



工學碩士 學位論文

Potassium Ferrate(VI)를 이용한 Trichloroethylene 분해특성 연구



釜慶大學校 大學院

環境工學科

南 柱 熙

Potassium Ferrate(VI)를 이용한 Trichloroethylene 분해특성 연구



釜慶大學校 大學院

環境工學科

南 柱 熙

南柱熙의 工學碩士 學位論文을 認准함

2012年 2月 24日





List

List ·····	••••••i
List of Tables	······iii
List of Figures	······iii
Abstract	•••••• v

I . 서론 ··································

Ⅱ. 이론적 배경	4
2.1. Trichloroethylene(TCE)	4
2.1.1. 정의 및 특성	4
2.1.2. 물리화학적 특성	5
2.1.3. 인체에 미치는 영향	6
2.1.4. TCE의 분해경로 및 예상 중간생성물	7
2.2. Ferrate(VI) ······	9
2.2.1. Ferrate(VI) 개요 ·····	9
2.2.2. Ferrate(VI) 특성 ······1	0
2.2.3. Ferrate(VI) 연구동향	2
2.2.4. Ferrate(VI) 응용범위	2
2.2.5. Ferrate(VI)의 합성	4
2.2.5.1. 습식산화법(Wet oxidation)	4
2.2.5.2. 건식산화법(Dry oxidation)1	5
2.2.5.3. 전기화학적 산화법(Electrochemical oxidation)	6
Ⅲ. 실험방법	7
3.1. 습식산화법에 의한 Potassium Ferrate(VI) 제조	7
3.2. 제조된 Potassium Ferrate(VI) 분말 분석	9
3.3. 반응기의 구성	0
3.4. 분석방법	0
3.5. 중간생성물 분석	3
Ⅳ. 결과 및 고찰	4
4.1. 제조된 Potassium Ferrate(VI) 분석 ···································	4

4.2. 영향인자에 따른 TCE 분해효율 ~~~~ 25
4.2.1. Blank Test25
4.2.2. Ferrate(VI)에 의한 BT 분해반응의 반응차수 결정
4.2.3. Ferrate(VI)의 주입량 변화에 따른 TCE 분해효율
4.2.4. pH 변화에 따른 TCE 분해효율
4.2.5. 초기 TCE 농도 변화에 따른 TCE 분해 효율
4.2.6. 수용액 온도 변화에 따른 TCE 분해 효율
4.2.7. 활성화 에너지
4.2.8. TCE 분해에 따른 Cl 이온의 생성
4.3. 중간 생성물 분석 및 Degradation pathways

Ⅴ. 결론
IT NOTIONAL
VI. 참고문헌

List of Tables

Table	1 (Chemical iden	tity	of TCE ·····		•••••			
Table	2	Comparison	of	reduction	potential	of	ferrate(VI)	with	other
		oxidants used	l in	water trea	tment				····· 11

List of Figures

AND TIONAL (
Fig. 1-(a) Reaction pathway for TCE oxidation
Fig. 1-(b) Reaction pathway for TCE oxidation8
Fig. 2 Structure of ferrate(VI)9
Fig. 3 Flowchart of wet oxidation method
Fig. 4 Schematic of experimental setup for the reaction of aqueous TCE
21
Fig. 5 Diagram for TCE analytical procedure22
Fig. 6 Blank test of TCE. (Experimental conditions : CO=1ppm, pH=7.0,
Temp.=25±1°C)
Fig. 7 Effect of the ferrate(VI) dosage on degradation of TCE. (Experimental
conditions : CO=1ppm, pH=7.0, Temp.= 25 ± 1 °C)29
Fig. 8 Time vs 1/C - 1/C0 plot for Fe(VI) dosage. (Experimental conditions :
CO=1ppm, pH=7.0, Temp.=25±1°C)
Fig. 9 Fe(VI) dose vs. rate constant(k). (Experimental conditions : C0=1ppm,
pH=7.0, Temp.=25±1°C)
Fig. 10 Effect of pH on the degradation efficiency of TCE by ferrate(VI).
(Experimental conditions : C0=1ppm, Fe(VI)=4mg/L, Temp.= 25 ± 1 °C) \cdot 34
Fig. 11 Time vs 1/C - 1/C0 plot for pH. (Experimental conditions : C0=1ppm,
Fe(VI)=4mg/L, Temp.=25±1°C, pH 3, 5, 7)
Fig. 12 Time vs 1/C - 1/C0 plot for pH. (Experimental conditions : C0=1ppm,
Fe(VI)=4mg/L, Temp.=25±1°C, pH 9, 11)
Fig. 13 pH vs. rate constant(k) by Fe(VI). (Experimental conditions : CO=1ppm,
Fe(VI)=4mg/L, Temp.=25±1°C)

Fig.	14	Degradation of TCE at different initial TCE concentration. (Experimental
		conditions : Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0, Temp.=25±1°C)
Fig.	15	Time vs $1/C$ – $1/C0$ plot for initial TCE concentration. (Experimental
		conditions : Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0, Temp.=25±1°C)40
Fig.	16	initial TCE concentration vs. rate $constant(k)$ by $Fe(VI)$. (Experimental
		conditions : Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0, Temp.= 25 ± 1 °C)41
Fig.	17	Effect of the temperature on degradation of TCE by ferrate(VI).
		(Experimental conditions : CO=1ppm, Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0) 44
Fig.	18	Time vs $1/C$ - $1/C0$ plot for temperature. (Experimental conditions :
		C0=1ppm, Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0)45
Fig.	19	Temperature vs. rate constant(k). (Experimental conditions : CO=1ppm,
		Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0) 46
Fig.	20	1/T(absolute temperature) vs. lnk(rate constant). (Experimental conditions :
		CO=1ppm, Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0)47
Fig.	21	Comparison of TCE degradation to appearance of chloride ion. (Experimental
		conditions : CO=1ppm, Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0)
Fig.	22	Reaction pathway for TCE oxidation. Species in boxes were detected in the
		experiments51
Fig.	23	Mass spectrum of TCE (Ret. time: 11.401 min.) 52
Fig.	24	Mass spectrum of Ethyl Chloride (Ret. time: 3.608 min.)
Fig.	25	Mass spectrum of Chloroform (Ret. time: 6.917 min.)53
Fig.	26	Mass spectrum of Ethylene (Ret. time: 7.458 min.)
Fig.	27	Mass spectrum of 1,2-dichloroethane (Ret. time: 7.458 min.) … 54
Fig.	28	Mass spectrum of 1,1,2-trichloroethane (Ret. time: 7.458 min.) 54

A Study on the degradation of Trichloroethylene by Ferrate(VI)

Ju Hee Nam

Department of Environmental Engineering, Graduate School,

Pukyong National University

Abstract

Trichloroethylene(TCE) which has been widely used as industrial solvents for decreasing metals and for dry cleaning is a major concern and a serious threat to human health . Many soils and ground water have been contaminated as a result of leaks from underground storage tanks and improper disposing practices. This contamination is one of the recent major issues because this chemical is toxic, non-biodegradable and extremely persist in the environment.

There have been many recent works on oxidation processes even though the half life of oxidative degradation for chlorinated organic compounds is of the order of several minutes in Fenton's reagent, ozone, and O_3/H_2O_2 systems. An apparent limitation with these reactions are that the key reactive intermediate, hydroxyl radical generated in these advanced oxidation processes(AOPs) strongly reacts with common inorganic species in ground water.

Ferrate(Fe(VI)) is a powerful oxidant over wide pH range and can be used as an environmentally friendly chemical in treated and natural water. The redox potential of ferrate(VI) are 2.20V and 0.72V under acidic and alkaline conditions, respectively. During the oxidation reaction, ferrate(VI) is reduced to Fe(III) ions or ferrihydrite($Fe(OH)_3$), resulting in the simultaneous coagulation in a single unit process. In addition, ferrate(VI) is an efficient coagulant for removing toxic contaminants after oxidation. Therefore, ferrate(VI) can serve as a dual-function chemical reagent in water treatment.

In this study, the degradation characteristics of TCE by Ferrate(VI) oxidation have been studied. The degradation efficiency of TCE in aqueous solution was investigated at various pH values, Ferrate(VI) doses, initial concentrations of TCE and aqueous solution temperature values. GC-ECD was used to analyze TCE. The optimum conditions of TCE degradation were obtained pH 7.0 and 25°C in aqueous solution. Also, the experimental results showed that TCE removal efficiency increased with the decrease of initial concentration of TCE. And intermediate products were identified by GC-MS techniques. Ethyl Chloride. Chloroform. Ethvlene. 1.2-dichloroethane and 1,1,2-trichloroethane were identified as a reaction intermediate, and Cl was identified as an end product.

I. 서론

산업의 근대화와 더불어 많은 독성 물질이 배출되고 있으며 이들의 처 리가 커다란 사회문제가 되고 있다. 요근래 우리나라에서는 화학 공장을 비롯하여 기계 및 반도체공장에서는 많은 양의 독성물질을 배출하고 있는 데 이러한 공업폐수는 가정폐수와 비교하여 몇가지 다른 특성을 지니고 있다. 자연상태에서 존재하지 않는 수많은 유기화합물이 다량으로 배출되 는 공업폐수는 난분해성 물질을 포함하여 자연생태계에 오래 잔류하여 생 태계파괴를 초래할 뿐 아니라 인간과 접하게 되면 공중보건에도 악영향을 미친다.

