

## Potassium ferrate(VI)를 이용한 자연유기물질 제거

임미희 · 김명진<sup>†</sup>

한국해양대학교 토목환경공학과

(2007년 9월 27일 접수, 2007년 11월 9일 채택)

### Removal of Natural Organic Matter using Potassium ferrate(VI)

Mihee Lim · Myoung-Jin Kim<sup>†</sup>

Division of Civil and Environmental Engineering, Korea Maritime University

**ABSTRACT :** In this research, we synthesized potassium ferrate(VI) acting as an oxidant, disinfectant, and coagulant, and used it to treat natural organic matter(NOM, HA and FA) in river water. The removal efficiencies obtained by UV<sub>254</sub> ranged from 20.7 to 73.6% for 10 mg/L HA and from 52.6 to 77.5% for 10 mg/L FA in Nakdong river sample as the ferrate dose varied from 2 to 46 mg/L(as Fe). However, the removal efficiencies by TOC analysis ranged from 0 to 20.3% for HA and from 0 to 26.6% for FA at the same ferrate doses. The removal efficiencies of NOM increased either with decreasing pH or with increasing temperature. The removal efficiency of HA by ferrate was comparable to those by traditional coagulants such as Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, and FeO(OH). The reaction between ferrate and HA reached a steady state within 60 seconds, showing first-order with respect to the reaction time. The removal efficiencies of HA by traditional coagulants were improved by pretreatment of HA using a small amount of ferrate.

**Key Words :** Natural Organic Matter(NOM), Potassium Ferrate(VI), Drinking-water Treatment, Oxidation, Coagulation

**요약 :** 본 연구에서는 산화제, 소독제, 응집제로서 동시에 작용하는 potassium ferrate(VI)를 합성하여 자연유기물질(NOM, HA와 FA)로 오염된 강물을 처리하는 실험을 수행하였다. Ferrate 주입량(2~46 mg/L as Fe)에 따른 낙동강 시료에 포함되어 있는 10 mg/L HA의 제거효율을 UV<sub>254</sub>로 알아본 결과, 20.7~73.6% 제거효율을 보였고 10 mg/L FA에 대해서는 52.6~77.5%의 제거효율을 보였다. 하지만 제거효율을 TOC로 분석한 결과는 HA에 대해 0~20.3%, FA에 대해 0~26.6%의 낮은 효율을 보였다. pH와 반응온도에 따른 영향을 보면, pH가 낮을수록 ferrate에 의한 NOM 제거효율이 높게 나타났고, 온도가 높을수록 HA 제거효율이 높아졌다. 응집제로서 ferrate 효과를 기존 응집제들과 비교해 본 실험에서 ferrate는 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, FeO(OH)와 비슷한 정도의 효율을 보였다. Ferrate와 HA의 반응은 60초 이내에 완결되어 정상상태에 이르렀고 반응시간에 대해 1차 반응을 보였다. 그리고 소량의 ferrate를 주입하여 HA를 전처리한 후 기존 응집제로 처리하였을 때 ferrate로 전처리하지 않았을 때보다 효율이 향상되었다.

**주제어 :** 자연유기물질, Potassium Ferrate(VI), 정수처리, 산화, 응집

### 1. 서론

산업화와 인구증가는 전세계적으로 심각한 환경오염을 유발시켰는데, 특히 수질오염은 공공보건과 깊이 관련되어 있으므로 수처리 과정을 통해 오염물질을 제대로 처리하는 것이 필요하다. 최근 수질규제 강화로 인해 정수처리에서 가장 큰 관심사는 인체에 독성을 유발하는 trihalomethane(THM)과 haloacetic acids(HAAs)와 같은 소독부산물의 생성을 최소화하는데 있다. 이와 같은 소독부산물은 정수처리에서 흔히 사용되는 오존, 염소와 같은 산화제와 수중의 자연유기물질(Natural Organic Matter, NOM)의 반응으로부터 생성되는 것으로 알려져 있다.<sup>1~4)</sup> 따라서 현재 정수처리 연구는 NOM의 제거효율을 향상시키는 것과 기존 수처리제를 대체할 수 있는 새로운 물질을 개발하는 것에 초점을 맞추고 있다.<sup>5~8)</sup>

NOM은 동식물의 사체가 분해되는 동안 생성되고 노란색 내지 검은색을 띠며 분자량이 1,000에서 100,000에 이르는 거대분자로서 물질의 용해성에 따라 humin, humic acid(HA), fulvic acid(FA)로 나누어진다. 토양 유기물질(humus)을 알칼리용액으로 추출했을 때 용해되지 않는 물질은 humin이며 이는 100,000 이상의 분자량을 갖는다. 한편, 알칼리용액으로 추출 가능한 물질 중에서 산 처리 했을 때 침전되는 물질은 HA로 10,000~100,000의 분자량을 가지고, 침전되지 않는 물질은 FA이며 분자량은 1,000~10,000이다. HA는 pH 2 이하의 산성상태의 물에는 녹지 않고 그 보다 더 높은 pH에서만 용해되지만, FA는 모든 pH 조건에서 용해된다.<sup>9)</sup>

최근 산화, 소독, 응집 기능을 동시에 지닌 ferrate(VI)가 기존 수처리제에 대한 대체물질로서 주목받고 있다. Ferrate는 6가 산화상태의 철로 pH 전 영역에서 강한 산화제 및 응집제로 작용하며, 산성조건에서 강력한 산화제인 오존보다 산화환원전위가 높다(ferrate: 2.2 V, 오존: 2.07 V). 그리고 부산물로 무독성의 Fe(III)를 생성하는데 이는 응집제로 사용

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: kimmj@hhu.ac.kr  
Tel: 051-410-4433

