

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0036638 (43) 공개일자 2009년04월15일
(51) Int. Cl. C02F 1/66 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01) A62D 3/30 (2007.01) C01B 15/013 (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-0101772 (22) 출원일자 2007년10월10일 심사청구일자 2007년10월10일	(71) 출원인 창원대학교 산학협력단 경남 창원시 사림동 9 창원대학교내 (72) 발명자 문병현 경남 창원시 반림동 현대아파트 110동 803호 김상수 경남 창원시 사림동 6-12번지 2층 김태성 경남 창원시 대방동 성원남산3차아파트 311동 1704호 (74) 대리인 서천석, 남충우	

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법

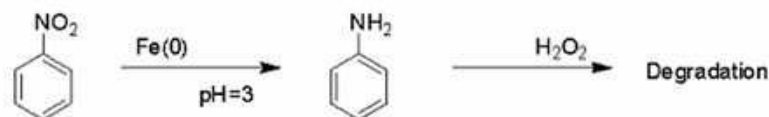
(57) 요약

본 발명은 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 영가철의 환원력을 이용하여 골프장, 논, 밭 등에서 발생하는 배수에 함유된 농약성분을 용이하게 제거할 수 있는 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법에 관한 것이다.

본 발명의 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법은 영가철에 의해 분해될 수 있는 유해성분이 포함된 용액의 산성도를 pH 3 내지 pH 5로 조절하는 제1단계; 상기 용액에 영가철(Fe^0)을 1g~10g/L의 농도로 첨가하는 제2단계; 및 상기 용액에 과산화수소(H_2O_2)를 주입함으로써 유기오염물질을 분해하는 제3단계를 포함함에 기술적 특징이 있다.

따라서, 본 발명의 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법은 영가철을 이용하여 농약성분을 분해 및 처리함으로써 강우시 유출되거나 골프장, 논지 등의 발생배수 중에 함유된 농약성분이 자연환경에 미치는 유해영향을 사전에 막을 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도14



특허청구의 범위

청구항 1

영가철에 의해 분해될 수 있는 유해성분이 포함된 용액의 산성도를 pH 3 내지 pH 5로 조절하는 제1단계;

상기 용액에 영가철(Fe^0)을 1g~10g/L의 농도로 첨가하는 제2단계; 및

상기 용액에 과산화수소(H_2O_2)를 주입함으로써 유기오염물질을 분해하는 제3단계

를 포함하는 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제3단계의,

상기 과산화수소는 영가철:과산화수소 = 1:0.5 내지 1:1.2의 비율로 주입하는 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 제1단계는,

HCL, H_2SO_4 및 NaOH 중 어느 하나를 이용하여 산성도를 조절하는 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 영가철의 환원력을 이용하여 골프장, 논, 밭 등에서 발생하는 배수에 함유된 농약성분을 용이하게 제거할 수 있는 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 골프에 대한 국민의 관심이 높아지고 수요가 늘어남에 따라 골프장이 급증하고 있는 추세에 있다. 2007년 1월 1일 기준으로 전국 251개의 골프장이 운영중이고, 건설중이거나 계획중인 골프장까지 모두 합하면 전국적으로 347개소가 운영될 예정이며(한국골프장경영협회, 2007), 현재 골프에 대한 국민의 관심도 및 골프저변확대 등을 고려하였을 때 향후 골프장 건설이 급증할 것으로 예상되는 상황에서 골프장 건설에 따른 환경적인 영향에 대하여 부정적인 시각 또한 점차 증가하고 있다. 우리나라 골프장의 역사가 그리 오래되지 않아 운영시 발생하는 환경적인 문제에 대하여 깊은 연구나 실증적인 결과의 도출 및 검증이 이루어지지 못하고 있으나, 골프장의 잔디 재배와 관리를 위해 필수적으로 사용되는 농약에 대한 지속적인 문제제기가 이루어지고 있다.
- <3> 골프장에서의 농약사용은 사용자와 종사자뿐만 아니라 주변 환경으로의 유출과 지하, 지표수 등 수계에 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다. 2005년에 조사된 환경부의 골프장 농약사용실태 조사에 의하면, 전국에 운영중인 222개 골프장에 대한 농약사용실태 조사결과 연간 농약 총사용량은 237.9톤으로 단위면적(ha)당 농약사용량은 10.8kg/year이었다. 또한 사용농약 품목수도 252개나 되는 것으로 조사되었다. 또한, 2006년 환경부 보고에 의하면 2005년 조사된 전국 골프장 농약잔류량 검출농도는 토양 중에 펜디메탈린, 페니트로치온, 크로르피리포스 등의 유기염소계 또는 유기인계 농약의 검출농도가 높은 것으로 나타났으며, 니트로방향족(nitroaromatic)계열의 농약성분도 많이 검출된 것으로 조사되었다.
- <4> 농약은 토양층을 통과하여 이동하는데 이 과정에서 토양입자크기에 따라 흡착되거나 탈착되는 양이 다르며, 점토함량(크기 0.002mm 이하)이 많을수록 농약이 토양에 흡착되는 양이 증가한다. 그러나 현재 우리나라 대부분의 골프장 건설시 따르고 있는 USGA(United States Golf Association, 미국골프협회) 그린구조에서는 잔디의 생육을 위해 빠른 투수율(투수계수 150mm/hr 이상)을 유지하도록 균일한 모래 입자크기의 기준을 따르며, 점토를 포함한 크기 0.05mm 이하의 토양함유량을 5% 미만으로 규정하고 있다. 그러므로 골프장의 골프코스 그린지반구조

에서 흡착성이 약한 농약은 그만큼 용탈(溶脫) 가능성을 가지게 된다

<5> 그러나, 골프장에서의 농약 저감 사용에 관한 노력에도 불구하고, 제주도와 같이 표토층이 얇고, 지표수 투수성이 매우 높은 지질학적인 특수성이 있는 지역은 농약에 의한 지하수 수질보호에 큰 영향을 미칠 것으로 우려되고 있다. 따라서 현재 제주도 등 우리나라의 골프장에서는 농약 용탈 저감방안으로 골프코스 그린지반구조에 농약 흡착층으로서 흡착능이 우수한 입상활성탄을 사용할 것을 권고받고 있다. 농약이 흡착제와 접촉하게 되면 흡착제의 표면에 흡착되고, 이러한 흡착과정은 농약의 용탈(탈착), 휘발성, 지속성 또는 이동성에 영향을 미칠 수 있으므로 농약 거종의 중요한 요인이다. 흡착제에 흡착된 농약은 물의 침출에 의해 아래로 용탈되며, 용탈의 정도는 농약의 이화학적 성질에 의존한다. 농약의 이화학적 성질로는 분배계수, 물에 대한 용해도, 증기압, 친수성/소수성 특성, 이온상태, 화학적, 광화학적, 생물학적 성질이 포함된다. 일반적으로 흡착제에 강하게 흡착되고 물에 대해 낮은 용해도를 가지고 있는 농약은 흡착제 중에서 비교적 용탈되기 어렵다.

<6> 하지만 골프코스 그린을 이루고 있는 USGA 그린구조는 여러 골재층으로 이루어진 다층구조로서 보수력과 배수력의 적절한 균형을 유지하게 설계되어 있으며, 이러한 다층구조에 활성탄층을 조성할 경우 시방서에서 요구하는 토양물리성이 나빠질 가능성이 있을 뿐만 아니라 흡착제의 크기에 따라 잔디의 생육에 지대한 영향을 줄 수 있으며, 농약성분의 안전한 처리를 위하여 활성탄층을 두껍게 포설할 경우 설치비용이 과다하게 산정되는 등의 문제가 유발될 수 있다. 또한 골프장에 포설하는 활성탄의 효과에 대한 불신과 활성탄의 농약종류별 흡착효율 및 특성파악이 되지 않은 관계로 활성탄의 농약성분에 대한 완전한 제거와 잔류농약성분의 안정성에 대한 문제를 가진다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<7> 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 본 발명은 영가철(zero-valent iron)을 이용하여 농약성분을 분해 및 처리함으로써 강우시 유출되거나 골프장, 농지 등의 발생배수 중에 함유된 농약성분이 자연환경에 미치는 유해영향을 사전에 막도록 하는 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법을 제공함에 본 발명의 목적이 있다.

과제 해결수단

<8> 본 발명의 상기 목적은 영가철에 의해 분해될 수 있는 유해성분이 포함된 용액의 산성도를 pH 3 내지 pH 5로 조절하는 제1단계; 상기 용액에 영가철(Fe^0)을 1g~10g/L의 농도로 첨가하는 제2단계; 및 상기 용액에 과산화수소(H_2O_2)를 주입함으로써 유기오염물질을 분해하는 제3단계를 포함하는 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법에 의해 달성된다.

<9> 또한, 본 발명의 상기 용액의 산성도는 HCL, H_2SO_4 및 NaOH 중 어느 하나를 이용하여 조절함이 바람직하다.

