Fenton 반응에 의한 4-CP 분해반응을 진행시켰을 때, 4-CP가 100 % 분해되는 시점에서 측정된 Cl<sup>-</sup>의 농도는, 4-CP에 포함된 모든 염소원자가 모두 무기화되었다는 가정 하에 이론적으로 생성되어야 할 Cl<sup>-</sup>농도의 82 %정도 수준이었고 8분이 경과했을 때 비로소 약 100 % 수준을 나타내었다. 이러한 시간 간격이 나타나는 이유는 4-CP가 100 % 분해됨과 동시에 모든 4-CP가 100 % 최종산물로 변화된 것이 아니기 때문에 앞서 GC/MS의 결과에서 확인된 것과 같은, Cl을 포함하는 중간생성물들이 다양하게 존재하는 것으로 판단된다.

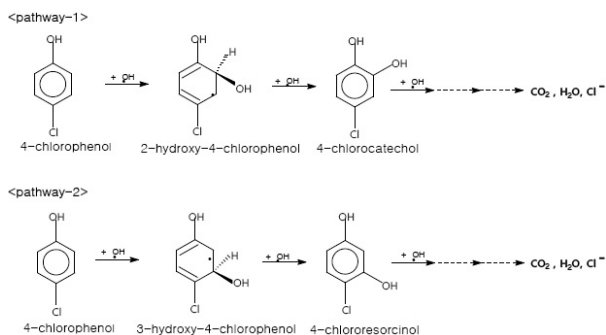


Fig. 5. Proposed degradation pathways of 4-chlorophenol in aqueous phase by a photo-Fenton process.

#### 4. 결론

- 1) 비교분석을 위해 4-CP에 철염을 단독으로 50분 동안 적용하는 실험에서 철염의 경우에는 2 %미만의 미미한 농도 감소를 보이고, UV 경우에는 5 % 정도의 농도 감소를 보였다.
- 2) 수용액 상에서 4-CP는 과산화수소 연속주입 모드에서 상대적으로 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화공정에 비해 Fenton 반응과 photo-Fenton

반응에 의해 매우 신속하게 분해되는 것으로 나타났다.

- 3) photo-Fenton 반응을 사용하여 4-CP를 분해시키는 실험에서 pH 3.0의 실험조건에서 5분 안에 거의 100 %의 4-CP가 분해되었으며 중간생성물 분석 결과, 4-chlorocatechol과 4-chlororesorcinol이 중간생성물로서 검출되었고 최종생성물로는 염소이온이 검출되었다.
- 4) 각 공정별로 4-CP 분해효율을 비교해 본 결과, 본 실험조건에서 분해효율을 높은 순으로 나열하면 photo-Fenton 공정, Fenton 공정, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV 공정의 순으로 photo-Fenton 공정이 가장 분해효율이 좋은 것으로 나타났다. 또한 동일한 실험조건에서 Fenton공정과 비교를 위해 반응이 시작 후 3분을 경과하였을 때의 4-CP 분해율을 비교해 보면, photo-Fenton 공정이 Fenton 공정보다 약 19 %정도 더 높은 것으로 나타났다.

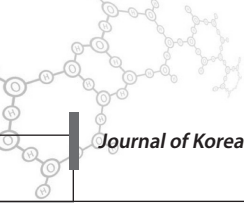
#### 사사

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

#### 참고문헌

- Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager S., Klare M. and Krutzler T. (1999) "The Photo-Fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/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.
- Chen D. and Ray A. K. (1999) "Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub>", *Applied Catalysis B: Environ.*, 23, 143~157