Fax: 051-410-4433

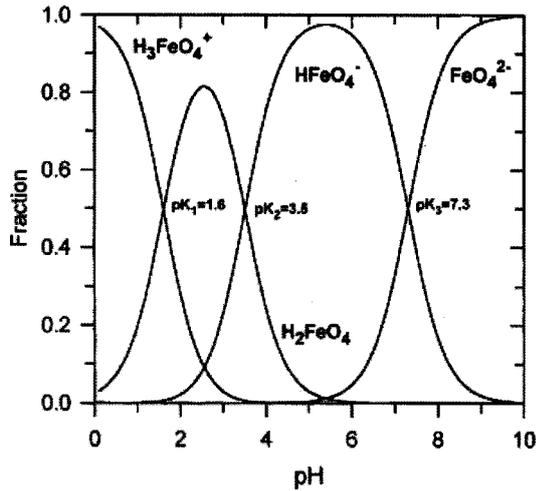


Fig. 1. Speciation of ferrate(VI).<sup>11)</sup>

될 수 있다.<sup>10,11)</sup> Ferrate는 수용액상에서 총 4가지 종으로 존재하는 것으로 알려져 있다. Fig. 1을 통해서 알 수 있듯이 ferrate는 pH에 따라 H<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, HFeO<sub>4</sub><sup>-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 존재하며 각각의 pK<sub>a</sub>값은 다음과 같다.



Ferrate가 비교적 안정하게 존재하는 것으로 알려진 중성과 염기성에서는 HFeO<sub>4</sub><sup>-</sup>와 FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 주요종이다.<sup>11)</sup>

오염이 점점 심각해지는 수질의 향상을 위하여 강력한 산화 및 살균력을 갖는 ferrate에 의한 수처리는 바이러스, 세균 등의 살균과 폐놀, 세제, 농약 등 유기오염물질의 제거, 망간 등 금속류의 산화, 냄새유발물질의 산화제거, THM 저감, 응집효과 등 여러 가지 면에서 효과가 있다.<sup>12~18)</sup> 그 뿐만 아니라 최근에는 ferrate가 NOM의 처리에도 효과가 있음이 밝혀졌다.<sup>17,19~21)</sup>

본 연구에서는 ferrate를 이용해서 NOM을 제거하고자 했으며, NOM 중에서 특히 소독부산물의 전구물질로 알려진 HA와 FA를 주요 처리대상으로 하였다. 먼저 고순도의 ferrate를 합성한 뒤 ferrate의 주입량에 따른 HA 제거효율을 알아보고, pH, 반응온도, 반응시간이 미치는 영향을 알아보았다. 또 기존 정수처리에 사용되는 응집제의 효율을 ferrate와 비교하여 수처리제로서 ferrate의 적용 가능성을 살펴보고, 전처리제로서 ferrate의 효과를 알아보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. Potassium ferrate(K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) 합성 및 특성 분석

수처리에 사용하기 위한 potassium ferrate(K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>)를 Delaude and Laszlo<sup>22)</sup>와 Licht et al.<sup>23)</sup>에 의한 방법으로 합성하여 고

체분말상태로 데시케이터에서 보관하였다. 합성한 potassium ferrate(K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>)는 UV-Vis spectrophotometer(Shimadzu, UV-1201), FT-IR(Perkin Elmer, Spectrum GX), XRD(Philips, X'Pert-MPD system), SEM(Hitachi, S-2400)을 이용하여 그 특성을 분석하였으며,<sup>23)</sup> chromite 적정법<sup>23,24)</sup>으로 순도를 분석하였다.

### 2.2. 대상시료

본 연구에서는 부산 시민의 상수원인 낙동강 원수를 주요 처리대상으로 하였고 또한 다른 원수에서의 ferrate 효과를 알아보기 위해 부산의 대표적 하천 중 하나인 온천천 물을 대상시료로 사용하였다. 시료는 2006년 10월과 12월에 낙동강(하구둑 부근)과 온천천(자연형 하천복원구간)에서 각각 채취하였는데, 갈수기인 12월에는 낙동강과 온천천의 유량이 10월에 비해 매우 적었으며 높은 탁도를 나타내었다. 채취한 시료는 밀봉하여 실험실로 옮긴 후 0.45 μm 여과지로 부유물질을 제거하고 냉장보관 하였다. 여과한 시료의 물리화학적 특성을 UV-Vis spectrophotometer(Shimadzu, UV-1201), Turbidimeter(HACH 2100AN), pH meter(Orion, model 420), IC(Quatum Design, MPMS XL7), TOC Analyzer(Shimadzu, TOC-Vcph), AAS(Perkin Elmer, AAnalyst 200)를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

실험에 사용된 낙동강과 온천천 원수의 자연유기물질 농도를 시판되는 HA(Fluka)를 사용하여 일반적인 정수장 유입 원수 농도인 약 10 mg/L로 제조하였다. 자연수에 HA가 쉽게 녹지 않는 특성 때문에 HA 0.5 g을 낙동강과 온천천 원수 1 L에 각각 넣고 항온 교반기에서(20°C, 250 rpm) 24시간 정도 교반하여 원수에 HA를 포화시킨 후 각각의 원수로 희석하여 10 mg/L가 되도록 하였다. 농도를 균일하게 만든 시료를 100 mL씩 덜어서 각 실험에 사용하였다. 한편, 시판되는 FA(IHSS)를 원수에 녹여 10 mg/L로 제조하였는데 FA는 자연수에 용해도가 높으므로 특별한 처리 없이 쉽게 녹일 수 있었다.

