

ORIGINAL ARTICLE

자외선 펜톤산화공정에 의한 수중 3-염화페놀 분해특성 및 분해경로 연구

김 일 규*

부경대학교 환경공학과

Degradation of 3-Chlorophenol by a Ultraviolet-Fenton Process: Parameters and Degradation Pathways

Il-Kyu Kim*

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 608-738, Korea

Abstract

The degradation of 3-chlorophenol(3-CP) by various AOPs(Advanced Oxidation Processes) including the ultraviolet / hydrogen peroxide, the Fenton and the ultraviolet(UV)-Fenton process has been conducted. The highest removal efficiency for 3-CP in the aqueous phase was obtained by the UV-Fenton process among the AOPs. In the UV-Fenton process, The removal efficiency of 3-CP decreased with increasing pH in the range of 3 to 6, and it decreased with increasing initial concentration. As the intermediates of 3-CP by UV-Fenton reaction, 3-chlorocatechol, 4-chlorocatechol, and chlorohydroquinone were detected thus the degradation pathways were proposed.

Key words : 3-Chlorophenol, UV-Fenton reaction, Ultraviolet, Intermediates

1. 서 론

환경으로 배출되는 다양한 유해오염물질들의 종류와 양이 시간이 지날수록 증가하고 있어, 전 세계적으로 그 심각성에 대한 우려가 갈수록 커지고 있다. 우리나라에서도 화학공장, 기계 및 반도체공장 등 산업분야에서 많은 양의 유해물질들이 배출되고 있는데, 특히, 환경 생태계에 큰 영향을 끼치는 난분해성이며 맹독성인 여러 종류의 할로젠 화학물질들이 증가하고 있어 주요한 오염물질군 중 하나로 주목을 받고 있다. 이러한 할로젠 화합물 중에서 chlorophenol은 보관제, 제초제, 살균제 등의 용도로 과다하게 사용되며 또 가

죽이나 섬유, 펄프 제지 공정에서도 배출되고, 또한 그 사용량의 규모와 환경 시스템 내에서의 독성, 난분해성으로 특히 중요한 유해오염물질로 알려져 있다(Bin 등, 2002; Gamil 등, 2003; Jung 등, 1998; Ryu 등, 2003; Shin 등, 1997).

이러한 chlorophenol은 암과 기형을 유발할 수 있고, 생물학적 처리에 의해 처리되지 못한 폐놀류를 함유하고 있는 슬러지를 매립 처분할 경우 토양 및 지하수 오염의 원인이 되는 등 2차 오염을 유발할 가능성도 내포하고 있다. 그리고 폐놀계 유기화합물이 지닌 독성으로 인해 생물학적 분해가 어렵기 때문에 용매 추출법, 활성탄 흡착법 또는 고온, 고압의 공정을 동반

Received 21 November, 2012; Revised 8 April, 2013;

Accepted 10 May, 2013

*Corresponding author : Il-Kyu Kim, Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6528
E-mail: ikkim@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하는 습식 산화법 등에 의해 처리되고 있는데, 이러한 방법들은 오염물질을 분해하여 무기물화(mineralization) 시키지 못하고 단지 다른 상(phase)으로 이동시켜 2차 오염을 유발하거나 새로운 2차 오염 물질을 생성하기도 하고, 비용도 많이 드는 등 그 처리의 한계를 지니고 있다(Jung 등, 1998; Kim 등, 2003; Ryu 등, 2003; Shin 등, 1997). 최근에는 OH 라디칼과 같은 보다 강력한 산화력을 가지는 물질을 이용한 처리 기술에 많은 관심이 증가하였으며, 이러한 수처리 방법을 고급 산화 공정(AOPs, Advanced Oxidation Processes)이라 부른다. OH 라디칼을 생성하는 방법에 따라, 펜톤 및 광펜톤 기술(Fe^{2+}/H_2O_2 , $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$), 오존 기술(O_3/OH , O_3/UV , O_3/H_2O_2), 광촉매 기술(TiO_2/UV)을 대표적 고급 산화 공정으로 들 수 있으며, 초음파, 전자빔, 플라즈마 등을 이용하는 고도 산화 기술의 기초 연구도 활발히 진행되고 있다(Chen 과 Ray, 1999; Jung과 Kim, 1994; Kang, 1999; Kim 등, 2001; Lee 등, 2004).

