



Ferrate(VI)를 이용한 2-chlorophenol의 분해특성 연구 Degradation of 2-chlorophenol by Ferrate(VI)

최혜민¹ · 권재현² · 김일규^{1*}

Hye-Min Choi¹ · Jae-Hyun Kwon² · Il-Kyu Kim^{1*}

1 부경대학교 환경공학과, 2 인제대학교 환경공학부

(2011년 1월 14일 접수 ; 2011년 2월 8일 수정 ; 2011년 2월 11일 채택)

Abstract

The degradation characteristics of 2-chlorophenol(2-CP) by Ferrate(VI) were studied. The degradation efficiency of 2-CP in aqueous solution was investigated at various values of pH, Fe(VI) dosage, initial concentration and aqueous solution temperature. The maximum degradation efficiencies of 2-CP were obtained at pH 7.0 and aqueous solution temperature of 25°C. The degradation efficiency was proportional to dosage of Fe(VI). Also, the initial rate constant of 2-CP degradation increased with decreasing of the 2-CP initial concentration. In addition, the degradation pathway study for 2-CP was conducted with GC-MS analysis. Acetic acid, formic acid, benzaldehyde and benzoic acid were identified as reaction intermediates of the 2-CP degradation by Ferrate(VI).

Key words : 2-chlorophenol, Ferrate(VI), Oxidation, Intermediate study

주제어 : 2-클로로페놀, 페레이트, 산화, 중간생성물 연구

1. 서론

산업이 발달함에 따라 많은 종류의 유기화합물이 생산, 소비됨으로써 수질, 대기, 토양, 그리고 지하수 등의 광범위한 영역에 걸쳐 환경 생태계의 오염이 심각해지고 있다. 특히, 생물학적으로 분해가 잘되지 않는 난분해성 물질의 경우 환경오염물질로서 더욱 심각한 문제를 일으킬 수 있는데 그 중, 클로로페놀류의 일종인 2-chlorophenol은 염소와의 반응으로 인한 phenol로부터 얻어지거나 각종 산업 활동, 음용수의 염소처리, 페놀계 화합물의 분해작용 등에 의해 발생하는 유해한 화합물로 악취와 냄새를 유발하며 강한 독성

을 가지고 있어 극소량으로도 수생생물에게 유해한 영향을 주는 물질이다(Kang et. al., 2002). 또한, 각종 화학 산업에 사용되고 있으며, 종이, 펄프, 살균제, 살충제, 제초제 등에 널리 이용되고 있다(Kim et. al., 2004; Hong, 2007).

한편, 2-chlorophenol은 소각 처리 과정에서 다이옥신류를 생성하는 전구물질로, 연소과정에서 발생하는 PAHs, 다이옥신류, 퓨란류 등의 부산물들은 매우 강한 독성을 띠며 암 혹은 유전자변이를 유발하는 물질로 알려져 있다(Li et. al., 1993; Lee et. al., 1996). 따라서 2-chlorophenol은 미국 환경청(Environmental Protection Agency)의 우선관리대상 오염물질(priority pollutants) 중의 하나로 지

* Corresponding author Tel:+82-51-629-6528, Fax:+82-51-629-6523, E-mail: ikkim@pknu.ac.kr(Kim, I.)

정되어 있다(EPA).

클로로페놀류를 처리하기 위한 방법에는 여러 가지가 있는데, 그 중 생물학적 처리공정은 유기오염물질의 종류에 따른 적용범위가 넓으며 경제성이 좋다는 장점이 있지만, 고농도의 독성 유기오염물질에 적용할 경우 효율이 떨어지며 많은 시간이 소요된다. 이에 반해 소각 등의 열처리 공정은 고농도의 독성오염물질 처리에 효율적이지만 많은 에너지를 소비하며, 연소과정에서 독성 부산물을 생성한다는 단점이 있다(Hong, 2007).

이 외에 현재 국내외 산화공정에 많이 사용되고 있는 산화제는 염소, 과염소산(ClO_2), 과산화수소(H_2O_2), 하이포염소산염(NaOCl), 오존(O_3), 광촉매 및 펜톤 등이 있다. 하지만 위 산화공정 중에는 pH가 큰 제한요소로 작용하는 것도 있으며 또한 일부 산화제는 처리과정 중 해로운 물질이나 발암성 부산물을 생성하기도 하며 취급 및 관리에 문제점을 드러내기도 한다. 따라서 인체 무해한 무독성 산화제, 넓은 pH조건에서 적용 가능한 처리능력, 다양한 소독, 산화 및 응집제 기능을 가진 친환경 물질개발이 필요하게 되었다.

최근에는 ferrate(VI)라는 화합물이 다양한 성상의 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 환경친화적이며, 강력한 산화제 및 응집제로 많은 연구자들의 관심이 집중되고 있다(Sharma et. al., 2002). Ferrate(VI)는 6가 산화상태의 철(Fe(VI))로서, 수용액상에서 완전히 용해되며 높은 산화력을 가지고 있다(Lee et. al., 2003). Ferrate(VI)는 arsenic(Lee et. al., 2003), hydrogen sulfide(Sharma et. al., 1997), thiourea, thioacetamide, cyanide(Licht et. al., 2005; Kim, 2007), and thiocyanate(Sharma et. al., 2002), 페놀 및 페놀계 내분비교란물질(Lee et. al., 2005) 등의 산화제로서 뿐만 아니라 살균 처리(Sharma et. al., 2005)에도 성공적으로 적용이 되었다. 또한 산화 반응 후에 Fe(VI) 의 환원에 의해 생성되는 Fe(III) 는 수중에서 응집제의 역할을 할 수 있는 것으로 보고되었다(Jiang et. al., 2002; Sharma, 2004). 이러한 산화 및 응집의 두 가지 기능을 동시에 지닌 ferrate(VI)의 특성 때문에 환경친화적 산화제로 각광 받고 있다. 미국 및 유럽의 경우 1990년대 이후 ferrate(VI)의 산화제 및 응집제로서의 다양한 기능을 이용하여 폐수처리 공정에 적용 하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

Ferrate(VI)는 수중 오염화합물과의 반응에 있어, 특히 'sulfur' 혹은 'nitrogen' 을 포함한 유·무기 오염물질과 활발하게 반응하는 것으로 알려지고 있으며, 그에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다(Sharma et. al., 2002). 현재까지의 연구를 종합해 보면(Carr et. al., 1985; Sharma

et. al., 2002; Kim, 2007) ferrate(VI)와 유·무기 화합물과의 반응 메커니즘은 반응대상에 따라 그 메커니즘이 달라지며, 크게 3가지 다른 메커니즘으로 나눌 수 있다. Ferrate(VI)는 유·무기물로부터 i) 수소원자를 뺏거나 ii) 전자를 뺏고, 또는 iii) 산소를 전달함으로써 유·무기물의 산화를 유도하는 것으로 알려지고 있다.