Table 1. Physical and chemical properties of water samples

Property	Unit	Value	
		Nakdong River	Oncheon Stream
UV <sub>254</sub>	mg/L	3.34	2.86
Turbidity	NTU	7.08	4.38
pH		7.65	7.35
TOC	mg/L	5.01	4.76
Anion			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	23.07	27.47
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/L	ND	ND
Cl <sup>-</sup>	mg/L	4473	3026
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	4845	813.9
Br <sup>-</sup>	mg/L	ND	2.58
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	ND	ND
F <sup>-</sup>	mg/L	ND	ND

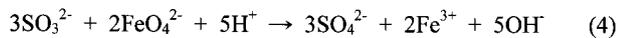
ND: Not Detected

용액중의 HA 농도를 UV<sub>254</sub>로 측정하기 위한 표준검량선 작성은 다음과 같다. HA는 염기성 용액에서 용해도가 높기 때문에 고체 HA를 1 M NaOH에 용해시켜서 정확히 500 mg/L로 만든 뒤 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L로 각각 희석하여 254 nm에서 흡광도를 측정하였다.<sup>25)</sup>

## 2.3. Ferrate(VI)를 이용한 NOM 제거

### 2.3.1. Ferrate 주입량에 따른 HA와 FA 제거효율

낙동강과 온천천 시료에 HA와 FA가 각각 첨가된 4가지 시료 100 mL씩을 삼각플라스크에 넣고 합성한 ferrate 고체 분말을 2~46 mg/L(as Fe) 농도로 주입하여 20°C, 300 rpm에서 1분, 35 rpm에서 20분간 교반시켰다. 그리고 반응하지 않고 남아있는 ferrate를 환원시키기 위해 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O(sodium sulfite)를 일정량(as SO<sub>3</sub>) 주입하여 300 rpm에서 2분간 교반시킨 후 상등액을 여과하고(0.45 µm) UV<sub>254</sub>와 TOC Analyzer로 용액중의 HA와 FA 농도를 분석하였다.<sup>14)</sup> 이때 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O의 주입량은 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O와 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>의 반응 몰비로 계산할 수 있으며 반응식은 다음과 같다.



### 2.3.2. Ferrate와 HA 또는 FA의 반응에서 pH 및 온도의 영향

pH의 영향을 알아보는 실험에서 HA, FA가 각각 섞인 낙동강 시료의 pH를 NaOH, HCl을 사용하여 각각 3, 11로 조절하였고 다른 하나는 자연수 pH 그대로 두었으며(7.8 ± 0.2), 반응온도는 20°C로 고정하였다. 한편, 온도의 영향을 알아보는 실험에서 반응온도는 각각 10°C, 20°C, 30°C로 고정하였고 pH는 조절 없이 자연수 그대로 사용하였다.

위와 같이 온도와 pH를 조절한 시료(10 mg/L) 각각에 30 mg/L(as Fe) ferrate를 주입하여 20°C, 300 rpm에서 1분, 35 rpm에서 20분간 교반시켰다. 이때, ferrate 주입량은 앞의 ferrate 주입량에 따른 HA와 FA 제거효율을 알아보는 실험을 통해 결정하였다. Ferrate의 반응을 중단하기 위해 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O를 일정량 주입하여 300 rpm에서 2분간 교반시킨 후 상등액을 여과하여(0.45 µm) UV<sub>254</sub> 분석을 하였다.

### 2.3.3. 반응시간에 따른 HA 제거효율 변화

반응시간에 따른 HA 제거효율을 비교하는 실험을 하였다. HA를 용해시킨 낙동강 시료에 ferrate를 각각 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L(as Fe) 주입하고 10~180초 동안 stirring bar를 이용해서 교반하였다. 각 반응시간을 정확히 지킨 뒤 ferrate의 반응을 정지시키기 위해 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O를 주입하여 300 rpm에서 2분 동안 교반하였다. 상등액을 여과(0.45 µm)하고 UV<sub>254</sub> 분석을 하였다.

### 2.3.4. Ferrate와 기존 응집제의 HA 제거 효율 비교

HA를 제거하는 ferrate의 효율을 기존 수처리에 사용되던 응집제의 효율과 비교하는 실험을 하였다. 응집제로는 상·하

수 처리에 흔히 사용되는 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O(Aluminum sulfate), FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O(Ferrous sulfate), FeO(OH)(Iron(III) hydroxide)를 선택하였다. FeO(OH)는 ferrate 분해산물인 Fe(III)의 응집효율을 알아보기 위해 선택하였다. 낙동강 시료에 각 응집제 2~46 mg/L(as Fe(VI), Al, Fe(II), Fe(III))를 주입하여 20°C, 300 rpm에서 1분, 35 rpm에서 20분간 교반시킨 후, 상등액을 여과(0.45 µm)하고 UV<sub>254</sub> 분석을 하였다.

### 2.3.5. 전처리제로서 ferrate의 효과

HA를 기존 응집제로 처리하기 전에 ferrate로 전처리하는 효과를 알아보았다. 10 mg/L HA를 ferrate 0 mg/L, 2 mg/L, 4 mg/L로 각각 처리한 후, 여과한 시료에 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 1~6 mg/L(as Al), FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 2~18 mg/L(as Fe(II))를 각각 주입하여 20°C, 300 rpm에서 1분, 35 rpm에서 20분간 교반시킨 후, 상등액을 여과(0.45 µm)하고 UV<sub>254</sub> 분석을 하였다. 두 응집제의 주입량은 선행 실험을 통해 효과가 나타난 범위를 선정한 것이다.

