

Potassium Ferrate(VI)를 이용한 Benzothiophene 분해특성 연구 Degradation of Benzothiophene by Potassium Ferrate(VI)

이권철 · 김일규*

Kwon-chul Lee · Il-kyu Kim*

부경대학교 환경공학과

(2011년 1월 27일 접수 ; 2011년 4월 7일 수정 ; 2011년 9월 30일 채택)

Abstract

ABSTRACT : Degradation of benzothiophene(BT) in the aqueous phase by potassium ferrate(VI) was investigated. Potassium ferrate(VI) was prepared by the wet oxidation method. The degradation efficiency of BT was measured at various values of pH, ferrate(VI) dosage and initial concentration of BT. BT was degraded rapidly within 30 seconds by ferrate(VI). While the highest degradation efficiency was achieved at pH 5, the lowest degradation efficiency was achieved at pH 9. Also, the initial rate constant of BT increased with decreasing of the BT initial concentration. In addition, the intermediate analysis for the reaction of BT and ferrate(VI) has been conducted using GC-MS. Benzene, styrene, benzaldehyde, formaldehyde, benzoic acid, formic acid, and acetic acid were identified as reaction intermediates, and SO_4^{2-} was identified as an end product.

Key words : Benzothiophene, Potassium Ferrate(VI), Wet oxidation method

주제어 : 벤조사이오펜, 포타슘 페레이트(VI), 습식산화법

1. 서론

다환 방향족 탄화수소(PAHs, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)는 2개 이상의 벤젠고리로 이루어진 방향족 화합물이다. 일상생활에서 많이 사용되었던 방충제인 나프탈렌이 여기에 속하며, 자동차 매연에 포함된 발암성 물질로 알려진 벤조피렌도 다환 방향족 탄화수소이다. 연료로 쓰는 석탄, 석유 등 화석연료에 많이 들어 있어 연료가 연소될 때 주로 생겨나며 산소가 모자라는 상태에서 유기물질이 불완전 연소될 때도 만들어진다(감 등, 2003).

이러한 PAHs에 속하는 물질 중, 특히 다환 방향족 유기

황 탄화수소(PASHs, Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons)는 crude oil에 있는 PAHs의 약 10~30%를 차지하고 있는 물질이다(조, 2006). PASHs 물질은 황이 포함되지 않은 PAHs보다 침전물, 식물 그리고 동물세포에 더 쉽게 축적된다(Boehm et al., 1982; Ogata and Fujisawa, 1985). 이 물질은 석유와 석탄 액화 산업으로부터 나온 폐수에 많이 포함되어 있으며, 석유나 원유 등 유류로 오염된 토양이나 지하수, 또는 해역에서 주로 발견되며 오염지역의 잔류물질 중 가장 분해가 안 되는 물질중 하나로 알려져 있다(Smith et al., 1978; Berthou et al., 1982; Teal et al., 1978). 또한 이러한 물질들은 오염지역에서

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

상습적 또는 부수적으로 검출되기 때문에 오염원의 파악을 위한 지표 물질로 제안되기도 하였다(Hoffmann et al., 1995). PASHs는 자연 순환계를 통해 지속적으로 침전물과 식물 그리고 동물의 조직 속에 축적되고 있는데 재래식 활성 슬러지 처리법으로는 이 같은 독성 화합물을 효과적으로 처리할 수 없다(Petrasek et al., 1983). 따라서 PASHs의 낮은 생물학적 분해능 때문에 자연으로 방출되는 PASHs의 효과적인 감소를 위해서는 물리화학적 방법이 요구된다(하, 2003; Kim and Cheong, 2003).