또한 ferrate(VI)는 유·무기 오염물의 선택적 산화뿐만 아니라 병원성 미생물에 대한 소독능력이 있다. 더불어 그 분해산물인 3가 철염이 환경 친화적이고 응집제로서 활용될 수 있다는 점에서 산화제 혹은 소독제로서 그 가능성이 매우 크다고 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 아직까지 ferrate(VI)의 수처리 공정에서의 활용은 전무한 실정인데, 그 가장 큰 이유로는 ferrate 염 또는 용액의 경제적 제조방법의 부재를 들 수 있다(Lee et. al., 2003). 하지만 '90년대 이후 ferrate(VI)의 수처리 공정에서의 다양한 응용 가능성에 주목하여 관련 연구가 활발히 진행되고 있고, 이에 발맞추어 효과적이고 경제적인 ferrate(VI) 제조방법에 관한 연구가 발표되고 있음을 고려해 볼 때, ferrate(VI)의 수처리 적용가능성은 매우 크다고 평가될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 다양한 오염물질 제거에 활용될 수 있는 ferrate(VI)를 이용하여 난분해성 물질인 2-chlorophenol의 분해 특성을 파악하여 가장 효과적인 처리 방법을 찾고자 하였으며, 이런 환경친화형 ferrate(VI) 대한 필요성을 제시하고자 한다. 그리고 본 연구에서 영향인자로는 ferrate(VI) 주입 농도, pH 조건, 수용액의 온도, 대상물질의 초기 농도 등이 고려되었으며 반응생성물에 대한 연구도 수행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1 시약

본 연구에 사용된 2-CP는 Junsei사 제품(순도 98.0%)을 사용하였으며, Ferrate(VI) 시약으로 사용된 K_2FeO_4 는 Sigma-Aldrich사 제품(97.0%)을 사용하였다. 그리고 이온 강도(Ion Strength) 조절을 위해서 반응기에 주입되는 시약으로는 Junsei사의 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (순도 98%)를 이용하였다. 또한, 2-CP 수용액의 pH를 조절하기 위해 Junsei사의 HNO_3 (순도 60~61%)와 Yakuri Pure사의 NaOH (순도 96%)를 사용하였다. 그리고 GC-ECD를 통한 2-CP 농도 분석을 위한 2-CP 추출에 사용된 Hexane은 Fisher Scientific사(순도 99.8%, HPLC grade) 제품을 이용하였다. 염소이온의 농도를 분석하기 위한 시약으로는 Hach company의 Ferric Ion Solution과 Mercuric Thiocyanate Solution을 사용하였다.

2.2 실험장치

반응기는 용량이 500mL인 원통형의 투명한 pyrex glass로 제조하였다. 반응이 진행되는 동안에 반응기 내부의 수용액을 일정한 온도로 유지시켜 주기 위하여, 반응기를 Double jacket(내부 직경=250mm, 내부 높이=120mm)으로 제작하여 반응시간 동안에 냉각수를 순환시켰다. 본 실험에 사용한 실험 장치는 반응기, 교반기, 온도계, pH meter 등으로 구성되어 있다. 반응기와 용액 저장조 하단에는 Magnetic stirrer를 설치하여 반응 용액이 균질한 상태를 유지하도록 일정한 속도로 교반시켜 주었다. 그리고 반응기의 상부는 Teflon tape을 이용하여 외부와 차단하였다. 또한, 반응기내 일정한 온도와 pH를 체크하기 위하여 온도계와 pH meter을 장착시켰다.

2.3 실험방법

2.3.1 2-chlorophenol의 분석방법

본 연구에 사용된 반응기의 구조와 실험 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 2-CP와 Hexane을 각각 2mL씩 취하여 Vortex mixer을 이용하여 1분간 격렬히 혼합하여 2-CP를 Hexane 층으로 추출하였다. 추출 후 수층과 Hexane층의 완전한 분리를 위하여 원심분리기에서 3000rpm의 속도로 1분간 원심분리를 실시하였다. 분리 후 Hexane층만

따로 취하였으며, 그 중 2 μ L를 GC 주입용 실린지를 이용하여 GC/ECD에 직접 주입하였다. 추출액 내에 존재하는 2-CP의 농도를 분석하기 위해서 Rxi-5ms(RESTEK사, 0.25mm x 30m x 0.25 μ m)와 전자포획검출기(Electron Capture Detector(ECD))가 장착된 Agilent Technologies사 GC/ECD를 사용하여 분석하였다. 주입구의 온도는 250 $^{\circ}$ C로, 검출기의 온도는 280 $^{\circ}$ C로 유지시켰으며, 오븐의 온도프로그램은 초기 50 $^{\circ}$ C에서 1분 지속되다가 10 $^{\circ}$ C/min의 속도로 150 $^{\circ}$ C까지 상승한 다음, holding time 없이 바로 20 $^{\circ}$ C/min의 속도로 250 $^{\circ}$ C까지 상승한 다음 종료하도록 조정하였다. 운반 기체는 일정 유량으로 흐르는 초고순도 질소(99.999%) 기체를 이용하였으며 시료는 주입구에 직접 2 μ L를 주입(direct injection method)하였다. 그리고 적절한 범위 내에서, 다양한 농도를 가지는 2-CP 표준용액을 제조하여 미리 작성된 검량선과 retention time 정보를 통하여 2-CP의 농도를 분석하였다.

2.3.2 염소이온 분석방법

Fe(VI)에 의해 2-CP가 분해되면서 생성되는 염소이온이 실제로 얼마나 생성되었는지를 측정하기 위해 Hach company의 UV-Vis. spectrophotometer DR-5000을 이용하였다. 2-CP 초기농도를 3ppm으로 하였으며 pH를

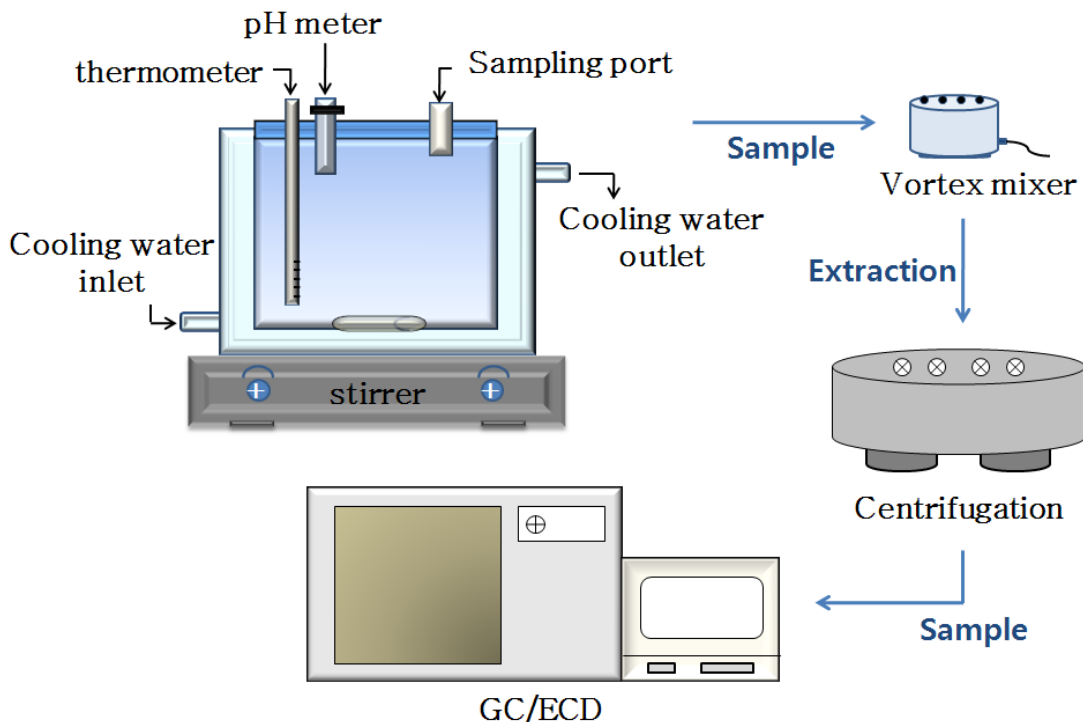


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up.

7로 조절하였고, Fe(VI)를 100mg/L 주입하였다. sample을 10mL 채취하여 측정용 사각셀에 분취한 뒤, 각 sample에 Mercuric Thiocyanate Solution 1.0mL를 넣어주었다. 이것을 흔들어서 잘 혼합한 후 Ferric Ion Solution 0.5mL를 넣고 흔들어서 혼합하면 chloride가 존재할 경우 orange색으로 변하게 되는데 충분한 발색반응을 위하여 sample을 2분간 방치시킨 뒤, chloride 측정과장 455nm에서 염소이온의 흡광도를 측정하여 생성된 염소이온의 농도를 구하였다. 또한 기기의 검출한계는 0.1ppm이하로 나타났다.

