

## 연속회분식 반응 장치에서 Ferrate를 이용한 Cu(II)-EDTA 함유 폐수 처리 연구

김형욱 · 김병권\* · 이승목† · 양재규\*\* · 김현욱\*\*\* · 권정안\*\*\* · 임항식\*\*\*\*

관동대학교 환경공학과 · \*광운대학교 환경공학과 · \*\*광운대학교 교양학부

\*\*\*서울시립대학교 환경공학과 · \*\*\*\*한국화학시험 연구원

(2007년 11월 22일 접수, 2008년 7월 1일 채택)

### Treatment of Wastewater Containing Cu(II)-EDTA Using Ferrate in Sequencing Batch Scale System

Hyoung-Uk Kim · Byeong-Kwon Kim\* · Seung-Mok Lee† · Jae-Kyu Yang\*

Hyun-Ook Kim\*\* · Jung-An Kwan\*\* · Hang-Sik Im\*\*\*\*

Department of Environmental Engineering, Kwandong University

\*\*Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University · \*\*\*Division of General Education, Kwangwoon University

\*\*\*Department of Environmental Engineering, University of Seoul · \*\*\*\*Korea Testing & Research Institute

**ABSTRACT** : The higher valence state of iron i.e., Fe(VI) was employed for the treatment of Cu(II)-EDTA in the aqueous/waste waters. The ferrate(VI) was prepared through wet oxidation of Fe(III) by sodium hypochlorite. The purity of prepared Fe(VI) was above 93%. The stability of Fe(VI) solution decreased as solution pH decreased through self decomposition. The reduction of Fe(VI) was obtained by using the UV-Visible measurements. The dissociation of Cu(II)-EDTA complex through oxidation of EDTA using Fe(VI) and subsequent treatment of organic matter and metal ions by Fe(III) reduced from Fe(VI) in bench-scale of continuous flow reactor were studied. The removal efficiencies of copper were 69% and 79% in pH control basin and reactor, respectively, at 120 minutes as retention time. In addition, Cu(II)-EDTA in the reactor was decomplexated more than 80% after 120 minutes as retention time. From this work, a continuous treatment process for the wastewater containing metal and EDTA by employing Fe(VI) as muluti-functional agent was developed.

**Key Words** : Ferrate, Cu(II)-EDTA, Decomplexation, Oxidation

**요약** : 높은 산화상태를 갖는 철화합물인 ferrate(Fe<sup>6+</sup>)를 Cu(II)-EDTA가 오염된 폐수를 처리하는데 적용하였다. Fe(VI)는 3가 철염에 차아염소산을 가하여 습식 산화시키는 방법을 적용하여 제조하였으며 93% 이상의 순도를 얻을 수 있었다. 용액에서의 Fe(VI)의 안정성은 pH가 낮을수록 자체분해반응이 가속화됨으로써 감소하는 것으로 나타났다. 자외선-가시광선 분광광도계를 사용하여 Fe(VI)의 환원정도를 측정하였다. 실험실규모의 연속회분식 반응장치를 Cu(II)-EDTA 함유 폐수처리에 적용함으로써 Cu(II)-EDTA의 산화특성, Fe(III)에 대한 구리이온의 거동 특성 그리고 유기물의 제거능을 조사하였다. 연속처리를 위한 반응조 및 pH 조정조에서 총 구리의 제거는 체류시간 120분에서 각각 69% 및 75%로서 최대 제거율을 보였으며 체류시간 120분 경과 후 Cu(II)-EDTA의 비착물화 정도는 80% 이상을 보였다. 본 연구를 통하여 Fe(VI)를 다기능성 처리제로서 사용하여 Cu(II)와 EDTA가 함께 존재하는 폐수를 연속적으로 처리하는 공정을 개발하였다.

