

UV와 Fe²⁺, 그리고 H₂O₂를 조합한 고급산화 공정에서의 Pentachlorophenol의 분해 속도 연구

손현석 · 김문경 · 조경덕[†]

서울대학교 보건대학원 환경보건학과

(2007년 6월 12일 접수, 2007년 7월 16일 채택)

A Study on the Comparison of Advanced Oxidation Reactions Including UV, Fe²⁺, and H₂O₂ for the Degradation of Pentachlorophenol

Hyun-Seok Son · Moon-Kyung Kim · Kyung-Duk Zoh[†]

Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University

ABSTRACT : This study was performed to compare and to examine the degradation efficiencies and degradation mechanism of pentachlorophenol(PCP) by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺, Fe²⁺/H₂O₂, and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes. The pseudo-first order rate constant was compared in each process. The addition of H₂O₂ increased the rate constant by 13 times compared to the reaction with UV alone. The reaction rate in Fe²⁺ reaction with PCP increased 4 times and 7.25 times by adding 180 mM H₂O₂ and 16 mM H₂O₂, respectively. Compared to that with Fe²⁺/H₂O₂, the rate constant of the reaction with UV alone reaction increased 3.1 times. These results indicates the enhancement of reaction rate is closely related to the generation of OH radical. The degree of the iron sludge production observed in Fe²⁺/H₂O₂ reaction was significantly reduced by irradiating UV in this process.

Key Words : Pentachlorophenol, UV, Fe²⁺, H₂O₂, OH Radical

요약 : 본 연구는 PCP를 UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺, Fe²⁺/H₂O₂, 그리고 UV/Fe²⁺/H₂O₂의 공정을 이용하여 처리할 때 각각 공정의 처리효율을 비교하여 각 반응의 결합에 의한 개선 효과와 분해 기전을 규명한 연구이다. 실험의 결과 UV 반응에 H₂O₂의 첨가에 따라 약 13배 정도의 유사 일차 반응 속도의 증가를 보였으며, Fe²⁺ 단독 반응에 비해 180 mM과 16 mM의 H₂O₂의 첨가는 각각 4배와 7.25배의 반응 속도 증가를 보였다. 또한 Fe²⁺/H₂O₂의 반응에 비해 UV를 조사한 반응의 경우 약 3.1배의 반응 속도의 개선을 보였다. 이러한 반응속도의 증가는 각 반응에서 생성되는 OH 라디칼의 생성과 밀접한 관계가 있었다. Fe²⁺/H₂O₂ 반응에서 일어나는 슬러지 침전 반응은 UV를 조사함으로써 상당부분 제거가 가능하였다.

주제어 : 펜타클로로페놀, UV, Fe²⁺, H₂O₂, OH 라디칼

1. 서 론

펜타클로로페놀(2,3,4,5-pentachlorophenol, 일명 PCP)과 같은 할로젠족 페놀류 물질은 농업과 농약 등과 관련된 산업 뿐만 아니라, 염료나 다른 여러 산업분야의 부산물로 광범위하게 사용되는 화학물이다. 특히 PCP는 목재의 방부제(wood preservative)로 많이 사용되어 목재 처리 시설의 근처의 토양이나 수계의 주요한 오염 물질이다.¹⁾ PCP는 실온에서 10~20 mg/L의 용해도를 가지는 물리화학적 특성으로 수계의 오염시 물에서의 이동(mobility)이 크므로, 국부적 오염 보다는 광범위한 지역의 오염물질로 간주된다.^{1,2)} 또한 피부 등에 흡착력이 높기 때문에 0.1 mg/L의 저농도에서도 동물이나 사람에게 독성을 나타낼 수 있다고 보고되고 있다.^{3,4)} 따라서 PCP는 유럽연합(EU)에 의해 발표된 우선오염물질(priority pollutants)로 지정되어 있다.⁵⁾

PCP는 탄소와 염소사이의 C-Cl 결합의 안정성으로 인하여

박테리아 등 미생물에 의한 분해가 매우 느려, PCP의 광범위한 사용과 높은 독성에 비해 기존의 생물학적 처리로는 처리 효율이 낮다. 또한 PCP의 미생물에 의한 산화반응의 부산물로서 polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDD) 그리고 dibenzofurans 등 PCP보다 더욱 독성이 강한 중합체로의 생성이 보고되고 있다.^{6,7)} 따라서 보다 효율적인 분해와 유해한 부산물의 생산을 최소화 할 수 있는 대안적 공정의 제시가 요구되고 있다.^{8,9)}

고급산화공정(Advanced Oxidation Processes, AOP)은 OH 라디칼 등 강력한 산화제를 생산하여 오염물질을 산화시키는 방법으로서, 많은 유기오염물질 처리의 대안적 방법으로 고려되고 있다.⁸⁾ 특히 펜톤(Fenton)반응에 의한 OH 라디칼의 생성은 유기물질의 분해에 유용하며, 펜톤반응의 반응효율을 진작시키기 위한 광펜톤(photo-Fenton)반응은 산화성 유기오염물의 처리(oxidized organics)에 유용하다고 보고되고 있다.¹⁰⁾