이들 AOP 방법 중 UV/H_2O_2 공정은 조사되는 UV의 촉매 작용으로 산화제 H_2O_2 로부터 발생하는 여러 종류의 자유 라디칼($HO_2 \cdot$, $OH \cdot$ 등)의 강력한 산화력으로 미생물을 비롯한 여러 유기오염물질 등 폐수 속의 오염물질을 최종적으로 CO_2 와 H_2O , minerals 등의 무해한 화합물로 산화시키거나 생물학적 분해 가능한 물질로 전환시키는 공정이다(Kim, 1998). Fenton 반응은 H_2O_2 와 2가 철의 반응을 통해 산화반응성이 큰 화학종을 생성시켜 오염물질을 분해하는 방법으로 잘 알려져 있다(Lim 등, 2005). Photo-Fenton 반응은 Fenton 반응과 UV/H_2O_2 공정이 결합된 방법으로서 역시 유기물질들과 비선택적으로 반응하는 OH 라디칼을 생성한다. Photo-Fenton 반응에서는 기존의 Fenton 반응과 UV/H_2O_2 반응보다 더 많은 양의 OH 라디칼이 생성되어 독성 유기물 산화를 가속시키며, 따라서 초기 철염의 주입량을 현저히 줄일 수 있어 최종적으로 철 슬러지의 발생량이 감소되는 것으로 보고되었다(Cho 등, 2000; Faust와 Hoigne, 1990). 또한, Fe^{2+} 의 광화학적 재생에 가시광선까지 포함되는 넓은 범위의 파장을 가진 광선이 이용되므로 Fenton 반응에 비해 Photo-Fenton 반응이 뛰어난 산화특성을 가지고 있다고 보고되었다(Bauer 등, 1999; Cho 등, 2000; Engwall

등, 1999).

따라서 본 연구에서는 현재 많이 사용되고 있는 chlorophenol 중 하나인 3-chlorophenol (3-CP)을 대상물질로 선택하여 고급산화처리공정들(UV/H_2O_2 , Fenton, Photo-Fenton)을 적용하고 비교함으로써 수중 3-CP의 분해 특성을 파악하고 가장 효과적인 처리 방법을 찾고자 하였다. 자외선 펜톤산화공정에서의 pH, Fe^{2+} 의 주입농도, 그리고 분해대상물질의 초기농도가 얼마나 3-CP 분해에 영향을 미치는지 증정적으로 조사되었다. 또한 자외선 펜톤산화반응 중 생성되는 물질들을 추적하여 분해경로를 연구하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구재료

본 실험에 사용한 시약은 3-CP(순도 98.0%, Junsei Chemical Co.)와 과산화수소(30% w/w, Junsei Chemical Co.)를 사용하였으며, Fenton 산화에서는 황산철염($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $\geq 99.0\%$ purity, Sigma-Aldrich, Inc.), 그리고 pH조절을 위해 질산(HNO_3 , 60% purity, DC Chemical Co.)과 수산화나트륨($NaOH$, $\geq 96\%$ purity, Yakuri Pure Chemicals Co.)을 사용하였다. 이온세기 조절을 위해 과염소산나트륨($NaClO_4$, 10% purity, Samchon Chemical Co.)을 사용하였고 3-CP 추출에 사용된 Hexane은 Fisher Scientific사(순도 99.8%, HPLC grade) 제품을 이용하였다.