## 3. 결과 및 고찰

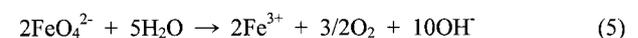
### 3.1. Potassium ferrate(K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) 합성 및 특성 분석

Potassium ferrate를 Delaude and Laszlo<sup>22)</sup>과 Licht et al.<sup>23)</sup>의 방법으로 합성했을 때 순도 93~96%의 검은색 고체분말 상태의 물질을 얻을 수 있었다. 합성한 고체분말이 potassium ferrate인지를 확인하기 위해 UV/Vis, FT-IR, XRD로 분석하였고 이때 나타나는 피크를 기존문헌의 결과와 비교하였다. UV/Vis를 이용해 전 파장을 분석한 결과를 보면 505 nm에서 피크를 보이는데 이는 기존결과와 일치하였다. FT-IR 분석 결과도 기존 문헌의 결과와 마찬가지로 800 cm<sup>-1</sup>에서 피크를 보였다. XRD로 분석한 결과 역시 기존 문헌과 일치하였으며 합성한 고체분말을 분석했을 때 나타나는 피크가 기기에 입력된 potassium ferrate의 피크와 90% 이상 일치하는 것으로 보아 합성한 물질이 확실히 potassium ferrate임을 알 수 있었다.<sup>23,26)</sup>

### 3.2. Ferrate(VI)를 이용한 NOM 제거

#### 3.2.1. Ferrate 주입량에 따른 HA와 FA 제거효율

HA와 FA농도를 약 10 mg/L로 제조한 낙동강과 온천천 시료에 ferrate(2~46 mg/L as Fe)를 주입했을 때, 보라색을 띠던 ferrate는 HA또는 FA와의 반응 후에 갈색으로 변했으며 이는 Fe(VI)가 Fe(III)로 환원되었음을 의미한다. HA 또는 FA를 함유한 시료는 노란색을 띠나 ferrate로 처리하여 여과하면 NOM 대부분이 제거되어 투명하게 되었다. 시료의 pH는 Table 2에 나타난 결과와 같이 ferrate 주입량에 비례하여 약간씩 증가하였다. 이는 반응식 (5)에서 알 수 있듯이 수중에서 ferrate가 환원되면서 생성되는 OH<sup>-</sup> 때문이다.<sup>27)</sup>

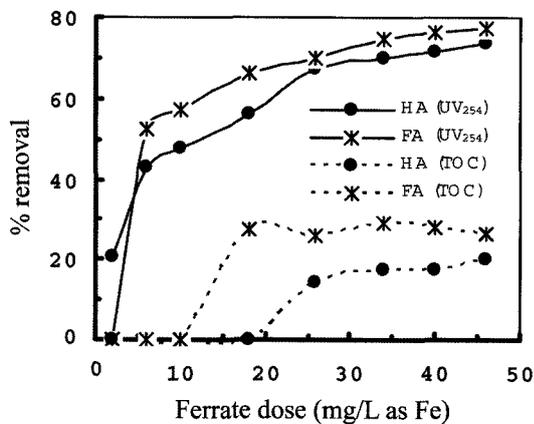
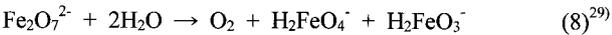
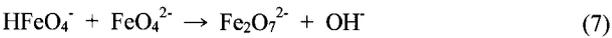
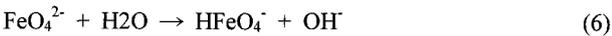


**Table 2.** pH change of water samples according to the ferrate dose

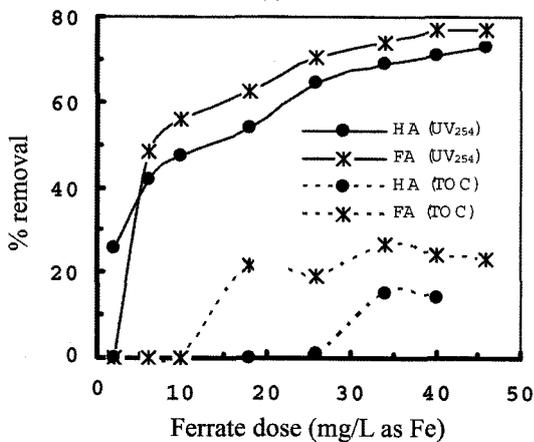
Ferrate dose(mg/L as Fe)	0	2	6	10	18	26	34	40	46
Nakdong river sample	7.87	7.91	8.36	8.63	9.27	9.44	9.66	9.83	9.98
Oncheon stream sample	7.61	7.83	8.15	8.53	8.95	9.29	9.52	9.76	9.87

UV<sub>254</sub> 분석 결과, ferrate 주입량에 따라 HA의 20.7~73.6%(낙동강시료), 25.6~72.7%(온천천시료)가 제거되었고, FA의 52.6~77.5%(낙동강시료), 48.2~76.8%(온천천시료)가 제거되었는데, 이는 ferrate가 NOM 제거에 효과적임을 보여주는 결과이다(Fig. 2).

두 개의 ferrate 분자가 반응하여 Fe(III)로 환원되면서 산소를 생성하며(자체분해반응) 또한, 오염물질과의 반응을 통해 오염물질을 산화시키고 Fe(III)로 환원된다는 보고가 있다.<sup>28,29)</sup>



(a)



(b)

**Fig. 2.** Removal efficiencies of HA and FA by UV<sub>254</sub> and TOC analysis according to the ferrate dose: (a) Nakdong river sample, (b) Oncheon stream sample.