최근 다양한 종류의 오염물질들을 효과적으로 처리할 수 있는 산화제로서 ferrate(VI)가 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다. Ferrate(VI)는 6가 산화상태의 철로 pH 전 영역에서 강한 산화제 및 응집제로 작용하며, 특히 산성영역에서 강산화제로 알려진 오존, 이산화염소 및 과산화수소에 비하여 산화력이 더 높다(Sharma, 2002). 이러한 특성 덕분에 ferrate(VI)는 arsenic, hydrogen sulfide, thiourea, thioacetamide, cyanide, thiocyanate, phenol, and chlorophenols 등의 오염물질 산화에 적용이 가능하며, 특히 sulfur 또는 nitrogen을 함유한 유기오염물과 반응성이 큰 것으로 알려져 있다(Lee et al., 2003; Graham et al., 2004; Sharma, 2004; Licht and Yu, 2005). 또한 산화반응 후에 Fe(III) 또는 ferric hydroxide로 환원되어 수중에서 응집제의 역할을 할 수 있으며, 유해한 부산물을 생성하지 않는 친환경적인 산화제로 이용이 가능하다. Ferrate(VI)는 K_2FeO_4 , Na_2FeO_4 , $BaFeO_4$, Ag_2FeO_4 등의 유도체로 존재하는데 이 중 가장 많이 이용되는 유도체는 K_2FeO_4 potassium ferrate(VI)이다. Potassium ferrate(VI)는 다른 화합물보다 합성이 쉽고, 건조한 환경에서 오랫동안 안정하기 때문에 여러 가지 유도체 중에서 가장 많이 이용된다(Delaude and Laszlo, 1996).

본 연구에서 ferrate(VI)를 이용한 PASHs 분해특성에 대하여 알아보았다. 이용된 ferrate(VI)는 습식산화법에 의해 직접 합성한 potassium ferrate(VI)이며, 대상물질로는 PASHs의 대표적인 화합물질로서 대부분의 PASHs의 기본적인 분자구조를 가지고 있으며, 수용액에 잘 용해되는 물질인 benzothiophene(BT)을 선택하였다(kim et al., 2003). Ferrate(VI)를 이용하여 BT를 분해하는 본 연구의 영향 인자로는 주입량, pH, 대상물질의 초기농도가 고려되었다. 마지막으로 BT의 분해경로에 대한 연구를 위해 중간생성물과 최종생성물에 대한 분석을 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 습식산화법에 의한 Potassium Ferrate(VI) 제조

실험에 이용된 ferrate(VI) (>80%)는 아래식을 이용한 습식산화법을 기초로 하여 제조하였다(Li et al., 2005).



냉장 보관된 NaClO 300mL에 90g KOH를 넣고 교반하여 냉장 보관 후, GF/C 여과지를 이용하여 여과 한 후 파우더 상태의 ferric nitrate 20g을 지속적으로 첨가하여 교반하였다. FeO_4^{2-} 이온상태의 ferrate(VI)를 완전한 potassium ferrate(VI) 고체 입자상태로 만들기 위해 50g의 KOH를 넣고 다시 교반하여 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 GF/C 여과지를 이용하여 거르게 되면 여과지 위에 검은색의 물질이 남게 되는데 이 물질이 최종적으로 제조된 potassium ferrate(VI)이다.

결정 속에 남아있는 불순물 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. 먼저 제조된 결정을 3M KOH에 10분간 녹인다. 이후 GF/C 여과지를 이용하여 여과한 후 포화된 KOH에 넣어 냉장 보관 후 만들어진 결정을 G1 glass filter를 이용하여 여과하였다. hexane, diethyl ether를 이용하여 세척 하는 과정을 반복하여 potassium ferrate(VI)를 제조하고 진공 조건하에서 건조시켜 보관하였다.

제조된 결정이 potassium ferrate가 맞는지 확인하기 위하여 UV-Vis spectrophotometer (Hach DR/5000)를 이용하여 분석하였다. 제조된 결정 0.01g을 인산완충용액 100mL에 넣고 흡광도를 측정하고, sigma aldrich사의 potassium ferrate(97%)를 구입하여 같은 방법으로 흡광도를 측정하여 제조된 결정이 potassium ferrate가 맞는지 비교하였다.

2.2 제조된 Potassium Ferrate(VI)를 이용한 BT 분해

습식산화법에 의해 제조된 potassium ferrate(VI)를 이용하여 난분해성 물질인 BT를 분해하였다. BT는 1L의 수수에 0.01g을 넣어 stirrer를 이용하여 열을 가하면서 24시간 동안 교반하여 녹인 다음 초기농도 5mg/L로 희석하여 실험에 이용하였다. 반응기의 용량은 400mL이며, BT

가 휘발하는 성질을 가지기 때문에 반응기의 입구를 밀폐시켰다. 그리고 이온세기를 조절하기 위해 0.05M NaClO₄를 첨가하였다.