<10> 또한, 본 발명의 상기 과산화수소는 영가철:과산화수소 = 1:0.5 내지 1:1.2의 비율로 주입함이 바람직하다.

효과

<11> 따라서, 본 발명의 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법은 영가철을 이용하여 농약성분을 분해 및 처리함으로써 강우시 유출되거나 골프장, 농지 등의 발생배수 중에 함유된 농약성분이 자연환경에 미치는 유해영향을 사전에 막을 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<12> 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

<13> 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

- <14> 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- <15> 도 1은 본 발명에 따른 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법의 실시예에 사용된 페니트로티온(fenitrothion)과 니트로벤젠(nitrobenzene)의 분자구조식이다.
- <16> 본 발명에 따른 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법의 실시예는, 골프장 등에서 사용되는 농약 중 대표적인 농약인 페니트로티온과, 페니트로티온의 주요 작용기인 니트로벤젠의 분해를 실험으로 수행한다. 니트로벤젠 그룹은 많은 공명구조를 갖기 때문에 안정화되어 있고 분해가 쉽게 일어나기 어렵기 때문에, 본 발명은 영가철의 강한 환원력을 이용하여 구조의 분해를 수행한다.
- <17> 본 발명에 사용되는 영가철(Zero Valent Iron)은 정량한 후 5% NaOH 용액으로 2~3회 세척하여 표면에 붙어있는 지질(lipid)을 제거한 후, 다시 2% HCL로 2~3 표면을 세척한 후 최종적으로 HCL, 철이온 등을 제거하기 위해 2차증류수로 20분간 세척하고, 세척 후 감압여과로 철에 함유된 수분을 최대한 제거하는 전처리 과정을 거친 후 반응에 사용하였다.
- <18> 니트로벤젠 표준 용액(99.8%)을 2차증류수를 이용하여 10mg/L로 희석하여 제조하고, 0.1N-H₂SO₄ 또는 0.1N-NaOH를 이용하여 pH를 3으로 조절한 후, 50mL 바이알(vial)에 전처리한 영가철을 각각 주입하여 헤드스페이스가 생기지 않도록 니트로벤젠 수용액을 채우고 마개를 닫아 밀봉한 후 20℃에서 200rpm으로 항온진탕하면서 반응한다. 영가철의 주입량은 니트로벤젠 수용액 50mL에 각각 0.05g, 0.1g, 0.2g, 0.5g으로, 주입농도로 환산하면 1,000mg/L, 2,000mg/L, 4,000mg/L, 10,000mg/L였으며, 몰농도로 0.018M, 0.036M, 0.072M, 0.180M이다.
- <19> 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 영가철의 주입농도에 따른 니트로벤젠의 제거 효율을 나타낸 그래프이다.
- <20> 도 2를 참조하면, 영가철을 주입하지 않은 상태에서 항온진탕시킨 조건을 0.000M이라 할 때 제거효율이 0%로 항온진탕을 수행하는 중에 휘발 또는 손실된 부분이 없는 것으로 나타났다. 또한, 영가철의 농도가 0.018M~0.180M까지 증가하여 주입되었을 때 24시간 후 모든 주입농도에 대해 약 85%까지 분해되는 것으로 나타났다. 영가철의 주입농도가 증가함에 따라 니트로벤젠의 분해가 더욱 빨리 일어나는 것을 알 수 있으며, 0.072M일 때 약 8시간, 0.180M일 때 4시간만에 한계분해율인 85%에 도달되는 것을 알 수 있다.
- <21> 본 발명의 실시예에 사용된 영가철은 Kento사의 ZVI particle를 사용하였으며, 이 영가철의 특성은 다음의 표 1과 같다.

표 1

ZeroValent Iron	measured BET surface area(m ² /g)	particle size(μm)
Kanto	0.60	100~150

- <23> 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 영가철의 주입농도에 따른 니트로벤젠의 분해속도상수를 나타낸 그래프이며, 다음의 표 2는 영가철의 주입농도별 니트로벤젠 분해특성인자 도출을 나타낸 것으로, 도 3 및 표 2를 참고하면, 표 1에 나타난 본 발명의 실시예에 사용된 영가철의 특성값을 토대로 하여 니트로벤젠의 분해속도상수를 도출하는 과정 및 결과를 알 수 있다.

표 2

pH of the initial reaction	Amount of ZVI used(mol/L)	Surface area of ZVI(m ² /g)	Rate constant, k	Half-life, t _{1/2} (hr)
3	0.018	0.6	0.2175	≒3.5
3	0.036	1.2	0.2438	≒3.0
3	0.072	2.4	0.4001	≒1.8
3	0.180	6.0	0.5342	≒0.7

- <25> 영가철의 주입농도를 각각 달리하였을 때 니트로벤젠의 분해속도상수를 Ln(C/C₀)에 대한 시간의 함수로 나타낼 수 있으며, 이때 Ln(C/C₀)의 계수를 분해속도상수로 특징지을 수 있다. 그 결과 영가철의 농도가 0.018mol/L(=1,000mg/L)일 때 0.2175/hr을 나타내었고, 0.036mol/L(=2,000mg/L)일 때 0.2438/hr을 나타내었다.

영가철의 주입농도 0.072mol/L(=4,000mg/L)일 때 0.4001/hr로 가장 큰 값을 나타내었으며, 0.180mol/L(10,000mg/L)로 주입시에는 오히려 0.5342/hr로 분해속도상수값이 낮아져 반응이 저해 받고 있는 것으로 나타났다.

- <26> 영가철에 의한 니트로벤젠의 분해 메커니즘을 분석하기 위해 먼저 자외선-가시광선(UV-vis) 분광의 변화 및 이동현상을 관찰하여 작용기의 분해 및 중간생성물의 생성여부를 확인하였다. 니트로벤젠 희석용액 10mg/L를 자외선-가시광선 분광광도계(spectrophotometer)를 이용하여 흡광도 분석한 결과, 도 4와 같이 측정되었으며, 흡광도 곡선은 270nm 파장에서 최대치를 나타내었다.
- <27> 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 자외선-가시광선 분광분석의 그래프 변화를 이용한 영가철에 의한 니트로벤젠의 분해경로 조사를 나타낸 그래프로써, 니트로벤젠 수용액 10mg/L에 영가철 0.072mol/L(≒0.2g 영가철/50mL 바이알)을 주입한 후 자외선-가시광선 스펙트럼 스캐닝을 수행한 결과이다.
- <28> 도 5를 참고하면, 니트로벤젠 표준 용액의 자외선-가시광선 스펙트럼과 비교할 때 24시간 후의 스펙트럼은 270nm에서의 흡광도가 크게 감소하고, 230nm에서의 흡광도가 크게 증가하였음을 확인할 수 있다. 이로써 270nm가 나타내는 니트로벤젠의 작용기의 흡광도가 230nm로 이동하였음을 알 수 있으며, 이는 영가철의 강력한 환원력에 의해 니트로벤젠의 분자구조가 해체되거나 또 다른 중간생성물, 부산물을 생성하여 이들이 나타내는 흡광도가 230nm에서 발견되는 것으로 해석된다.
- <29> 앞서 살펴본 바와 같이 동일 조건에서 영가철에 의해 니트로벤젠이 약 85%가 분해되는 것을 고려하여 중간생성산물의 출현이 예상되었으며, 니트로벤젠의 환원분해로 인해 발생가능한 중간산물을 문헌고찰 및 분자구조에 의한 분해모델을 통하여 도출하였으며, 이를 자외선 스펙트럼 분석과 박막크로마토그래피(Thin Layer Chromatography, 이하 'TLC')를 이용하여 증명했다.
- <30> 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 영가철에 의한 니트로벤젠의 분해 모델을 나타낸 분자구조식으로써, 니트로벤젠은 영가철에 의해 아닐린(aniline)으로 환원된다고 가정하고, 아닐린 표준 용액의 자외선 스펙트럼 및 TLC 분석결과를 비교하였다.
- <31> 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 니트로벤젠 분해산물과 아닐린의 자외선 스펙트럼을 비교한 그래프이며, 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 니트로벤젠 분해산물과 아닐린의 TLC 분석결과 비교를 나타낸 도면으로써, 도 7 및 도 8을 참고하면, 니트로벤젠이 영가철에 의해 분해된 결과와 아닐린 표준 용액의 분석결과가 일치하는 것으로 나타나 니트로벤젠이 아닐린으로 환원되었음을 확인할 수 있다. 니트로벤젠과는 달리 아닐린은 생물학적으로 분해가능하며, 화학적으로 분해시 쉽게 분해가 가능한 물질이다.
- <32> 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 영가철에 의한 니트로벤젠의 분해반응 동안 pH의 변화를 나타낸 그래프이다.
- <33> 도 9를 참고하면, 반응시작시에 pH를 3으로 조정한 후 영가철을 주입하고 반응이 시작되면 영가철 표면에서 환원적 분해반응으로 Fe의 급격한 부식이 일어나고, 이때 전자방출 및 여기에너지를 통해 니트로벤젠 수용액 중에서 H₂O 또는 용존산소에 의해 OH⁻가 생성되어 수산화물의 침전이 발생되거나 OH⁻ 이온상태로 존재하게 되어 반응 동안 pH가 증가하는 현상이 나타나게 된다.
- <34> 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 영가철에 의한 니트로벤젠 분해반응 동안 TOC의 변화를 나타낸 그래프로써, 도 10을 참고하면, 영가철 표면에서의 니트로벤젠의 흡착은 거의 일어나지 않는 것을 알 수 있다.
- <35> 영가철에 의한 환원분해반응은 부식 및 전기적 이온교환반응이기 때문에 반응시 pH의 변화와 밀접한 관련이 있다. 특히 영가철에 의한 대상물질의 환원반응속도는 영가철 표면에서의 부식반응속도와 직접적인 영향을 받는다. 낮은 pH에서는 산성조건에서의 표면 부식반응이 빠르게 일어나게 되고, 높은 pH에서는 철 표면에 수산화기(OH⁻) 그룹의 표면에서 착물을 형성하여 Fe(OH)₃가 철 표면에 침착되어 표면 부식 또는 소수성 유기물의 표면 흡착 또는 수화현상을 방해하게 되어 반응속도를 느리게 한다. 따라서 낮은 pH에서 표면부식반응에 의해 에칭(etching)과 피팅(pitting)에 의해 철 표면이 거칠게 되어 비표면적을 증가시키게 되고, 표면 부식이 많이 일어날수록 불규칙한 형상을 만들게 되어 표면자리밀도를 증가시켜 반응이 보다 잘 일어날 수 있게 한다.
- <36> 반응이 일어나는 동안 지속적인 pH의 유지가 현실적으로 어렵기 때문에 반응초기 pH의 조정을 통해서 최적의 반응조건을 도출하고자 하였다.
- <37> 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 영가철에 의한 니트로벤젠 분해시 반응초기의 pH 영향을 나타낸