국내 폐수에 흔히 발견되는 chlorinated aliphatic compounds의 일종인 trichloroethylene(TCE)은 기계 공업의 세정제로 널리 사용되며 식품공업 이나 세탁시의 dry-cleaning agent로도 사용되며 이 물질은 이미 우리나 라를 포함한 여러 나라에서 규제대상물질로 삼아 엄격히 규제를 하고 있 는 실정이다. 우리나라에서는 TCE를 상수도 수절 검사기준 및 먹는 물 기준(먹는물 수질기준 및 검사등에 관한 규칙 제2조 및 별표1, 일부개정 2011.2.1, 환경부령 제 395호)으로 두고 있으며 0.03mg/L이하로 기준하고 있다. 그리고 환경기준에서는 호소와 하천영역에서는 TCE 수질기준이 없 지만 해역과 지하수에서 기준을 두어 해역에서는 0.03mg/L, 지하수 먹는 물 기준과 생활용수, 농업용수, 어업용수 기준에서는 0.03mg/L, 지하수 공 업용수로는 0.06mg/L이하로 기준하고 있다(환경정책기본법 시행령 별표1 환경기준, 일부개정 2011.4.28, 대통령령 제 22909호). 따라서 오존층 파괴 의 주요 원인물질이며 발암물질인 TCE는 우리 생활주변에서 쉽게 접할 수 있는 유독성물질로서 이에 대한 대책이 절실히 필요하다.

TCE 제거를 위해 다양한 공정이 개발되었는데 소각, 흡착, 흡수, air

bubblinjg, 농축응축, 생물 여과법(bio-filtration method)등의 공정이 있다. 흡수와 흡착은 액상과 고형상의 2차 오염물을 유발하며 농축과 생물여과 법은 적용이 한정되어 있고 소각은 분해효율은 좋지만 설치비용과 에너지 소비량이 높아¹⁾ 새로운 기술 개발이 요구된다.

최근에는, OH 라디칼과 같은 보다 강력한 산화력을 가지는 물질을 이용 한 처리 기술에 많은 관심이 증가하였으며, 이러한 화학적 수처리 방법을 고도 산화 공정(AOP, Advanced Oxidation Process)이라 부른다. OH 라 디칼을 생성하는 방법에 따라, 펜톤 및 광펜톤 기술(Fe²⁺/H₂O₂, Fe³⁺/H₂O₂/UV), 오존 기술(O³/OH⁻, O³/UV, O³/H₂O₂), 광촉매 기술 (TiO₂/UV)을 대표적 고도 산화 공정으로 들 수 있으며, 초음파, 전자빔, 플라즈마 등을 이용하는 고도 산화 기술의 기초 연구도 활발히 진행되고 있다².

그러나 OH 라디칼은 매우 강력한 산화제로 많은 유기 오염 화합물을 완 전히 산화시킬 수 있지만, 반응성이 선택적이지 못한다는 단점이 지적되 었다. 즉, 강력한 산화력을 가지는 OH 라디칼은 산화반응을 의도하는 화 학물질과의 반응보다도 물속에 존재하는 배경 화합물들 또는 OH 라디칼 을 생성시키는데 투입된 반응물질과의 불필요한 반응으로 산화반응의 전 체적인 효율을 저하시키게 된다. 이러한 근본적인 단점이외에도 여러 고 도 산화 기술들은 개별적인 취약점을 지니고 있는데, 예로 들면, 펜톤 및 광펜톤 기술은 산성 영역에서만 적용이 가능하며, 오존 기술은 기상의 오 존을 발생시켜 적용하는 과정에서 에너지 손실이 커, 비경제적으로 되는 경우가 많으며, 광촉매 기술은 비균일상 반응으로 처리 효율이 낮은 것으 로 알려졌다. 따라서 최종 산화반응을 목표로 하지 않더라도, 독성이 덜한 반응 중간 생성물까지의 산화반응을 선택적으로 달성할 수 있는 고난도 선택적 산화기술의 개발이 요구된다고 하겠다.

이러한 선택성이 있는 산화기술로는 페레이트(ferrate, Fe(VI)) 산화기술 이 있다. 이 기술은 산화 선택성이 탁월할 뿐만 아니라 산화반응을 일으 키기 위해 사용되는 반응물질들과 그 산화 생성물이 유해성이 없거나 낮아, 환경친화적 산화기술로 가능성이 높게 제시되고 있다.

따라서 본 연구에서는 새롭고 효율적이며 환경 친화적 산화제인 ferrate(VI)를 이용하여 TCE의 분해특성에 대해 알아보고 그에 따른 ferrate(VI)의 성능을 확인하여 수처리 기술로서 TCE 처리에 적용을 제시 하고자 한다. 사용된 ferrate(VI)는 습식산화법에 의해 직접 합성한 potassium ferrate(VI)이며, 본 연구의 영향인자로는 ferrate(VI)의 주입량, pH조건, 대상물질의 초기농도, 수용액의 온도가 고려되었다. TCE분석은 GC/ECD로 하였고 마지막으로 TCE의 분해경로에 대한 연구를 위해 중 간생성물과 최종생성물에 대한 분석은 GC/MS를 통해 진행되었다.



Ⅱ. 이론적 배경

2.1. Trichloroethylene(TCE)

2.1.1. 정의 및 특성

TCE는 이중결합하고 있는 탄소에 염소가 3개, 수소가 1개 붙어 있는 구조로 달콤한 냄새를 풍기는 무색 투명한 액체로써, 사업장에서 금속기 계 부품의 탈유지 세정제, 금속 표면의 건조, 섬유공업에서의 세척과 염 색, 일반 용해제, 라커의 희석제, 유리나 광학기구의 세척제 및 피혁의 지 방 제거제 등으로 널리 사용되는 유기용제이다³⁾

(1)녹는점과 끓는점

TCE는 상온에서 액체로 존재한다. TCE는 금속부품의 세척을 할 때 온 도를 대부분 높여 사용하게 된다. 그러나 끓는점 이하라 하더라도 작업장 에서 TCE를 사용할 때 온도를 높이면 증기압이 올라가게 되므로 휘발가 능성이 높아진다. S CH O

(2)용해도

TCE는 물에 잘 녹지 않고, 비중이 무거우므로 물과 같이 있으면 밑으 로 가라앉으며, 에테르, 클로로폼, 아세톤, 벤젠 및 알코올류 등을 포함하 는 유기용제에 용해된다.

(3)냄새 서한도

TCE의 경우 냄새를 맡을 수 있는 최저 농도가 21.4ppm으로 보고되어 졌다. 냄새가 나면 이미 공기중 농도가 매우 높다고 판단할 수 있다.

(4)휘발성/가연성

TCE는 휘발성이지만, 상온에서 화재 및 폭발의 위험은 없다. 410℃의 높은 온도에서만 자연 점화가 이뤄진다.

2.1.2. 물리화학적 특성

TCE의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1	l Chemical	identity	of TC	E

Characteristic	Trichloroethylene
	Acetylene trichloride
	Etylene trichloride
	1-chloro-2,2-dichloroethylene
C	1,1-dichloro-2-chloroethylene
Synonyms	Ethinyl trichloride
NA	Trichloroethene
19	1,1,2-trichloroethylene
15	1,1,2-Trichloroethene
Molecular Formula	C_2HCl_3 , $CIHC=CCl_2$
Chemical structure	
12	
CAS number	79-01-6
Molecular Weight	131.39
Freezing Point	-73℃
Boiling Point	87°C
Density	1.46 g/cm 3 (liquid) at 20 °C
Solubility in Water	1.280 g/L (25°C)
Flash Point	No data
Appearance	Colorless liquid

2.1.3. 인체에 미치는 영향

TCE는 주로 증기상태로 확산되어 호흡기 또는 피부를 통해 체내에 흡 수되며, 흡수된 TCE는 혈액을 따라 유사 지방질이 많은 중추 신경계에 작용하여 두통, 현기증, 진전, 구토, 졸음 등이 나타나고, 심하면 의식을 잃거나 사망할 수 있다. 낮은 농도에서 장기간 폭로된 경우에는 기억력 감퇴, 의욕상실, 정서불안 등의 신경계 증상과 간이나 신장에 영구적 장해 를 초래할 수 있다^{3),4)}. 특히 여러보고에서 TCE는 발암물질로 의심되어져 왔으며 미국국립암협회(U.S. National Cancer Institute, NCI)의 발암성에 대한 경고 때문에 커피 제조업의 카페인 제거 공정에서 TCE 사용을 금 지하였다³⁾. 한편, Henschler든 동물 실험에서 TCE에 의한 암 유발 작용 은 1-염소-2,3-에폭시 프로관과 1,2 에폭시부탄 등의 안정제 성분에 기인 한 것이라 주장하기도 하였다⁵⁾. 위와 같은 많은 건강위해 작용에도 불구 하고 TCE가 사업장에서 널리 사용되는 이유는 기름과 지방 및 수지에 대한 뛰어난 용해성, 휘발성, 불연성과 가격면에서의 경제성 때문이다⁴⁾. TCE의 가장 두드러진 독성은 중추신경계 억제 작용이며 이외에도 시

력장애, 피로, 오심, 구토, 피부증상 등의 증상이 보고된 바 있다. 고농도의 TCE에 노출된 근로자에서 간조직의 괴사가 초래되었다는 보 고들이 있으며 드라이클리닝 용액으로 사용하는 경우에는 급성 간독성을 초래한다는 보고가 있다. 반복적으로 피부에 노출되는 경우에는 탈지 작 용에 의해 피부가 트고, 홍반 등의 피부 자극 증상이 나타날 수 있으며 일부의 보고에 의하면 전신적 흡수를 통한 과민면역반응의 일종으로 간장 장애를 동반한 다형홍반, 스티븐스존슨증후군, 독성표피융해괴사증 등의 심각한 전신피부증상을 유발하기도 한다.

2.1.4. TCE의 분해경로 및 예상 중간생성물

지금까지의 TCE 산화분해반응과 관련된 연구로 미루어 볼 때 예상 분해경로들을 추정하여 Fig 1-(a)와 Fig 1-(b)에 나타내었다.

첫번째로 추정할 수 있는 분해경로는 TCE가 Dichloroacetylchloride 로 산화되거나 Chloroform으로 분해되어 최종적으로 CO, CO2, H⁺, Cl⁻로 분해되는 과정이다⁶⁾.