펜톤반응은 Fe²⁺와 H₂O₂의 반응에 의해 OH 라디칼을 생산하여 오염물질의 산화시키는 반응으로 반응효율을 뛰어나지만, 침전 슬러지(sludge)의 생성으로, 이들의 후처리(post-treatment)에 대한 개선점이 필요하다. 펜톤반응에서 침전 슬러지는 Fe²⁺

[†] Corresponding author
E-mail: zohkd@snu.ac.kr
Tel: 02-740-8891

Fax: 02-745-9104

가 H₂O₂의 반응에 의해 Fe³⁺로 산화되면서 Fe(OH)₃의 생성으로 발생한다. 이 침전 슬러지의 발생은 Fe²⁺에서 Fe³⁺로의 상호 순환반응의 원활한 진행을 방해하는 원인이 된다. 따라서 이 침전 슬러지의 생성을 감소시킴으로써 광펜톤반응 효율을 개선할 수 있다. Fe²⁺ 뿐만 아니라 H₂O₂ 역시 이 반응에서 매우 중요한 요소로 OH 라디칼의 원천이 되는 물질로서 이 물질의 상호 반응, 즉 H₂O₂에서 OH 라디칼의 생성과 다시 H₂O₂로의 역반응이 원활히 이루어져야 펜톤반응의 전체적 효율을 증진시킬 수 있다.

본 연구에서는 PCP를 대상물질로 하여 UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺, Fe/H₂O₂, 그리고 UV/Fe²⁺/H₂O₂ 반응을 각각 비교하였다. 구체적으로 펜톤반응과 광펜톤반응에서의 Fe²⁺와 H₂O₂의 반응속도의 증가 정도, 광분해에서의 H₂O₂ 첨가에 반응속도 증가 정도, H₂O₂ 첨가에 따른 Fe²⁺ 반응과의 차이, 광첨가(UV)에 따른 펜톤반응의 PCP 분해 속도의 개선효과 등을 알아보았다. 또한 각 반응을 반응속도를 비교함으로써 각 반응의 PCP 분해 기전을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용한 PCP(Supelco, 99.2%)는 Sigma Aldrich(USA)에서 구입하여 deionized water(HK/Milli-Q Biocell, Millipore)를 사용하여 제조한 stock solution을 희석하여 사용하였다. FeSO₄·7H₂O(Merk)와 H₂O₂(Merk, 30%) 등 모든 시약은 reagent grade를 이용하였다.

2.2. 반응 시스템(photo-reactor)

실험에 사용한 광반응 시스템은 저장조(reservoir)와 광반응기(photoreaction chamber), 그리고 정량펌프(Cole-Parmer Instrument)로 구성하였다. 광 반응기는 UV 램프와 램프가 부착된 덮개를 제작하여 사용하였으며, 각 연결 부분은 Teflon tube로 연결하였다. 저장조는 2 L 용량의 유리 재질을 사용하였고, 반응 용액은 유량 1 L/min으로 정량 펌프에 의해 순환되도록 하였다. 광 반응기(photo-reactor)는 6개의 석영관(10 mm × 650 mm)과 6개의 UV lamp(Sankyo Electrics Co.)로 이루어져 있다. UV의 조사 강도(intensity)는 램프의 수에 의해서 조정하였다. 광원은 365 nm(UV-A)를 중심 파장으로 하고 20 W인 UV 램프를 사용하였다. UV 램프와 석영관과의 거리는 20 mm이고, 광의 조사강도는 VLX-3W radiometer(Cole-Parmer Instrument.)로 측정하였다. 20 mm 밖에서 측정된 365 nm에서의 UV 램프 하나의 조사 강도는 1.2 mW/cm²이었다. 저장조의 외부에 알루미늄 호일(aluminum foil)로 씌워서 외부로부터의 빛에 의한 효과를 제어하였으며 반응기 내부 석영관 주위를 역시 알루미늄 호일로 처리하여 빛의 집중을 유도하였다. Fe²⁺와 Fe²⁺/H₂O₂를 이용한 실험은 위의 광반응기에서 빛의 조사 없이 실시하였다. 또한 모든 실험을 반응 중 반응용액의 균일한 혼합을 위해 전 반응시간 동안 stirrer를 이용하였다.