그래프이다.

<38> 반응초기 pH를 각각 산성, 중성, 알칼리성 조건인 pH 3, pH 7, pH 9로 조정한 후 영가철 0.072mol/L를 주입하였다. 반응초기 pH 3의 조건에서 가장 빠른 니트로벤젠의 분해가 이루어지는 것을 확인할 수 있다. pH 3에서 임계 분해율인 82%에 도달하는 데 약 4시간이 소요되었으며, 이후 뚜렷한 분해현상이 발견되지 않았다. 반응초기 pH 7의 조건에서는 임계분해율인 76%에 도달하는데 약 6시간이 소요되었으며, 50% 분해율에 도달하는데 3.7시간이 소요되었다. 반응초기 pH 9의 조건에서는 임계분해율 76%에 도달하는데 8시간 이상이 소요되었고, 50% 분해율에 도달하는데 4.1시간이 소요되었다. 도 11의 그래프 결과를 참고하면, pH 3인 산성조건에서 영가철에 의한 니트로벤젠의 분해가 가장 빠른 속도로 일어나고 있음을 알 수 있었으며, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 표면부식속도의 증가에 의해서 철 표면에서의 전자교환 및 니트로벤젠의 환원에 필요한 전위차 조건이 쉽게 이루어질 수 있기 때문이다.

<39> 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 영가철에 의한 니트로벤젠 분해반응에서 각기 다른 반응초기 pH에서 분해속도상수를 $\ln(C/C_0)$ 로 나타낸 그래프이며, 다음의 표 3은 반응초기 pH에 따른 니트로벤젠 분해특성인자를 도출한 표이다.

표 3

pH of the initial reaction	Amount of ZVI used(mol/L)	Surface area of ZVI(m^2/g)	Rate constant, k	Half-life, $t_{1/2}$ (hr)
3	0.072	2.4	0.3827	≈ 2.0
7	0.072	2.4	0.1884	≈ 3.7
9	0.072	2.4	0.1229	≈ 4.1

<41> 도 12 및 표 3을 참고하면, 반응초기 pH 3의 조건에서 0.3827/hr으로 가장 높은 분해율을 나타내었고, pH 7일 때 0.1884/hr을 나타내었으며, pH 9일 때 0.1229/hr로 가장 낮은 분해율을 나타내었다. 또한, 반응초기 pH를 각각 달리한 실험에서도 영가철에 의한 니트로벤젠의 흡착제거는 이루어지지 않음을 확인할 수 있었으며, 각각 다른 반응초기 pH 조건에서의 TOC 분석결과도 도 13과 같이 나타났다.

<42> 본 발명에 따른 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법의 실시예는, 상기와 같이 영가철을 이용하여 니트로벤젠이 아닐린으로 환원된 후, 존재하는 유기오염물질을 완전 분해하기 위해 환원반응 종결 후 수용액 중에 존재하는 Fe^{2+} 이온과 H_2O_2 를 주입하여 기존의 펜톤산화공정과 유사한 펜톤유사반응을 수행하였다.

<43> 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 영가철/과산화수소(H_2O_2) 공정에 의한 니트로벤젠의 환원-산화분해 반응모형을 나타낸 도면으로, pH 3인 조건에서 니트로벤젠이 영가철과의 반응을 통해 아닐린으로 환원되고, 이 반응을 통해 생성되는 Fe^{2+} 가 첨가되는 과산화수소와 반응함으로써 OH라디칼 이온이 생성되어 펜톤산화반응이 일어나 분해가 수행된다.

<44> 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 영가철/과산화수소 공정을 이용한 니트로벤젠의 분해실험 동안 TOC 변화를 나타낸 그래프이다.

<45> 도 15를 참고하면, 영가철의 주입농도 0.072mol/L를 기준으로 하여 영가철 : 과산화수소(H_2O_2) 주입비율을 각각 1:1, 1:2, 1:5로 주입하였을 때 TOC 제거효율은 대부분의 TOC 제거가 일어났다고 판단되는 6시간 후 각각 약 85%, 79%, 69%로 측정되었으며, TOC의 제거가 가장 급격하게 일어나고 있는 반응 1시간 후 각각 69%, 60%, 33%의 제거효율을 나타낸다.

<46> 영가철/과산화수소 반응시스템에서는 영가철과 과산화수소의 주입비율을 1:1로 주입하는 것이 가장 반응속도도 빠르고, 제거효율 또한 가장 높은 것으로 나타났다. 반면에 과산화수소의 주입비율을 증가시키에 따라서 반응 중 생성되는 OH라디칼과 Fe^{2+} 간의 간섭으로 인해 Fe^{2+} 가 OH라디칼의 스캐빈저(scavenger)로써 작용하여 OH라디칼이 유기물 제거에 사용되지 못하고 수산화착물 형성에 참여함으로써 반응속도의 저하와 유기오염물질 제거효율의 저하를 가져오게 된다.

<47> 한편, 영가철/과산화수소 반응에 의한 니트로벤젠의 분해시스템과 기존에 화학적으로 유기물을 산화시키는데 일

반적으로 사용되어지고 있는 Fe^{2+} /과산화수소의 펜톤산화반응을 비교하고자, 펜톤산화반응에서 FeSO_4 와 H_2O_2 의 주입비율은 영가철/과산화수소 반응에 사용된 주입비율과 동일하게 1:1로 주입하여 실험을 수행하였다.

<48> 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 영가철/과산화수소 반응과 펜톤산화반응에 의한 니트로벤젠 분해능을 비교한 그래프이다.

<49> 도 16을 참고하면, 반응이 거의 완료된 시점인 반응 6시간 후 TOC 제거효율을 비교하면 영가철/과산화수소 반응에 의해 니트로벤젠 수용액의 TOC는 약 85% 정도 제거되었고, 펜톤산화반응에 의해서는 약 39% 정도 제거되는 것으로 나타났다. 이는 Fe^{2+} 이온과 과산화수소에 의해 발생하는 OH라디칼에 의한 펜톤산화반응은 동일하게 수행되지만, 영가철/과산화수소 반응에서는 영가철에 의한 니트로벤젠의 아닐린으로의 환원으로 인하여 보다 쉽게 산화될 수 있는 구조로 변환되었기 때문이며, 본 발명의 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법에 따른 상기와 같은 반응과정은 펜톤산화 뿐만 아니라 생물학적 처리 및 고도처리 등 난분해성 물질의 처리에 응용 및 적용이 가능함은 물론이다.

<50> 다음으로, 본 발명의 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법을 이용하여 주로 사용되는 농약인 페니트로티온을 제거하는 실시예를 설명한다.