2.3.3 중간생성물 분석방법

2-CP가 분해되는 반응경로를 파악하기 위해 중간생성물 분석을 위하여 2-CP의 초기농도를 50ppm으로 설정하였으며, Fe(VI)를 100mg/L 주입하였다. pH는 7로 조절하였으며, 반응 시작 10초 이내에 sample을 2mL 채취한 후 HNO₃ 용액으로 pH를 2 이하로 조절한 뒤, 헥산 2mL를 이용하여 1분간 격렬히 혼합하여 추출(liquid-liquid extraction method)하였다. 추출 후 원심분리를 실시하여 Hexane층만 따로 취해 GC-MS를 이용하여 중간생성물을 분석하였다. 중간생성물 분석을 위한 장치로는 AT-1 column(HELIFLEX®, 0.32mm x 60m x 1.0µm)과 질량

분석기(mass spectrometry)가 장착된 Shimadzu사 QP2010 GC-MS가 사용되었다. 오븐의 온도프로그램은 초기 35°C에서 10분 지속되다가 8°C/min의 속도로 120°C까지 상승한 다음, 다시 10분의 holding time을 가지게 하였다. 그 다음 12°C/min의 속도로 180°C까지 상승한 후 7분 동안 지속되게 하고, 다시 15°C/min의 속도로 230°C까지 상승한 후 종료하도록 조정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Blank Test

외부물질의 유입, 또는 반응기 내부 수용액이 휘발 되지 못하도록 반응기를 외부와 차단하여 상온, 상압 상태에서 2-CP가 수용액으로부터 휘발 또는 물리적인 교반 등의 방법을 통해 제거되는지의 여부를 파악하기 위해 Blank test를 실시하였다. 2-CP의 초기농도를 3ppm으로 설정하였고, Head-space를 최소화하였으며, pH를 3, 5, 7, 8로 맞추고 15분 동안 magnetic stirrer를 이용하여 교반만 시켜 주면서 일정 시간 간격으로 sample을 채취하였다. 그 결과 Fig. 2에 나타났듯이 분해율은 2% 이내로 나타났으며, 교반만을 통해서는 2-CP의 제거가 거의 일어나지 않음을 확인할 수 있었다.

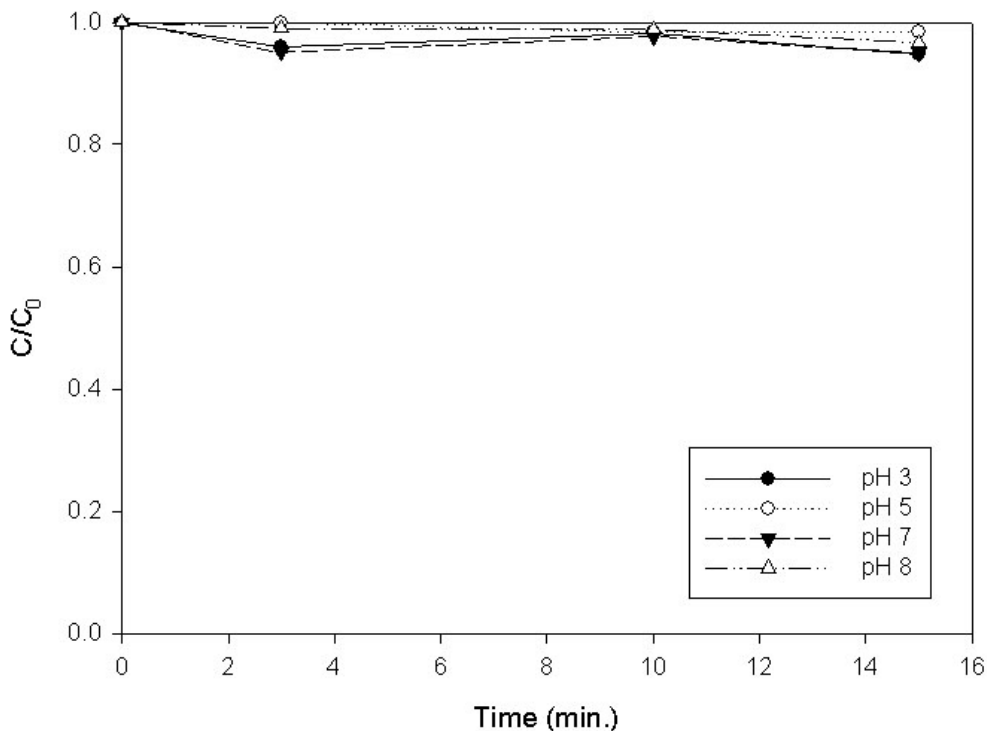


Fig. 2. Blank test of 2-chlorophenol at various pH values. (Experimental conditions : C₀=3mg/L, Ionic strength=0.05M NaClO₄, Temp. = 24±1°C)

3.2 Fe(VI) 주입량에 따른 효율

2-CP를 분해하기 위하여 사용되는 최적의 Fe(VI) 농도를 알아보기 위하여 2-CP 수용액의 pH를 7로 고정하여 실험을 진행하였다.

Fig. 3은 Fe(VI)의 주입량을 각각 10mg/L, 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L로 다양하게 하고 한꺼번에 Fe(VI)를 주입하였으며, Fe(VI) 주입 순간 시간을 반응시작시간으로 설정하여 2-CP 분해율을 알아보았다. 총 10분의 반응시간 동안, 각각 20.2%, 58.6%, 85.3%, 96.6%의 분해가 일어났다. 또한, 반응 초기 30초 이내에 순간적으로 2-CP가 제거됨을 확인하였다. 이는 많은 연구 결과에서 확인되었듯이, ferrate와 오염물질간의 빠른 반응속도를 보이는 것과 일치하였다(Carr et. al., 1985; Sharma et. al., 2002; Lee et. al., 2003; Kim, 2007).

또한 ferrate의 급격하게 빠른 반응으로 인해 일어날 수 있는 오차를 최소화하고 2-CP의 분해 과정을 서서히 관찰할 수 있는 근거를 마련하기 위하여, **Fig. 4**에 **Fig. 3**과 같은

조건으로 Fe(VI)의 주입량을 각각 10mg/L, 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L로 고정시켜 놓고, 각각의 Fe(VI)를 한꺼번에 주입하지 않고, 3분 간격으로 다섯 단계에 걸쳐 주입함으로써 오염물질에 대하여 단계적으로 산화반응이 일어나도록 유도하였다.

반응이 다섯 단계에 걸쳐 서서히 진행됨에 따라, Fe(VI)를 한꺼번에 주입하였을 때와 어떠한 분해효율 차이를 보이며 반응이 일어나는지 알아보았다. 실험결과 다섯 단계를 거친 최종 분해율은 각각 17.6%, 55.5%, 76.3%, 95.0%로 나타났으며, Fe(VI)를 한꺼번에 주입하였을 때와 마찬가지로 Fe(VI)의 주입량이 증가하면서 2-CP 분해율도 증가하는 양상으로 나타났으나, Fe(VI)를 한꺼번에 주입하였을 때보다 분해율은 다소 적게 나타났다. 이는 Fe(VI)를 여러 단계로 나누어 반응 중에 주입함으로써, 반응이 진행되는 동안에 최종산물로 분해되지 못하고 생성되는 중간생성물을 분해하는 데에도 Fe(VI)의 일부가 소모되었을 것으로 판단된다.