BT는 liquid-liquid extraction 방법으로 추출하여 UV-Vis spectrophotometer(Hach DR/5000)를 이용하여 분석하였다. 반응은 ferrate(VI)를 주입 즉시 교반과 함께 시작하여 10분간 반응을 시켰다. 시간대별 분해율 측정을 위하여 샘플 채취 후 hexane으로 1:1로 추출하고 원심분리를 시킨 다음 spectrophotometer를 이용하여 254nm 파장에서 측정하여 BT의 분해효율을 알아보았다.

2.3 중간생성물 분석

BT가 ferrate(VI)에 의해 분해되는 반응경로를 알아보기 위해 중간생성물을 분석하였다. BT의 초기 농도는 20ppm으로 하여 ferrate(VI) 100mg/L와 반응시켰다. 분액 깔대기에 400mL의 sample 용액을 넣고, hexane을 20mL 주입한 뒤 5분 동안 격렬하게 흔들어 sample안에 있는 반응생성물을 hexane layer로 충분히 추출되도록 하였다. hexane layer 만을 따로 분리하여 질소가스를 흘려준 상태에서 hexane을 휘발시켜 최종 남은 양이 5mL가 되도록 하였다. 이렇게 제조된 sample을 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 분석을 위한 장치로는 AT-1 column (HELIFLEX®, 0.32MM x 60m x 1.0 μm), 불꽃이온화검출기(flame ionization detector (FID)), 그리고 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 지속되게하고, 다시 15°C/min의 속도로 230°C까지 상승한 후 종료하도록 조정하였다. 각 물질들에 대한 mass spectrum은 NIST(National Institute of Science and Technology)와 WILEY의 데이터베이스를 비교하여 중간생성물을 분석하였다.

그리고 반응이 진행되면서 SO₄²⁻가 생성되는지 알아보았다. 샘플셀에 10mL의 sample 용액을 채우고 Sulfaver 4 Reagent Power Pillow를 넣고 5분 동안 반응하도록 기다린 후 UV-Vis spectrophotometer(Hach DR/5000)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 습식산화법에 의해 제조된 Potassium Ferrate(VI) 분석

제조된 potassium ferrate(VI)는 검은색의 고체였으며 수용액 상태에서는 진한 보라색을 띠었고, 순도는 약 80%이었다. 제조된 결정의 흡광도를 측정하여 전 파장을 분석한 결과, 390nm 파장에서 낮은 흡광도가 측정되었으며 510nm 파장까지 흡광도가 증가하고 680nm 파장까지 흡광도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 문헌을 통해 알려진 potassium ferrate(VI)의 흡광도 일치하며 sigma aldrich사에서 구입한 potassium ferrate(VI)의 흡광도 측정 결과와도 일치하였다(Licht et al., 1982). 수용액 상태에서 육안으로 보이는 색과 흡광도 측정 결과를 미루어보아 제조된 결정이 potassium ferrate(VI)라고 판단된다.

3.2 BT Blank Test

Ferrate(VI)에 의한 분해효과를 명확하게 하기 위해서 먼저 blank test를 실시하였다. 10분 동안 magnetic stirrer를 이용하여 교반만 했을 경우 초기농도의 3%만이 외부로 새나가는 것으로 확인되었다.

3.3 Ferrate(VI)의 주입량 변화에 따른 BT 분해효율

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

주입된 ferrate(VI)량을 반응기내 농도가 각각 25mg/L, 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L로 되게 미리 정량한 뒤, 한꺼번에 potassium ferrate(VI)를 주입하였다. 총 10분의 반응 시간동안 각각 43.09%, 73.23%, 86.70%, 97.98%의

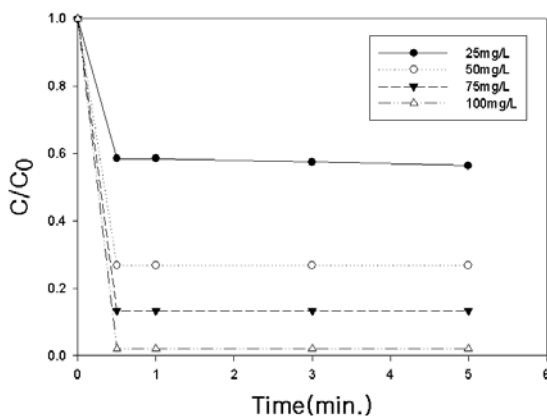


Fig. 1 Effect of the ferrate(VI) dosage on degradation of BT. (Experimental conditions : C₀=5ppm, ionic strength=0.05M NaClO₄, pH=7.0)