<51> 페니트로티온(fenitrothion)은 골프장에서 가장 많이 사용되고 있는 유기인계 농약의 한 종류로써 분자식은 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_5\text{PS}$ 이며 분자량은 277.2이다. 연갈색 내지 적갈색의 유상액체로써 용해도는 20mg/L water(20℃), 비중은 1.32~1.34의 특성을 가지고 있다. 도 1의 페니트로티온 분자구조식을 참고하면, 중간에 작용기인 니트로벤젠 구조를 가지고 있다.

<52> 페니트로티온 표준 용액(99.8%)을 2차증류수를 이용하여 10mg/L로 희석하여 제조하고, 0.1N- H_2SO_4 또는 0.1N-NaOH를 이용하여 pH를 3으로 조절한 후, 50mL 바이알(vial)에 전처리한 영가철을 각각 주입하여 헤드스페이스가 생기지 않도록 페니트로티온 수용액을 채우고 마개를 닫아 밀봉한 후 20℃에서 200rpm으로 항온진탕하면서 반응한다. 영가철의 주입량은 페니트로티온 수용액 50mL에 각각 0.05g, 0.1g, 0.2g, 0.5g으로, 주입농도로 환산하면 1,000mg/L, 2,000mg/L, 4,000mg/L, 10,000mg/L였으며, 몰농도로 0.018M, 0.036M, 0.072M, 0.180M이다.

<53> 도 17은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철의 주입농도에 따른 페니트로티온의 제거효율을 나타낸 그래프이다.

<54> 도 17을 참고하면, 영가철을 주입하지 않은 상태에서 항온진탕시킨 조건을 0.000M이라고 할 때 제거효율이 0%로 항온진탕기 내에서 휘발 또는 손실된 부분이 없는 것으로 나타났다.

<55> 이에 대해 영가철의 농도를 0.018M~0.180M까지 각각 다르게 주입하였을 때, 모든 주입농도에 대해서 반응시간 48시간 이후에는 10mg/L의 페니트로티온이 모두 분해되는 것으로 나타났다. 각 주입농도에서의 반감기는 0.018M일 때 약 12.1시간, 0.036M일 때 약 15.7시간, 0.072M일 때 약 8.9시간, 0.090M일 때 약 4.5시간, 0.180M일 때 약 2.4시간이 소요되는 것으로 나타났다. 또한 반응시간 8시간을 기준으로 할 때 각 주입농도에서의 페니트로티온 분해율은 각각 22.3%, 25.5%, 35.1%, 64.0%, 100.0%로 주입농도를 증가시킬수록 높은 분해효율을 나타냈다.

<56> 도 18은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철의 주입농도에 따른 페니트로티온의 분해속도상수를 나타낸 그래프이고, 다음의 표 4는 영가철의 주입농도별 페니트로티온 분해특성인자를 도출한 것으로, 도 18 및 표 4를 참고하면 페니트로티온의 분해속도상수를 도출하는 과정 및 결과를 알 수 있다.

표 4

pH of the initial reaction	Amount of ZVI used(mol/L)	Surface area of ZVI(m^2/g)	Rate constant, k	Half-life, $t_{1/2}$ (hr)
3	0.018	0.6	0.0270	≈ 12.1
3	0.036	1.2	0.0408	≈ 15.7
3	0.072	2.4	0.0514	≈ 8.9
3	0.090	3.0	0.1039	≈ 4.5
3	0.180	6.0	0.5113	≈ 2.4

<58> 영가철의 주입농도를 각각 달리하였을 때 페니트로티온의 분해속도상수를 $\ln(C/C_0)$ 에 대한 시간의 함수로 나타낼

수 있으며, 이때 $\ln(C/C_0)$ 의 계수를 분해속도상수로 특징지을 수 있다. 그 결과 영가철의 농도가 0.018mol/L(=1,000mg/L)일 때 0.0270/hr을 나타내었고, 0.036mol/L(=2,000mg/L)일 때 0.0408/hr을 나타내었다. 영가철 주입농도 0.072mol/L(=4,000mg/L)일 때 0.0514/hr, 0.090M(=5,000mg/L)일 때 0.1039/hr이었으며, 영가철 0.180mol/L(10,000mg/L)로 주입시에는 0.5113/hr로 영가철의 주입량이 증가할수록 분해속도상수 역시 증가하는 것으로 나타났다.

<59> 영가철에 의한 페니트로티온의 분해 메커니즘을 분석하기 위해 영가철과 페니트로티온 반응시 페니트로티온의 분해에 따른 중간생성물 및 부산물의 농도변화를 GC-FID로 측정하고, 자외선-가시광선(UV-vis) 스펙트럼의 변화 및 이동현상을 관찰하여 영가철에 의한 페니트로티온의 분해경로를 도출하였다.

<60> 도 19는 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온의 분해시 페니트로티온 및 중간생성물, 부산물 농도변화를 나타낸 그래프이다.

<61> 도 19를 참고하면, 중간생성물질 또는 반응부산물질로 가정한 By-product A, B, C의 농도변화를 알 수 있으며, By-product B는 생성되었다가 점차 비율이 줄어들고, 최종반응산물은 대부분 By-product C가 차지하며 By-product A가 약간 부분을 차지하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 페니트로티온의 분해에 의한 반응산물의 생성현상은, 자외선-가시광선 분광분석의 그래프 변화를 이용한 영가철에 의한 페니트로티온의 분해경로 조사를 나타낸 도 20의 그래프에서도 확인할 수 있다.

<62> 도 20을 참고하면, 페니트로티온 10mg/L 수용액을 자외선-가시광선 스캐닝한 결과 200nm 이하의 방향족 특성 최대치를 제외하고, 280nm에서 페니트로티온의 특성 최대치를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 여기에 영가철 0.072mol/L를 주입시켜 반응하면서 자외선-가시광선 스펙트럼을 분석한 결과 280nm의 최대치는 감소하였으며, 반면에 240nm의 최대치에서 흡광도의 증가가 크게 나타났으며, 295nm에서 약간 증가하는 모습을 보였다.

<63> 도 19와 도 20을 참고하면, 210nm에서 최대치를 보이는 물질은 By-product C이며, 295nm에서 나타나는 물질을 By-product A라 할 수 있다.

<64> 상기와 같은 결과로 인해, 영가철에 의한 페니트로티온의 분해경로는 페니트로티온이 가수분해되어 Dimethoxythiophosphate 그룹이 떨어져 나가 3-메틸(Methyl)-4-니트로페놀(nitrophenol)이 생성되며, 이 물질은 다시 영가철에 의해 니트로벤젠 그룹이 환원되어 4-아미노(Amino)-m-크레졸(cresol)이 된 것으로서, 상기 실시예를 통해 분석한 결과 페니트로티온이 4-Amino-m-cresol으로 변환을 TLC 모니터로 authentic sample과 비교해 봄으로써 확인할 수 있었다.

<65> 도 21은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온의 분해 모델을 나타낸 분자구조이며, 도 22는 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온의 분해반응 동안 pH의 변화를 나타낸 그래프이다.

<66> 도 22를 참고하면, 니트로벤젠의 반응과 마찬가지로 반응시작시 pH를 3으로 조정한 후 영가철을 주입하고 반응이 시작되면서 영가철의 표면에서 환원적 분해반응으로 Fe의 급격한 부식이 일어나게 되고, 여기서 전자방출 및 여기에너지를 통하여 수용액 중에서 H_2O 또는 용존산소에 의해 OH^- 가 생성되어 수산화물의 침전이 발생되거나 OH^- 이온상태로 존재하여 pH를 약간 증가시키게 된다.

<67> 도 23은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온의 분해반응 동안 TOC의 변화를 나타낸 그래프로써, 영가철에 의한 흡착효과를 알아보기 위해 TOC 변화량을 분석하였다. 도 23를 참고하면 영가철 표면에서의 페니트로티온의 흡착은 거의 일어나지 않는 것을 알 수 있다,

<68> 본 발명의 실시예를 수행하는 과정에서 계속적으로 반응이 진행되는 동안 최적의 pH를 유지시키는 것이 어렵기 때문에 반응초기 pH 조건을 통해 최적반응조건을 도출하고자 하였다.

<69> 도 24는 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온 분해시 반응초기의 pH 영향을 나타낸 그래프로써, 반응초기 pH를 각각 달리하였을 때 영가철에 의한 페니트로티온의 분해효율을 조사한 결과를 나타낸다.

<70> 반응초기 pH 조건을 각각 산성, 중성, 알칼리성조건인 pH 3, pH 5, pH 7, pH 9로 조정한 후 영가철 0.036mol/L를 주입하면, 알칼리성 조건인 pH 9를 제외하고는 24시간 반응 후 실험수행된 모든 pH 조건에서 90% 이상의 분해 및 전환율을 나타내었으며, pH 3인 조건에서 가장 빠른 분해속도를 나타내고 있다. 각각의 pH 조건에서 페니트로티온의 반감기는 pH 3에서 7.5시간, pH 5에서 8.9시간, pH 7에서 9.2시간, pH 9에서 9.7시간으로 pH 3인

조건에서 가장 빠르게 분해되고 있음을 알 수 있다.