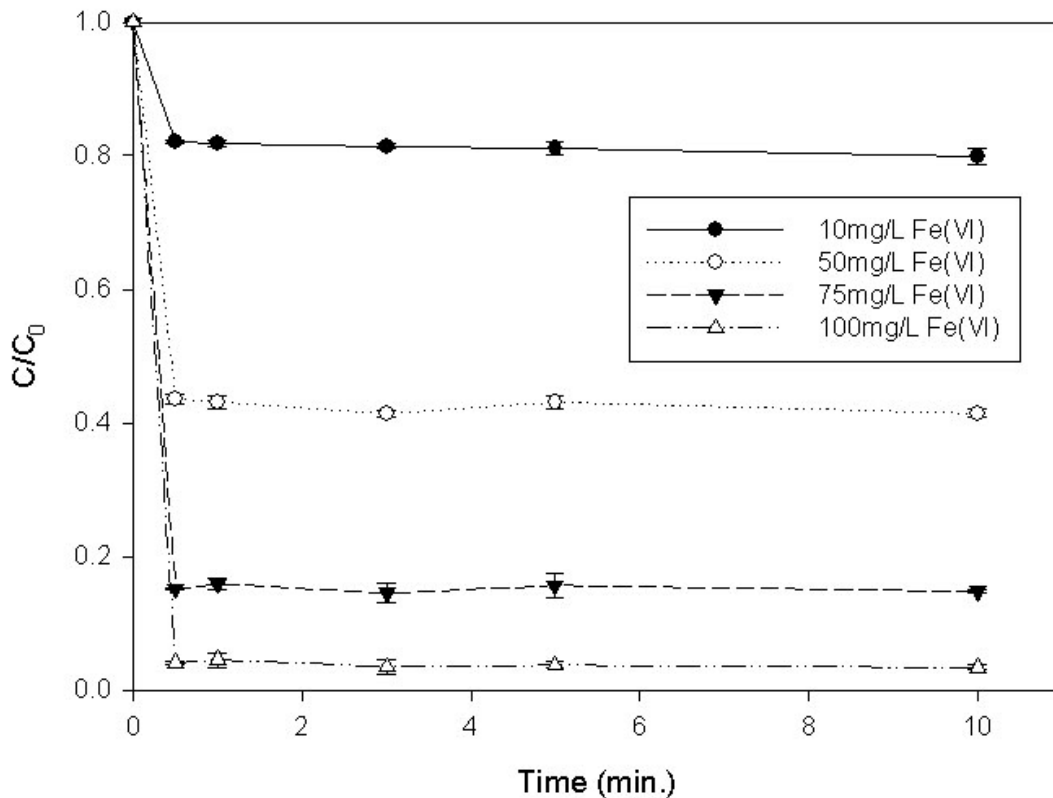


Fig. 3. Effect of the Fe(VI) dosage on degradation of 2-chlorophenol. (Experimental conditions : C₀=3mg/L, pH=7.0, Ionic strength=0.05M NaClO₄, Temp. = 24±1°C)

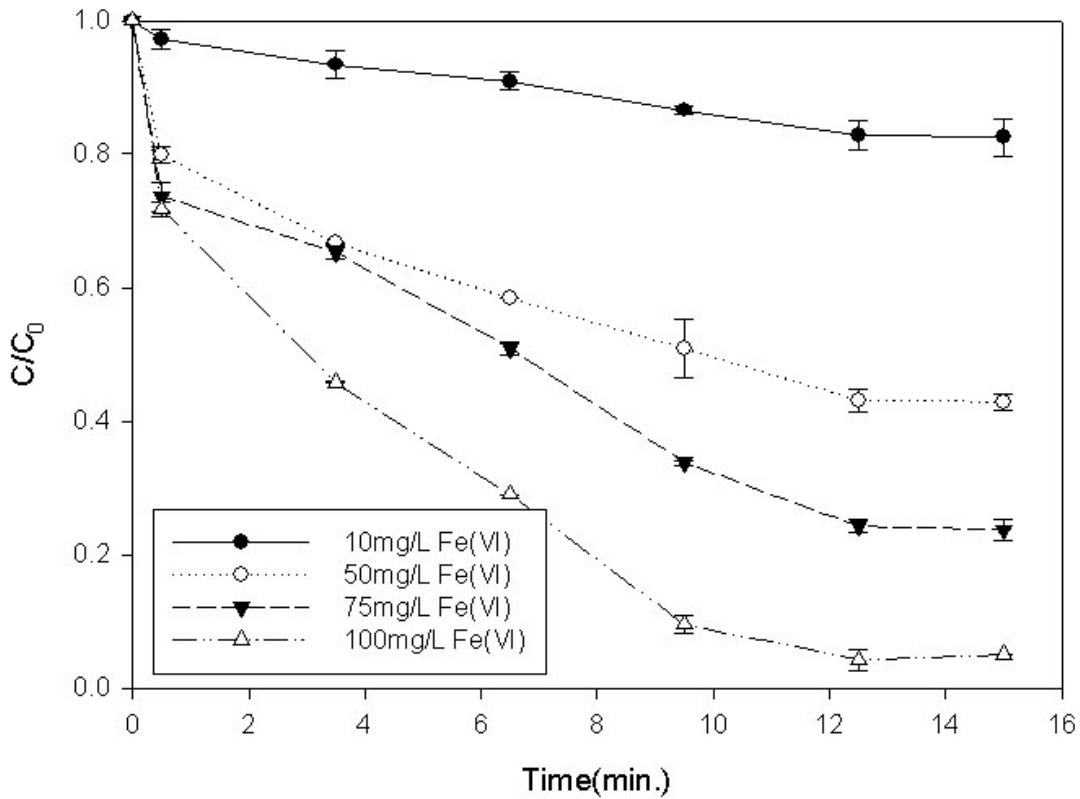


Fig. 4. Effect of the Fe(VI) stepwise dosage on degradation of 2-chlorophenol. (Experimental conditions : $C_0=3\text{mg/L}$, $\text{pH}=7.0$, Ionic strength= 0.05M NaClO_4 , Temp. = $24\pm 1^\circ\text{C}$)

3.3 pH에 따른 2-CP 분해효율

2-CP 수용액의 pH가 처리효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 Fe(VI)의 주입량은 100mg/L로 고정시키고, 시료의 pH를 3, 5, 7, 8, 9, 11로 변화시킨 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 총 15분의 반응시간 동안 pH 7일 때 96.6%로 가장 높은 분해율을 나타내는 것을 확인 하였으며, 다음으로 pH 8에서 84.4%, pH 5일 때 81.8%, 그리고 pH 9, pH 3, pH 11일 때 각각 78.2%, 60.6%, 46.4%가 분해되었다. 일반적으로 ferrate는 산성영역에서 높은 산화력을 나타내는 것으로 알려져 있지만, 본 실험에서는 pH 3일 때 60.6% 분해가 되어 낮은 분해율을 보이는 것을 확인하였는데, 이는 ferrate와 오염물질간의 반응속도와 연관지어 설명할 수 있다. Ferrate 화학종은 용액의 pH에 따라 H_3FeO_4^+ , H_2FeO_4 , HFeO_4^{2-} 및 FeO_4^{2-} 의 4가지 종으로 존재한다 (Park et. al., 2006). 낮은 pH 영역에서 존재하는 protonated된 ferrate가 더욱 불안정하고 반응성이 크기 때문에 산성 pH 영역에서 ferrate의 반응성이 더 증가하게 된다(Park et. al., 2006). 따라서 pH 3의 강산성 조건 일 때, ferrate는 더욱 더 불안정해지고 빠른 속도의 반응을 보

이는데 ferrate가 오염물질인 2-CP를 충분히 분해시키는 속도보다 스스로 자체 분해되어 3가 철염으로 환원되는 속도가 더 빨라지게 되어 충분한 산화반응이 일어나지 못한 것으로 판단된다. 이는 반응이 일어나는 도중에 육안으로도 쉽게 확인할 수 있는데, ferrate를 주입하면 자칫빛 상태의 수용액에서 산화반응이 진행될수록 갈색을 띄며, 침전물이 가라앉는 것을 볼 수 있다. 특히나 pH 3 조건에서는 순식간에 자칫빛이 사라지는 것을 확인 할 수가 있다. 이처럼 산성 조건에서 ferrate의 빠른 반응성 때문에, 오염물질로 ‘폐놀류’를 선정하여 분해 실험을 행하였던 많은 선행 연구에서도 ferrate의 충분한 산화력을 발휘할 수 있는 pH 5나 pH 6 이상의 중성영역에서 산화 분해 실험을 진행하였다 (Kim et. al., 2004; Graham et. al., 2004; Lee et. al., 2005; Park et. al., 2006).