**주제어** : 페레이트, Cu(II)-EDTA, 비착물화, 산화

### 1. 서론

Metal-EDTA 착물들은 도금산업뿐 아니라 원자력, 필름 제작, 제약, 식품업, 중금속으로 오염된 장비 및 반응기 세척, 중금속으로 오염된 토양복원 과정에서 생성되며, 이들은 광범위한 pH 범위에서 안정하게 존재한다. 따라서 중금속 제거에 일반적으로 널리 사용되는 hydroxide, sulfide 등을 이용한 침전법의 적용은 용이하지가 않고 또한 생분

해능이 적어서 metal-EDTA 폐기물이 생성되면 최종처리를 하기 전에 반드시 이들 착물들을 분해시키는 특별한 처리법이 요구되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이러한 목적으로 많이 시도된 처리법 중의 하나가 TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매 반응이다. Davis와 Green<sup>3)</sup> 그리고 Vohra와 Davis 등<sup>4)</sup>은 pH 3~7 범위에서 TiO<sub>2</sub>를 이용한 광산화반응에 의해 10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup> M Cd(II)-EDTA와 Pb(II)-EDTA 착물들을 60분 이내로 분해시킬 수 있음을 보고하였다.

최근에는 다양한 성상의 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 유망한 처리제로서 Ferrate(VI)(FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)가 다음과 같이 많은 연구자들의 관심을 받고 있다. Fe(VI)는 arsenic,<sup>5)</sup> hydro-

† Corresponding author  
E-mail: leesm@kd.ac.kr  
Tel: 033-649-7535

Fax: 033-642-7635

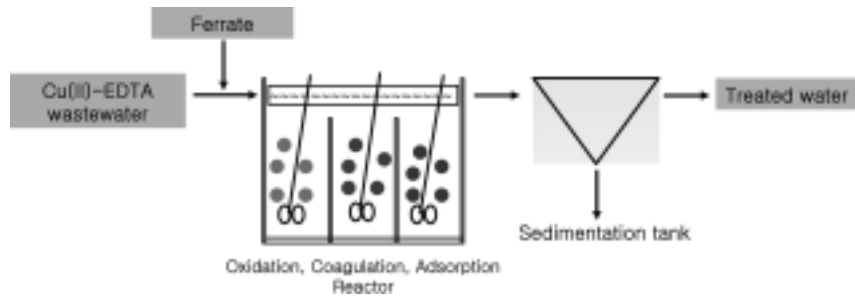


Fig. 1. Scheme of a continuous system for the treatment of Cu(II)-EDTA with Fe(VI).

gen sulfide, thiourea, thioacetamide, cyanide, and thiocyanate,<sup>6)</sup> 페놀 및 페놀계 내분비교란물질<sup>7)</sup> 등의 산화제로서 뿐만 아니라 살균제 처리<sup>8)</sup>에도 성공적으로 적용이 되었다. 또한 산화반응 후에 Fe(VI)의 환원에 의해 생성되는 Fe(III)는 수중에서 응집제의 역할을 할 수 있는 것으로 보고되었다.<sup>9,10)</sup> 이러한 산화 및 응집 특성 때문에 Fe(VI)는 환경친화적 산화제로 여겨지고 있다. 미국 및 유럽의 경우 1990년대 이후 Fe(VI)의 산화제 및 응집제로서의 다기능을 이용하여 폐수처리 공정에 적용하려는 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그런데 현재까지 Fe(VI)를 이용한 국내외 연구의 대부분은 유기물 혹은 금속이온과 같은 단일 오염물들에 국한되어 왔으며 유기물 및 중금속이 함께 오염된 경우에 적용된 것은 Sharma 등<sup>11)</sup>이 Fe(VI)를 사용하여 시안 및 구리를 동시에 함유한 오염수 처리와 같은 일부 경우에 한정되며 metal-EDTA 착물을 함유한 폐수처리에 적용된 예는 전무하다.