<71> 도 25는 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온 분해반응에서 각기 다른 반응초기 pH에서 분해속도상수를 나타낸 그래프이며, 다음의 표 5는 영가철 주입농도별 페니트로티온 분해특성인자를 나타낸 것으로서, 반응초기 pH를 각각 달리하였을 때 페니트로티온의 분해속도상수를 $\ln(C/C_0)$ 에 대한 시간의 함수로 나타내었다. 그 결과 반응초기 pH 3의 조건에서 0.0896/hr로 가장 높은 분해속도를 나타내었고, pH 5일 때 0.0765/hr, pH 7일 때 0.0733/hr을 나타내었고, pH 9의 조건에서 0.0679/hr로 가장 분해율이 낮게 나타났다.

표 5

pH of the initial reaction	Amount of ZVI used(mol/L)	Surface area of ZVI(m ² /g)	Rate constant, k	Half-life, t _{1/2} (hr)
3	0.036	1.2	0.0896	≒7.5
5	0.036	1.2	0.0765	≒8.9
7	0.036	1.2	0.0733	≒9.2
9	0.036	1.2	0.0679	≒9.7

<73> 상기와 같은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온의 분해실험에 대해서 페니트로티온이 4-Amino-m-cresol로 환원분해된 후에도 수중에 존재하는 유기오염물질을 완전 분해시키기 위해 환원반응 종결 후 수용액 중에 존재하는 Fe^{2+} 이온과 과산화수소(H_2O_2)를 주입하여 기존의 펜톤산화공정과 유사한 펜톤유사반응을 수행하였다.

<74> 도 26은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철/과산화수소 공정에 의한 페니트로티온의 환원-산화분해 반응모델을 나타낸 도면으로, 영가철/과산화수소 공정에 의한 페니트로티온의 환원-산화분해 반응모델에서와 같이 pH 3인 조건에서 페니트로티온이 3-Methyl-4-nitrophenol을 거쳐 4-Amino-m-cresol로 환원되고, 이 반응을 통해 생성되는 Fe^{2+} 이온이 첨가되는 과산화수소와 서서히 반응하여 OH라디칼을 형성하여 펜톤산화반응을 일으켜 유기오염물질을 산화하는 것을 알 수 있다.

<75> 도 27은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철/과산화수소 공정을 이용한 페니트로티온의 분해실험 동안 TOC 변화를 나타낸 그래프이다.

<76> 도 27을 참고하면, 영가철의 주입농도 0.036mol/L를 기준으로 하여 영가철 : 과산화수소 주입비율을 각각 1:0.1, 1:0.5, 1:1, 1:5로 주입하였을 때 TOC 제거효율은 대부분의 TOC 제거가 일어났다고 판단되는 4시간 후 각각 약 32.1%, 44.6%, 51.4%, 12.5%로 측정되었으며, TOC의 제거가 가장 급격하게 일어나고 있는 반응 1시간 후 각각 33.0%, 34.3%, 37.1%, 12.6%의 제거효율을 나타내었다.

<77> 영가철/과산화수소 반응시스템에서는 영가철과 과산화수소의 주입비율을 1:1로 주입하는 것이 가장 반응속도도 빠르고, 제거효율 또한 가장 높은 것으로 나타났다. 반면에 과산화수소의 주입비율이 낮을 때는 유기물질을 충분히 산화시킬 만큼의 OH라디칼을 형성하지 못하기 때문에 제거효율이 낮게 나타나며, 과산화수소의 주입비율을 증가시킴에 따라서 반응 중 생성되는 OH라디칼과 Fe^{2+} 간의 간섭으로 인해 Fe^{2+} 가 OH라디칼의 스캐빈저로써 작용하여 OH라디칼이 유기물 제거에 사용되지 못하고 수산화착물 형성에 참여함으로서 반응속도의 저하와 유기오염물질 제거효율의 저하를 가져오게 되는데 기인한 것이다.

<78> 상기와 같은 도 1 내지 도 27에 따른 본 발명의 실시예에 관해 설명하였으나, 본 발명의 영가철을 이용한 농약 성분 제거 방법은 니트로벤젠 및 페니트로티온의 제거에 한정되지 않고, 영가철을 이용하여 분해 및 처리가 가능하다고 알려진 Chlorinated methanes의 사염화탄소(Carbon tetrachloride, CCl_4), 클로로포름(Chloroform, $CHCl_3$), 디클로로메탄(Dichloromethane, CH_2Cl_2), 클로로메탄(Chloromethane, CH_3Cl), Chlorinated ethanes의 테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethene, C_2Cl_4), 트리클로로에텐(Trichloroethene, C_2HCl_3), cis-Dichloroethene, trans-Dichloroethene, 1,1-Dichloroethene($C_2H_2Cl_2$), 염화비닐(Vinyl Chloride, C_2H_3Cl), Chlorinated benzenes의 헥사클로로벤젠(Hexachlorobenzene, C_6Cl_6), 펜타클로로벤젠(Pentachlorobenzene, C_6HCl_5), 테트라클로로벤젠(Tetrachlorobenzene, $C_6H_2Cl_4$), 트리클로로벤젠(Trichlorobenzene, $C_6H_3Cl_3$), 디클로

로벤젠(Dichlorobenzene, $C_6H_4Cl_2$) 클로로벤젠(Chlorobenzene, C_6H_5Cl), Trihalomethanes의 브로모포름(Bromoform, $CHBr_3$), 디브로모클로로메탄(Dibromochloromethane, $CHBr_2Cl$), 디클로로브로모메탄(Dichlorobromomethane, $CHBrCl_2$), Other polychlorinated hydrocarbons의 폴리염화비페닐(PCBs), 다이옥신(Dioxins), 펜타클로로페놀(Pentachlorophenol, C_6HCl_5O), Heavy Metal ions의 수은(Mercury, Hg^{2+}), 은(Silver, Ag^+), 니켈(Nickel, Ni^{2+}), 카드뮴(Cadmium, Cd^{2+}), Pesticides의 DDT(dichloro-diphenyl-trichloroethane, $C_{14}H_9Cl_5$), 린덴(Lindane, $C_6H_6Cl_6$), Organic dyes의 Orange II($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$), Chrysoidine($C_{12}H_{13}ClN_4$), Tropaeolin($C_{12}H_9N_2NaO_5S$), Acid Orange/Red, Other organic contaminants의 N-nitrosodimethylamine($C_4H_{10}N_2O$), TNT($C_7H_5N_3O_6$), Inorganic anions의 중크롬산염(Dichromate, $Cr_2O_7^{2-}$), 비소(Arsenic, AsO_4^{3-}), 과염소산염(Perchlorate, ClO_4^-), 질산염(Nitrate, NO_3^-)의 분해 제거 또한 가능하다.

<79> 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

산업이용 가능성

<80> 본 발명은 영가철을 이용하여 농약성분을 제거함으로써 골프장, 농지 등의 발생배수 중에 함유된 농약성분 제거 등에 사용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

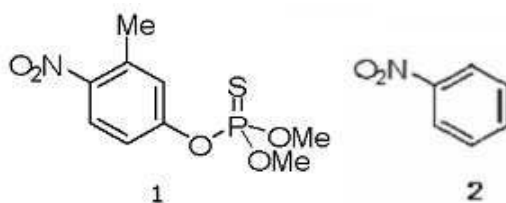
- <81> 도 1은 본 발명에 따른 영가철을 이용한 농약성분 제거 방법의 실시예에 사용된 페니트로티온과 니트로벤젠의 분자구조식,
- <82> 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 영가철의 주입농도에 따른 니트로벤젠의 제거 효율을 나타낸 그래프,
- <83> 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 영가철의 주입농도에 따른 니트로벤젠의 분해속도상수를 나타낸 그래프,
- <84> 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 니트로벤젠의 자외선-가시광선 분광분석을 나타낸 그래프,
- <85> 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 자외선-가시광선 분광분석의 그래프 변화를 이용한 영가철에 의한 니트로벤젠의 분해경로 조사를 나타낸 그래프,
- <86> 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 영가철에 의한 니트로벤젠의 분해 모델을 나타낸 분자구조식,
- <87> 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 니트로벤젠 분해산물과 아닐린의 자외선 스펙트럼을 비교한 그래프,
- <88> 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 니트로벤젠 분해산물과 아닐린의 TLC 분석결과 비교를 나타낸 도면,
- <89> 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 영가철에 의한 니트로벤젠의 분해반응 동안 pH의 변화를 나타낸 그래프,
- <90> 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 영가철에 의한 니트로벤젠 분해반응 동안 TOC의 변화를 나타낸 그래프,
- <91> 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 영가철에 의한 니트로벤젠 분해시 반응초기의 pH 영향을 나타낸 그래프,
- <92> 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 영가철에 의한 니트로벤젠 분해반응에서 각기 다른 반응초기 pH에서 분해속도상수를 나타낸 그래프,
- <93> 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 반응초기 pH에 따른 니트로벤젠 분해반응 동안 TOC의 변화를 나타낸 그래프,
- <94> 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 영가철/과산화수소 공정에 의한 니트로벤젠의 환원-산화분해 반응모델을 나타낸 도면,
- <95> 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 영가철/과산화수소 공정을 이용한 니트로벤젠의 분해실험 동안 TOC 변화를 나타낸 그래프,
- <96> 도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 영가철/과산화수소 반응과 펜톤산화반응에 의한 니트로벤젠 분해능을 비교