2.3. 실험 및 분석 방법

PCP를 처리하기 위해 UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺, Fe²⁺/H₂O₂, 그리고 Fe²⁺/UV/H₂O₂의 처리 방법들을 적용하였다. 본 연구에서 모든 액체상의 샘플은 0.45 μm MCE membrane filter(Advantec MFS Inc.)를 이용하여 여과한 후, Dionex사의 UVD 340S 검출기가 장착된 HPLC를 사용하여 분석하였다. 분석시 사용된 HPLC 칼럼은 역상(reverse phase) C-18 silica column(25 cm × 4.6 mm i.d., 5 μm particles, Supelco Park)을 사용하였으며, 검출기(detector)의 파장은 225 nm에서, 유속(flow rate) 1 mL/min의 조건으로 유지하였다. HPLC의 이동상(mobile phase)은 methanol과 water를 1:1로 혼합하여 isocratic mode를 사용하였다. 용액의 pH는 pH meter(115PD, istek)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PCP의 광분해(photolysis)

Fig. 1에 광의 세기(1.2 mW/cm²와 1.8 mW/cm²)와 H₂O₂의 첨가(0 또는 16 mM)에 따른 PCP 분해 반응의 유사일차 반응속도의 변화를 나타내었다. 이 결과에 의하면 UV만의 광반응(H₂O₂ 없는 광반응)시에는 광세기 1.8 mW/cm²와 1.2 mW/cm²에서 반응속도의 큰 차이를 볼 수 없는 반면, H₂O₂ 첨가한 경우는 광세기 1.8 mW/cm²와 1.2 mW/cm²일 때의 반응속도가 각각 0.068 min⁻¹과 0.047 min⁻¹로 차이를 보였다. 이는 광세기에 따른 광자(photon)와 H₂O₂의 반응이 활발하여 분해에 주된 역할을 하는 OH 라디칼의 생성이 활발함을 의미한다.

UV 반응은 바닥상태(ground state)의 PCP에 빛에너지를 가함으로써 들뜬상태(excited state)로 전환하여 PCP에서 전자의 이탈에 유리한 환경을 만든다. 특히 탄소와 염소(C-Cl)의 결합에너지는 339 kJ/mol로서 약 353 nm의 빛에너지로 PCP

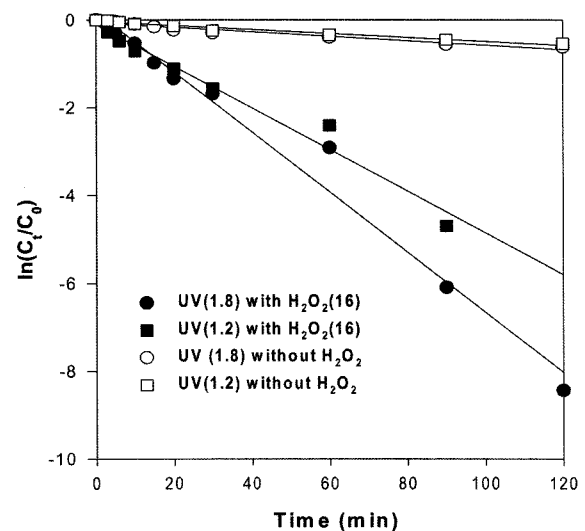
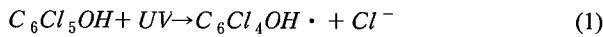


Fig. 1. Effect of UV density and H₂O₂ in photolysis of PCP (Initial concentration of PCP = 0.034 mM, The unit of UV and H₂O₂ = [mW/cm²] & [mM]).

에서 Cl의 분해를 일으킬 수 있다고 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서, 식 (1)의 반응을 일으킴으로 PCP의 분해를 일으킨다고 할 수 있다.



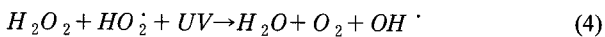
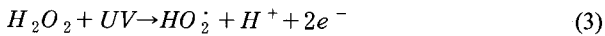
그러나 Benitez 등의 연구 결과에 의하면, UV 파장 185 nm와 436 nm 사이의 PCP의 흡수 계수를 조사한 결과 UV-C 부분의 238~254 nm에서 가장 높은 흡수계수를 보였으며, 다음으로 UV-B 영역인 313 nm 부근에서 높은 흡수계수를 보였다. 그러나 334 nm 이상의 파장에서 흡수계수는 거의 0에 가까운 것으로 보고하였다.¹²⁾ 본 실험에서 이용한 UV의 파장은 중심파장이 365 nm(UV-B)로서, Benitez 등의 연구 결과에 의하면 식 (1)의 UV에 의해 발생하는 photon과의 직접 반응은 극히 제한적으로 일어난다고 판단된다. 이는 Fig. 1에서 UV만으로 PCP가 거의 제거되지 않은 것과 일치한 결과이다.

그러므로 UV-B 범위의 파장을 이용한 PCP의 광분해가 거의 일어나지 않기 때문에 분해효율을 개선하기 위해, H₂O₂ 첨가에 의한 OH 라디칼의 생성을 통하여 PCP의 분해를 유도할 수 있다. Fig. 1에 의하면 H₂O₂의 첨가에 의하여 반응속도가 증가하였다.

기존연구 결과에 의하면 UV/H₂O₂ 반응은 UV-C 범위의 빛에너지에서 H₂O₂를 OH 라디칼로 분해한다고 보고하고 있다(식 (2)).^{9,13,14)}



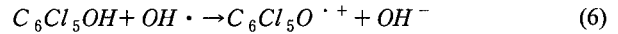
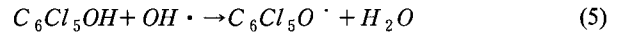
그러나 UV-B 범위(365 nm)의 광원조건에서는 식 (2)의 반응의 가능성은 적다. 반면에 식 (3)의 반응을 경유하여 식 (4)의 반응에 의해 OH 라디칼의 생산이 이루어질 수 있다.