따라서 본 연구에서는 1) Fe(VI)를 이용하여 metal-EDTA를 처리하기 위하여 실제 수처리 공정에 활용할 수 있는 고순도의 안정적인 Fe(VI)를 제조할 수 있는 방안을 도출하고, 2) Fe(VI)를 이용하여 일차적으로 EDTA를 산화 분해시켜 Cu(II)-EDTA 결합을 깨뜨리고, 3) 이후 환원된 Fe(III) 화학종으로 잔류 유기물 및 유리된 금속이온들을 연속적으로 응집 및 흡착시켜 제거하는 응집제 및 흡착제로서의 다기능성을 최대로 이용하여, 4) 기존 Cu(II)-EDTA 폐수처리에 사용되었던 다단계의 처리공정을 보다 단순화시킨 Fig. 1과 같은 신개념의 수처리 공정을 개발하고자 하였다. 그리고 연속회분식 반응장치를 Cu(II)-EDTA 함유 폐수처리

에 적용함으로써 Cu(II)-EDTA의 산화특성, Fe(III)에 대한 구리이온의 거동 특성 그리고 유기물의 제거능을 조사하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 습식산화법에 의한 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 제조

본 연구에서 이용한 Ferrate의 제조방법은 Fig. 2와 같다. 냉장된 NaClO 300 mL에 90 g의 KOH를 넣어 녹여 냉장 보관 후, GF/C 여과지를 이용하여 여과한 후 20 g의 ferric

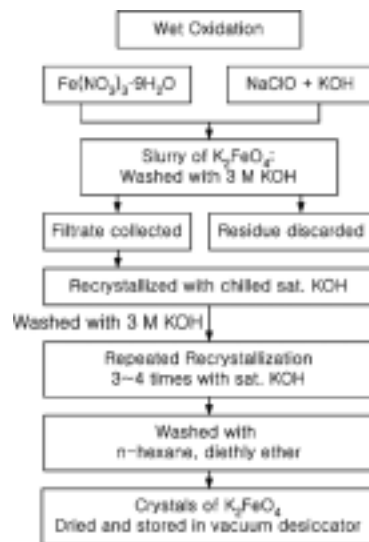


Fig. 2. The process for the preparation of K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> using NaClO.



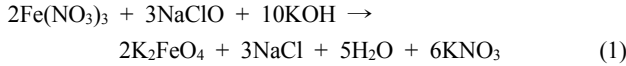
(a) The dried Ferrate



(b) Keeping in the vacuum desiccator

Fig. 3. The prepared K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> using NaClO.

nitrate를 지속적으로 첨가하며 강력하게 저어주고 용액을 다시 냉장 보관하였다.  $FeO_4^{2-}$  이온상태로 침전되어 있는 용액을 완전한  $K_2FeO_4$  침전상태로 만들어 주기 위해 50 g의 KOH를 넣어 녹여 냉장 보관하였다. 이후 3 M KOH를 넣어 glass filter로 여과하여 포화된 KOH로 재결정시켰다. 침전물을 다시 3 M KOH 용액으로 glass filter를 사용하여 여과시키고 포화된 KOH로 3~4번 반복하여 재결정시켰다. N-hexane, 디에틸에테르를 사용하여 수회 세척함으로써 Fig. 3과 같은 적갈색의  $K_2FeO_4$ 를 제조하였다. 이후 침전물을 감압조건하에서 건조시켜  $K_2FeO_4$ 를 만들었다.<sup>12)</sup>



2.2. Ferrate 정성 및 정량분석

UV-VIS 분광광도계를 사용하여 제조한  $K_2FeO_4$ 의 정성 및 정량 분석을 실시하였다. 분석을 위해 0.01 g의  $K_2FeO_4$ 를 100 mL 인산완충용액(pH~9.2)에 넣고 파장 510 nm에서 흡광도를 측정하였다. 문헌상에 보고된 pH 9.2 및 510 nm에서의 몰흡광계수는  $1,150 M^{-1} cm^{-1}$ 이다.<sup>13)</sup> 따라서  $A = \epsilon bC$  관계식을 사용하여  $K_2FeO_4$ 의 순도를 측정한 결과 순도는 93%로 얻어졌으며 계산과정은 다음과 같다.

$$C = \frac{0.539}{1150} \times M \Rightarrow 4.68695 \times 10^{-4} M$$

$$\text{순도} = \frac{4.68695 \times 10^{-4} M}{5.04945 \times 10^{-4} M} \times 100 = 93\%$$

여기서 A는 510 nm에서의 흡광도,  $\epsilon$ 는  $K_2FeO_4$ 의 몰흡광계수, b는 사용한 석영 셀의 길이(1 cm), 그리고 C는 수용액상의 Fe(VI)의 농도(M)를 나타낸다.