Ferrate와 HA의 반응은 아직 분명하게 밝혀지지는 않았지만 위와 같은 ferrate의 특성을 볼 때, ferrate간의 자체분해반응을 통해 생성된 산소에 의해 HA가 산화·분해되거나, ferrate가 HA와 직접 반응하여 HA를 산화시킨 후 Fe(III)로 환원된다고 예상할 수 있다. 그리고 HA의 구조를 보면 방향족 고리에 carboxyl group과 phenolic hydroxyl group이 존재하는데 그것의 pK<sub>a</sub> 값은 각각 4.5와 8.0이라고 알려져 있다. 자연수 pH(약 7.8)에서 HA의 phenolic hydroxyl group은 일부 해리되고 carboxyl group은 대부분 해리되어 음이온 상태로 존재한다는 이론적 사실을 볼 때,<sup>9,30)</sup> 이 작용기가 Fe(III)이온과 결합하거나 Fe(OH)<sub>3</sub>에 의해 흡착·제거된다고 생각할 수 있다.

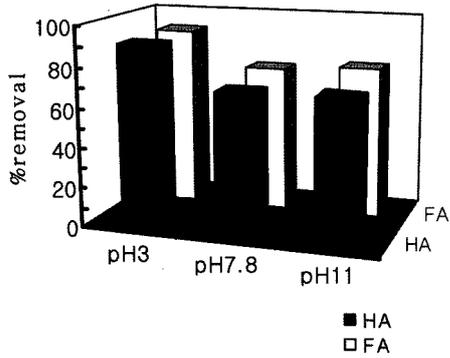
한편, FA의 제거효율이 HA보다 더 높았는데, 그 이유는 다음과 같다. FA의 분자량이 HA보다 작고(FA: 1000~5000, HA: 10,000~100,000), 분자의 원소구성을 보면 FA는 탄소의 구성비율(FA: 40.7~50.6%, HA: 53.8~58.7%)이 HA보다 낮으며, 산소의 비율(FA: 39.7~49.8%, HA: 32.8~38.3%)이 높다.<sup>9)</sup> 이와 같은 FA 분자구조 특성상 FA의 탄소결합이 HA보다 쉽게 제거되어 UV<sub>254</sub> 제거효율이 높은 것으로 보인다. 또한, FA에는 HA에 비해 COOH와 OH 그룹이 더 많이 존재하며 이온화된 COO<sup>-</sup>와 O<sup>-</sup>는 ferrate가 환원되어 생기는 Fe<sup>3+</sup>와 이온결합을 통해 제거될 수 있는데 이 역시 FA의 제거효율이 HA에 비해 높은 이유로 볼 수 있다.

그러나 TOC 분석 결과를 보면 ferrate를 2~18 mg/L(as Fe) 주입하였을 경우 낙동강과 온천천 시료 모두에서 TOC가 제거되지 않았다. Ferrate 주입량을 18~40 mg/L(as Fe)로 증가시켰을 때 HA에 대해 낙동강과 온천천 시료에서 각각 14.3~20.3%, 0.9~15.1%의 제거효율을 보였고 FA에 대해 각각 26.6~29.3%, 21.7~26.7%의 제거효율을 보였다(Fig. 2). 이를 통해 ferrate는 254 nm에서 UV를 흡수하는 탄소간의 결합을 끊어 UV<sub>254</sub> 측정 시 그 제거효율이 높았지만 유기탄소를 완전히 무기탄소와 물로 분해하지 못해 TOC 제거효율은 낮게 나타난 것을 알 수 있다.

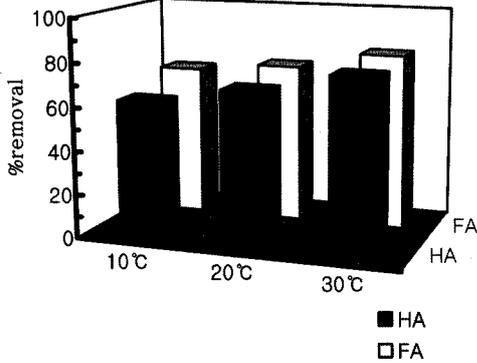
**3.2.2. Ferrate와 HA 또는 FA의 반응에서 pH 및 온도의 영향**

pH를 3, 11로 조절하고 다른 하나는 자연수 그대로(7.8 ± 0.2) 둔 낙동강 시료에 ferrate 30 mg/L(as Fe)를 첨가했을 때, pH 3에서 HA와 FA의 제거효율은 다른 두 가지 pH 조건에 비해 높게 나타났다(Fig. 3(a)). 이는 낮은 pH에서 ferrate가 더 강력한 산화력을 가지며 빠르게 Fe(III)로 환원되면서 산소를 생성하는 특성과 일치하는 결과이다.<sup>11,12,19)</sup> pH 7.8과 pH 11에서의 제거효율 차이는 거의 없었다. 그리고 HA 및 FA와 ferrate의 반응 후에 pH 변화를 측정했을 때 Table 3과 같은 결과를 얻었다. Ferrate 첨가 후에 모든 조건에서 pH가 증가하였으며 특히 pH 3인 시료의 pH 변화가 가장 컸다. 이는 산성조건에서 높은 산화환원전위를 갖는 ferrate가 수중의 수소이온과 결합하여 Fe(III)와 물을 생성하는 반응이 빠르게 일어나기 때문이다.<sup>31)</sup>

한편, ferrate와 HA의 반응온도를 10℃, 20℃, 30℃로 조절할 경우 반응온도가 높아질수록 제거효율이 향상되었다(Fig.



(a) pH effect



(b) Temperature effect

Fig. 3. Effects of pH and temperature on the removal of NOM(HA and FA) by ferrate.

Table 3. pH change after the reaction between NOM(HA and FA) and ferrate

NOM		pH		
		initial	7.78	11.32
HA	initial	3.05	7.78	11.32
	final	6.08	8.76	11.79
FA	initial	3.11	7.72	10.96
	final	6.73	8.38	11.62

3(b)). 이는 HA와 ferrate사이의 반응이 흡열반응이며 외부의 열을 흡수하여 반응이 촉진됨을 의미한다.