한 그래프,

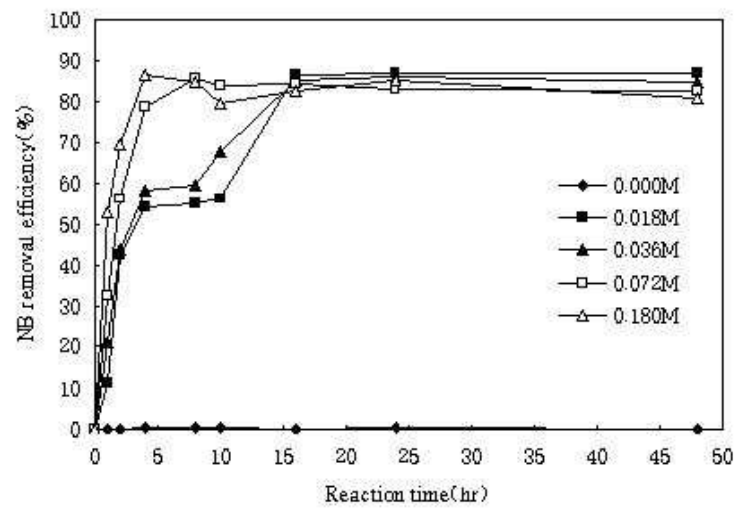
- <97> 도 17은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철의 주입농도에 따른 페니트로티온의 제거효율을 나타낸 그래프,
- <98> 도 18은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철의 주입농도에 따른 페니트로티온의 분해속도상수를 나타낸 그래프,
- <99> 도 19는 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온의 분해시 페니트로티온 및 중간생성물, 부산물 농도변화를 나타낸 그래프,
- <100> 도 20은 본 발명의 다른 실시예에 따른 자외선-가시광선 분광분석의 그래프 변화를 이용한 영가철에 의한 페니트로티온의 분해경로 조사를 나타낸 그래프,
- <101> 도 21은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온의 분해 모델을 나타낸 분자구조식,
- <102> 도 22는 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온의 분해반응 동안 pH의 변화를 나타낸 그래프,
- <103> 도 23은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온의 분해반응 동안 TOC의 변화를 나타낸 그래프,
- <104> 도 24는 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온 분해시 반응초기의 pH 영향을 나타낸 그래프,
- <105> 도 25는 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철에 의한 페니트로티온 분해반응에서 각기 다른 반응초기 pH에서 분해속도상수를 나타낸 그래프,
- <106> 도 26은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철/과산화수소 공정에 의한 페니트로티온의 환원-산화분해 반응모델을 나타낸 도면,
- <107> 도 27은 본 발명의 다른 실시예에 따른 영가철/과산화수소 공정을 이용한 페니트로티온의 분해실험 동안 TOC 변화를 나타낸 그래프.