2.2. 연구방법

본 연구에서는 3-CP를 회분식(batch) 반응기를 사용하여 분해하는 실험을 진행하였다. 본 실험에 사용된 실험 장치는 Fig 1에서 보는 바와 같이 반응기, 자외선램프, 교반기 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 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 반응용액이 균질한 상태를 유지하도록 하였다. 반응기의 상부는 Teflon tape을 이용하여 외부와 차단하였다.

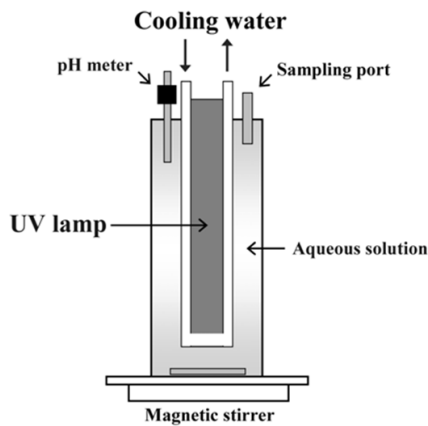


Fig. 1. Schematic diagram for photocatalytic reactor.

2.3. 시료분석

3-CP와 Hexane을 각각 5 mL씩 취하여 혼합한 뒤 Vortex mixer을 이용하여 1분간 격렬히 혼합하여 3-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 uL를 GC 주입용 실린지를 이용하여 GC-ECD에 직접 주입하였다. 추출액 내에 존재하는 3-CP의 농도를 분석하기 위해서 Rxi-5ms(RESTEK사, 0.25 mm × 30 m × 0.25 μm)와 전자포획검출기(Electron Capture Detector)가 장착된 Agilent Technologies사 GC를 사용하여 분석하였다. 중간생성물을 알아보기 위해 반응용액을 일정한 시간 간격으로 5 mL씩 취해서 HNO₃ 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 × 60 m × 1.0 μm)과 질량분

석기(mass spectrometry)가 장착된 Shimadzu사 QP2010 GC-MS가 사용되었다.

3. 결과 및 토의

본 실험에서 사용된 고급산화공정들에 의해 3-CP가 분해되는 효과를 명확하게 하기 위해서 blank test를 먼저 실시하였다. pH를 산성조건인 3으로 맞추고 3-CP의 초기농도를 0.1 mM로 설정하여 실험을 실시하였다. 40분 동안 magnetic stirrer를 이용하여 교반하면서 철염과 UV를 각각 단독으로 적용하였다. 철염의 경우에는 40분 동안 거의 농도 변화를 보이지 않으며, UV 경우에는 7% 정도의 농도 변화를 보였다. 따라서 UV 단독공정에 의해 3-CP가 조금 분해되기는 하지만 그 분해되는 정도는 7%정도로 높지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 UV-Fenton 반응과 다른 고급산화공정들(AOPs)을 구분하여 나타내기 위해 여러 가지 공정들을 3-CP 분해반응에 적용하여 비교한 결과이다. pH 3.0의 수용액 조건에서, UV/H₂O₂를 이용한 산화공정은 40분 동안 3-CP를 52% 정도 분해하는 반면, Fenton 공정은 반응시간 15분 만에 100%의 3-CP를 분해하는 결과를 나타냈고 UV-Fenton 공정의 경우에는 반응시간 5분 내에 100%의 3-CP 전부를 분해한 결과를 보여주고 있다. 또한 동일한 실험조건일 때, 반응이 시작 후 3분을 경과하였을 때의 3-CP 분해율을 비교해 보면 UV-Fenton 공정이 Fenton 공정보다도 약 28% 정도 더 높은 것으로 나타났다. Photo-Fenton 반응은 아래 식에 나타난 바와 같이, Fenton 반응에서 생긴 Ferric hydroxy complexes, Fe(OH)₂⁺들은 UV에 의하여 광분해 되어 Fe²⁺와 OH 라디칼을 생성한다고 보고되었다(Bauer 등, 1999; Engwall 등, 1999).