3.2.3. 반응시간에 따른 HA 제거효율 변화

Ferrate 주입량을 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L(as Fe)로 다양하게 하여 시간에 따른 HA 제거율을 살펴보았을 때, 약 60 초 이내에 반응이 완료되어 그 이후로는 steady state에 이르렀고 반응시간에 대해 1차 반응을 나타내었다(Fig. 4(a)). 이때 반응속도식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$-d[Fe(VI)]/dt = -d[HA]/dt = k[Fe(VI)]^m[HA]^n \quad (9)$$

여기서, [ferrate] = ferrate 농도(mg/L as Fe), [HA] = HA 농도(mg/L), t = 반응시간(sec), m, n = 반응차수, k = 반응속도상수

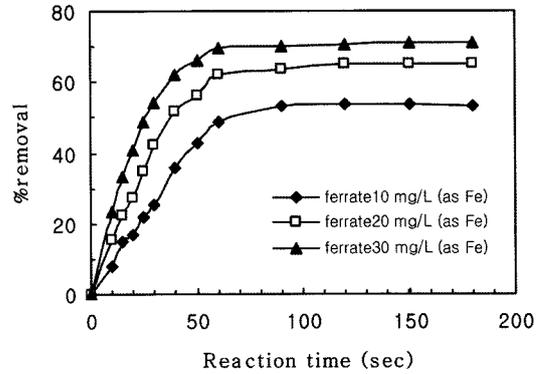
식 (9)를 HA의 농도변화와 시간에 따라 식 (10), (11)로 다시 표현할 수 있다.

$$-d[HA]/dt = k_1[HA]^n \quad (10)$$

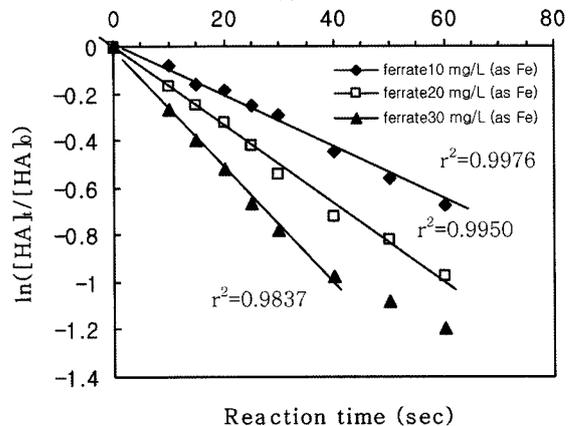
$$\ln([HA]_t/[HA]_0) = -k_1t \quad (11)$$

여기서,  $k_1 = k[Fe(VI)]^m$ ,  $n=1$ ,  $[HA]_0 = HA$  초기농도,  $[HA]_t = t$  시간에서 HA 농도,  $t =$  시간

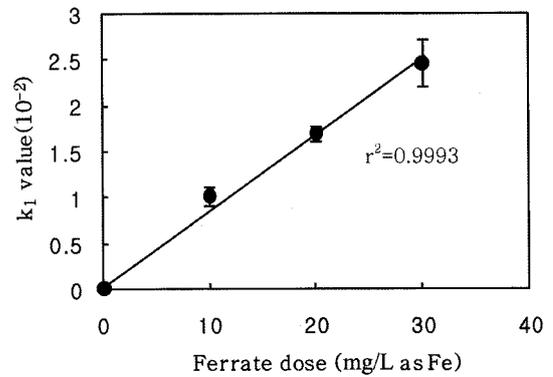
HA는 ferrate와의 반응에서 시간에 따라  $\ln([HA]_t/[HA]_0)$  값이 일정하게 감소했으며 상관계수가 높았다( $r^2 = 0.9976, 0.9950$ ,



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Kinetics of the reaction between ferrate and HA: (a) Removal efficiency of HA according to the reaction time through UV<sub>254</sub>, (b) Linear relation between the logarithmic [HA] and reaction time, (c) Linear relation between the k<sub>1</sub> value and ferrate dose.

0.9837). 이 결과는 HA와 ferrate의 반응이 1차 반응임을 의미한다(Fig. 4(b)).

또한, ferrate 주입량이 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L로 증가할수록 ferrate와 HA 분자간의 충돌이 활발히 일어나 HA 제거효율이 증가하였다. Ferrate주입량과  $k_1$  사이에 상관관계가 높게 나타나는 것으로부터( $r^2 = 0.9993$ ) HA와 ferrate 반응이 ferrate농도에 대해 1차 반응임을 알 수 있다(Fig. 4(c)).

3.2.4. Ferrate와 기존 응집제의 HA 제거 효율 비교

Ferrate와 기존 응집제의 HA 제거효율을 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Ferrate를 사용했을 때의 제거효율은 21.7~78.2%로  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 효율 13.4~55.5%,  $FeO(OH)$ 의 효율인 13.2~16.8%보다 높게 나타났다. 여기서 3가 철염 응집제인  $FeO(OH)$ 의 응집효율보다 ferrate의 효과가 상대적으로 더 높은 것을 볼 때, ferrate가 산화를 통하여 HA의 응집성을 증가시키거나 ferrate가 환원되어 생성되는 3가 철염의 응집성이 더 뛰어난 것으로 생각된다. 그리고 Jiang et al.(2006)<sup>17)</sup>은 FA제거에서  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 와 ferrate의 효과를 비교한 실험을 통해 ferrate는 산화·응집능력을 동시에 갖고 있기 때문에 그 효율이  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 보다 높다고 설명한 바 있는데 이는 본 연구와 일치하는 결과이다. Alum(Aluminum sulfate)을 응집제로 사용한 경우 2~6 mg/L(as Al)의 낮은 농도에서 제거효율이 55.7~70.4%로 ferrate(21.7~46.5%)에 비해 높게 나타났지만 주입량을 6 mg/L(as Al) 이상으로 증가시킬 경우 효율은 점점 감소되었다. Alum이 ferrate보다 적은 주입량으로 높은 효율을 나타내는 것으로 보아 더 경제적인 응집제로 판단되나 최적 주입량을 벗어났을 때 효율이 감소하고 슬러지 발생량이 많다는 문제점을 가진다. 또한, alum은 응집제로서만 작용하나 ferrate는 응집제뿐만 아니라 동시에 산화제, 소독제로서의 기능도 가지고 있으므로 기존 응집제의 대체 물질로 적용 가능하다고 판단된다.