두 번째로 추정할 수 있는 분해과정은 TCE에서 CI 이 떨어져 나가면 서 Dichloroetylene으로 분해되거나, TCE에서 CI 와 H⁺가 함께 떨어져 나 가면서 Dichloroacetylene으로 분해되는 것이다. Dichloroetylene에서 CI 가 한번 더 떨어져 나가면 Vinyl chloride로 분해되고, Dichloroacetylene 에서 CI⁻가 떨어지고 H⁺가 붙으면 chloroacetylene으로 분해된다. chloroacetylene에서 CI 가 떨어져나가면 acetylene으로 분해되고, Vinyl chloride와 acetylene이 산화되면 Ethylene으로 분해된 후, 다음 단계로 ethane으로 분해된다^{7),8),9)}.

ethane은 지속적인 반응에 의해 Clycolic acid, Glyoxylic acid, Oxalic acid로 분해되고, 최종으로 Carbon dioxide로 분해된다¹⁰⁾.



Fig 1-(a). Reaction pathway for TCE oxidation



Fig 1-(b). Reaction pathway for TCE oxidation

2.2. Ferrate(VI)

2.2.1. Ferrate(VI) 개요

Ferrate(VI)의 구조식은 FeO4²⁻로 Fig. 2과 같이 '4'개의 산소원자가 중 앙의 철 원자에 공유 결합되어 있는, 사면체 구조로 되어 있고 철의 산화 상태는 '6 (VI)'가 이다. ferrate(VI)는 고체상태의 안정한 염 화합물로 제 조될 수 있기 때문에, 기존의 액상 및 기상 상태의 산화제들에 비하여, 저 장과 운반, 그리고 그 수처리 적용이 매우 편리하다는 장점이 있다. 또한 ferrate(VI)는 그 최종 산화반응 생성물이 용해도가 매우 낮은 '3 (III)'가 철염이라는 점에서 환경친화적 산화제이며, '3'가 철염은 응집제로서도 활 용될 수 있다. 일부 선행연구에 의하면, ferrate(VI)는 선택적 산화반응을 하며, 특히 'sulfur' 또는 'nitrogen'을 포함하는 유, 무기 화학물질과의 반 응이 빠른 것으로 보고되어 있다. 또한, 정수공정의 산화반응에 적용하였 을 경우, 트리할로 메탄이나 브로메이트와 같은 산화 부산물 생성의 가능 성이 낮을 뿐만 아니라, 소독 효과도 뛰어나, 정수 공정에서, 염소나 오존 의 대체 산화제로서 주목을 받기도 하였다^{11),12)}.



Fig. 2 Structure of ferrate(VI)

2.2.2. Ferrate(VI) 특성

Ferrate(VI)는 1702년 G. E. Stahl이 발견한 후로, 물리화학적 성질을 규명하기 위한 많은 노력이 진행되어 왔고^{13)~17)}, 상당한 진보가 이루어지 고 있다. Ferrate(VI) 화합물은 매우 유용한 환경친화적인 화학물인 반면, 다루기가 어렵고 제조하기가 까다로운 화합물이다.

FeO₄²⁻이온과 Na, K, Rb, Cs, Ba 등을 양이온으로 하는 염은 다양한 방법으로 얻을 수 있지만, 순수한 물질은 단지 몇 가지 방법에 의해서만 가능하다. 이 화합물들은 두가지 비공유 전자쌍을 가진 사면체 모양의 FeO₄²⁻이온을 가진다. FeO₄²⁻이온은 강염기에서는 매우 안정하지만 중성 이나 약염기 용액에서는 다음과 같은 반응경로로 분해를 일으킨다.

$$2\text{FeO}_4^{2^-} + 10\text{H}^+ \to 2\text{Fe}^{3^+} + 1/2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$$
(1)

이 물질은 과망간산염이 NH₃를 N₂로, Cr^{II}를 Cr²⁻로, 아비산염을 비산염 으로 산화하는 것보다 더 강한 상화제로 작용할 뿐만 아니라 유기물질안 에서 강한 산화제이다. Potassium ferrate는 강한 산화제로서 잘 분해되고 많은 방법으로 반응을 한다. 예를들면, Potassium ferrate는 수용액에서 빠르게 반응하여 다음과 같은 방법으로 ferric hydroxide를 생성한다.

$$4K_2FeO_4 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8KOH + 3O_2$$
(2)

Ferrate 이온은 매우 큰 전기성을 띄며, 산화 환원 포텐셜은 알칼리 전 해질에서 약 0.72Volt이고, 산전해질에서 약 2.2Volt까지 변한다. 그러므로 pH값을 변환함으로써 산화환원 전위값을 조절할 수 있다^{18)~32)}. Table 2에 Ferrate(VI) 및 수처리 공정에서 주로 사용되고 있는 산화제들이 수용액 상에서 갖는 산화력을 비교하여 나타내었다³³⁾.

알칼리도가 높을수록 분해속도는 더 느려지지만, 생성되는 Fe(OH)₃가 분해반응에 즉시 영향을 준다. 그리하여 ferrate ion(FeO₄²⁻)의 분해는 ferric hydroxide가 조금 있을 경우에도 즉시 진행된다. 또한 약간의 어떤 금속과 유기물이 섞였을 때 강한 알칼리 용액에서도 ferrate(VI)이온이 감 소되거나 분해가 일어난다. 또한 많은 양의 반응물이나 ferrate 생성시 부 생성물(H₂O, NaCl, Fe(OH)₃)은 용액상태에서 Ferrate(VI)의 분해속도를 빠르게 한다. 이러한 이유로 ferrate(VI)가 합성시 생성 양이 매우 적어 상업적으로 적용되기 어려울 수 있다는 문제가 제기되고 있다. 그러나 생 성되는 Fe(OH)₃는 흡수제로서의 기능 등을 포함하는 유용한 기능을 가지 고 있다.

Table 2 Comparison of reduction potential of ferrate(VI) with other oxidants used in water treatment

Oxidant	pН	Chemical reaction	Potential , V
Formata	Acidic	$\operatorname{FeO_4^{2^-}} + 8\operatorname{H^+} + 3\operatorname{e^-} \leftrightarrow \operatorname{Fe}^{3^+} + 4\operatorname{H^2O}$	2.20
Ferrate	Basic	$FeO_4^{2^-} + 4H_2O + 3e^-$ $\leftrightarrow Fe(OH)_3 + 5OH^-$	0.70
Hypochlorite	Acidic	$HClO + H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow 2Cl^{-} + H_2O$	1.48
	Basic	$ClO^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^- + 2OH^-$	0.84
Ozone	Acidic	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2.08
	Basic	$O_3 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow O_2 + 2OH^-$	1.24
Hydrogen	Acidic	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.78
peroxide	Basic	$H_2O_2 + 2e^- \leftrightarrow 2OH^-$	0.88
Domeson accusto	Acidic	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68
rermanganate	Basic	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.59

2.2.3. Ferrate(VI) 연구동향

국외 ferrate(VI)의 수처리 적용의 연구를 간략히 살펴보면, 1990년대 이 전에는 ferrate(VI)의 소독제 또는 응집제로서의 기능성을 검토하는 연구 논문이 일부 있으며³³⁾, 1990년대 이후에는, ferrate(VI)를 개별 유, 무기 오 염 화합물의 처리에 적용하면서, 관련 반응 메커니즘을 조사한 논문들이 보고되고 있다. 예로, Sharma 그룹과¹¹⁾ Read 그룹은³⁴⁾ ferrate(VI)가 '황' 을 포함하는 구조의 유, 무기 오염물의 처리에 매우 효과적임을 보고하였 으며, Johnsom 그룹은 ferrate(VI)를 이용한 '질소' 함유 유, 무기 오염물 처리에 관한 연구 논문을 발표해 왔다³⁵⁾.

그러나 ferrate의 수용액 상에서의 반응 메커니즘에 관한 일부 최근 연 구에도 불구하고 ferrate(VI) 산화반응에 대한 연구는 미약한 수준이다. 몇몇 개별 화합물과의 ferrate(VI) 산화 반응 특성만이 보고되었을 뿐, 수 중에 존재할 수 있는 매우 다양한 유, 무기 화합물과의 반응에 대한, 종합 적이고 체계적인 반응메커니즘 연구는 부족한 실정이다. 특히, ferrate(VI) 는 선택적인 산화제로 반응대상 화합물의 특정구조에 따라 그 반응 메커 니즘이 크게 변하는 것으로 알려져 있다. 따라서 물 속에 존재할 수 있는 다양한 유, 무기 오염물의 효과적인 처리를 위해서는, ferrate(VI)와 다양 한 구조를 지니 화합물과의 반응 특성, 즉, 반응속도, 반응생성물, 그리고 그 반응 메커니즘을 이해하는 것이 매우 중요하다.

2.2.4. Ferrate(VI) 응용범위

ferrate(VI)의 응용범위가 넓어지고 있는데, 일례로 식물섬유를 표백하거 나 황산염이나 질산염, ferro-cyanide, 다른 무기물을 산화할 때 사용되고, 유기물반응에 영향을 끼쳐 선택적인 유기물 합성을 가능케 한다^{36)~42)}. 이 는 또한 제지 산업에서 표면 크기에 맞게 전분을 산화하거나, 직물 산업 에서 공정을 끝내기 위해서 전분을 산화하는데 사용된다. 또한 수산화 알 칼리금속 용액으로부터 불순물을 제거하거나 탈색공정⁴³⁾에서 사용된다.