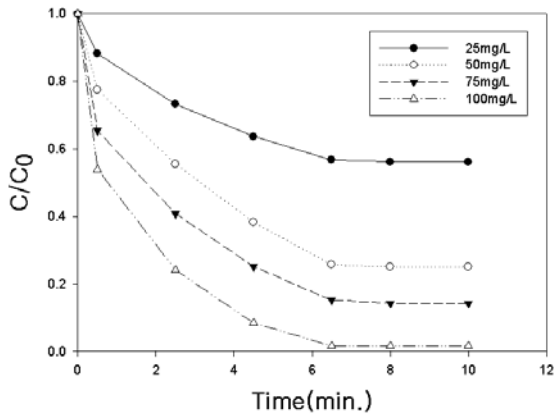


Fig. 2 Effect of the ferrate(VI) stepwise dosage on degradation of BT. (Experimental conditions : $C_0=5\text{ppm}$, ionic strength=0.05M NaClO_4 , pH=7.0)

분해가 되었다(Fig. 1). 또한, BT는 반응이 시작되고 초기 30초 이내에 순간적으로 분해되어 반응이 종결되었다. Ferrate(VI)는 기존의 연구를 통해서 sulfur를 함유한 물질과 반응성이 매우 크고 빠른 것으로 알려져 있다(Sharma, 2002). 본 실험을 통하여 sulfur를 함유한 물질인 BT가 ferrate(VI)와 매우 빠르게 반응하여 분해되는 것을 알 수 있었다.

하지만 강한 산화력으로 순간적으로 반응이 이루어지고 반응이 종결되어 반응속도를 확인함에 있어 어려움이 있었다. 급격한 반응에 대한 오차를 줄이고 반응속도에 대한 근거를 마련하기 위하여 ferrate(VI)를 단계적으로 주입하였다. 총 누적 주입량을 각각 25mg/L, 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L로 되게 하고, 2분 간격으로 네 단계에 걸쳐서 ferrate(VI)를 주입하여 반응이 일어나도록 유도하였다(Fig. 2). ferrate(VI)를 단계적으로 주입하였을 경우 분해율이 각각 43.55%, 75.00%, 85.78%, 98.43%로 나타났으며, 초기에 1회만 주입하였을 경우와 비교하여 거의 비슷한 양상을 보이고 있다. Potassium ferrate를 초기에 한번만 주입한 실험과 단계적으로 주입한 실험 결과 100mg/L에서 가장 높은 결과를 보였으나 경제성을 고려하여 75mg/L의 potassium ferrate를 적정 주입농도로 결정하였다.

3.4 pH 변화에 따른 BT 분해효율

BT 수용액의 pH가 분해효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ferrate(VI)의 주입량을 75mg/L로 되게 고정하고, 반응기 내의 pH를 각각 3, 5, 7, 9로 유지하면서 실험을 진행하였다(Fig. 3).

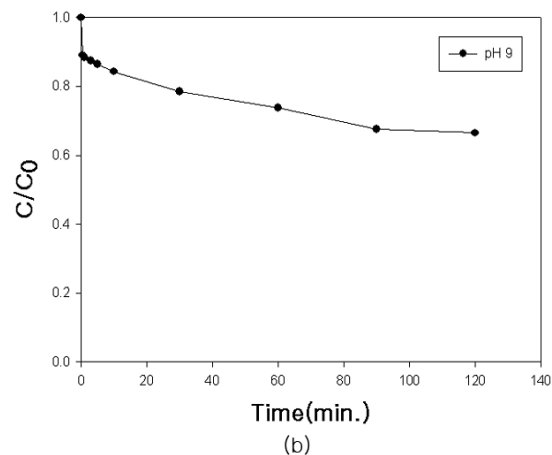
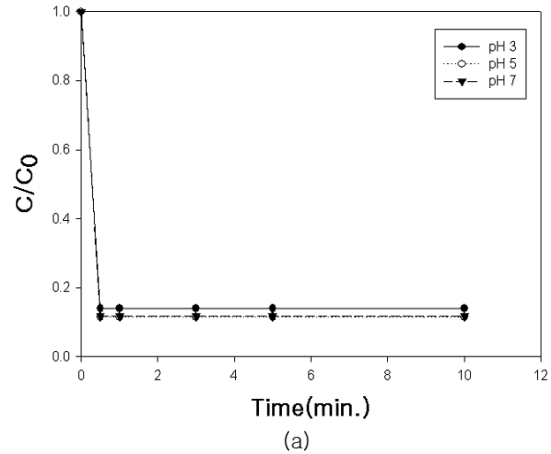