3.2.5. 전처리제로서 ferrate의 효과

소량의 ferrate를 사용하여 HA를 전처리한 후에 alum, ferrous sulfate로 응집 처리하였을 때의 처리효율을 알아보았다. 먼

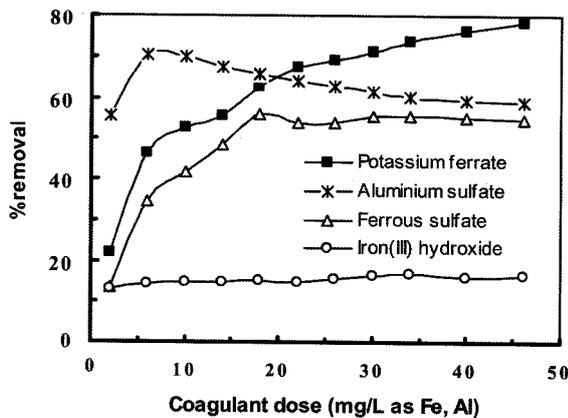


Fig. 5. Removal efficiencies of HA by various coagulants through UV<sub>254</sub>.

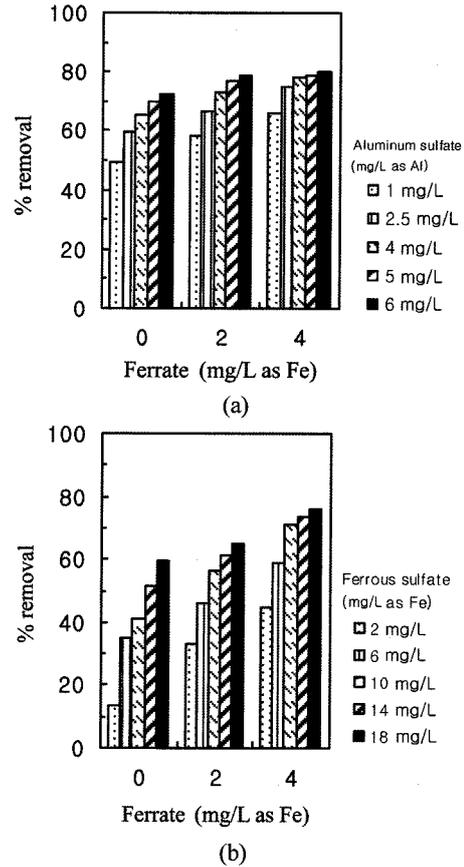


Fig. 6. Removal efficiencies of HA by traditional coagulants after pretreatment with ferrate: (a) aluminum sulfate, (b) ferrous sulfate.

저, ferrate를 이용한 전처리 없이 alum을 각각 1~6 mg/L(as Al) 주입하였을 때의 제거효율은 49.6~72.2%였지만, 2 mg/L(as Al)의 ferrate로 전처리한 후 alum을 주입하면 그 효율은 58.6~78.7%, 4 mg/L(as Al)의 ferrate로 전처리하면 66.2~79.9%로 HA의 응집효율이 향상되었다. 또한, 응집제로 ferrous sulfate를 사용한 경우에도 ferrate에 의한 전처리 후 ferrous sulfate를 주입하면 응집효율이 향상된 것을 확인할 수 있었다. Ferrate 전처리 없이 ferrous sulfate를 2~18 mg/L(as Fe)씩 주입했을 때 제거효율은 13.8~59.3%, ferrate를 2 mg/L(as Fe) 사용했을 때는 33.3~65.1%이고 ferrate 4 mg/L(as Fe)를 사용했을 때는 45.1~76.0%였다(Fig. 6). 이처럼 소량의 ferrate를 이용한 전처리는 기존 응집제의 응집력을 향상시키고 응집제 주입량을 감소시킬 수 있다. 또한, 응집제 주입량 감소는 슬러지 발생량 및 그 처리비용의 감소를 도모할 수 있다.

4. 결론

본 연구를 통해서 NOM 제거에 potassium ferrate(VI)가 효과적으로 작용함을 확인하였다. 기존 공정에서 분리되어 있었던 산화와 응집을 ferrate라는 물질로 단일화하고 소량의 ferrate를 사용하여 슬러지 발생량을 줄임으로써 처리시간 및

비용을 절감할 수 있을 것으로 보인다. 하지만 추가적인 연구를 통해 ferrate와 NOM의 반응에서 생성되는 분해산물에 대한 독성을 평가하고, ferrate에 의한 NOM 제거의 반응기작을 명확히 밝혀내는 것이 필요하다. 또한 경제적으로 ferrate를 합성하는 기술을 개발하여 실제 수처리에 적용하는 것이 필요하며, 이를 위해 본 실험실 연구를 통해 얻어진 결과를 바탕으로 full scale 연구를 수행하는 것이 요구된다.