앞서 언급 하였듯이, ferrate는 염기 조건에서는 산성 영역에서 나타내는 산화력에 비해 다소 낮은 산화력을 나타내는데, pH 8이상의 염기 조건으로 갈수록 실제로 2-CP의 산화 분해 효율이 감소하는 것을 본 실험에서 확인하였다. 총 반응시간 15분 동안 pH 7일 때 최고의 분해율을 나타내

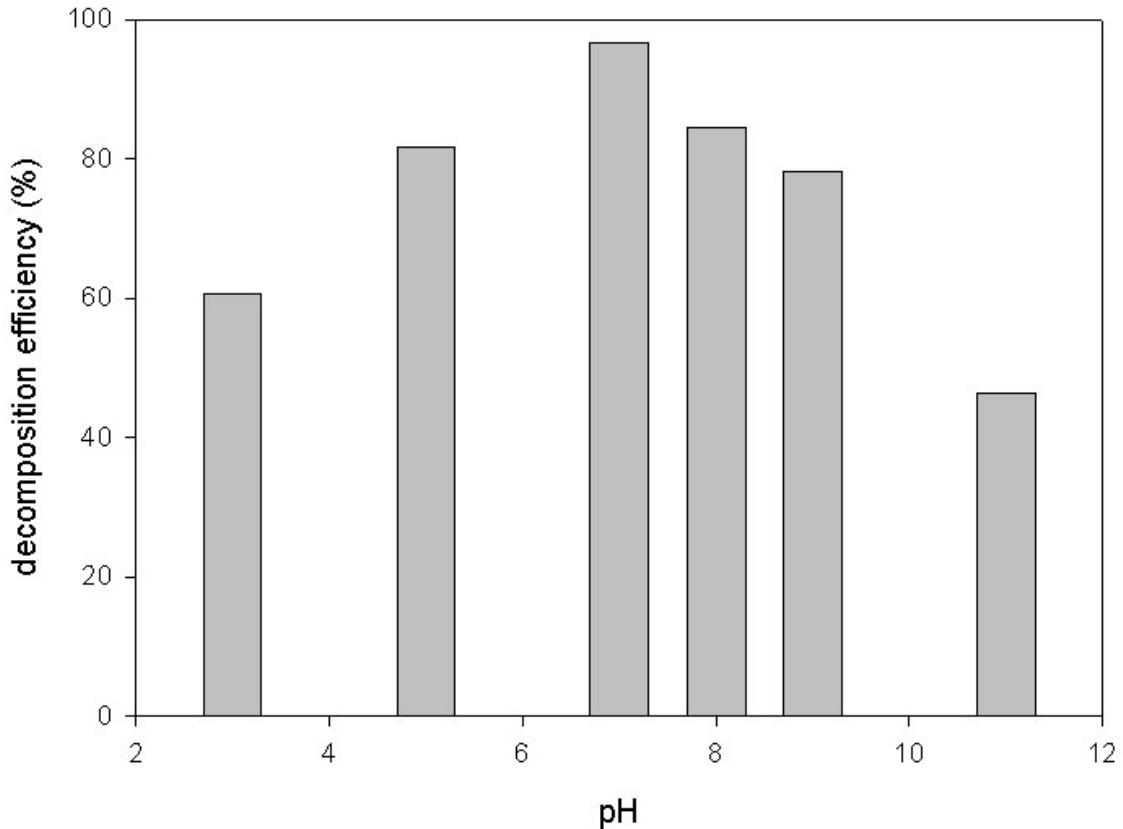


Fig. 5. Effect of the pH on degradation of 2-chlorophenol by Fe(VI). (Experimental conditions : $C_0=3\text{mg/L}$, Reaction time=15min, $\text{Fe(VI)}=100\text{mg/L}$, Ionic strength=0.05M NaClO_4 , Temp. = $24\pm 1^\circ\text{C}$)

었다. 다음으로 pH 8, pH 5, pH 9, pH 3, pH 11의 순으로 분해율이 감소하였다. 이러한 결과는 페놀류를 대상으로 ferrate 실험을 수행하였던 선행연구 결과와도 일치한다 (Graham et. al., 2004). 페놀류 중에서도 각 물질의 특성에 따라 최적의 분해 효율을 보이는 pH는 약간씩 차이가 난다. 대부분 중성의 pH 범위에서 높은 효율을 보이는 것을 확인 할 수가 있었는데(Graham et. al., 2004), 2-CP 역시 pH 7과 pH 8에서 다소 높은 효율을 나타내었다.

앞서 설명하였듯이, 산성조건에서는 ferrate가 2-CP를 산화 분해시키는 속도보다 ferrate의 불안정성 증가에 따른 자체분해속도가 빨라져 산화력을 충분히 발휘하지 못하고, 염기조건에서는 ferrate의 안정성은 증가하는 반면 산화력은 약하게 일어나기 때문에, 2-CP의 높은 분해율을 기대하기 어렵다.

따라서 2-CP를 제거하기 위한 최적의 pH는 pH 7정도의 중성조건으로 확인을 하였으며, 일반적으로 ferrate는 산성에서 강한 산화력을 나타내지만, ferrate와 유·무기 오염물질과의 반응은 물질별로 다른 반응속도와 메커니즘

으로 일어나기 때문에(Lee et. al., 2003), 실제 적용시, 오염물질별 ferrate와의 반응속도와 메커니즘을 잘 이해하고 최적의 pH를 선정하여 적은양의 ferrate로 최대의 분해율을 얻을 수 있도록 적정 pH를 찾는 것이 중요하다.

3.4 초기 2-CP 농도 변화에 따른 효율

Fig. 6은 2-CP의 초기 농도 변화에 따라 2-CP의 분해 효율에 미치는 영향에 대해 나타낸 것이다. Fe(VI)의 주입량은 50mg/L로 모두 동일하게 하여 한꺼번에 주입하였고, 2-CP의 초기농도를 1mg/L, 3mg/L, 7mg/L, 10mg/L으로 다르게 하여 실험을 진행하였다. 모두 반응초기 30초 이내에 반응이 완결되었으며, 2-CP 농도가 1mg/L일 때, 99.4%로 가장 큰 분해율을 보였다. 그리고 3mg/L일 때 58.6%가 분해되었고, 7mg/L일 때와 10mg/L일 때 각각 34.4%, 28.1%가 분해되어, 초기 농도에 따른 분해율의 차이가 많이 나타나는 것을 확인할 수 있었고 2-CP 초기 농도가 증가할수록 분해율은 감소하였다.