게다가 potassium ferrate는 가스상태의 H₂S를 황산으로 직접 산화시킬 수 있으며 아연의 합성시에 마그네슘, 안티몬, 비소를 제거할 수도 있 다.(U.S. S.R. invention certificate No. 378,472, which issued to New zov et al in April, 1973)

또 이것은 물의 정화작업이나 처리 공정에 사용될 수 있다. 그리고 철 을 제외한 금속의 야금술이나 채굴과정에서 또는 담배 필터로 사용될 수 있다. 살충제, 부식조절, 분석지시약, flue gas clean-up등, 철의 높은 반응 성에서 의한 단점에도 불구하고 유용성에 대한 계속되는 연구는 새로운 상업적인 적용분야를 만들 것이다. 일례로 자동차용 강판의 표면처리 공 정, 비행기 등에 사용되는 알루미늄 합금의 표면처리공정, 도료의 부식방 지 첨가공정, PCB의 침삭 공정등 산업전반에 널리 쓰이는 크롬 6가 화합 물이 맹독성 발암물질로써 많은 규제가 있기 때문에 무해한 물질인 ferrate(VI)로 대체 가능하다.

2.2.5. Ferrate(VI)의 합성

Ferrate를 만드는 방법에는 여러 가지가 있다. 그 중에서 크게 NaOH 수용액에서 ferric hydroxide의 염소화 반응에 의해 Na₂FeO₄를 합성한 후 KOH를 첨가하여 만드는 습식방법과, 철산화물을 고온하에 산화제를 첨 가하여 만드는 건식방법과, 전기분해에 의하여 NaOH를 포함하는 전해질 셀에서 Na₂FeO₄를 합성한 후에 KOH를 녹여 결정화하여 ferrate를 합성 하는 방법⁴⁴⁾이 있다. 이외에도 potassium nitrate로 철이나 ferric oxide(FeO₃)를 KOH상에서 녹여(fusing) 합성하는 방법등 여러 가지가 있 지만 위에서 언급한 3가지 방법에 대해서만 기록하였다.

2.2.5.1. 습식산화법(Wet oxidation)

습식산화법은 일반적인 합성방법으로^{45)~47)} NaOH 용액에서 ferric hydroxide 부유물을 염소화 반응(Chlorination)을 하고 이를 KOH에 의해 결정화하여 만드는 방법이다.

 $2Fe(OH)_3 + 3NaClO + 4NaOH \rightarrow 2Na_2FeO_4 + 3NaCl + 5H_2O$ (3)

 $Na_2FeO_4 + 2KOH \rightarrow K_2FeO_4 + 2NaOH$ (4)

이 방법에서는 질산염이 철의 원료로 사용되고, 반응이 가성소다 주에 서 이루어지기 때문에 나트륨과 질산염은 여전히 반응혼합물에 존해하게 된다. 이로 인해 반응용액을 재사용(recycle)할 수 없으며, 높은 수율을 가 진 Potassium Ferrate를 얻기가 쉽지 않다. 이는 주로 부생성물과 미반응 물질, 질산염, 염화염과 ferric hydroxide등이 filter clogging을 유발하기 때문이다. Ferrate(VI)이온이 매우 불안정하기 때문에 만약 필터 과정이 너무 길어지면 분해가 일어나게 된다. 자주 발생하는 분해와 필터가 막히 는 문제는 이 공정을 scale-up하기 어렵게 만드는 요인이 된다. 원심분리 기를 이용하면 어는 정도 해결할 수도 있다. 최근에 이 공정을 pilot-plant 정도의 크기로 만드는데는 성공했지만 재사용 공정이 복잡하고, 안정화하 기 위한 복잡한 시스템이 필요하다.

상업적으로도 두 상으로 이루어진 hypohalite와 ferric염과 Na₂FeO₄ 중 간생성물과의 반응 때문에 유용하지 않다. 첫 번째 단계에서 부생성물로 불필요하 나트륨 불순물이 생성되고 이로 인해서 NaOH와 KOH의 혼합 용액을 함유하는 mother liquor를 생성하여 이 두 용액을 재 사용하기가 어렵게 된다. NILS

2.2.5.2. 건식산화법(Dry oxidation)

 $Fe_2O_3 + 3Na_2O_2 \rightarrow 2Na_2FeO_4 + Na_2O_2$

(5)

oxide)을 고온(350~370℃)하에서 산화제(sodium 산화물(ferric 철 peroxide)로 산화시켜 반응식 (5)와 같이 ferrate(VI)를 얻는 방법이다. 이 방법은 습식산화법이나 전기화학적 산화법에 비해 제조 방법이 보다 간단 하고 시간이 단축되는 장점이 있으며, 산업현장에서 발생하는 다양한 철 산화폐기물(iron oxide)을 재활용하여 ferrate(VI)를 만드는 방법으로서 최 근 큰 주목을 받고 있다. 하지만 고온 또는 고압의 반응기를 필요로 하고, 제조된 결정이 시간 경과에 따라 함량이 감소하여 안정적인 상태 유지가 힊듴다^{48),49)}.

전기분해에 의한 ferrate의 합성공정은 양극과 음극 그리고 양이온막으 로 구성된 셀(cell)에 직류전류를 공급하고 양극과 음극 셀에 전압을 걸어 주면서 합성하는 방법으로, 양극과 음극에 농도가 다른 수산화나트륨 용 액을 각각에 주입하고 양극과 음극을 넣은 후 중간에 양이온 교환막을 넣 어 양극에 직류를 흘러준다. 이에 의해 양이온막은 Na⁺이온을 음극 쪽으 로 전달하여 양극에서Na₂FeO₄를 합성한 후 여기에 KOH를 집어넣어 ferrate(VI)를 합성하는 방법이다⁵⁰⁾. 반응 메카니즘을 요약하면 아래와 같 다.



결정화 단계

$$Na_2FeO_4 + 2KOH \rightarrow K_2FeO_4 + 2NaOH$$
 (9)

식에서 보여지는 방법은 반응공정이 간단하고, 이론적으로 생성물의 생 성공정을 복잡하게 하는 부생성물(co-products)의 생성이 없고, 미 반응물 이 존재하지 않기 때문에 이에 대한 전망이 밝고, 또한 이 공정은 비용면 에서도 저렴한 재료(금속 철, 전기와 가성소다)와 단순한 공정을 가졌다는 장점이 있다.

Ⅲ. 실험방법

3.1. 습식산화법에 의한 Potassium Ferrate(VI) 제조

본 연구에서는 습식산화법을 이용하여 직접 potassium ferrate(VI)를 제조하여 실험에 사용하였다. Potassium ferrate(VI)는 반응식(10)을 이용 한 습식산화법을 기초로 하여 제조하였으며, 제조방법은 Fig. 3과 같다.⁵¹⁾

 $2Fe(NO_3)_3 + 3NaClO + 10KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + 3NaCl + 5H_2O + 6KNO_3$ (10)

냉장 보관된 NaClO(Junsei Chemical Co., Ltd) 300mL에 KOH(Junsei Chemical Co., Ltd., 85%) 90g를 넣고 교반하여 냉장 보관 후, GF/C 여과 지(Whatman filter paper)를 이용하여 여과 한 후 파우더 상태의 ferric nitrate(Katayama Chemical INC., 98%) 20g을 지속적으로 첨가하여 1시 간가량 교반하였다. FeO4²⁻이온상태의 ferrate(VI)를 완전한 potassium ferrate(VI) 고체 입자상태로 만들기 위해 50g의 KOH를 넣고 다시 교반 하여 1시간가량 냉장 보관하였다. 냉장 보관 후 용액을 G4 glass filter를 이용하여 필터링을 한 후 여과지에 남은 불순물은 제거하고, 시간에 따른 ferrate(VI)의 분해를 최소화하기 위해 여과된 용액을 포화 KOH 용액에 곧바로 떨어지도록 하였다. 이후 용액을 다시 냉장 보관하여 용액 속에서 ferrate(VI) 결정이 만들어지도록 한다. 만들어진 결정을 G1 glass filter를 이용하여 거르게 되면 여과지 위에 검은색의 물질이 남게 되는데 이 물질 이 최종적으로 제조된 potassium ferrate(VI)이다. 결정 속에 남아있는 불 순물 제거를 위하여 hexane, diethyl ether를 이용하여 세척 후 potassium ferrate(VI)를 진공 조건하에서 건조시켜 보관하였다.

좀 더 높은 순도의 결정을 얻기 위해서는 정제과정을 거쳐야 한다. 먼 저 제조된 결정을 3M KOH에 10분간 녹인다. 이후 GF/C 여과지를 이용 하여 여과한 후 포화된 KOH에 넣어 냉장 보관 후 만들어진 결정을 G1 glass filter를 이용하여 여과하였다. Hexane, diethyl ether를 이용하여 세 척 하는 과정을 반복하여 potassium ferrate(VI)를 제조하고 진공 조건하 에서 건조시켜 보관하였다.⁵²⁾



Fig. 3 Flowchart of wet oxidation method

3.2. 제조된 Potassium Ferrate(VI) 분말 분석

원자나 분자가 외부에서 에너지를 받으면 여러 가지 현상을 일으키는 데, 이때 에너지의 크기에 따라 그 현상은 다르다. 우리가 보통 빛이라고 부르는 전자기 복사 중에서 그 파장 범위가 약 100nm에서 1000nm에 이 르는 자외선-가시광선의 에너지는 원자나 분자 오비탈에 있는 전자들을 전이시키는데 충분한 에너지이다. 다시 말하면, 바닥상태에 있는 원자나 분자가 자외선 및 가시광선을 흡수하면 전자전이 현상이 일어난다. 또 원 자나 분자는 그 종류에 따라 서로 다른 특정한 파장의 자외선이나 가시광 선을 흡수하면서 전자전이를 일으킨다. 따라서 흡수하는 파장을 알게 되 면 그 원자 또는 분자가 어떤 것인지를 알아낼 수 있다. 그리고 흡수하는 빛의 양, 즉 홉광도를 알면 그 원자나 분자의 농도도 결정할 수 있게 된 다. 이러한 특성을 이용하여 potassium ferrate(VI)가 흡수하는 빛의 파장 영역을 알게 된다면 흡광도를 측정하여 ferrate(VI)의 함량을 알 수 있다. 측정에 사용된 장비는 UV-Vis spectrophotometer(Hach DR/5000)이며 실 험 방법은 다음과 같다.⁵²⁾

습식산화법으로 제조한 potassium ferrate 10mg을 pH 9.2로 맞추어진 phosphate buffer 100mL에 완전히 녹인다. 이후 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 전 파장 범위에 걸쳐 흡광도를 측정하였 다. 이때 가장 높은 흡광도를 갖는 파장이 FeO₄²⁻이온의 흡수 파장이 될 것이다. 이렇게 얻는 흡광도와 potassium ferrate(VI)의 몰흡광계수를 이 용하여 제조된 시료의 순도를 계산할 수 있다. 제조된 시료를 phosphate buffer에 녹이는 이유는 pH 9.2 이상에서 ferrate(VI)는 '6'가에서 '3'가로 환원되지 않고 안정적으로 존재하기 때문이다.