Zamaraev과 Parmon에 의하면 식 (3)의 반응의 자유에너지는 -143.74 kJ/mol로서 이는 약 698 nm에 해당하는 빛에너지로서, UV-B 범위의 광원에 의해 충분히 일어날 수 있는 반응이다.¹⁵⁾ 또한 Legrinl 등에 의하면 식 (4) 반응에 의해 OH 라디칼이 생성된다고 보고하고 있다.¹³⁾

이 반응들에 의하면 H₂O₂의 첨가에 의한 PCP 분해 반응속도의 차이는 OH 라디칼의 생성 정도에 기인한다. 즉, OH 라디칼의 생산이 PCP의 분해에 주요한 원인이 되므로 UV 반응과 UV/H₂O₂ 반응에서의 PCP 분해의 주요 기전이 다르다는 것을 의미한다. PCP를 분해하는 기전의 차이는 중간 산화물질의 종류 역시 차이를 보일 것이다. 즉, Cl이나 OH 라디칼, 모두 전자친화도(electrophilicity)가 높은 물질이기 때문에 PCP에 대한 OH 라디칼의 공격은 탄소-염소 결합(C-Cl)의 붕괴에는 다소 비효율적이다. 오히려 OH 라디칼에 의한

PCP 분해는 수소이탈 반응(식 (5))이나 전자전이 반응(식 (6))에 의해 이루어질 수 있다.¹⁶⁾



이것은 PCP의 분해 경로가 PCP의 UV 만의 직접 광분해와 비교하면 H₂O₂의 첨가 반응에 의해서는 발생하는 OH 라디칼에 의한 반응이 주된 경로가 될 수 있다는 것을 의미한다. 특히 식 (5)에 나타난 OH 라디칼에 의한 수소이탈 반응에 의한 초기 PCP의 분해 경로는 Fukushima와 Tatsumi의 연구결과와 일치한다.¹⁾

또한 Table 1에 나타난 것과 같이 각 광세기에서 UV만의 반응에서의 반응속도에 비해 UV/H₂O₂의 반응속도의 증가는 OH 라디칼에 의한 PCP의 분해가 광자(photon)에 의한 직접적 PCP 분해보다 효율적으로 이루어진다는 것을 의미한다.

Fig. 1의 결과를 Table 1에서 UV와 Fe²⁺ 이온의 농도와 넣어진 H₂O₂의 농도에 따른 PCP 분해 반응의 유사 일차 속도 상수(pseudo-first rate constant)의 변화를 정리하였다. Table 1에 의하면, H₂O₂의 첨가에 의한 UV/H₂O₂ 반응은 PCP의 UV 반응에 비해 약 13배 정도의 유사 일차 반응속도의 증가를 보였다.

3.2. Fe²⁺와 Fe²⁺/H₂O₂ 반응에서의 PCP 분해 특성

Fig. 2는 Fe²⁺가 존재할 경우에 PCP 분해 반응을 나타낸 것이다. Fig. 2에 의하면 H₂O₂가 첨가되지 않은 Fe²⁺만의 반응에서 PCP는 거의 제거되지 않았다. 그러나 H₂O₂의 첨가한 경우인 펜톤반응의 경우는 분해 반응이 매우 효과적임을 나타내고 있다.

Table 1. Pseudo-first order rate constants(k₁) and determination coefficients(R²) of reactions with different experiment conditions

	UV [mW/cm ²]	FeSO ₄ [mM]	H ₂ O ₂ [mM]	k ₁ [min ⁻¹]	R ²
1	1.8	0	16	0.068 ± 0.001	0.980 ± 0.074
2	1.2	0	16	0.047 ± 0.003	0.974 ± 0.068
3	1.8	0	0	0.005 ± 0.002	0.941 ± 0.038
4	1.2	0	0	0.005 ± 0.001	0.965 ± 0.034
5	1.8	3.6	0	0.032 ± 0.003	0.942 ± 0.067
6	1.2	3.6	0	0.022 ± 0.001	0.998 ± 0.048
7	1.2	7.84	0	0.028 ± 0.002	0.978 ± 0.188
8	1.2	13.73	0	0.030 ± 0.001	0.982 ± 0.180
9	1.2	26.64	0	0.031 ± 0.001	0.987 ± 0.162
10	1.2	3.6	16	0.089 ± 0.003	0.998 ± 0.068
11	0	3.6	181	0.016 ± 0.004	0.672 ± 0.197
12	0	3.6	16	0.029 ± 0.003	0.857 ± 0.085
13	0	3.6	0	0.004 ± 0.001	0.920 ± 0.045