Fe(VI) 투입 직후, Fe(VI)에 의한 2-CP 분해 반응이

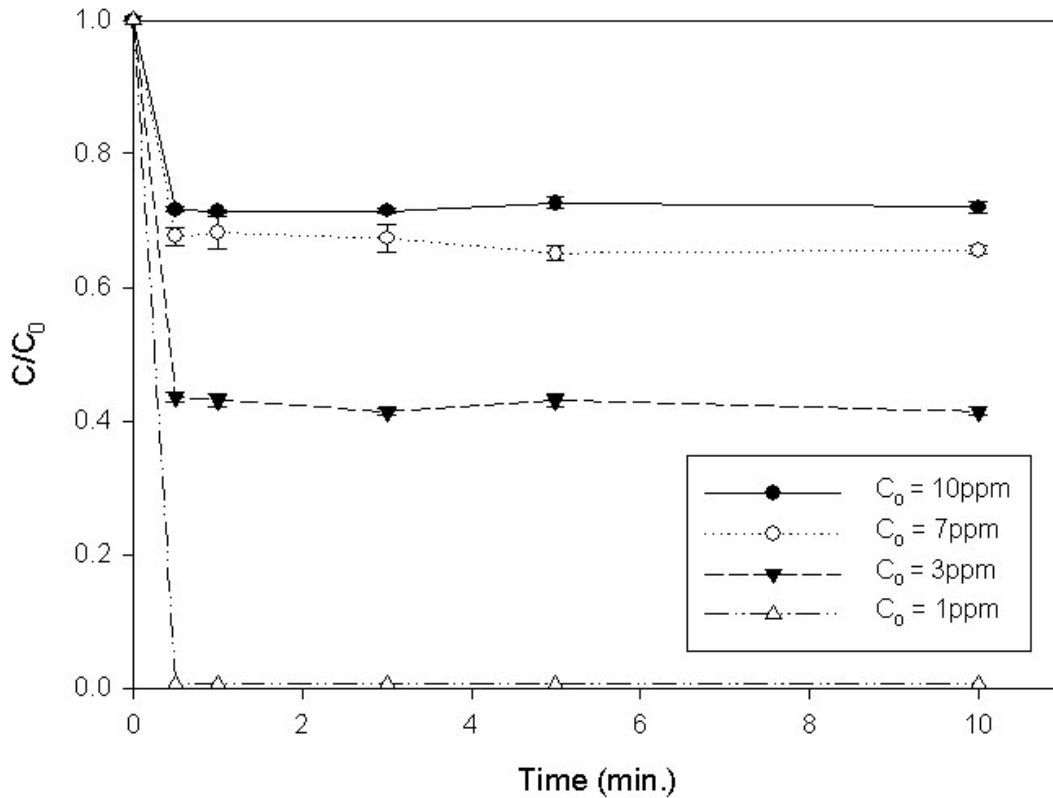


Fig. 6. Degradation of 2-chlorophenol at different initial 2-chlorophenol concentrations. (Experimental conditions : Fe(VI)=50mg/L, pH=7.0, Ionic strength=0.05M NaClO₄, Temp. = 24±1°C)

매우 빠른 속도로 진행되기 때문에 2-CP 분해 반응 속도를 모니터링 하는데 많은 어려움이 따랐다. 반응이 급격하게 일어나는 반응초기 30초 동안 각각의 초기반응속도(initial rate)를 구해보면 2-CP의 초기농도 1, 3, 7, 10mg/L에서 각각의 반응속도 상수가 0.2348min^{-1} , 0.0421min^{-1} , 0.0217min^{-1} , 0.0142min^{-1} 으로 나타났다.

3.5 수용액 온도 변화에 따른 2-CP 분해효율

Ferrate를 이용한 수중의 오염물질을 제거하기 위해 중요한 영향인자로 작용하는 것 중 하나로는 수용액의 온도를 들 수 있다. 수용액 온도의 변화에 따라 2-CP 분해효율에 어떠한 영향을 미치는지 Fig. 7에 나타내었다. 2-CP 수용액의 온도를 10°C, 25°C, 35°C, 50°C로 다양하게 변화를 주었으며, Fe(VI)의 주입량은 50mg/L로 일정하게 하여 한꺼번에 주입하였다. 실험결과 10°C일 때, 46.3% 분해율을 얻었으며, 25°C, 35°C, 50°C에서 각각 58.6%, 54.5%, 51.3%의 분해율을 얻었다. 실온조건인 25°C일 때 가장 높

은 분해율을 얻을 수 있었으며, 온도가 올라갈수록 서서히 분해율이 감소하는 경향을 나타내었고, 가장 낮은 온도였던 10°C에서의 분해율이 가장 낮게 나타났다.

앞서 언급한 바와 같이 ferrate는 염기 영역에서 안정성을 지니며, 산성 영역으로 갈수록 불안정하여 자체분해속도가 증가한다. 이와 같은 pH 뿐만 아니라 온도변화에 따라서도 ferrate의 안정성이 달라진다는 연구결과가 있다 (Macova et. al., 2009). 따라서 실온조건 이상 온도가 높아짐에 따라 ferrate의 안정성은 서서히 감소하게 되며, 자체분해속도 또한 빨라지게 된다(Kim et. al., 2008).

그러므로, 본 실험에서 10°C에서 25°C로 온도가 증가할 때에는 흡열반응으로 인한 열을 흡수하여 반응이 촉진되어 2-CP 분해효율이 증가하게 되는 것으로 판단되며(Lim et. al., 2007), 25°C에서 50°C까지 온도가 증가할수록 분해효율이 감소하게 된 것은, ferrate의 안정성 감소로 인해 충분한 산화력을 내기 이전에 자체분해가 진행되기 때문인 것으로 판단된다(Kim et. al., 2008).

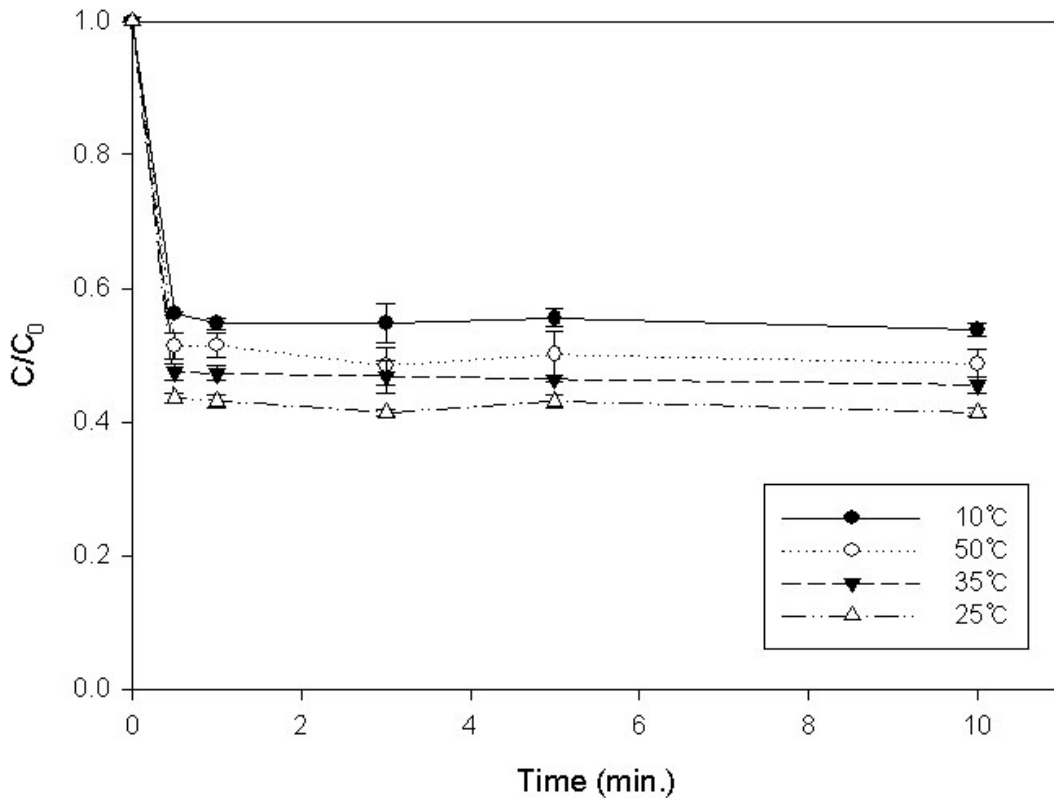


Fig. 7. Effect of the temperature on degradation of 2-chlorophenol by Fe(VI). (Experimental conditions : C₀=3mg/L, Fe(VI)=50mg/L, pH=7.0, Ionic strength=0.05M NaClO₄)

3.6 2-CP분해에 따른 Cl⁻의 생성

2-CP는 페놀의 분자구조에 염소 하나가 붙어있는 구조를 이루고 있다. Fe(VI)에 의해 2-CP의 이러한 구조가 100% 분해된다고 가정하면, Cl⁻의 형태로 떨어져 나오게 될 것이다. 실제로 Fe(VI) 산화 반응에 의해 Cl⁻가 떨어져 나오는 지 확인해 보기 위하여 Fig. 8에 나타낸 것과 같이 실험을 통하여 알아보았다. 100mg/L의 Fe(VI)를 사용하여 2-CP를 분해 시켰을 때, 96.6%의 2-CP가 분해되었는데 이 때 생성된 Cl⁻의 농도는 이론적으로 생성되어야 할 Cl⁻농도의 60.3%이었다. 이는 2-CP가 100% 분해되었다 하더라도 100% 모두 최종산물로 분해 된 것이 아니기 때문에, 직접 기기분석을 통해 확인할 수는 없었으나 Cl을 포함하는 중간생성물들이 존재할 것으로 판단된다. 이는 선행연구(Kang et. al., 1995; Jo, 2006)에서도 유사한 결과를 나타내었으며, 이론적인 Cl⁻농도와 실제 측정된 Cl⁻농도의 차이는 염소원자를 포함한 다른 부산물들이 존재함을 추정하게 한다.