3.3. 반응기의 구성

TCE 분해 반응기는 이중관 구조로 되어 있으며 용량이 500mL인 원통 형의 투명한 pyrex glass로 제조하였다. 온도를 일정하게 유지시켜주기 위해 외부에 냉각관을 설치해 냉각수를 주입시켰다. 본 실험에 사용한 실 험 장치는 반응기, 교반기, 온도계, pH meter 등으로 구성되어 있다. 반응 기 하단에는 magnetic stirrer를 설치하여 반응용액이 균질한 상태를 유지 하도록 하였다. 일정 시간간격으로 반응기내 일정량의 샘플을 채취하였 고 TCE는 휘발성이 높기 때문에 반응용액이 반응기에 채워졌을 때 head space가 거의 남지 않도록 하였으며 반응기 상단을 테플론을 이용해 완전 히 밀봉하였다. 반응기 상단에 sample 채취부에 실리콘 튜브를 장착하고, 튜브를 열어 0.4mL의 sample만 채취하여 분석에 이용하였고, 샘플채취는 최대한 신속하게 수행하였다.

3.4. 분석방법

본 연구에 사용된 반응기의 구조를 Fig. 4에 나타내었다. TCE는 head space가 있을 경우 물에 녹지 않고 휘발되므로 head space가 없도록 용기에 순수를 가득 채운 다음 1mg/L에 해당하는 TCE 원액을 micro syringe로 주입한 뒤 열을 가하면서 24시간 동안 교반하여 녹인 다음 실험에 이용하였다. TCE는 습식산화법을 이용하여 제조한 potassium ferrate(VI)를 주입하여 즉시 교반과 함께 시작하여 반응시켜 시간대별 분해율 측정을 위하여 반응용액 0.4mL를 취해서 2mL septa vial에 주입한 뒤 vortex mixer를 이용하여 1분간 격렬하게 흔들어 액상에 있는 TCE를 기체상태로 휘발시킨 다음 vial의 head space부분에 있는 기체를 100µℓ 취해서 빠르게 GC-ECD에 주입하였다. 추출에서 분석까지의 과정을 Fig. 5에 나타내었다.



Fig. 4 Schematic of experimental setup for the reaction of aqueous TCE



Fig. 5 Diagram for TCE analytical procedure.

3.5. 중간생성물 분석

액상 TCE의 ferrate(VI)에 의한 분해 중간생성물을 알아보기 위한 실험 을 수행하였다. TCE 반응용액을 일정한 시간 간격으로 30mL씩 취해서 purge and trap을 이용해서 반응용액에 있는 물질들을 흡착튜브에 흡착시 킨 뒤 자동 열탈착 주입장치를 이용해서 GC-MS로 주입하였다. 분석을 위한 장치로는 AT-1 column(HELIFLEX[®], 0.32MM x 60m x 1.0µm), 불 꽃이온화검출기(flame ionization detector(FID)), 그리고 질량 분석기 (mass spectrometry)가 장착된 Shimadzu사 QP2010 GC-MS가 사용되었 다. 오븐의 온도프로그램은 초기 35℃에서 10분 지속되다가 8℃/min의 속 도로 120℃까지 상승한 다음, 다시 10분의 holding time을 가지게 하였다. 그 다음 12℃/min의 속도로 180℃까지 상승한 후 7분 동안 지속 되게 하 고, 다시 15℃/min의 속도로 230℃까지 상승한 후 종료하도록 조정하였 다. 각 물질들에 대한 mass spectrum은 NIST(National Institute of Science and Technology)와 WILEY의 데이터베이스를 비교하여 중간생 성물을 분석하였다.

11 10

Ⅳ. 결과 및 고찰

4.1. 제조된 Potassium Ferrate(VI) 분석

제조된 potassium ferrate(VI)는 검은색의 고체였으며 수용액 상태에서 는 진한 보라색을 띠었다. UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 측정된 전 파장 범위의 흡광도 중에서 가장 높은 흡광도를 갖는 파장은 510nm이 었다. 510nm 파장의 흡광도를 이용하여 제조된 potassium ferrate(VI)의 순도를 계산할 수 있는데, 방법은 다음과 같다.

Ferrate(VI)의 510nm에서의 몰흡광계수는 pH에 의존적인데. 문헌상에 보고된 pH 9.2 및 510nm에서의 몰흡광계수는 1,150M⁻¹cm⁻¹이다.⁵³⁾ 따라 서 A=ɛbC 관계식을 사용하여 potassium ferrate(VI)의 순도를 계산하였 다. A는 510nm에서의 흡광도, ɛ는 potassium ferrate(VI)의 몰흡광계수 (1,150M⁻¹cm⁻¹), b는 사용한 석영 셀의 길이(1cm), 그리고 C는 수용액상의 ferrate(VI) 농도(M)를 나타낸다. 제조된 potassium ferrate의 순도는 약 90%였으며, 순도계산 과정은 다음과 같다⁵⁴⁾. CH OT I

 $A = \epsilon b C$

 $0.523 = 1150 M^{-1} cm^{-1} \times 1 cm \times 6$

 $\therefore C = 4.54782 \times 10^{-4} M$

 $\frac{10mg}{100mL} \times \frac{1mol}{198.04} \times \frac{1g}{1000ma} \times \frac{1000mL}{1L} = 5.04945 \times 10^{-4} M$ $\frac{4.54782 \times 10^{-4} M}{5.04945 \times 10^{-4} M} \times 100\% = 90.06\%$

4.2. 영향인자에 따른 TCE 분해효율

4.2.1. Blank Test

Ferrate(VI)에 의한 분해효과를 명확하게 하기 위해서 먼저 blank test 를 실시하였다. 상온, 상압 상태에서 외부물질의 유입, 또는 반응기 내부 수용액이 휘발 되지 못하도록 반응기 입구를 밀폐하고 head space가 없 도록 반응용액을 용기에 가득 채운 뒤 test를 실시하였다. TCE의 초기농 도를 1ppm으로 하고, pH는 7로 맞춰서 30분 동안 magnetic stirrer를 이 용하여 교반만 시켜주며 일정 시간 간격으로 sample를 채취하였다. 그 결 과 Fig. 6에 나타났듯이 분해율은 약 2% 로 나타났으며, 교반을 통해서는 TCE의 분해가 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다.

4.2.2. Ferrate(VI)에 의한 BT 분해반응의 반응차수 결정

Ferrate(VI)에 의한 TCE 처리시의 TCE 분해반응 속도는 아래와 같은 기본반응식을 따라서 이루어지는 것으로 가정하였다.

$$Fe(VI) + TCE \rightarrow Fe(III) + Products$$
 (11)

$$-\frac{d[TCE]}{dt} = k_2 [Fe(VI)]^m [TCE]^n$$
(12)

그리고 k=k₂[Fe(VI)]^m 일 경우에는 아래의 식으로 간단히 표현할 수 있다.

$$-\frac{d[TCE]}{dt} = k[TCE]^n \tag{13}$$

반응식 (13)에서 n=2인 이차반응조건을 가정하고 1/C - 1/C₀ vs time을
도시하였을 때의 반응속도상수(k)와 직선의 상관관계(R²)를 구해보았다.

$$-\frac{d[TCE]}{[TCE]^2} = kdt \tag{14}$$

$$-\int_{[TCE]_0}^{[TCE]} \frac{d[TCE]}{[TCE]^2} = k \int_0^t dt$$
(15)

$$\frac{1}{[TCE]} - \frac{1}{[TCE]_0} = -kt \tag{16}$$

먼저 식 (13)을 식 (14)로 고쳐 쓴 다음 적분하여 식 (16)을 구해 1/C - 1/C₀를 t에 대해서 도시하여 직선을 나타내는지 알아보았다.

본 연구에서 실험했던 여러 가지 조건 중에 TCE의 초기농도가 1ppm, Fe(VI)의 농도가 4mg/L, pH가 7인 조건일 때의 실험결과를 바탕으로 회귀직선을 도시하였고 실질적으로 ferrate(VI) 반응이 활발하게 일어난 2분까지의 data를 사용하였으며, 그 결과 R² 값은 0.9063로 비교적 직선에 가까워 2차 반응으로 판단된다.

또한 본 연구에 실험했던 다른 여러 조건에서도 2차 반응을 따르는 것으로 판단하여 반응속도(k)를 구하였으며 반응 시작 후 실질적으로 ferrate(VI) 반응이 활발하게 일어난 2분까지의 data를 바탕으로 구하였다.

4.2.3. Ferrate(VI)의 주입량 변화에 따른 TCE 분해효율

TCE를 분해하기 위하여 이용되는 최적의 ferrate(VI) 농도를 알아보기 위하여 TCE 수용액의 pH를 7로 고정하여 실험을 진행하였다.