2.3. 수용액에서의 Fe(VI) 화학종 형성

Fe(VI)의 산해리상수는  $pk_{a1} = 1.6$ ,  $pk_{a2} = 3.5$  및  $pk_{a3} = 7.3$ 로 알려져 있다.<sup>6,13,14)</sup> 따라서 수용액상에서 분포하는 Fe(VI)

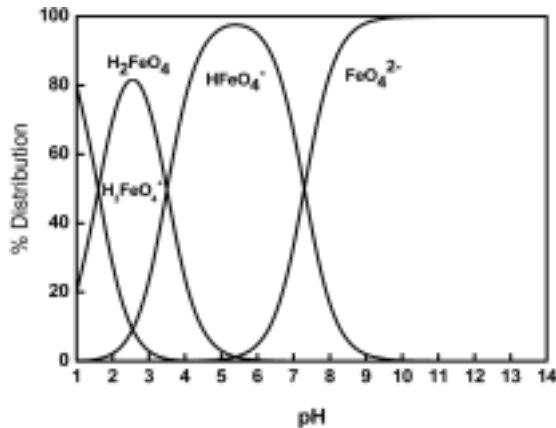


Fig. 4. Speciation of Fe(VI) in solution.

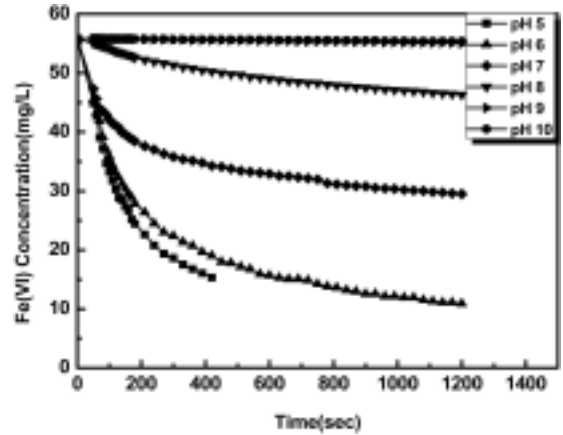


Fig. 5. Stability of Fe(VI) at different pH.

화학종은 Fig. 5와 같이 수용액의 pH가 증가함에 따라  $H_3FeO_4^+$ ,  $H_2FeO_4$ ,  $HFeO_4^-$  그리고  $FeO_4^{2-}$  등이 지배적으로 존재하게 된다. 이러한 pH 변화에 따른 Fe(VI) 화학종의 분포는 Fe(VI)의 안정성 및 유기물과의 반응성에 대한 경향을 예측하는데 적용할 수 있다.

2.4. Ferrate의 안정성

실내온도(23~32°C)에서 초기 Fe(VI)농도  $1.0 \times 10^{-3} M$ 과 510 nm 파장영역에서 다양한 pH 변화에 따른 Fe(VI) 분해정도를 조사한 결과 Fig. 5와 같은 결과를 얻을 수 있었다. pH가 감소함에 따라 Fe(VI)의 안정성이 빠르게 감소함을 볼 수 있다. 또한 pH 5에서 약 420초에서 용액색이 노란색으로 변해 더 이상의 Fe(VI)가 존재하지 않음을 볼 수 있는데 이는 Fe(VI)에서 Fe(III)로 변화하였기 때문이다. 이러한 Fe(VI)의 안정성 감소는 아래 반응식에 나타난 것과 같은 자체-분해(self-decomposition) 반응에 따른 것이다.