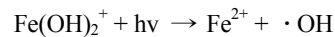


Photo-Fenton 반응에서는 기존의 Fenton 반응과 UV/H₂O₂ 반응보다 더 많은 양의 OH 라디칼이 생성되어 독성 유기물 산화를 가속시키며, UV를 이용한 Fe³⁺의 광환원에 의하여 Fe²⁺가 연속적으로 재생되어 공급되므로 H₂O₂가 잔존하는 동안에는 지속적으로 OH 라디칼을 생성하게 되고, 따라서 초기 철염의 주

입량을 현저히 줄일 수 있어 최종적으로 철 슬러지의 발생량이 감소되는 결과를 나타냈다(Cho 등, 2000; Faust 와 Hoigne, 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 효과도 가져 올 수 있다. 즉 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 생성함으로써 Fenton 반응에 비해 Photo-Fenton 반응이 뛰어난 산화특성을 가지고 있다고 보고되었다(Bauer 등, 1999; Cho 등, 2000; Engwall 등, 1999). 결론적으로, 이러한 장점들을 지닌 UV-Fenton 공정이 위에서 적용된 3-CP 고급산화공정들 중에서 유사한 실험조건에서 3-CP 분해에 가장 우수한 것으로 나타났다.

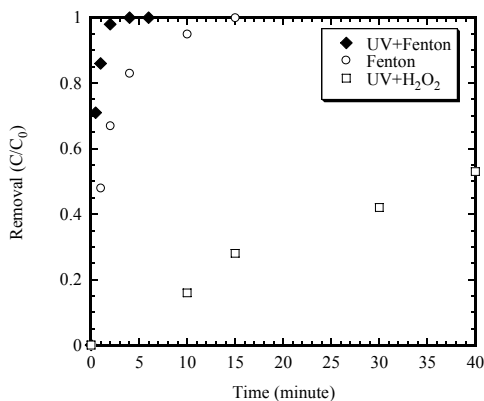


Fig. 2. Comparison of AOPs for 3-CP degradation (Experimental conditions : pH=3.0, Co=0.1mM, Fe^{2+} =1mM, H_2O_2 =1mM, Temp.=25±1 °C).

많은 연구에서 Fenton 반응은 강산성 조건인 pH 3~3.5에서 최고의 효율을 나타낸다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 UV-Fenton 반응에서의 pH 최적 조건을 조사하기 위해 pH를 3, 4, 5, 6으로 변화시키고 나머지 조건은 고정시켜 분해율 변화를 살펴본다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 다른 pH 조건에서 시간에 따른 분해패턴이 차이가 남을 알 수 있다. pH가 3

인 조건에서는 거의 2 또는 3분 이내에 100%가 분해되었고 pH가 4이상으로 올라갈수록 분해율이 크게 떨어짐을 알 수 있다. 최종적으로 6분간 반응시킨 결과 pH가 3, 4, 5, 6일 때 최종 분해율은 각각 100%, 95%, 86%, 62%로 pH가 3일 때 분해율이 가장 높게 나타났고 pH가 3이상으로 증가하여 pH가 중성인 조건으로 이동할수록 반응율이 급격히 감소함을 알 수 있다. 이 결과로 펜톤 반응과 마찬가지로 UV를 결합한 펜톤산화공정도 효율적인 분해공정을 위해서는 강산성의 조건이 필요하며 실제 적용 시 큰 제약으로 작용할 것으로 판단된다.

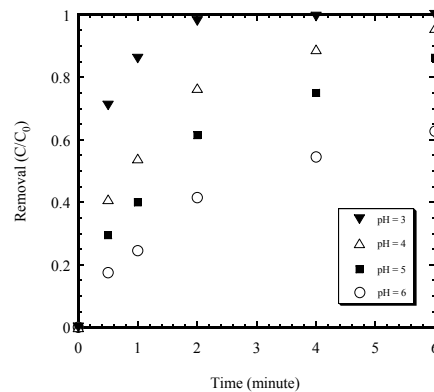


Fig. 3. Effect of pH on 3-chlorophenol degradation by the UV-Fenton process(Experimental conditions: Co=0.1mM, Fe^{2+} =1mM, H_2O_2 =1mM, Temp.=25±1 °C).