Fig. 7은 주입량에 변화에 따른 TCE의 분해율이다. Ferrate(VI)의 주입 량을 반응기내 농도가 각각 1mg/L, 4mg/L, 8mg/L, 10mg/L으로 되게 미 리 정량한 뒤, ferrate(VI)를 주입하였다. 총 30분의 반응 시간동안 각각 8%, 50%, 79%, 83%의 분해가 일어났는데 반응 초기 2분 이내에 순간적 으로 TCE가 분해되었다. Fig. 9에 나타낸 그래프에서도 Ferrate(VI)의 주 입량이 증가할수록 반응속도상수가 증가하였다. 이는 많은 연구 결과에서 확인되었듯이, ferrate와 오염물질간의 빠른 반응속도를 보이는 것과 일치 하였다^{11),54),55),56)}.







Fig. 7 Effect of the ferrate(VI) dosage on degradation of TCE. (Experimental conditions : C0=1ppm, pH=7.0, Temp.=25±1℃)

HOIN



Fig. 8 Time vs 1/C - 1/C0 plot for Fe(VI) dosage. (Experimental conditions : C0=1ppm, pH=7.0, Temp.=25±1℃)

HOIN



4.2.4. pH 변화에 따른 TCE 분해효율

TCE 수용액의 pH가 분해효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ferrate(VI)의 주입량을 4mg/L로 되게 고정하고, 반응기 내의 pH를 각각 3, 5, 7, 9, 11로 유지하면서 실험을 진행하였다.

Fig. 10에 TCE의 분해율을 나타내었고 초기 2분 이내에 반응이 종결되었다. pH 3, 5, 7, 9, 11에서의 분해율은 각각 8%, 61%, 50%, 8%, 5%로 나타나 중성 및 약산성 조건에서 분해율이 가장 높게 나왔고, 염기성 조건과 산성 조건에서 중성 조건에 비해 반응이 상대적으로 느리게 진행되었고 분해율도 떨어지는 것을 알 수가 있었다.

Ferrate(VI)는 용액의 pH에 따라 H₃FeO₄, H₂FeO₄, HFeO₄⁻ 및 FeO₄²⁻ 의 4가지 종으로 존재한다⁵⁷⁾. 낮은 pH 영역에서 존재하는 protonated된 ferrate가 더욱 불안정하고 반응성이 크기 때문에 산성 pH 영역에서 ferrate의 반응성이 더 증가하게 된다⁵⁷⁾. 따라서 pH3의 강산성 조건일 때, ferrate는 더욱 더 불안정해지고 반응성이 커지게 되어 ferrate(VI)가 TCE 를 분해시키는 속도보다 '3'가철로 환원되는 속도가 빨라져 TCE를 분해 하는데 필요한 ferrate(VI)가 감소되어 산화반응이 충분히 일어나지 못한 것으로 판단된다. 반응용액에 ferrate(VI)를 주입하면 자주빛을 띄게 되는 데 산화반응이 진행될수록 자주빛이 접차 옅어지며 갈색으로 변하고 투명 하게 된다. 이것은 '6'가 철이 '3'가철로 전환되는 것을 의미한다⁵⁸⁾. 특히 pH3에서 순식간에 자주빛이 사라지는 것을 확인할 수 있었는데 순식간에 ferrate(VI)가 자체 분해되었다는 것을 유안으로 확인할 수가 있었다. 반 면에 앞서서 pH 9이상의 염기 조건으로 갈수록 TCE의 산화 분해율이 감 소하는 것을 확인하였는데 이것은 상대적으로 ferrate(VI)가 염기 조건일 수록 안정적으로 존재하며 반응성이 작아지기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 13에는 pH에 따른 TCE의 반응속도를 그래프로 나타내었다. pH5, 7의 중성조건에서 반응속도가 높았으며, pH 3, 9, 11에서 반응속도가 급

격히 떨어지는 것을 확인할 수가 있었다.

앞서 언급 하였듯이, Ferrate(VI)는 pH에 따라 존재하는 종의 특성 때 문에 각 pH 조건에서 반응시간과 반응성이 달라진다. 낮은 pH 조건일수 록 반응성이 크지만 강한 산성조건에서는 ferrate(VI)의 자체분해 반응 때 문에 TCE를 분해하는데 필요한 ferrate(VI)가 소모되어 분해율이 떨어진 다. 염기성 조건에서는 ferrate(VI)의 안정성은 증가하지만 산화력은 약하 게 일어나기 때문에 TCE의 높은 분해율을 기대할 수 없다.

따라서 TCE 분해의 최적 pH 조건은 pH5, 7의 약산성과 중성 조건이 며, ferrate(VI)와 유·무기 오염물질과의 반응은 물질별로 다른 반응속도와 메커니즘으로 일어나기 때문에 실제 적용시, 최적의 pH를 찾아 최대 효 율을 얻는 것이 중요할 것으로 판단된다.











4.2.5. 초기 TCE 농도 변화에 따른 TCE 분해 효율

Fig. 14은 TCE의 초기 농도 변화에 따라 TCE의 분해율에 미치는 영향 에 대해 나타낸 것이다. Fe(VI)의 주입량은 4mg/L로 고정하고, TCE의 초기농도를 0.2ppm, 0.5ppm, 0.8ppm, 1ppm으로 다르게 하여 실험을 진행 하였다. 모두 반응초기 2분 내에 활발한 반응이 일어났으며, TCE 농도가 0.2ppm일 때, 98%로 가장 큰 분해율을 보였다. 그리고 0.5ppm, 0.8ppm, 1ppm일 때 각각 57%, 54%, 49%가 분해되어 TCE의 농도가 증가할수록 분해율은 감소하였다.

그리고 Fig. 16에 TCE의 초기 농도 변화에 따른 반응속도를 나타내었 다. TCE 초기 농도가 낮아질수록 반응속도상수가 점점 증가하는 것을 알 수 있다. 농도가 1ppm에서 0.5ppm으로 갈수록 반응속도상수가 조금씩 증 가하다가 0.2ppm에서 급격하게 높아지는 것을 확인할 수 있었다.









4.2.6. 수용액 온도 변화에 따른 TCE 분해 효율

수용액 온도의 변화에 따른 TCE의 분해율을 Fig. 17에 나타내었다. TCE 수용액의 온도를 10℃, 25℃, 35℃, 45℃로 다양하게 변화를 주었으 며, ferrate(VI)의 주입량은 4mg/L로 일정하게 하여 주입하였다. 실험결과 10℃, 25℃, 35℃, 45℃에서 분해율은 각각 40%, 50%, 47%, 44%로 나타 났다. 가장 낮은 온도인 10℃에서 가장 낮은 분해율을 보였으며, 25℃인 상온에서 가장 높은 분해율을 보였고, 온도가 올라갈수록 분해율이 감소 하는 경향을 나타내었다.

그리고 온도변화에 따른 반응속도상수 그래프를 Fig. 19에 나타내었다. 10℃에서 35℃로 온도가 올라갈수록 반응속도상수가 증가 하였으며, 35℃ 에서 온도를 더 이상 올라가면 반응속도상수가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

분해율은 25℃에서 가장 높은 분해율을 얻었지만 반응속도상수는 35℃에서 높은 값을 얻을 수 있었다. 이는 25℃보다 35℃의 높은 온도에서는 ferrate(VI)에 의한 TCE의 분해속도가 빨랐지만 최종적으로는 25℃에서 TCE가 더 많이 분해가 이루어 졌다는 것을 알 수가 있었다.

이는 온도에 따른 ferrate(VI)의 안정성에 영향을 받은 것으로 판단되며 이와 관해서 온도 변화에 따라 ferrate(VI)의 안정성이 달라진다는 연구결 과도 있다⁵⁹⁾. 따라서 온도가 높아짐에 따라 ferrate(VI)의 안정성이 서서히 감소하게 되며, ferrate(VI)가 '6'가에서 '3'가로 환원되는 자체분해가 빨라 지게 된다^{59)~62)}.

이것은 처음 10℃의 낮은 온도에서 높은 온도로 올라가면 반응속도는 증가하였지만 온도가 일정온도에서 더 상승할 경우 ferrate(VI)의 자체분 해에 인하여 TCE와 반응해야 ferrate(VI)의 감소로 분해율이 떨어지는 것 으로 판단된다.

ferrat(VI)를 이용하여 오염물질을 처리할 경우 일정온도 이상에서 발생

할 수 있는 ferrate(VI) 자체분해가 고려되어 최적온도를 찾는 것이 중요 할 것이다.

4.2.7. 활성화 에너지

Ferrate(VI)에 의한 TCE 분해반응에서의 활성화 에너지를 알아보기 위 해 수용액온도 변화에 따른 TCE 분해 결과와 Arrhenius equation을 사용 하였다. Arrhenius equation은 화학반응에서 반응속도상수와 온도의 관계 를 나타내는 식으로 Arrhenius에 의해 실험적으로 유도되었다.

 $k = Ae^{(-Ea/RT)}$

lnk = lnA - Ea/RT

(17)

INIL

(17)식이 Arrhenius equation을 나타낸 것으로 k는 반응속도상수(sec⁻¹), T는 절대온도(K), R은 기체상수(kJ/mole·K), A는 빈도계수 또는 빈도인 자(sec⁻¹), Ea는 활성화에너지(kJ/mole)를 나타낸다. (17)식에 자연로그를 취하면 (18)식을 얻을 수 있는데, 반응속도의 대수를 절대온도의 역수에 대하여 그리면 직선이 되며 이 직선의 기울기와 절편으로부터 활성화에너 지, Ea를 얻을 수 가 있다.

Fig. 20이 실험결과로부터 x축을 절대온도의 역수, y축을 반응속도의 대수로 하여 작성한 그래프로 아래 (19)식을 얻을 수가 있었다.

 $\ln k = \ln A - Ea/RT = 7.6492 - 1064.4/T (R^2 = 0.983)$ (19)

(19)식으로부터 활성화에너지가 8.85kJ/mole 인 것으로 구할 수가 있었 다.