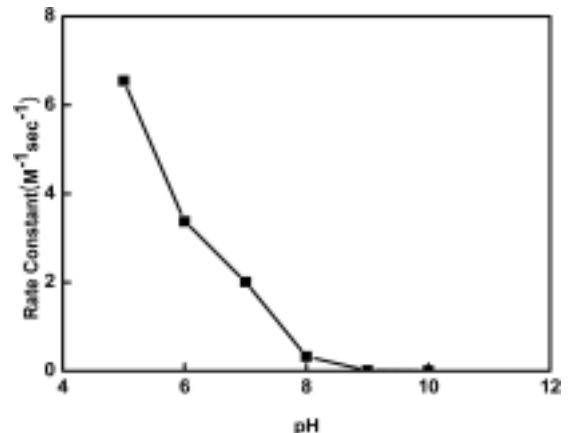
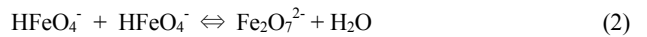
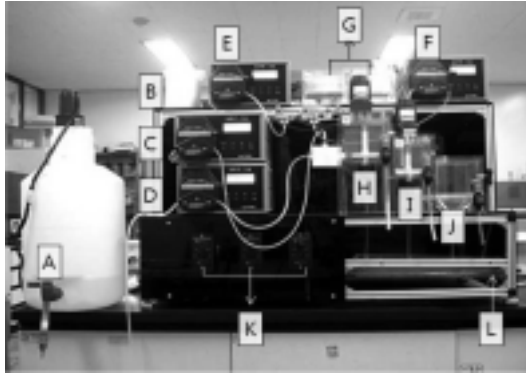


Fig. 6. Second order rate constant for the reduction of Fe(VI) at various pH values[Fe(VI) :  $1.0 \times 10^{-3} M$ ].



A : Cu(II)-EDTA storing place    B : Ferrate storing place  
 C : Ferrate flow pump            D : Cu(II)-EDTA flow pump  
 E, F : base, acid pump            G : base, acid storing place  
 H : reactor I : pH control bath    J : sedimentation tank  
 K : impeller switch                L : outflow tube

**Fig. 7.** Bench-Scale Reactor System

자체분해반응의 첫 번째 단계는, Fe(VI)가 다른 Fe(VI) 분자와 결합하여 diferrate( $Fe_2O_7^{2-}$ )를 형성하게 된다. 두 번째 단계에서는 diferrate가 물을 산화시키는 과정을 통해 산소를 방출하고 3가 철인( $Fe_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$ )으로 환원된다. Fe(VI)의 안정성에 영향을 미치는 분해반응에서 율속단계는 첫 번째 반응식 (2)인 것으로 알려져 있다.<sup>15,16)</sup> Fig. 6은 용액의 pH별 Fe(VI)의 자체분해에 대한 2차 반응 속도 상수를 도출하여 나타내었다. 분해속도상수는 pH가 감소함에 따라 급격하게 증가하는 것을 알 수 있었다.

2.5. 연속 반응장치 및 실험방법

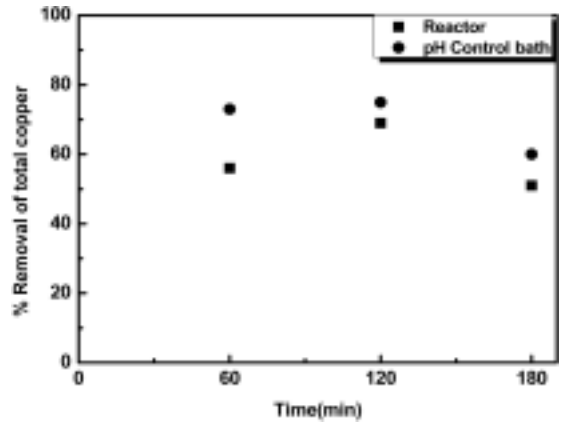
Fig. 7은 연속실험에 사용한 반응장치의 사진이다. 반응기의 구성은 크게 반응조(H), pH 조정조(I) 그리고 침전조(J)로 이루어져 있으며 반응조 전단에 Cu(II)-EDTA 저장소(A, 총 20 L) 및 Ferrate 저장소(B, 총 0.7 L)가 있으며 유량펌프를 통하여 반응기 내부로 각 용액을 주입하게 구성되어 있다.  $1.05 \times 10^{-4}$  M Cu(II)-EDTA와  $4.8 \times 10^{-2}$  M Fe(VI) 용액은 각각 15.8 mL/min과 0.8 mL/min로 반응조에 유입시켰다. 반응조, pH 조정조를 거쳐 침전조에서 overflow 되기까지 140여분이 소요되었다.