도면

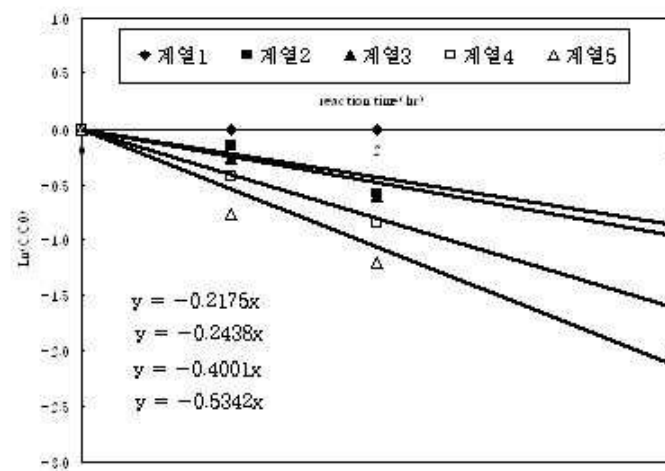
도면1



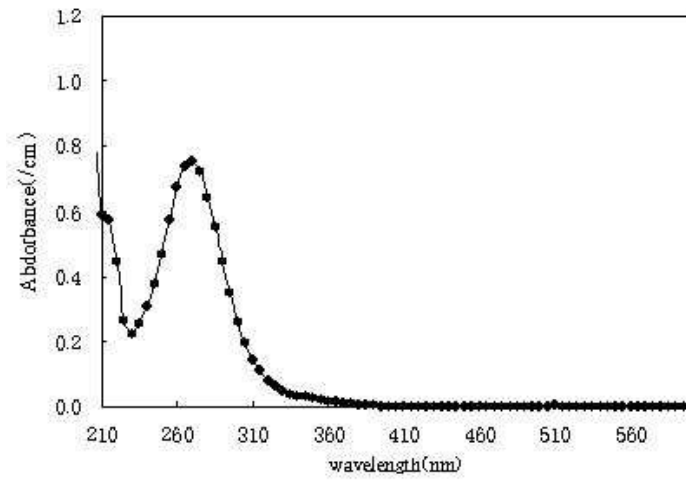
도면2



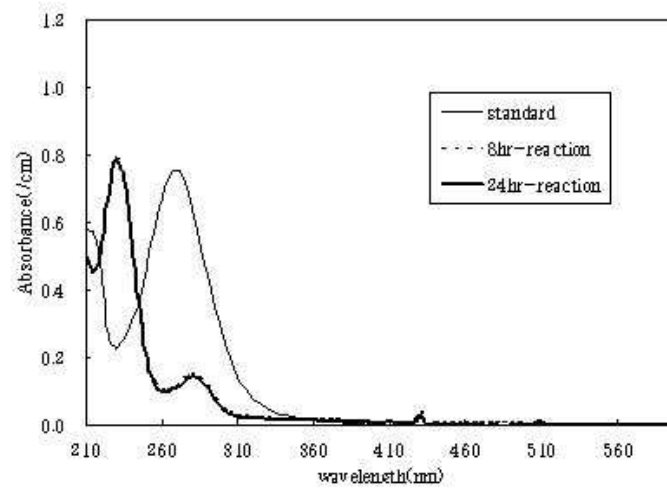
도면3



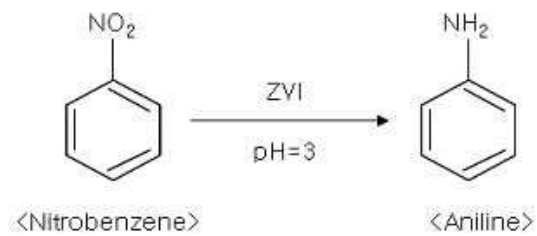
도면4



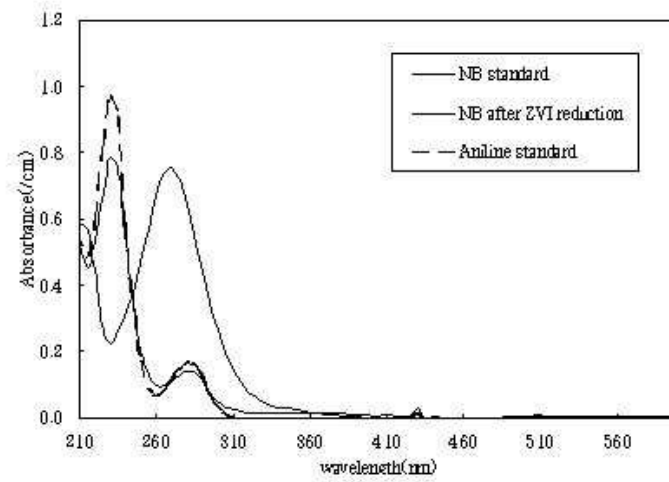
도면5



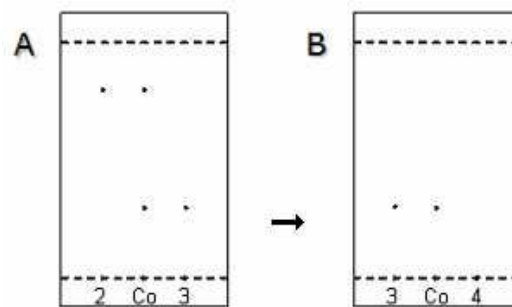
도면6



도면7



도면8



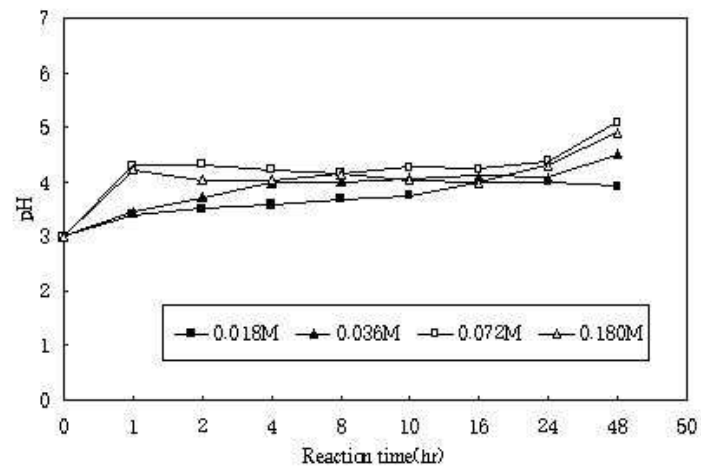
2 : Nitrobenzene point

Co : Nitrobenzene + mediated product

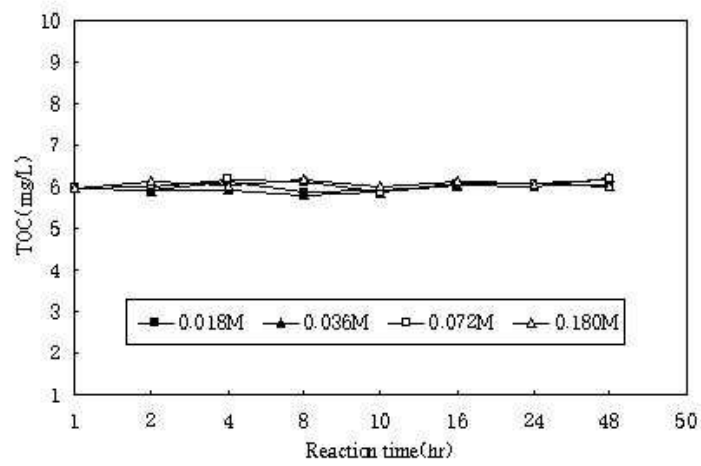
3 : Aniline

4 : the others

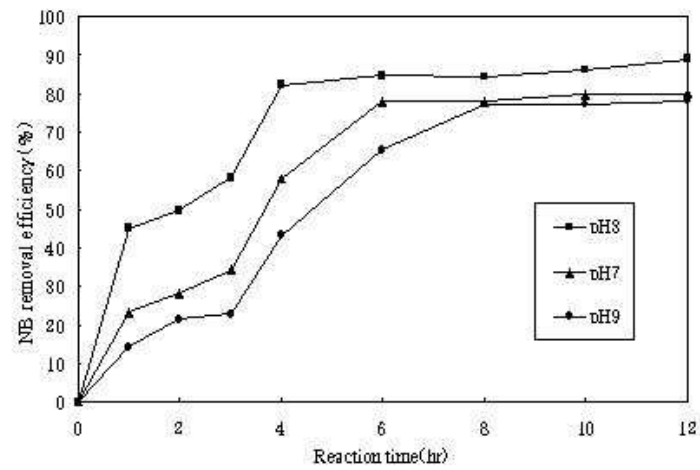
도면9



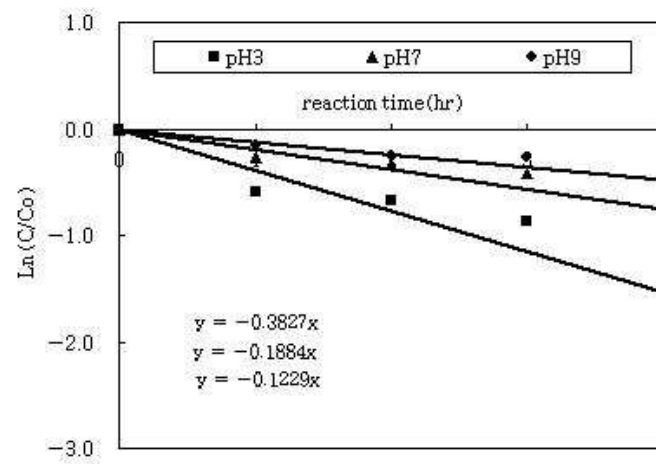
도면10



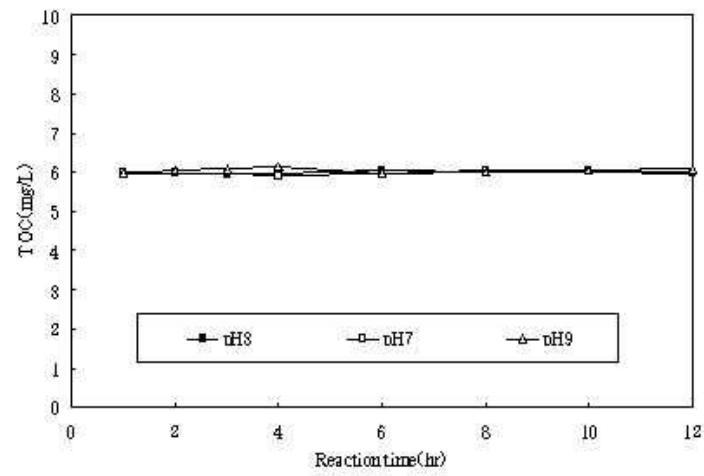
도면11