- Cho I. H., Ko Y. L., Lee S. J., Lee H. K., Cho K. D. (2000) A Study on the Dye-Wastewater Treatment by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Process, *Kor. J. Env. Hlth. Soc.*, 26(4), pp29-37.
- Cho S. H. (2006) Degradation of Polycyclic Aromatic Surfur Hydrocarbons (PASHs) and TCE by  $\text{TiO}_2$  Photocatalysts, *Pukyong National University Master Thesis*.
- Engwall M. A., Pignatello J. J. and Domenico G., Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction, *Water Res.*, 33(5), p1151-1158(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.
- Gamil A., Saleh G. and Studnicki L. H. (2003) "Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater", *J. Photochem. Photobio. A:Chem.*, 157, 103~109
- 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.
- Jung H. B., Kong I. C., Lee E. S. (1998) Characteristics of Reductive Dechlorination of Chlorophenols in Unacclimated and Acclimated Anaerobic Sludges, *J. of KSEE*, 20(9), pp1279-1286.
- Jung Y. K., Kim J. O. (1994) Degradation of Phenol by "TiO<sub>2</sub> Ceramic Membrane+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>" AOP, *J. Korean Society of Civil Engineers*, 14(3), pp645-654.
- Kang J. W. (1999) AOT : Advanced Oxidation Technology for Application of Water Treatment, *Chemistry World*, 39(6), pp35-50.
- Kang J. W. , Park H. S. and Choi K. H. (1995), Photocatalytic degradation of organic pollutants over a TiO<sub>2</sub> semiconductor, *J. of KSEE*, 17(3), pp283-294.
- 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.
- Kim J. M., Lee S. W., Lee J. S., Park J. W., Shim J. W. (2003) A Study on Kinetic Adsorption of P-chlorophenol by Activated Carbons, *Applied Chemistry*, 7(1), pp285-288.
- Kim S. M. (1998) A Basic Study of Photo-Fenton Reaction for the Chemical Oxidation of Nonbiodegradable Organic Pollutants, *J. Korean Society of Environmental Engineers*, 20(10), pp1385-1394.
- Kuo, W. G. (1992) Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26(7), pp881-886.
- Lee H. S., Kim K. H., Kang S. K., Lee W. M. (2004) R&D Trend and Information Analysis of Nano Semiconductor Photocatalyst, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 7(2), pp27-39.
- 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.
- Lim H. K., Namgoong K. C., Yoon J. Y. (2005) Theoretical Understanding of Fenton Chemistry, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 16(1), pp9-14.
- Ma J.-G. and Ma Y.-S. (2000) Oxidation of 2-chlorophenol in water by ultrasound/Fenton method, *Journal of Environmental Engineering*, pp130-137.
- Miller J. S. (2005) Rose Bengal-sensitized photo oxidation of 2-chlorophenol in water using solar simulated light, *Water Research*, 39, pp412-422.
- Rho H., Hassan A. H., Kountz B., Relva C., Buchanan R. C., Neville G. Pinto N. G. and Bishop P. L. (2001) Decomposition of haz-



- ardous organic materials in the solidification stabilization process using catalytic-activated carbon, *Waste Management*, 21, pp343-356 .
- Ryu J., Kim H. K., Won S. H., Hwang S. M., Kim S. M., Kim N. G. (2003) Liquid-phase Adsorption Equilibrium Characteristics of p-Chlorophenol and 2,4-Dichlorophenol by Synthetic Polymeric Resin Adsorbents, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 14(5), pp650-656.
- Sedlek D. L. and Andren A. W. (1991) Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.*, 25(4), 777-782.
- Shin H. O., Cho Y. H., Kwon O. S. (1997) Characterization of Anaerobic Degradation of Chlorophenols by the Anaerobic Sludges and Leachates, *J. KSWQ*, 13(2), pp155-164.
- Walling C. (1975) "Fenton's reagent revisited". *Acc. Chem. Res.*, 8, p125-131
- Yue B., Zhou Y., Xu J., Wu Z., Zhang X., Zou Y. and Jin S. (2002) "Photocatalytic degradation of aqueous 4-chlorophenol by silica-immobilized polyoxometalates", *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1325-1329