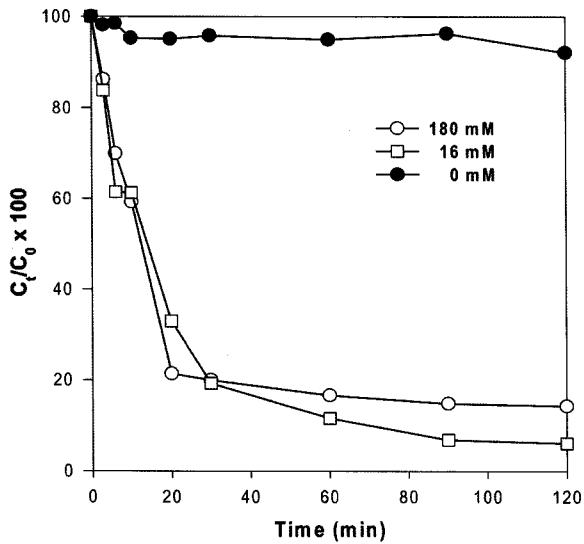
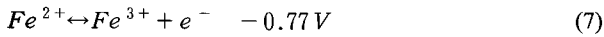
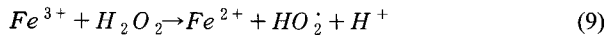
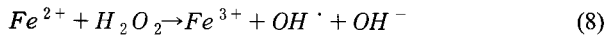


Fig. 2. Effect of adding H₂O₂ for degradation reaction of PCP by Fe²⁺ (Initial concentration of PCP = 0.034 mM, [Fe²⁺] = 3.6 mM).

식 (7)은 Fe²⁺의 25°C에서의 표준환원 전위를 나타내는 것으로 비자발적 반응임을 알 수 있다.¹⁷⁾ 이것은 식 (7)의 반응의 유도를 위해서는, Fe²⁺만의 반응에 외부에서 에너지를 제공하여야 함을 의미한다.



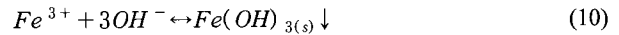
식 (7)의 산화반응을 유도하기 위한 에너지원으로 H₂O₂가 사용되는 반응 즉, Fe²⁺/H₂O₂(펜톤반응)와 식 8에 의한 PCP 분해 결과를 역시 Fig. 2에 제시하였다.¹⁸⁾ 이 결과에 의하면 펜톤반응은 Fe²⁺만의 반응에 비해 PCP 제거에 있어 매우 큰 차이를 보였다.



식 (8)에 나타난 것과 같이 OH 라디칼은 Fe²⁺와 H₂O₂ 반응에 의해 생성된다. H₂O₂의 첨가에 의한 PCP 제거율의 증가는 OH 라디칼에 의한 PCP 분해가 주요한 반응으로 작용한다는 것을 의미한다.

반응 생성물인 Fe³⁺는 H₂O₂와의 재반응으로 HO₂ 라디칼(peroxyl radical)을 생산하며 Fe²⁺로 환원된다(식 (9)). 그러나 펜톤반응은 반응 중에 침전 슬러지가 생성되는 것이 관찰되었는데, 이 침전은 Fe²⁺와 H₂O₂와의 반응에 의해 산화된 Fe³⁺와 OH의 반응 즉, 식 (10)에 의한 Fe(OH)₃의 침전의 결과이다. 이 반응의 자유에너지는 -166.0 kcal/mol로서 자발적 반응으로서 pH가 약 5.0 이상이면 반응이 진행된다. 이것은 용액의 pH가 증가된다면 Fe²⁺가 반응의 촉매로서의 역할이 감소된다는 것을 의미하며, 이것은 식 (8)과 (9)의 Fe²⁺의

상호 반응은 침전 슬러지가 생성되는 식 (10)에 의하여 식 (8)과 (9)의 상호 반응들이 방해를 받음을 의미한다.



이 현상은 Fig. 2에서와 같이 H₂O₂ 농도가 증가할수록 분해 반응이 감소함을 설명할 수 있다. 실제로 PCP 용액의 초기 pH는 4.3 ± 0.2인데 반해 H₂O₂가 180 mM과 16 mM의 첨가 후의 초기 pH는 각각 6.7과 5.4로 증가가 관찰되었고 각 반응에서 생성된 침전물의 양 역시, 180 mM의 H₂O₂가 첨가되었을 때 16 mM이 첨가된 반응보다 증가하였다. 이는 H₂O₂에 첨가에 의한 OH⁻ 이온의 생성으로 pH 증가에 의한 결과로 사료된다. 식 (10)에서 보는 것과 같이 용액 속에 OH⁻ 이온의 농도가 증가할수록 Fe(OH)_{3(s)}의 생성농도는 증가하였다.