3.7 중간생성물 연구

Fig. 9은 2-CP의 초기 농도가 50mg/L일 때, Fe(VI) 100mg/L를 주입하여 반응시작 10초 이내에 2-CP를 분해시킨 다음 중간생성물을 확인한 것이다. 실험 결과 acetic acid, formic acid, benzaldehyde, benzoic acid의 4가지 물질이 검출 되었다.

선행 연구들을 살펴보면 화학적, 생물학적으로 2-CP를 분해하는 연구에서 대부분 동일한 패턴의 2-CP 분해 pathway가 제시되었다. 2-CP의 분해가 진행될 때 탈염소화 반응을 거쳐 분해가 되는 경향을 나타내었다.

2-CP의 중간생성물로 생성될 수 있는 많은 물질들 가운데 먼저 benzaldehyde, benzoic acid을 확인하였으며, 이는 선행연구들(Rao et. al., 2003; Briois et. al., 2006; Matafonova et. al., 2008)에서와 마찬가지로 2-CP의 중간생성물로 검출된 바 있는 물질이다. 또한 Karoly(2002) 등의 연구결과에 의하면 지속적인 UV 조사에 의해 2-CP가 acetic acid, formic acid등으로 분해되는 것으로 나타났다.

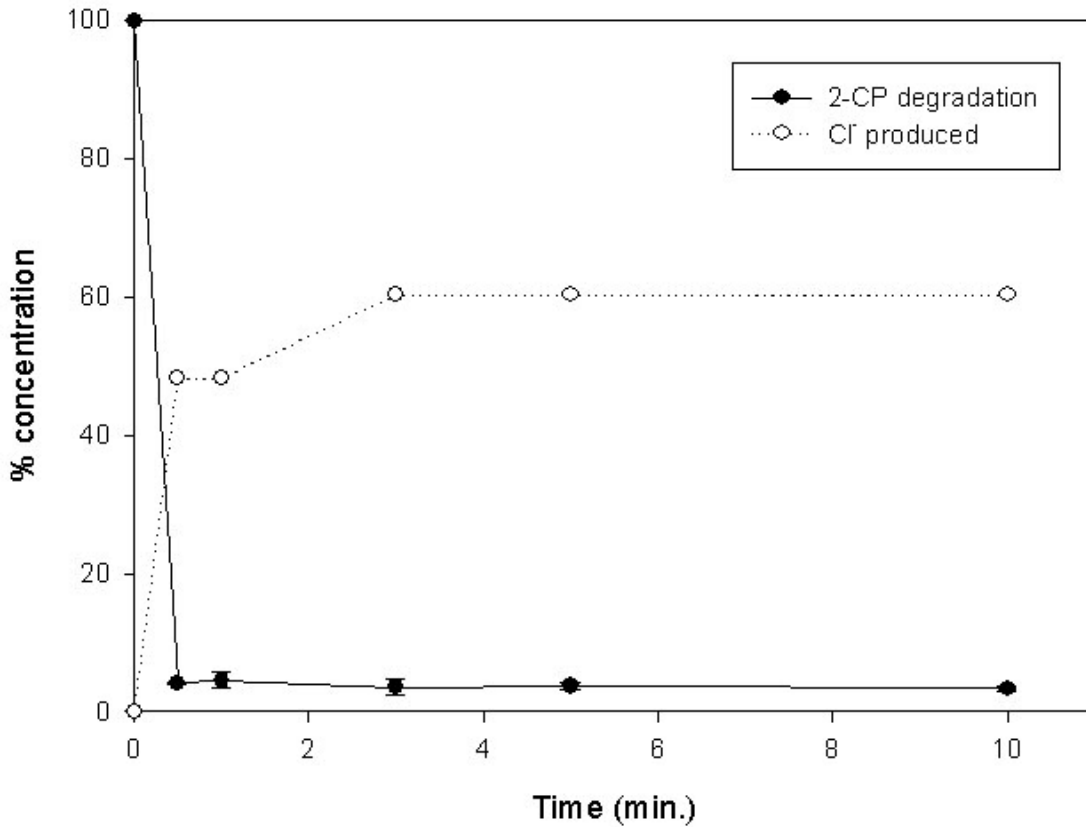


Fig. 8. The concentration changes of 2-chlorophenol and chloride ion as a function of time. (Experimental conditions : $C_0=3\text{mg/L}$, $\text{pH}=7.0$, $\text{Fe(VI)}=100\text{mg/L}$, Ionic strength= 0.05M NaClO_4 , Temp. = $24\pm 1^\circ\text{C}$)

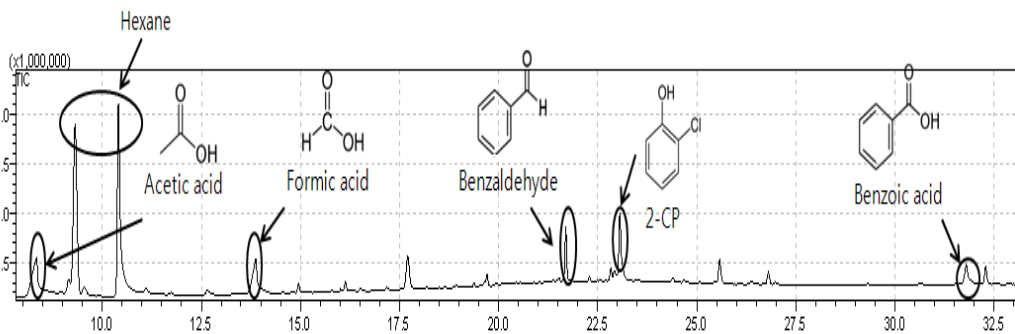


Fig. 9. Gas chromatogram from GC/MS analysis of the 2-chlorophenol degradation by Fe(VI). (Experimental conditions: $C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=7.0$, $\text{Fe(VI)}=100\text{mg/L}$, 0.05M NaClO_4 , Temp. = $24\pm 1^\circ\text{C}$)

실제 본 연구에서 측정된 2-CP의 중간생성물과 그에 따른 예상 반응 경로는 Fe(VI)에 의해 2-CP의 Cl과 OH 부분이 먼저 반응을 일으켜 분리되어 Cl⁻와 H₂O등으로 변하게 되고, Cl과 OH가 분리되어 나간 후 추가적인 라디칼

(·CHO)과의 반응을 통해 benzaldehyde가 형성된 것으로 추정된다(Rao et. al., 2003). 또한 benzaldehyde에 산소원자가 결합하여 benzoic acid으로 변하게 된다(Choi, 2004). 그리고 계속적인 Fe(VI)의 산화 반응에 의해

benzoic acid의 벤젠링이 깨지면서 acetic acid, formic acid 등의 유기산으로 분해 된 것으로 추정된다. 이와 같은 분해 과정을 거치면서 최종적으로 무해한 무기물로 분해된 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Fe(VI)을 이용하여 수중에서의 2-CP의 분해·제거에 대한 특성을 연구하여 가장 효과적인 처리 방법을 찾고자 하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 2-CP는 자연 상태에서는 거의 분해가 일어나지 않으며, 수용액 상에서 2-CP는 Fe(VI)에 의해 30초 이내에 분해가 완료되었다.