반응조로 유입되는 Cu(II)-EDTA와 Fe(VI)의 각각  $1 \times 10^{-4}$  M 및  $2.4 \times 10^{-3}$  M로서 Fe(VI)를 과량으로 가하여 농도를 유지시켰다. 이때 총유기탄소(TOC)의 농도는  $1 \times 10^{-4}$  M(12.0 ppm)이다. 반응조의 pH는 4.0, pH 조정조의 pH는 7.0으로 고정시키고 1~3시간 후 각 샘플구에서 샘플링을 하고 TOC(SHIMADZU, TOC-5000A)를 이용하여 용존유기물의 제거효율을 보았으며, 용액중의 총 구리농도는 원자흡수분광기(VARIAN, SpectraAA-300)를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Total Cu(II)의 제거

반응조, pH 조정조 그리고 침전조에서의 체류시간 경과



**Fig. 8.** Percent removal of total copper.

에 따른 총 Cu(II)의 제거경향을 조사한 결과 Fig. 8과 같이 얻어졌다. 체류시간 60분 경과 후 반응조에서의 제거율은 56% 그리고 pH 조정조에서는 73%의 제거율을 보였다. 체류시간 120분에서 각각 69% 및 75%의 제거율을 보였지만 180분에서는 총 구리의 제거율이 오히려 감소하였다. 이것은 반응기로 유입하기 위해 제조한 Fe(VI) 모용액이 시간경과에 따라 자분해가 이루어지는 것과 또한 반응이 진행되는 동안 실내온도가 높아져서 Fe(VI)가 용액내에서 자분해가 증가함에 따른 결과로 여겨진다. 이러한 Fe(VI)의 자분해 증가에 의해 Cu(II)-EDTA의 분해효율이 감소하고 이런 현상은 결국  $Cu^{2+}$ 의 유리속도를 느리게 만들어서 Fe(III)와의 공침 및 흡착능이 감소하여 나타난 결과라고 여겨진다.

3.2. TOC의 제거

반응조 및 pH 조정조에서의 체류시간 경과에 따른 용존 유기탄소(TOC)의 제거경향을 조사한 결과 Fig. 9와 같이 얻어졌다. 체류시간 60분 경과 후 반응조 및 pH 조정조에서의 TOC 제거율은 각각 20%를 약간 상회하였으며 체류시간 120분이 경과되었을 때 약 50% 정도의 제거율을 나타내었다. 이러한 용존 유기물의 제거는 용존 유기물의 지속적인 무기물화 및 Fe(VI)의 환원에 의해 생성되는 철염에 의한 유기물의 응집 및 흡착에 의한 결과라고 판단된다. Ma와 Liu는 음용수 수원 중에 존재하는 algae의 세포벽이 ferrate에 의해서 파괴되고, 파괴 후에 세포 내에서 수중으로 배출된 biopolymer들이 Fe(VI)의 환원물인  $Fe^{3+}$ 에 의해서 응집되는 현상을 보고하였다.<sup>17)</sup> 체류시간 180분에서는 TOC의 제거율이 감소하였는데 이는 총구리 제거경향에서와 같이 반응기로 유입하기 위해 제조한 Fe(VI) 모용액이 시간경과에 따라 자분해가 이루어지는 것과 또한 반응이 진행되는 동안 실내온도가 높아져서 Fe(VI)가 용액내에서 자분해가 증가함에 따라 EDTA 및 중간 분해생성물의 무기물화가 느려짐에 따른 결과라고 여겨진다. 이러한 Fe(VI)의 자분해에 대한 온도영향은 후속적인 연구를 통하여 연구가 진행되어야 할 필요가 있음을 알 수 있었다.