UV-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). H_2O_2 농도를 1 mM로 고정시키고 UV조건을 일정하게 유지한 채 Fe^{2+} 주입농도를 0 mM, 0.01 mM, 0.1 mM, 1 mM, 10 mM로 변화시킨 결과, 반응시작 6분을 경과하였을 때 3-CP는 각각 약 10%, 74%, 95%, 100%가 분해되었다. Fe^{2+} 주입농도가 증가할수록 최종 분해율도 증가하지만, 적정 비율의 몰비 즉, Fe^{2+}/H_2O_2 이 약 1.0을 넘어가면 Fe^{2+} 를 고농도로 주입하더라도 최종 분해율이 더 이상 증가하지 않는 현상이 나타났다. 이는 과량의 Fe^{2+} 가 존재하더라도 H_2O_2 가 충분하지 않을 경우에는 H_2O_2 의 부족

이 제한 요인으로 작용하여 더 이상의 분해상승효과가 발생하지 않기 때문으로 판단되며, 결과는 Fig. 4에 나타난 바와 같다.

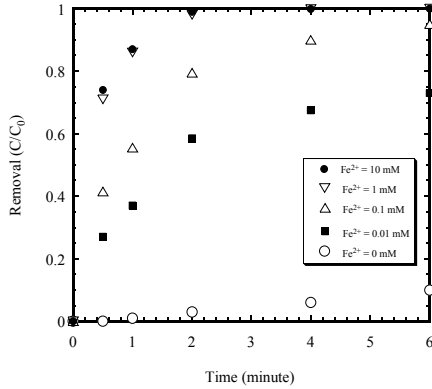


Fig. 4. Effect of Fe²⁺ concentration on 3-chlorophenol degradation by the UV-Fenton process (Experimental conditions: pH=3.0, C₀=0.1mM, H₂O₂=1mM, Temp.=25±1 °C).

3-CP의 초기 농도가 1 mM, 0.5 mM, 0.1 mM, 0.01 mM 일 때, 6분간 반응한 결과 각각 약 56%, 87%, 100%, 100%가 분해되었다. 초기농도 0.1 mM과 0.01 mM의 경우, 반응시간 6분 후 모두 분해되는 최종결과를 보이지만 초기농도 0.01 mM의 경우 분해가 조금 더 빠르게 일어나는 것으로 나타났다. UV-Fenton 공정에서 3-CP의 초기 농도가 증가할수록 분해효율이 감소하는 것을 확인하였으며, 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

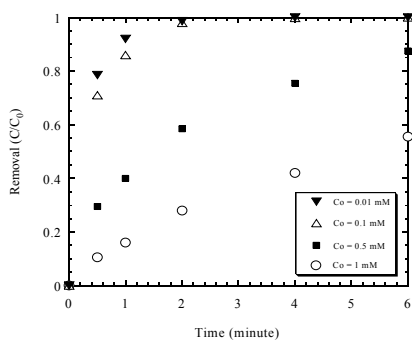


Fig. 5. Effect of initial concentration on 3-chlorophenol degradation by the UV-Fenton process (Experimental conditions: pH=3.0, Fe²⁺=1mM, H₂O₂=1mM, Temp.= 25±1 °C).