Fig. 3 Effect of pH on the degradation efficiency of BT by ferrate(VI). (Experimental conditions : $C_0=5\text{ppm}$, ferrate(VI)=75mg/L, ionic strength=0.05M NaClO_4)

pH 3, 5, 7 산성과 중성 조건에서는 반응이 초기 30초 이내에 종결되었다. pH 5일 때 88.59%로 가장 높은 분해율이 나타났으며, pH 3일 때 85.95%, pH 7일 때 88.30%의 분해율이 나타났다(Fig.3a). pH 값에 따라 조금씩 차이가 나지만 중성이하의 조건에서는 pH 값의 차이는 분해효율에 큰 영향을 미치지 못하였다. pH 9 염기성 조건에서는 반응이 지속적으로 진행되어 약 1시간 30분가량 진행되었으며 33.51%의 분해율이 나타났다(Fig.3b). 산성과 중성 조건에서 반응이 짧은 시간 내에 반응이 종결되었던 반면, 염기성 조건에서는 반응이 느리게 진행되며 분해효율도 떨어지는 것을 알 수 있다. 페레이트는 용액의 pH에 따라 H_3FeO_4^+ , H_2FeO_4 , HFeO_4^- 및 FeO_4^{2-} 의 4가지 종으로 존재한다. 낮은 pH 조건에서 존재할수록 페레이트가 더욱 불안정하고 반응성이 크기 때문에 산성 조건에서 페레이트의

반응성이 더 증가하게 된다(박 등, 2006; Graham et al., 2004). 이 같은 이유로 각 pH 조건에 따라 존재하는 각 페레이트 종의 산화력 차이에 때문에 중성이하의 낮은 pH 조건에서는 반응이 대단히 짧은 시간 내에 이루어지고 BT의 분해효율이 크게 나타났으며 염기성 조건에서는 반응이 상대적으로 긴 시간동안 이루어지며 BT의 분해효율이 떨어지는 것으로 판단된다.

3.6 중간생성물 연구

초기농도 20mg/L의 BT를 100mg/L의 ferrate(VI)를 이용하여 10분간 반응시켜 BT를 분해시킨 다음 중간생성물을 조사하였다. 실험결과 benzene, styrene, benzaldehyde, formaldehyde, benzoic acid, formic acid, and acetic acid가 검출되었으며, 확인된 물질 외에도 확인되지 않은 여러 가지 작은 피크가 검출되었다.

Ferrate(VI)와 BT의 반응 분해되는 과정에서 생성되는 중간생성물의 반응 경로를 추정해보면, ferrate(VI)에 의해 BT의 thiophene ring이 깨어지고 styrene이 생성된다(Furimsky and Amberg, 1976; Cheng et al., 2006). Styrene은 다시 산화되어 formaldehyde와 benzaldehyde로 분해된다(Haber et al., 2003; Nie et al., 2007). Benzaldehyde는 산소 원자가 결합하여 benzoic acid를 생성하고(Bulushev et al., 2000), 지속적인 반응에 의해 acetic acid, formic acid 등의 유기산으로 분해되는 것으로 추정된다.

그리고 BT가 ferrate(VI)에 의해 분해될 때, 최종생성물로서 SO_4^{2-} 가 생성되는 것을 정성분석을 통하여 확인할 수 있었다. BT가 분해될 때 분리된 sulfur(S)가 모두 SO_4^{2-} 로 생성되었을 것이라 가정했을 경우 이론적으로 생성되어야 할 SO_4^{2-} 농도의 58.50%가 생성되었다. 이론적인 SO_4^{2-} 농도와 실제 측정된 SO_4^{2-} 의 농도가 차이나는 것으로 보아, S가 SO_4^{2-} 의 형태가 아닌 S를 포함한 다른 물질로 생성되어 존재할 것으로 추정된다.