2) Fe(VI)의 주입량이 증가할수록 일반적으로 분해 효율이 증가하였으며, Fe(VI) 주입 농도가 100mg/L일 때, 96.6%로 최고의 분해율을 나타내었다.

3) Fe(VI)에 의한 2-CP 분해 반응은 pH 7.0에서 가장 효율이 좋았다.

4) 2-CP 분해율이 가장 높았던 pH 7.0에서 Fe(VI) 주입농도를 50mg/L로 하여, 2-CP 초기농도를 1mg/L에서 10mg/L까지 증가시켰을 때, 초기농도가 감소할수록 2-CP의 분해율이 증가하였다.

5) Fe(VI)로 인한 2-CP 분해 반응에서 수용액의 온도 변화에 따른 분해 효율의 차이를 알아보기 위하여 2-CP 수용액의 온도를 10°C, 25°C, 35°C, 50°C로 각각 조절하였을 때, 수용액의 온도가 25°C이었을 때 가장 높은 효율을 보였다.

6) Fe(VI)에 의한 2-CP의 중간생성물로 acetic acid, formic acid, benzaldehyde, benzoic acid의 4가지 물질의 검출을 확인하였다.

본 연구결과, Fe(VI)를 이용한 2-CP의 분해는 기존의 다른 공정들에 비해 적용 방법이 매우 간단하며, 반응시간도 30초 이내로 짧은 시간 안에 반응이 종결된다. 또한 적은 양의 Fe(VI)로도 쉽게 반응이 일어나며, 분해반응 후 Fe(VI)의 최종결과물이 Fe(III)로서 환경 친화적이라는 장점을 가지고 있다. 따라서 난분해성 유·무기 물질 및 독성물질의 처리에도 쉽게 적용가능 할 것으로 예상된다.

사 사

This research work was supported by the Korea Meteorological Administration Research and Development Program under Grant RACS 2009-4002.

참고문헌

- Carr, J. D. ; Kelter, P. B. ; Tabatabai, A. ; Spichal, D. ; Erickson, J. ; McLaughlin, 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**, 1285~1298.
- Christelle Briois, Nicolas Visez, Christiane Baillet, Jean-Pierre Sawerysyn(2006) "Experimental study on the thermal oxidation of 2-chlorophenol in air over the temperature range 450~900°C," *Chemosphere* **62**, 1806~1816.
- C. Kim, Y. Lee, J. Yoon(2004) "kinetics of Bisphenol A Removal by Ferrate (Fe(VI)) Oxidation," *Journal of Korean Society on Water Quality · Korean Society of Water and Wastewater*.
- EPA homepage, www.epa.gov
- Galina Matafonova, Nick Christofi, Valeriy Batoev, Edward Sosnin(2008) "Degradation of chlorophenols in aqueous media using UV XeBr excilamp in a flow-through reactor," *Chemosphere* **70**, 1124 ~ 1127.
- H. Kim, B. Kim, S. Lee, J. Yang, H. Kim, J. Kwan, H. Lm(2008) "Treatment of Wastewater Containing Cu(II)-EDTA Using Ferrate in Sequencing Batch Scale System," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* **30**(7), 729~734.
- Jiang J-Q., and 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**, 1397~1408.
- J. Kim, H. Ha, S. Lee, J. Lee, I. Kim(2004), "A study on the photodegradation of 2-Chlorophenol by TiO₂ with Cu/Fe," *Journal of Korean Society on Water Quality · Korean Society of Water and Wastewater*, pp.705~708.
- J. W. Kang, H. S. Park and K. H. Choei(1995) "Photocatalytic degradation of organic pollutants over a TiO₂ semiconductor," *J. of KSEE*, **17**(3), 283~294.
- Kang, Yoon Suk(2002) "Separation of 2-chlorophenol from aqueous solution by liquid emulsion membrane employing ultrasonic homogenization," Sungkyunkwan University.

- Karoly Mogyorosi, Andras Farkas, and Imre Dekany.(2002) "TiO₂-based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(16), 3618~3624.
- K. Choiy(2004) "Photodecomposition of volatile organic compounds(VOCs) on TiO₂ catalysts," Chonbuk national universit.
- Kim Hyoung-Uk(2007) "Treatment of wastewater containing Cyanide and Cu(II)-EDTA with ferrate," Kwandong University.
- K Park, E. Kim, H. Kim, S. Lee, M. Yoo(2006) "Comparison between ozone and ferrate in oxidizing nonylphenol," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 328~335.
- Lee Froese, K. L. and Hutzinger, O.(1996) "Polychlorinated Benzene, Phenol, Dibenzofuran in Heterogeneous Combustion Reactions of Acetylene," *Environ. Sic. Technol.*, **30**(3), 998~1008.
- Lee, Y.H., Um, I.H. and Yoon, J.Y.(2003) "Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5750~5756.
- Lee, Y.H., Yoon, J.Y., and Gunten, U.V.(2005) "Kinetics of the Oxidation of Phenols and Phenolic Endocrine Disruptors during Water Treatment with Ferrate(Fe(VI))," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8978~8984.
- Li, R., Savage, P. E., and Szmukler, D.(1993) "2-chlorophenol Oxidation in Supercritical Water: Global Kinetics and Reaction Products," *AIChE J.*, **39**, 178~187.
- M. Lim, M. Kim(2007) "Removal of Natural Organic Matter using Potassium ferrate(VI)," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* **29**(12), 1337~1344.
- N.N. Rao, A.K. Dubey, S. Mohanty, P. Khare, R. Jain, S.N. Kaul(2003) "Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol: a study of kinetics, intermediates and biodegradability," *Journal of Hazardous Materials* B101, 301~314.
- Nigel Graham, Cheng-chun Jiang, Xiang-Zhong Li, Jia-Qian Jiang, Jun Ma(2004) "The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate," *Chemosphere*. **56**. 949~956.
- Seong-Hoon Hong(2007) "Degradation of 2-chlorophenol by various Advanced Oxidation Processes," Pukyong National University.
- Sharma, V. K., Kazma, F., Jianguyong, H., and Ray, A.K.(2005) "Ferrates(iron(VI) and iron(V)) : Environmentally Friendly Oxidants and Disinfectants," *J. Water Health.*, **3**, 45~58.
- Sharma, V. K.(2004) "Use of Iron(VI) and Iron(V) in Water and Wastewater treatment," *Water Sci. Technol.*, **49**, 69~74.
- S. Jo(2006) "TiO₂ A study on the photodegradation of Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons(PASHs) and TCE by TiO₂ Photocatalysts," Pukyong National University.
- Stuart Licht, and Xingwen Yu(2005), "Electrochemical Alkaline Fe(VI) Water Purification and Remediation," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8071~8076.
- Virenderk, Sharma, Jeremyo, Smith and Frankj, Millero(1997) "Ferrate(VI) Oxidation of Hydrogen Sulfide," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2486~2491.
- Virender K. Sharma(2002) "Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant," *Adances in Enironmental Research* **6**, 143~156.
- Y. Lee, M. Cho, J. Yoon(2003) "Water treatment by ferrate, green oxidant and flocculant," *Journal of environmental hi-technology*, 2003.12., 52~60.
- Yunho Lee, Jeyong Yoon, Urs von Gunten(2005) "Oxidation of Phenolic Contaminants during Water Treatment with Ferrate (Fe(VI)): A Kinetic Study," *Applied Chemistry*, **9**(1), 205~208.
- 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**. 2673~2683.