GC/MS를 이용한 중간생성물 연구를 통해 3-CP의 UV-Fenton 반응 중 3-chlorocatechol과 4-chlorocatechol, 그리고 chlorohydroquinone이 중간생성물로서 검출되었다. 이 결과를 근거로 추정해 볼 때 Fig. 6에 제시된 바와 같이 본 분해과정의 주된 메커니즘은, UV-Fenton 반응에 의해 생성된 OH 라디칼(·OH)의 공격을 받아 3-CP의 분해가 이루어지는 것으로 판단된다 (Bauer 등, 1999; Engwall 등, 1999). 첫 번째 분해경로 (pathway 1)는 먼저 3-CP의 ortho 위치에 OH 라디칼을 공격을 받아 순간적으로 2-hydroxy-3-chlorophenol 또는 6-hydroxy-3-chlorophenol을 생성하며 결국 ortho 위치의 수소원자가 이탈하면서 OH 라디칼에 의해 치환되어 3-chlorocatechol이나 4-chlorocatechol이 생성되는 것으로 판단된다. 또 다른 분해경로 (pathway 2)로는 3-CP의 para 위치에 OH 라디칼을 공격을 받아 4-hydroxy-3-chlorophenol이 생성되며 다음 단계에서 para 위치에 존재하는 수소가 이탈하면서 OH 라디칼에 의해 치환되어 chlorohydroquinone이 생성된다. 후속적 반응이 계속되면 3-chlorocatechol과 4-chlorocatechol, chlorohydroquinone의 염소원자가 탈락하거나 벤젠링(ring cleavage)이 열리면서 catechol, quinone, 저분자 유기산 등 지속적으로 분자량이 감소된 물질들로 분해된 뒤, 최종적으로 CO₂, H₂O, Cl⁻ 등 최종생성물로 분해되는 것으로 판단된다(Kim 등, 2001).

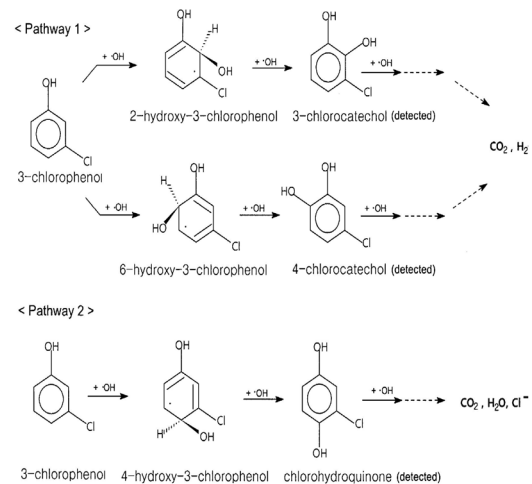


Fig 6. A proposed degradation pathway of 3-chlorophenol in aqueous phase by a UV-Fenton process.

4. 결론

1) 3-CP 분해율을 대조하기 위해 철염과 UV를 각각 단독으로 40분 동안 적용했을 때 철염의 경우에는 거의 농도변화를 보이지 않고, UV 단독 공정의 경우에는 7% 정도의 농도 감소를 보였다.

2) 수용액 상에서 3-CP는 상대적으로 UV/ H₂O₂ 결합산화공정에 비해 Fenton 반응과 UV-Fenton 반응에 의해 신속하게 분해되는 것으로 나타났다.

3) UV-Fenton 반응을 사용하여 3-CP를 분해시키는 실험에서 pH 3.0의 실험조건에서 5분 안에 거의 100%의 3-CP가 분해되었으며 Fe²⁺/H₂O₂ 몰비가 약 1.0일 때 가장 높은 분해율을 나타냈다. 중간생성물 분석 결과, 4-chlorocatechol과 3-chlorocatechol, 그리고 chlorohydroquinone이 중간생성물로서 검출되었다.