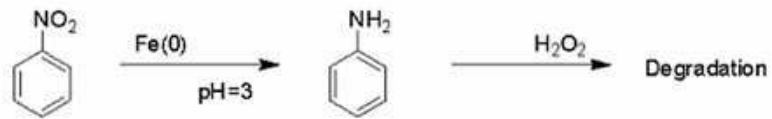
도면12



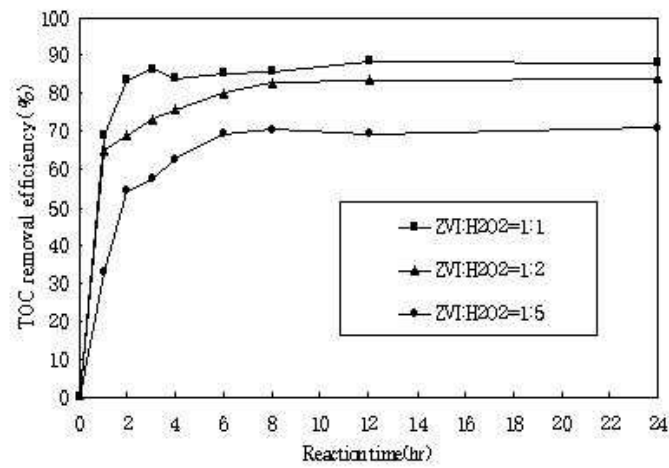
도면13



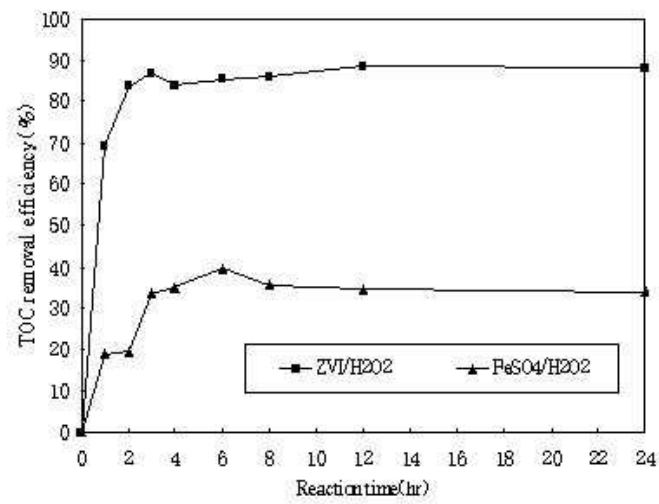
도면14



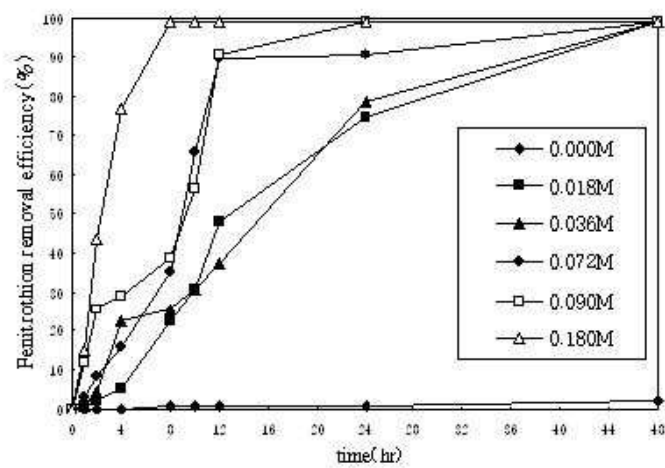
도면15



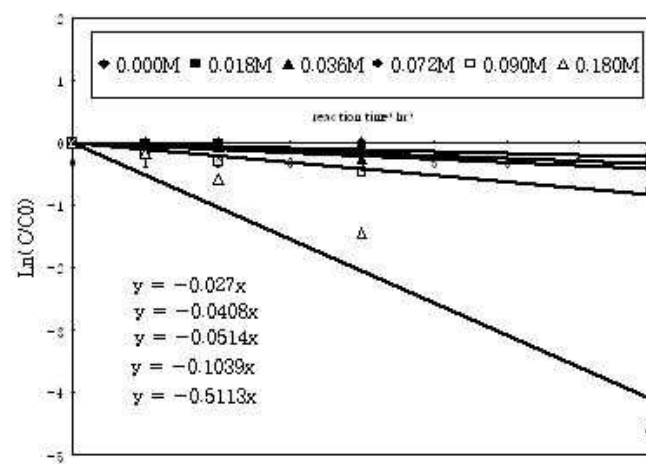
도면16



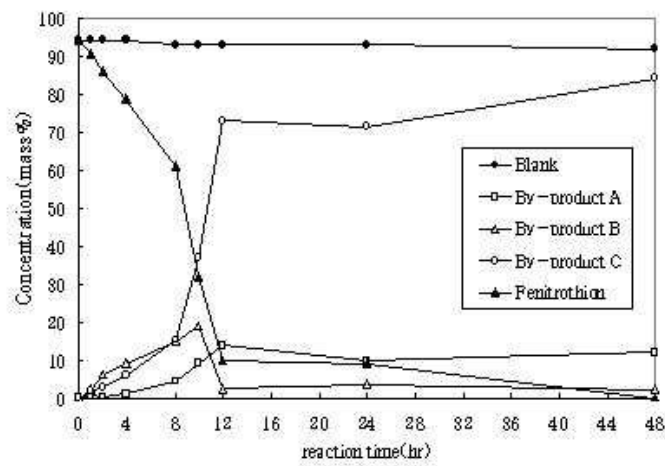
도면17



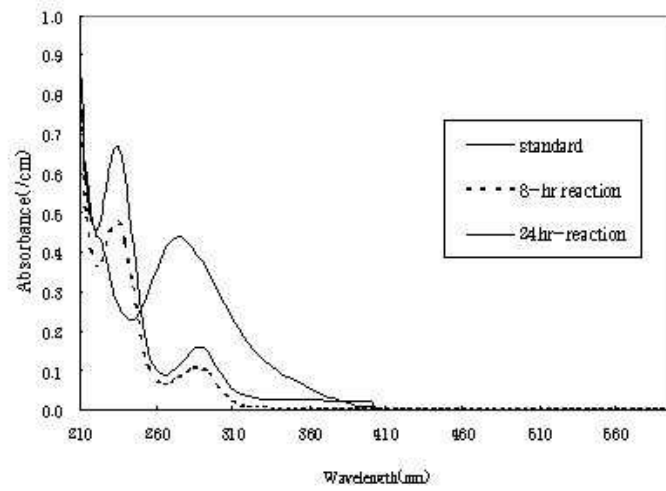
도면18



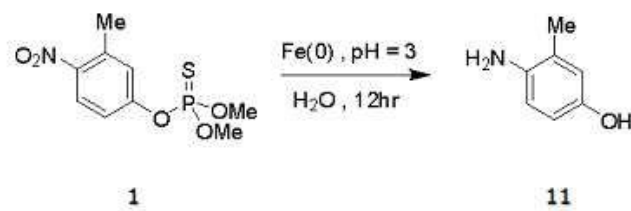
도면19



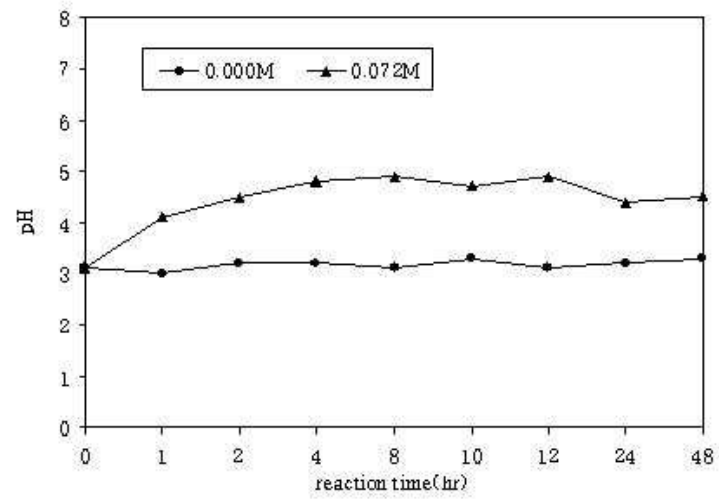
도면20



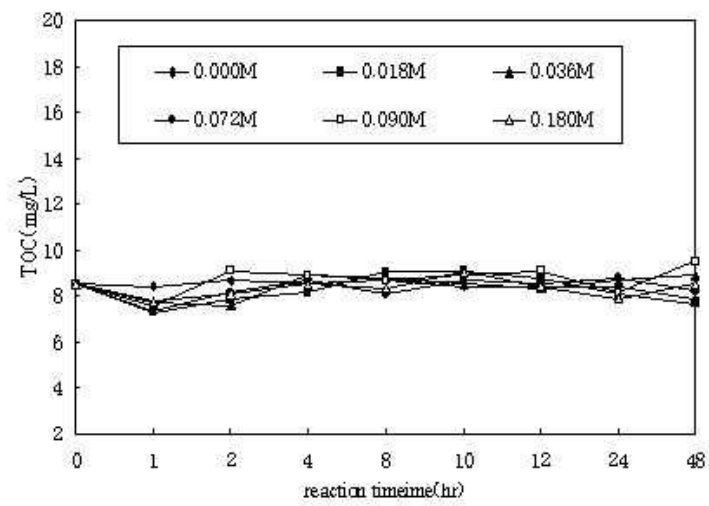
도면21



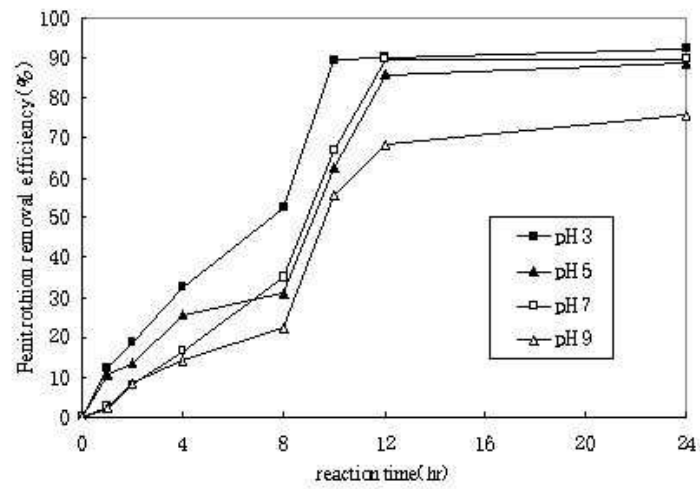
도면22



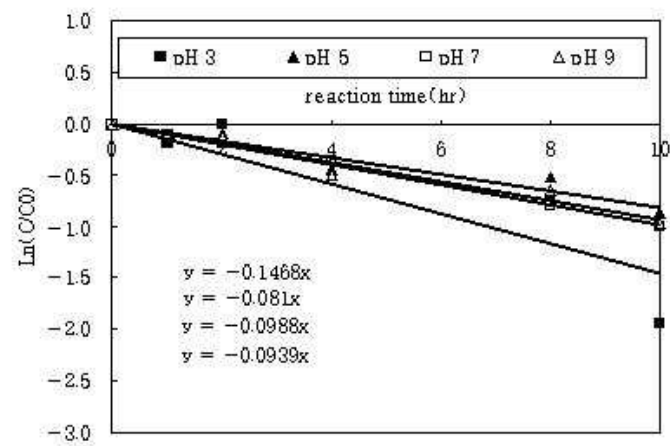
도면23



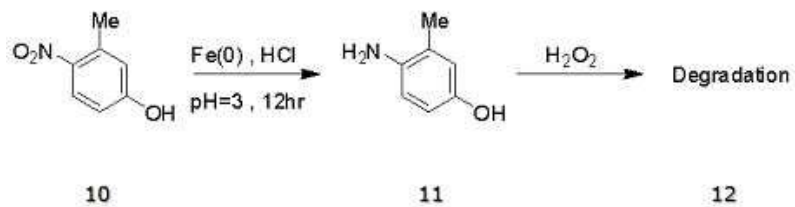
도면24



도면25



도면26



도면27