Fig. 18 Time vs 1/C - 1/C0 plot for temperature. (Experimental conditions : C0=1ppm, Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0)

HOIN





4.2.8. TCE 분해에 따른 Cl 이온의 생성

TCE가 분해되면 CI 가 생성되므로 TCE의 분해에 따른 CI 생성량을 측 정하였다. CI 의 농도는 Hach company의 UV-Vis. spectrophotometer DR-5000을 이용해 측정하였다. Fig. 21은 시간변화에 따른 TCE가 분해 되면서 CI 가 생성되는 것을 나타낸 그래프이다. CI 의 C/C₀는 TCE 초기 농도가 1mg/L일 때, 이론적으로 계산했을 때 생성되어야 하는 CI 의 양 을 계산하여 실제 측정된 CI 농도와 비교하여 나타내었다. TCE가 거의 100% 분해되었을 때, CI 는 약 62%가 생성되는 것을 확인할 수 있다. 이 것으로 보아 TCE가 100% 분해되었다 하더라도 완전히 분해된 것이 아 니라 CI을 포함하는 중간생성물로 분해되었을 것으로 판단된다.





Fig. 21 Comparison of TCE degradation to appearance of chloride ion. (Experimental conditions : C0=1ppm, Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0)

4.3. 중간 생성물 분석 및 Degradation pathways

초기농도 1mg/L의 TCE를 4mg/L의 ferrate(VI)를 이용하여 5분간 반응 시켜 TCE를 분해시킨 다음 중간생성물을 GC/MS로 분석하였다. Retention time 3.608min에서 Ethyl Chloride이 검출되었고, 6.917min에서 Chloroform, 7.458min에서 Ethylene, 7.958min에서 1,2-dichloroethane, 14.617min에서는 1,1,2-trichloroethane이 검출되었다. CI⁻를 분석한 결과 약 35%의 Cl이 중간생성물에 포함되어 있을 것으로 추측할 수 있었는데 예상대로 중간생성물 분석결과 Cl이 포함된 물질로 Ethyl Chloride, Chloroform, 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane이 검출되었다.

Ferrate(VI)와 TCE가 반응하여 분해되는 과정에서 생성되는 중간생성 물의 예상반응 경로를 추정하여 Fig. 22에 나타내었다. TCE의 분해경로 설명은 hydrogenolysis와 Ferrate에 의한 oxygen transfer 메커니즘으로 제안되어 질수 있다^{9),11),54),58)}. 먼저 TCE는 수소화반응(hydrogenation)으로 인해 수소원자 2개를 받아 2중 구조가 깨어지고 1,1,2-trichloroethane으로 분해된다^{9),63)}. 1,1,2-trichloroethane이 Ferrate(VI)에 의한 산소전달 (Oxygen transfer)에 의해 CI⁻(염소이온)이 떨어져 나가고 H⁺(수소이온)이 결합하면서 1,2-dichloroethane과 dichloroethylene으로 분해된다. Ferrate(VI)에 의한 산소전달에 의해1,2-dichloroethane으로부터 ethyl chloride가 생성되고, 동시에 dichloroethylene으로부터 vinyl chloride가 생 성된다. 그리고 한번더 산소전달에 의해 vinyl chloride로부터 ethylene이 생성되고, 수소화반응에 의해 ethane으로 분해된다^{7),8),9)}.

ethane은 지속적인 반응에 의해 Clycolic acid, Glyoxylic acid, Oxalic acid로 분해되고, 최종으로 Carbon dioxide로 분해된다¹⁰⁾. 그리고 추가로 추정되는 TCE의 분해경로는 TCE가 Chloroform으로 분해되어 최종적으 로 CO, CO₂, H⁺, Cl⁻로 분해되는 과정이다⁶⁴⁾.



Fig. 22 Reaction pathway for TCE oxidation. Species in boxes were detected in the experiments.



Fig. 24 Mass spectrum of Ethyl Chloride (Ret. time: 3.608 min.)



Fig. 26 Mass spectrum of Ethylene (Ret. time: 7.458 min.)



Fig. 27 Mass spectrum of 1,2-dichloroethane (Ret. time: 7.458 min.)



Fig. 28 Mass spectrum of 1,1,2-trichloroethane (Ret. time: 7.458 min.)

Ⅴ. 결론

본 연구에서는 습식산화법으로 제조한 ferrate(VI)를 이용하여 TCE 분 해·제거에 대한 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Ferrate(VI)는 복잡한 과정을 거치기는 하나 실험실에서 적용이 가능 한 습식산화법을 이용하여 90%의 순도를 가진 potassium ferrate(VI)를 제조하였으며, 흡광도를 측정하여 제조된 시약이 potassium ferrate(VI)임 을 확인할 수 있었다.

2. 1ppm의 TCE를 분해하기 위하여 pH 7 중성 조건에서 ferrate(VI)의 주입량이 증가할수록 분해율이 증가하였다. Ferrate(VI) 주입 농도가 10mg/L일 때 TCE 분해율은 83%로 가장 높은 분해율을 얻을 수 있었 다.

3. Ferrate(VI)에 의한 TCE의 분해는 pH에 의한 영향을 크게 받는 것 으로 나타났다. pH5와 pH7인 약산성 및 중성조건에서 가장 높은 분해율 을 보였다.염기성 조건에서는 중성이하의 조건에서 나타나는 산화력에 비 해 다소 약한 산화력을 보이고, 강한 산성 조건을 갈수록 ferrate(VI)가 '6'가에서 '3'가로 환원되는 자체분해속도가 빨라져 산화력을 충분히 발휘 하지 못하기 때문에 수중의 TCE를 처리할 때는 중성 조건에서 효율적인 분해처리를 할 수 있을 것으로 판단된다.

4. Ferrate(VI)를 이용한 TCE 분해 반응에서 수용액의 온도는 25℃에서 가장 높은 효율을 보였다. 수용액의 온도가 10℃에서 25℃로 증가할 때에 분해율이 증가하며, 상온을 초과하여 온도가 증가하면 ferrate(VI)의 안정 성이 떨어져 TCE분해 반응에 영향을 주는 것으로 판단된다. 그리고 본 실험에서 온도 의존성은 그 활성화 에너지가 8.85kJ/mol로 매우 낮게 측 정되어 Fe(VI)/TCE 반응이 매우 빠르다는 사실을 예측할 수 있었다.

5. Ferrate(VI)의 주입량을 4mg/L로 고정시키고 TCE의 초기농도를 변 화를 주어 분해율을 구한 결과, 초기농도가 감소할수록 분해율이 높게 나 타났으며, TCE 초기농도가 0.2ppm일 때 98%로 가장 높은 분해율을 보였 다.

6. Ferrate(VI)와 TCE의 반응메커니즘은 산소전달 메커니즘을 따른다는것을 알 수 있었고 Ferrate(VI)에 의해 TCE를 분해할 경우 중간생성물로EthylChloride,Chloroform,Ethylene,1,1,2-trichloroethane이 확인되었고 최종생성물로 CI-을 확인할 수 있었다.

7. 연구결과, Fe(VI)를 이용한 TCE의 분해는 적은 양으로 강한 산화력 을 보였으며 짧은 시간 안에 반응이 종결되었다. 하지만 효과적인 산화제 임에도 불구하고 오염물질 처리 공정에서의 적용은 전무한 상태이다. 큰 이유는 경제적 제조방법의 부재를 들 수 있다. 쉽게 제조할 수 있고 오염 물질 처리 공정에 효율적으로 적용할 수 있는 방법이 개발된다면 매우 효 과적인 오염물질 처리 공정으로 예상된다.

- 56 -

Ⅵ. 참고문헌

- S. Hager, R. Bauer, and G. Kudielka (2000), "Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide", *Chemosphere*, 41, pp.1219–1225.
- Vogelpohl A. (2000), "Abstracts of 2nd International Conference on Oxidation Technologies for Water and wastewater treatment", *CUTEC-Institut GmbH*.
- NIOSH (1978), "Special Occupational Hazard Review with control Recommendations Trichloroethylene", U.S Dept. of Health Education and Welfare Public Health Services, pp1–59.
- 4. ACGIH (2006), "Documentations of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices", *ACGIH*.
- 5. 독일산업안전보건원 (1990), "클로로 탄화수소류 세정물질의 안전취급", 한국산업안전공단, pp18-22.
- 6. Kang M, Lee JH, Lee SH, Chung CH, Yoon KJ, Ogino K, Miyata S, Choung SJ (2003), "Preparation of TiO2 film by the MOCVD method and analysis for decomposition of trichloroethylene using in situ FT-IR spectroscopy", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **193**(1–2), pp273–283.
- William A. Arnold and A. Lynn Roberts (2000), "Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles", *Environ. Sci. Technol.*, 34(9), pp1794–1805.
- Jeong HY, Kim H, Hayes KF (2007), "Reductive Dechlorination Pathways of Tetrachloroethylene and Trichloroethylene and Subsequent Transformation of their Dechlorination Products by Mackinawite(FeS) in the Presence of metals", *Environ. Sci. Technol.*, 41(22), pp7736–7743.
- 9. Elizabeth C. Butler and Kim F. Hayes (1999), "Kinetics of the Transformation of Trichloroethylene and Tetrachloroehylene by

Iron Sulfide", *Environ. Sci. Technol.*, 33(12), pp2021-2027.