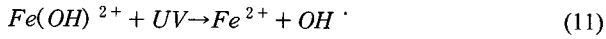
Table 2는 광펜톤반응과 펜톤반응에서의 반응이 진행됨에 따른 유사일차 반응속도(k₁)와 그에 따른 회귀선의 결정계수(R²)의 변화를 나타내었다. 즉, H₂O₂를 180 mM 첨가한 Fe²⁺의 반응의 경우 약 30분의 반응시간 경과 후의 반응상수는 급격히 감소하였으나 16 mM의 H₂O₂가 첨가된 경우는 반응시간의 경과에 따라 반응상수의 감소의 경향을 보이지만, 90분까지 감소는 선형적 특성을 보이므로 처음의 반응경향을 유지한다고 할 수 있다. 즉, Fe²⁺의 산화와 환원의 상호 반응(식 (8), (9))이 180 mM H₂O₂가 첨가되었을 때 보다 더 오래 지속된다고 할 수 있다. 그러므로 H₂O₂의 첨가가 과량 이루어질 경우 식 (10)에 의해 Fe²⁺와 H₂O₂의 반응 시간의 감소로 OH 라디칼의 생산이 감소됨을 의미한다.

3.3. 광분해반응(photolysis)에서 Fe²⁺의 첨가에 의한 효과

Fig. 3은 UV와 Fe²⁺ 결합 반응에 의한 PCP의 분해 경향을 나타낸 것이다. 이 결과는 UV 반응에 비해 Fe²⁺의 첨가에 의해 PCP의 분해효율이 크게 개선되었음을 나타내고 있다. 이것은 Fe²⁺의 첨가로 인한 산화제의 생성과 Fe²⁺의 자체 산화 과정에 의하여 PCP의 분해가 증가한다고 할 수 있다. 기존의 연구에 의하면 UV-B 범위의 식 (11)의 반응이 일어남을 보고하고 있다.¹⁹⁾

Table 2. Alteration of pseudo-first order rate constants(k₁) and determination coefficients(R²) during UV/Fe²⁺/H₂O₂ and Fe²⁺/H₂O₂ reactions

Time(min)	UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (16 mM)		Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (180 mM)		Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (16 mM)	
	k ₁	R ²	k ₁	R ²	k ₁	R ²
10	0.1363	0.9403	0.0536	0.9897	0.0524	0.8569
20	0.0889	0.8947	0.0773	0.9720	0.0535	0.9647
30	0.0849	0.9533	0.0597	0.9354	0.0537	0.9867
60	0.0872	0.9886	0.0317	0.7615	0.0365	0.9270
90	0.0886	0.9957	0.0210	0.7602	0.0295	0.9276
120	0.0894	0.9979	0.0155	0.6718	0.0238	0.8565



식 (11)의 반응이 일어나기 위해서는 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화가 일어나고 Fe^{3+} 와 H_2O 의 반응으로 $Fe(OH)^{2+}$ 가 생성되어야 한다. 외부 에너지원으로 빛이 사용되었고 반응용액의 초기 pH가 4.3 ± 0.2 이었을 때 식 (7)의 반응을 통해 식 (12)의 반응에 의해 $Fe(OH)^{2+}$ 가 생성된다고 보고되고 있다.



그러므로 UV/ Fe^{2+} 와 UV만에 의한 광반응과의 차이는 OH 라디칼의 생성한다는 점으로서, OH 라디칼에 의한 PCP 산화 반응이 UV/ Fe^{2+} 의 결합반응에서도 역시 PCP 분해에 주요한 기전이라 할 수 있다. 이러한 고찰은 UV 반응에서 PCP의 분해는 식 (1)과 같이 광자와의 직접반응에 의한 것이고 또한 Fe^{2+} 의 빛의 흡수계수가 PCP보다 높다는 점에 의해 근거를 가진다.

Fig. 3은 Fe^{2+} 첨가 농도에 따른 효과를 나타내고 있는데 유의수준 0.05의 조건하에서 분산분석 결과는 통계적으로 유의한 차이를 보이고 있다. 그러나 Fe^{2+} 의 첨가량 13.7 mM과 26.6 mM의 경우는 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않아 13.7 mM 이상에서는 반응에 영향을 주지 않는다고 할 수 있다. 즉, 이 광세기의 조건에서 최대 13.7 mM의 Fe^{2+} 농도까지 식 (7)과 같이 Fe^{3+} 의 생성 반응이 일어날 수 있다는 것을 의미한다. 이 반응에서는 침전물이 발생되지 않은 것이 관찰되어, Table 1에서 제시한 반응속도를 펜톤반응과 비교할 때 식 (8)과 (9)의 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 와의 상호반응이 지속적으로 이루어진다고 할 수 있다.

3.4. UV/ Fe^{2+} 결합반응에서 H_2O_2 첨가의 효과

식 (7) 반응 즉, Fe^{2+} 의 산화를 위해 H_2O_2 와 UV가 외부 에

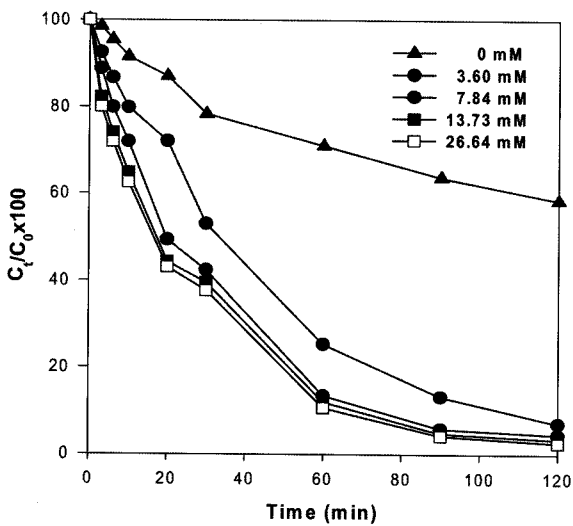


Fig. 3. Effect of adding Fe^{2+} on photolysis of PCP (Initial concentration of PCP = 0.034 mM, light intensity = 1.2 mW/cm^2).