## 사 사

본 연구는 한국학술진흥재단 2005년도 선도연구자지원사업(과제번호: D00422)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Rook, J. J., "Formation of haloforms during chlorination of natural waters," *Water Treat. Exam.*, **23**, 234~240 (1974).
- Singer, P. C., "Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products," *Water Sci. Technol.*, **40**, 25~30(1999).
- Villanueva, C. M., Kogevinasa, M., Grimalt, J. O., "Haloacetic acids and trihalomethanes in finished drinking waters from heterogenous sources," Research note, *Water Res.*, **37**, 953~958(2003).
- Alsheyab, M. A., Munoz, A. H., "Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide ( $H_2O_2/O_3$ )," *Desalination*, **194**, 121~126(2006).
- Chiang, P. C., Chang, E. E., Liang, C. H., "NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes," *Chemosphere*, **46**, 929~936(2002).
- Wang, G. S., Kang, S. F., Yang, H. J., Pai, S. Y., Chen, H. W., "Removal of dissolved natural organic matter from source water with Alum coagulation," *Environ. Technol.*, **23**(12), 1415~1423(2002).
- Rizzo, L., Belgiorno, V., Gallo, M., Meric, S., "Removal of THM precursors from a high-alkaline surface water by enhanced coagulation and behaviour of THMFP toxicity on D-manga," *Desalination*, **176**(1-3), 177~188(2005).
- Bose, P., Reckhow, D. A., "The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation," *Water Res.*, **41**, 1516~1524(2007).
- Stevenson, F. J., "Humus Chemistry : Genesis, Composition, Reactions," Second Edition, *John Willey & Sons Inc.*, pp. 378~379(1994).
- Jiang, J. Q., Lloyd, B., "Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment," *Water Res.*, **36**, 1397~1408(2002).
- Sharma, V. K., "Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant," *Adv. Environ. Res.*, **6**, 143~156(2002).
- Cho, M., Lee, Y. H., Choi, W. Y., Chung, H. M., Yoon, J. Y., "Study on Fe(VI) species as a disinfectant: Quantitative evaluation and modeling for inactivating *Escherichia coli*," *Water Res.*, **40**, 3580~3586(2006).
- Yuan, B. L., Qu, J. H., Fu, M. L., "Removal of cyanobacterial microcystin-LR by ferrate oxidation-coagulation," *Toxicol.*, **40**, 1129~1134(2002).
- Graham, N., Jiang, C. C., Li, X. Z., Jiang, J. Q., "The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate," *Chemosphere*, **55**, 949~956(2004).
- Eng, Y. Y., Sharma, V. K., Ray, A. K., "Ferrate(VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant," *Chemosphere*, **63**, 1785~1790(2006).
- Lee, Y., Um, I. H., Yoon, J., "Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI)(Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5750~5756(2003).
- Jiang, J. Q., Wang, S., Panagouloupoulos, A., "The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment," *Chemosphere*, **63**, 212~219(2006).
- Ma, J., Lui, W., "Effectiveness and mechanism of potassium ferrate(VI) preoxidation for algae removal by coagulation," *Water Res.*, **36**, 871~878(2002).
- Jiang, J. Q., Lloyd, B., Grigore, L., "Preparation and evaluation of potassium ferrate as an oxidant and coagulant for potable water treatment," *Environ. Eng. Sci.*, **18**(5), 323~328(2001).
- Qu, J. H., Liu, H. J., Liu, S. X., Lei, P. J., "Reduction of fulvic acid in drinking water by ferrate," *J. Environ. Eng.-ASCE*, **129**(1), 17~24(2003).
- Jiang, J. Q., Wang, S., "Enhanced coagulation with potassium ferrate(VI) for removing humic substances," *Environ. Eng. Sci.*, **20**(6), 627~633(2003).
- Delaude, L., Laszlo, P., "A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI)," *J. Org. Chem.*, **61**, 6360~6370(1996).
- Licht, S., Naschitz, V., Halperin, L., Halperin, N., Lin, L., Chen, J., Ghosh, S., Liu, B., "Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron Fe(VI) battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization," *J. Power sources*, **101**, 167~176(2001).
- Schreyer, J. M., Thompson, G. W., Ockerman, L. T., "Oxidation of chromium(III) with potassium ferrate(VI),"

- Anal. Chem.*, **22**, 691(1950).
25. 남성남, 김명진, 정법석, 이용훈, “자성 음이온교환수지 (FMIEX)의 합성 및 수처리제로서의 적용 가능성 평가,” *대한환경공학회지*, **25**(9), 1078~1084(2003).
  26. Li, C., Li, X. Z., Graham, N., “A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate,” *Chemosphere*, **61**, 537~543(2005).
  27. Eng, Y. Y., Sharma, V. K., Ray, A. K., “Ferrate(VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant,” *Chemosphere*, **63**, 1785~1790(2006).
  28. Carr, J. D., Kelter, P. B., Tabatabai, A., Spichal, D., Erickson, J., McLaughlin, C. W., “Properties of ferrate(VI) in aqueous solution: an alternative oxidant in wastewater treatment,” *Proc. Conf. Water Chlorin. Chem. Environ. Impact Health Effects*, **5**, 1285~1298(1985).
  29. Sharma, V. K., Rendon, R. A., Millero, F. J., Vazquez, F. G., “Oxidation of thioacetamide by ferrate(VI),” *Mar. Chem.*, **270**, 235~242(2000).
  30. George, R. A., Diane, M. M., Robert, L. W., “Humic substances in soil, sediment, and water,” *John Willey & Sons Inc.*(1985).
  31. Sharma, V. K., Mishra, S. K., Ray, A. K., “Kinetic assessment of the potassium ferrate(VI) oxidation of antibacterial drug sulfamethoxazole,” *Chemosphere*, **62**, 128~134(2006).