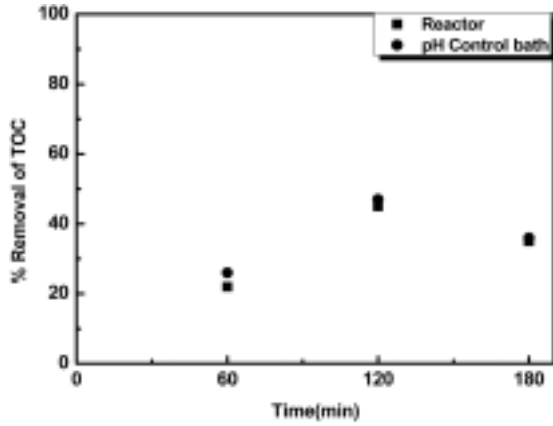


Fig. 9. Percent removal of total organic carbon.

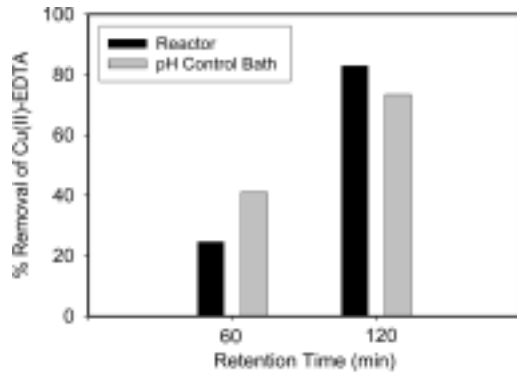


Fig. 10. Percent removal of total Cu(II)-EDTA.

### 3.3. Cu(II)-EDTA의 제거

Fig. 10은 반응조 및 pH 조정조에서 Cu(II)-EDTA의 제거율을 나타내었다. 초기 60분에서 반응조 및 pH 조정조에서의 Cu(II)-EDTA의 제거율은 각각 24.6%, 41.1%로 반응조 보다는 pH 조정조에서의 제거율이 높았으나 반응이 안정되기 시작한 120분의 경우에는 각각 82.9%, 73.4%로 반응조에서의 제거율이 점차 상승하는 결과를 나타내었다. 이는 반응조의 인공폐수가 약 60분 후에 pH 조정조로 월류되기 시작하면서 초기에 pH 조정조에 있어서 신속한 조치가 이루어지지 못하여 pH 조정조에서도 지속적인 Cu(II)-EDTA 비착물화가 진행되어 제거율이 반응조에서보다 높았던 것이, 점차 pH 조정조가 안정화 되면서, 반응조의 제거율이 상승하는 결과가 나타난 것으로 판단된다. 한편, Fig. 9의 TOC 제거율과 Fig. 10의 Cu(II)-EDTA 제거율 중 비교적 반응이 안정적이었던 120분 때의 제거율을 살펴보면, Cu(II)-EDTA 제거율이 약 30% 정도 높았는데, 이는 Cu(II)-EDTA가 초기에 비착물화 된 상태에서도 TOC 물질로 장기간 잔류하는 것을 의미한다. 따라서, 향후 Cu(II)-EDTA 분해 중간 산물에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

## 4. 결론

1) 실험실에서 쉽게 적용할 수 있는 습식산화방법을 적용하여 93%의 순도를 가진 Fe(VI)를 제조할 수 있었다.

2) 반응조 및 pH 조정조에서의 총 구리의 제거는 체류 시간 120분에서 각각 69% 및 75%로서 최대 제거율을 보였다.