너지원으로 사용되었고 그들의 사용에 의해 PCP의 분해효율의 증가를 보이게 된다는 반응을 바탕으로 이 둘의 에너지원 즉 H_2O_2 와 UV를 동시에 첨가할 때 그 반응은 급격하게 증가하게 될 것으로 예상된다. 이 조건에서의 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 의하면, H_2O_2 가 첨가되지 광세기 1.8 mW/cm^2 와 1.2 mW/cm^2 에서 각각 120분 반응 결과 96%와 94%의 PCP 감소를 보인데 반해 광펜톤반응(UV/ Fe^{2+}/H_2O_2)에서는 30분의 반응으로 95%의 PCP를 제거하였다. 이는 광펜톤반응에서의 OH 라디칼의 생성 반응이 펜톤반응(UV/ Fe^{2+})에 비해 다양해진 결과로 해석할 수 있다. 즉, 위에서 언급한 식 (1)에서 식 (12)까지의 모든 반응들이 광펜톤반응에서 또한 광펜톤반응에서는 생성된 침전물의 양은 펜톤반응에서 생성된 것보다 현저히 감소한 것을 관찰하였다. 이는 광펜톤반응에서 Fe^{2+} 와 H_2O_2 의 상호반응(식 (8), (9))이 펜톤반응에 비해 활발해짐을 의미한다.

Table 1에서 나타낸 것과 같이 동일한 Fe^{2+} 양이 첨가된 광펜톤반응과 펜톤반응의 R^2 값을 비교해보면 각각 0.998과 0.857로서 펜톤반응은 총 반응시간 120분 동안 식 (8)과 (9)의 Fe^{2+} 의 순환반응이 지속적으로 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이러한 Fe^{2+} 의 순환의 끊김은 PCP 분해의 중요한 요소인 OH 라디칼의 생산을 반응 동안 일정하게 유지하기 어렵기 때문에 펜톤반응의 경우 반응시간이 경과되면서 초기의 반응 속도를 유지할 수 없다는 것을 의미한다. 또한 Table 2에 의하면 광펜톤반응의 경우 유사일차 반응상수와 결정계수 값이 모든 구간에서 일정한 반면에 펜톤반응의 경우 반응이 진행되면서 k_1 의 급격한 감소를 보였다. 특히 이러한 경향은 첨가된 H_2O_2 의 농도가 증가하면서 그러한 변화의 정도는 더욱 큰 것을 알 수 있다. 이는 펜톤반응에서 Fe^{2+} 의 순환반응이 이루어지지 못하고 $Fe(OH)_3$ 의 침전으로 용액으로 분리되었기 때문이다. 이 결과는 펜톤반응에서 UV의 조사에 의해 Fe^{2+} 가 촉매로서의 역할이 개선된다는 것을 의미한다.

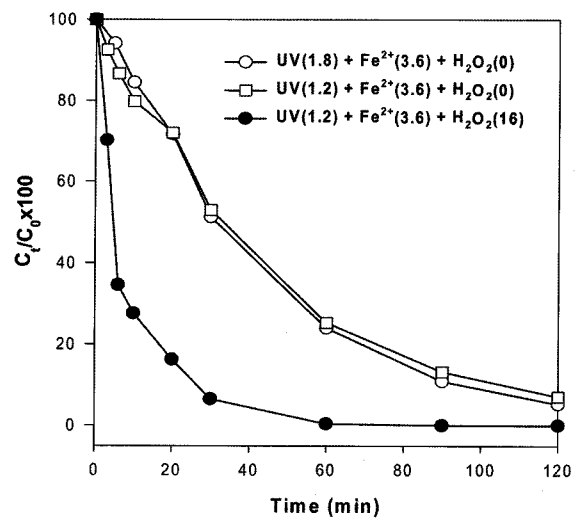


Fig. 4. Effect of H_2O_2 on photolytic reaction with Fe^{2+} (Initial concentration of PCP = 0.0337 mM, The unit of UV, Fe^{2+} and H_2O_2 = [mW/cm^2], [mM] & [mM]).