4) 각 공정별로 3-CP 분해효율을 비교해 본 결과, 본 실험조건에서 분해효율을 높은 순으로 나열하면 UV-Fenton 공정, Fenton 공정, H₂O₂/UV 공정의 순으로 UV-Fenton 공정이 가장 분해효율이 좋은 것으로 나타났다. 또한 동일한 실험조건일 때, 반응이 시작 후 3분을 경과하였을 때의 3-CP 분해율을 비교해보면 UV-Fenton 공정이 Fenton 공정보다도 약 28% 정도 더 높은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler T., 1999, The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments, *Catal. Today*, 53, 131-144.
- Bigda, R. J., 1996, Fenton's chemistry : an effective advanced oxidation process, *Env. Technol.*, 6(3), 34-39.
- Bin, Y., Yan, Z., Jingyu, X., 2002, Photocatalytic degradation of aqueous 4-Chlorophenol by silica-immobilized polyoxometalates department of chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1325-1329.
- Chen, D., Ray, A. K., 1999, Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂, *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), 29-37.
- Cho, S. H., 2006, Degradation of polycyclic aromatic sulfur hydrocarbons (PASHs) and TCE by TiO₂ photocatalysts, Master Thesis, Pukyong National University.
- Engwall, M. A., Pignatello, J. J., Domenico, G., 1999, Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction, *Water Res.*, 33(5), 1151-1158.
- Faust, B. C., Hoigne J., 1990, Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radical in clouds, fog and rain, *Atomes. Environ.*, 24A(1), 79-87.
- Gamil, A., Saleh, G., 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., Tang Z., 1993, Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Manage.*, 13, 361-377.
- Jung, H. B., Kong, I. C., Lee, E. S., 1998, Characteristics of reductive dechlorination of chlorophenols in unacclimated and acclimated anaerobic sludges, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 20(9), 1279-1286.
- Jung, Y. K., Kim, J. O., 1994, Degradation of phenol by "TiO₂ ceramic membrane + UV + H₂O₂" AOP, *J. KSCE*, 14(3), 645-654.
- Kang, J. W., 1999, AOT : Advanced oxidation technology for application of water treatment, *Chem. World*, 39(6), 35-50.
- Kang, J. W., Park, H. S., Choi K. H., 1995, Photocatalytic degradation of organic pollutants over a TiO₂ semiconductor, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 17(3), 283-294.
- Kim, I. K., Huang, C. P., Chiu P. C., 2001, Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution, *Water Res.*, 24(18), 4370-4378.
- Kim, I. K., Yoa, S. J., Lee, J. K., Huang C. P., 2003, Reaction pathways and kinetic modeling for sonochemical decomposition of benzothiophene, *Korean J. Chem. Eng.*, 20(6), 1045-1053.
- 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 Chem.*, 7(1), 285-288.
- Kim, S. M., 1998, A basic study of photo-Fenton reaction for the chemical oxidation of nonbiodegradable organic pollutants, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 20(10), 1385-1394.
- Kuo, W. G., 1992, Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent., *Water Res.*, 26(7), 881-886.
- 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), 27-39.
- Li, X., Cubbage, J. W., Tetzlaff, T. A., Jenkins, W. S., 1999, Photocatalytic degradation of 4-Chlorophenol. 1. the hydroquinone pathway, *J. Org. Chem.*, 64, 8509-8524.
- Lim, H. K., Namgoong, K. C., Yoon, J. Y., 2005, Theoretical understanding of Fenton chemistry, *J. Ind. Eng. Chem.*, 16(1), 9-14.
- Ma, J. G., Ma Y. S., 2000, Oxidation of 2-chlorophenol in water by ultrasound / Fenton method, *J. Env. Eng.*, 130-137.
- Miller, J. S., 2005, Rose bengal-sensitized photo oxidation of 2-chlorophenol in water using solar simulated light, *Water Res.*, 39, 412-422.
- Rho, H., Hassan, A. H., Kountz, B., Relva C., Buchanan, R. C., Neville, G. Pinto, N. G., Bishop P. L., 2001, Decomposition of hazardous organic materials in the solidification stabilization process using catalytic-activated carbon, *Waste Manage.*, 21, 343-356 .
- 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), 650-656.
- Sedlek, D. L., 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, *KSWQ*, 13(2), 155-164.
- Walling, C., 1975, Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.*, 8, 125-131.