3) 반응조 및 pH 조정조에서 TOC 제거는 체류시간 120분에서 50% 정도 제거율을 보였다. Fe(VI)에 의한 유기물의 지속적인 무기물화 및 Fe(VI)의 환원에 의해 생성되는 철염에 의한 유기물의 응집 및 흡착의 결과라고 판단된다.

4) 연속식 반응조 내에서 Cu(II)-EDTA의 완전한 비착물화는 총 반응시간 동안 지속적으로 진행되어서 연속실험이 가능함을 알 수 있었다.

5) Cu(II)-EDTA 제거율이 TOC 제거율에 비하여 약 30% 가량 높게 나타났으며, 이는 Cu(II)-EDTA가 초기에 비착물화 된 상태에서도 TOC 물질로 장기간 잔류하는 것으로 의미하며, 따라서, 향후 Cu(II)-EDTA 분해 중간 산물에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초(과제번호 : R01-2006-000-1028402006)사업의 지원으로 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Riley, R. G., Zachara, J. M., and Wobber, F. J., "Chemical contaminants on DOE lands and selection of contaminant mixtures for subsurface," Science Research., U.S. Department of Energy, DOE/ER-0547T, April(1992).
- Manahan, S. E., Fundamentals of Environmental Chemistry, Lewis Publishers : Boca Raton, Florida(1993).
- Davis, A. P. and Green, D. L., "Photocatalytic oxidation of cadmium-EDTA with titanium dioxide," Environ. Sci. Technol., **33**, 609~617(1999).
- Vohra, M. S. and Davis, A. P., "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalysis of lead-EDTA," Water Res., **34**, 952~964(2000).
- Lee, Y. H., Um, I. H., and Yoon, J. Y., "Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation," Environ. Sci. Technol., **37**, 5750~5756(2003).
- Sharma, V. K., "Potassium ferrate(VI) : An environmentally friendly oxidant," Adv. Environ. Res., **6**, 143~156 (2002).
- Lee, Y. H., Yoon, J. Y., and Gunten, U. V., "Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate(Fe(VI))," Environ. Sci. Technol., **39**, 8978~8984(2005).
- Sharma, V. K., Kazma, F., Jiangyong, H., and Ray, A. K., "Ferrates(iron(VI) and iron(V)) : environmentally friendly oxidants and disinfectants," J. Water Health., **3**, 45~58 (2005).

9. Sharma, V. K., "Use of iron(VI) and iron(V) in water and wastewater treatment," *Water Sci. Technol.*, **49**, 69~74(2004).
10. Jiang J-Q. and 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).
11. Sharma, V. K., Burnett, C. R., Yngard, R., and Cabelli, D. E., "Iron(VI) and iron(V) oxidation of copper(I) cyanide complex," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3849~3854 (2005).
12. Li, C., Li, X. Z., and Graham, N., "A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate," *Chemosphere*, **61**, 537~543(2005).
13. Lee, Y., Cho, M., Kim, J. Y., and Yoon, J., "Chemistry of ferrate(fe(VI)) in aqueous solution and its applications as a green chemical," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**(1), 161~171(2004).
14. Licth, S., Naschitz, V., Halperin, L., Lin, L., Chen, J. J., Ghosh, S., and 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).
15. Rush, J. D., Zhao, Z., and Bielski, B. H. J., "Reaction of ferrate(VI)/ferrate(V) with hydrogen peroxide and superoxide anion- a stopped-flow and premix pulse radiolysis study," *Free Rad. Res.*, **24**, 187~198(1996).
16. Carr, J. D., Kelter, P. B., Tabatabai, A. D., Spichal, D., Erickson, J., and McLaughlin, C. W., In Proc. Conf. Water Chlorin. Chem. Environ. Impact Health Effects, R.L. Jolley(Eds.), New York, pp. 1285~1298(1985).
17. Ma, J. and Liu, W., "Effectiveness of ferrate(VI) peroxidation in enhancing the coagulation of surface waters," *Water Res.*, **36**, 4959~4962(2002).