IV. 결론

이 연구는 UV/Fe²⁺/H₂O₂(광펜톤), UV/H₂O₂, 그리고 Fe²⁺/H₂O₂(펜톤)의 각 반응에 의해 PCP의 분해 기전을 제시하였다. PCP 분해에 영향을 주는 인자들에 대한 통계적 분석 즉, 시간, 광세기, 첨가된 Fe²⁺의 농도, 그리고 첨가된 H₂O₂의 농도를 독립변수로 하고 신뢰수준 0.5의 조건에서 실시한 다중회귀분석 결과에 의하면 PCP 분해에 영향을 주는 인자로서 Fe²⁺의 첨가여부, UV 조사 강도, 그리고 H₂O₂의 첨가 순으로 분석되었다. 또한 PCP의 분해는 UV/Fe²⁺/H₂O₂ 반응에서 가장 높은 반응속도를 보였고 다음으로 UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂, 그리고 UV와 Fe²⁺ 반응 순으로 나타났다. 이러한 결과는 OH 라디칼의 생성에 의한 속도의 차이가 주된 원인이다. 특히, 본 실험의 광조건은 UV와 H₂O의 반응으로 인한 OH 라디칼의 생산이 극히 어려운 조건으로 UV 반응의 효율은 Fe²⁺ 단독 반응을 제외한 다른 반응들에 비해 매우 저조합을 나타내어 PCP의 분해의 주요한 인자는 OH 라디칼이라 할 수 있다.

본 결과에 의하면 UV/H₂O₂ 반응이 Fe²⁺/H₂O₂ 반응에서 보다 더 많은 OH 라디칼을 생산한다고 볼 수 있다. 또한 펜톤 반응은 슬러지 처리 문제가 있는 반면 UV/H₂O₂ 반응은 침전 슬러지가 거의 생성되지 않는 점을 고려할 때 PCP 분해에 UV/H₂O₂ 반응이 더욱 효율적인 반응이라 할 수 있다. UV/Fe²⁺/H₂O₂의 반응에서 침전물의 문제는 펜톤반응에 비해 상당부분 감소되었지만, 광펜톤 부분에서도 발생하였는데 이는 조사되는 UV의 파장을 낮춤으로써 해결 가능할 것으로 사료되며 이 부분의 추가의 연구가 필요할 것으로 생각된다.

사 사

이 논문은 2004년 정부의 재원으로 학술진흥재단 성도연구자 지원 사업의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2004-00-D00406)이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Fukushima, M. and Tatsumi, K., "Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-fenton system in the presence of iron(III), humic acid, and hydrogen peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1771~1778(2001).
2. Passivirta, J., "Organochlorine compounds in the environment," *Water Sci. Technol.*, **20**, 119~129(1998).
3. Mikesell, M. D. and Boyd, S. A., "Enhancement of pentachlorophenol degradation in soil through induced anaerobiosis and bioaugmentation with anaerobic sewage sludge," *Environ. Sci. Technol.*, **22**(12), 1411~1414(1988).
4. Laine, M. M., Ahtaiainen, J., Wagman, N., and Jorgensen, K. S., "Fate and toxicity of chlorophenols, polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, and Dibenzofurans during composting of contaminated Sawmill Soil," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3244~3250(1997).
5. Keith, L. H. and Telliard, W. A., "Priority pollutants I-a perspective view," *Environ. Sci. Technol.*, **13**(4), 416~23(1979).
6. Maloney, S. W., Manem, J., Mallevialle, J., and Fievsinger, F., "Transformation of trace organic compounds in drinking water by enzymatic oxidative coupling," *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 249~253(1986).
7. Dec, J. and Bollag, J. M., "Dehalogenation of chlorinated phenols during oxidative Coupling," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 484~490(1994).
8. Pera_titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M. A., Gimenez J., and EsplugA, S., "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review," *Appl. Catal. B*, **47**, 219~256(2004).
9. Bertelli, M. and Selli, E., "Reaction paths and efficiency of photocatalysis on TiO₂ and of H₂O₂ photolysis in the degradation of 2-chlorophenol," *J. Hazard. Mater.*, **138**, 6~52(2006).
10. Ruppert, G. and Bauer, R., "The photo-fenton reaction an effective photochemical wastewater treatment process," *J. Photochem. Photobiol. A*, **73**, 75~78(1993).
11. Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., and Imboden, D. M., "Environmental organic chemistry," John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 436(1993).
12. Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., and Garcia, J., "Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol," *Chemosphere*, **51**, 651~662(2003).
13. Legrinl, O., Oliveros, E., and Braun, A. M., "Photochemical Processes for water treatment," *Chem. Rev.*, **93**, 671~698(1993).
14. Malik, P. K. and Sanyal, S. K., "Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process," *Sep. Pur. Technol.*, **36**(3), 167~175(2004).
15. Zamaraev, K. I. and Parmon, V.N., "Potential methods and perspectives of solar energy conversion via photocatalysis process," *Cata. Rev.-Sci. Eng.*, **22**(2), 261~324(1980).
16. Wayne, C. E. and Wayne, R. P., "Photochemistry," Oxford University Press, New York, 18~38(1996).
17. Vernon, L. S. and David, "Water Chemistry," John Wiley & Sons, Inc., pp. 328(1980).
18. Pignatello, J. J., "Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(5), 944~951(1992).
19. Walling, C. and Goosen, A., "Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates," *J. Am. Chem. Soc.*, 2987~2991(1973).