- YAN Y. E., SCHWARTZ F. W. (2000), "Kinetics and Mechanisms for TCE Oxidation by Permanganate", *Environ. Sci. Technol.*, 34(12), pp2535–2541.
- Sharma V. K. (2002), "Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant", Advances in Environmental Research, 6(2), pp143–156.
- 12. Jiang, J-W., Lloyd, B. (2002), "Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment", *Wat. Res.*, **36**, pp1397–1408.
- Ali R. Tabatabai (1980), "Oxidation Kinetics of Organic Molecules by Potassium Ferrate(VI)", *Dissertation, University of Nebraska-Lincoln.*
- 14. James M. Schreyer (1948), "Higher Valence Compounds of Iron", *Dissertation, Oregan State College*.
- 15. J. R. Gump (1960), "The Preparation and Properties of Metal Ferrate(VI)", *Dissertation, University of Kentuchy*.
- 16. Robert J. Audette (1971), "Studies of the Ferrate(VI) Ion", *Dissertation, University of Saskatchewan.*
- 17. Miller E. Leory (1975), "The Preparation Determination, and Analytical Application of Iron(VI)", *Dissertation, University of Kansas*.
- Goff H., Murman R. Kent (1971), "Studies on the mechanism of Isotopic Oxygen Exchange and Reduction of Ferrate(VI) Ion", J. Am. Chem. Soc., 93(23), pp6058.
- Hoppe M. L., Schlemper E. O., Murmann R. Kent (1982), "Structure of Dipotassium Ferrate(VI)", Acta Crystallogr. Sect. B., B38, pp2237.
- Rush J. D., Bielski B. H. (1986), "Pulse Radiolysis Studies of Alkaline Iron(III) and Iron(VI) Solutions. Observations of Transient Iron Complex with Intermediate Oxidation States", J. Am. Chem. Soc, 108(3), pp523.
- 21. Hoy G. R., Corson M. R. (1980), "Magnetic behaviour", J. Mag.

mater., **15–18**(2), pp627.

- Hirostowaski H. J., Scott (1950), "The Magnetic Susceptibility of Potassium Ferrate(VI)", J. Chem. Phys., 18(1), pp105.
- Shijo. t., Ichida T., T. Takada (1969), "Internal magnetic Field at Iron in Hexavalent states", J. Phys. Soc. Jap., 26, pp1547.
- 24. Oosterhuis W. T., Barros F. S. (1972), Chem Phys., 57(10), pp4304.
- Konno H., Nagayama M. J. (1980), "X-ray Photoeletron Spectra of Iron(VI)", *Eletron Spetrosc. Relat. Phenom*, 18(4), pp341.
- 26. Hoy G. R., Corson (1980), "moesbauer Spectra", J. Phys., pp225.
- Guenzburger D., Esquivel D. M. S., Danon J. (1978), "Electronic Structure and Hyperfine interactions in the Ferrate(VI) Ion", *J. Phys. Rev. b*, 18(9), pp4561.
- Guenzburger D., Esquivel D. M. S., Danon J. (1978), "Electronic Structure and Hyperfine interactions in the Ferrate(VI) Ion", *J. Phys. Rev. b*, 18(9), pp4561.
- Vanquickenborne L. G., Verdonck E. (1976), "Charge Transfer Spectra of tetrahedral transition Metal Complexes", *Inorg. Chem.*, 15(2), pp454.
- Di Sipio L., De Michelis G., Baiocchi E., Ingletto G. (1980), "Single Crystal Electronic absorption Spectra", *Trans Met. Chem.*, 5(3), pp164.d.
- Carrington A., Schonland D. S., Symons M. C. R. (1957), "Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition metals Part IV. Some Relations Between Electronic Spectra and Structure", J. Chem. Soc., pp659.
- Pearson W. H., (1986), "Diffraction Studies of the Electron Density Distributions in the Potassium salts of Sulfate, Chromate, Magratic and Ferrate(VI)", *Dissertation, Univ. Microfilms Int.*.
- Wood R. H. (1958), "The Heat, Free Energy and Entropy of the Ferrate(VI) Ion", J. Am. Chem. Soc., 80, pp2038.
- Murmann, R. H., Robinson (1974), "Experiments utilizing FeO₄²⁻ for purifying water", *Wat. Res.*, 8, pp.543–547.
- 34. John F. Read , Kelly D. Boucher, Stephanie A. Mehlman, Keith J.

Watson (1998), "The kinetics and mechanism of the oxidation of 1,4-thioxane by potassium ferrate", *Inorganica Chimica Acta*, **267**(1), pp.159–163.

- Johnson, M.D., B. Hornstein (1994), "Kinetics and Mechanism of the Ferrate Oxidation of Hydrazine and Monomethylhydrazine", *Inorganica Chimica Acta*, 225(1), pp.145.
- 36. Cherwin M. G. "Kinetics of the Potassium Ferrate Oxidation of Certain Nitrogen-Containing Compounds, and the Application of Potassium Ferrate to the Determination of Chemical Oxygen Demand", *Dissertation, Univ. Nebraska*.
- Bartzatt R. L., Carr J. (1986) "The Kinetics of Oxidation of Simple Aliphatic sulfur Compounds by Potassium ferrate", *Transition Met. Chem.*, 11(3), pp.116.
- Kazama F., Kato D. (1984) "Oxidative Destruction of Glucose by Ferrate(VI)", Yamanshi Daigaky Kogakubu Kenkyu Hokoky, 35, pp.123.
- Bartzatt R., Tabatabai A., Carr J., Synth. React (1985) "Kinetics of Oxidation of Low molecular Weight Alcohols by Potassium Ferrate", *Inorg. Met-Org.*, 15(9), pp.1171.
- 40. Tsuda Y., Nakajima S. (1978) "Potassium Ferrate, A New Selective Oxidizing Agent", *Chem. Lett.*, **12**, pp.1397.
- Firouzabai H., Mohajer D., Entezair-Mog-haddam M. (1986) "Barium Ferrate(VI) monohydrate, A Versatile Reagent for the Oxidation of Organic Compounds Under Aprotic Condition", *Syn. Com.*, 16(6), pp.723.
- Williams D. H., Riley J. T. (1974) "Preparation and alcohol oxidation studies of the Ferrate(VI) Ion", *Inorg. Chem. Acta.*, 8, pp.177.
- J. Paul Deininges, Ronald L. Dotson (1983) "Description of the Prior Art", U.S. Patent 4, 405, pp.573.
- 44. Scholder H., Kindervater F., Zeiss W. (1955) "Ferrate(VI) production using hypobromite", *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **282**, pp.268.

- 45. Schreyer J. M., Thompson G. W., Ockerman L. T. (1953) "Potassium Ferrate(VI)", *Inorg. Syn.*, **4**, pp.164.
- Thompson G. W., Ockerman L. T., Schreyer J. M. (1951) "Preparation and Purification of Potassium Ferrate(VI)", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, pp.1379.
- Britton G. C. (1975) "Preparation Ferrate(VI)", Sch. Sci. Rwv., 57(199), pp.322.
- Cici M., Cuci Y.(1997) "Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste.", *Waste Management*, **17**(7). pp.407–410.
- 49. Kanari, N., Evrard, O, Neveux, N., Ninane, L.(2001) "Recycling ferrous sulfate via super-oxidant synthesis.", *JOM*, **53**, pp.32–33.
- Tousek J. (2001) "Electrochemical Proparation of sodium Ferrate(VI).", Coll. Czechoslow. Chem Commun., 27, pp.914.
- 51. Li, C., Li, X.Z., Graham, N.(2005) "A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate", *Chemosphere*, **61**, pp.537–543.
- 52. 이승법(2002) "슈퍼-철(VI) 전지용 양극 활물질 K₂FeO₄의 합성 및 침 전시 KOH 농도에 따른 입자 크기의 영향", 한국과학기술원 석사 학 위논문
- 53. Lee, Y., Cho, M., Kim J., Yoon, J.(2004) "Chemistry of ferrate(Fe(VI)) in aqueous solution and its applications as a green chemical", *J. Ind. Eng. Chem*, **10**(1), pp.161–171.
- 54. 김형욱 (2007) "Ferrate를 이용한 Cyanide 및 Cu(II)-EDTA 함유 폐 수 처리 연구", 관동대학교 석사 학위논문.
- 55. 이윤호, 조민, 윤제용 (2003), "환경친화적, 대체 산화제 및 응집제로서 페레이트의 수처리 응용", 첨단환경기술, 2003,12.
- 56. Carr, J. D., Kelter, P. B., Tabatabai, A., Spichal, D., Erickson, J., McLaughin, C. W. (1985), "Properties of ferrate(VI) in aqueous solution : an alternative oxidant in wastewater treatment." *Proc.*
Conf. Water Chlorin. Chem. Environ. Impact Health Effects, 5, pp.1285–1298.

- 57. 박귀수, 김은정, 김현욱, 이석헌, 유명진 (2006), "노닐페놀 산화에 있 어 오존과 페레이트 비교 평가.", 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집, pp.328-335.
- 58. 윤제용, 최원용 (2006) "새로운 환경 친화적 대체 산화제로서의 Ferrate와 Polyoxometalate(POM)을 이용한 수질 오염물질 분해반응 메커니즘 연구", 한국과학재단 과제 보고서.
- Zuzana Macova, Karel Bouzek, Jan Hives, Virender K. Sharma, Raymond J. Terryn, J. Clayton Baum.(2009), "Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI).", *Electrochimica Acta*. 54, pp.2673–2683.
- 60. 김형욱, 김병권, 이승목, 양재규, 김현욱, 권정안, 임항식 (2008) "연속 회분식 반응 장치에서 Ferrate를 이용한 Cu(II)-EDTA 함유 폐수 처 리 연구", 대한환경공학회지, 30(7), pp.729-734.
- 61. 임미희, 김명진(2007) "Potassium ferrate(VI)를 이용한 자연유기물질 제거", 대한환경공학회지, 29(12), pp.1337-1344.
- 62. Svanks, T. (1976) "Oxidation of ammonia in water by and ferratees(VI) and(IV)", *The ohio state university*.
- N. Coute, J.D. Ortego Jr., J.T. Richardson, M.V. Twigg (1998)
 "Catalytic steam reforming of chlorocarbons: trichloroethane, trichloroethylene and perchloroethylene", *Applied Catalysis B: Environmental*, **19**, pp.175–187.
- 64. M. Kang, J. H. Lee, S. H. Lee, C. H. Chung, K. J. Yoon, K. Ogino, S. Miyata and S. J. Choung (2003) "Preparation of TiO₂ film by the MOCVD method and analysis for decomposition of trichloroethylene using in situ FT-IR spectroscopy", *J. Molecular Catalysis A: Chem.*, **193**, pp.273–783.