4. 결 론

최근 ferrate(VI)의 강력한 산화력을 이용하여 유해물질을 처리하는 방법이 관심을 끌고 있다. 본 연구에서는 습식 산화법으로 제조한 ferrate(VI)를 이용하여 PASHs 물질인 BT를 분해하는 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Ferrate(VI)는 복잡한 과정을 거치기는 하나 실험실에서 적용이 가능한 습식산화법을 이용하여 potassium ferrate(VI)를 제조하였다.

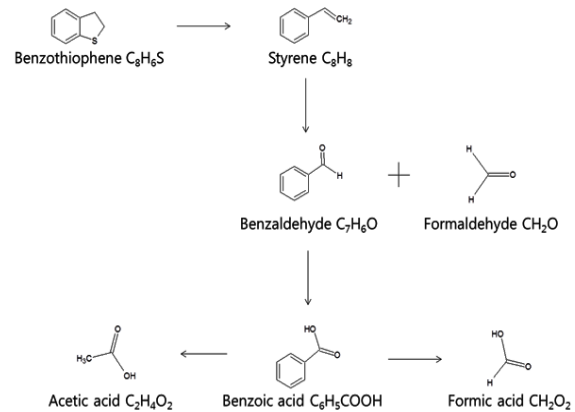


Fig. 4 Reaction pathway for BT oxidation

2. 5ppm의 BT를 분해하기 위하여 ferrate(VI)의 주입량을 25mg/L, 50mg/L, 75mg/L 100mg/L로 했을 때, BT 분해율은 각각 43.55%, 75.00%, 85.78%, 98.43%로 나타났으며, 100mg/L에서 가장 높은 결과를 보였으나 경제성을 고려하여 75mg/L를 적정 주입농도로 결정하였다.

3. Ferrate(VI)에 의한 BT의 분해는 pH에 의한 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. ferrate(VI)의 주입량을 75mg/L로 고정하고 BT를 분해실험한 결과 염기성(pH 9) 조건에서는 반응이 1시간 30분 동안 진행되어 33.51%가 분해되었으나, 산성(pH 3, pH 5)과 중성(pH 7) 조건에서는 반응이 초기 30초 이내에 빠르게 진행되어 각각 85.95%, 88.59%, 88.30%가 분해되었다. 이처럼 산성과 중성의 넓은 영역에서 높은 분해효율을 나타내는 것으로 보아, 수중의 BT를 처리할 때는 pH에 크게 제한을 받지 않고 산성이나 중성의 영역에서 ferrate(VI)에 의한 효율적인 분해처리를 할 수 있을 것으로 판단된다.

4. Ferrate(VI)에 의한 BT의 중간생성물로는, 정성분석을 통해 benzene, styrene, benzaldehyde, formaldehyde, benzoic acid, formic acid, and acetic acid가 확인되었고 최종생성물로 SO_4^{2-} 을 확인할 수 있었다.

사 사

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

참고 문헌

- 감상규, 김지용, 주창식, 이민규(2003) 수중의 Pyrene, Chrysene 및 Benzo[a]pyrene의 광분해, *한국환경과학회지*, **12**(7), pp.776-782.
- 박귀수, 김은정, 김현옥, 이석현, 유명진(2006) 노닐페놀 산화에 있어 오존과 페레이트 비교 평가, *대한환경공학회 2006 추계 학술연구발표회 논문집*, pp.328-335.
- 조성혜(2006) TiO₂ 광촉매를 이용한 Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons(PASHs)와 TCE의 분해특성 연구, *부경대학교 석사 학위논문*.
- 하현정, 김정선, 김현승, 김일규(2003) 초음파에 의한 벤조사이오펜의 화학적 분해 연구, *대한환경공학회 2003 춘계학술연구 발표회 논문집*, pp.1518-1522.
- Berthou, F., Gourmelun, Y., Dreano, Y. and Friocourt, M.P.(1982) Application of Gas-Chromatography on Glass-Capillary Columns to the Analysis of Hydrocarbon Pollutants from the Amoco Cadiz Oil-Spill, *J. Chromatogr.*, **203**, pp.279.
- Boehm, P.D., Fiest, D.L. and Elskus, A.(1982) In Amoco Cadiz: Fates and effects of the oil spill. *Proceedings, International Symposium Centre Oceanologique de Bretagne. Brest: le Centre National pour l'Exploration des Oceans; Paris*, pp.159.
- Bulushev, D.A., Kiwi-Minsker, L., Renken, A.(2000) Vanadia/titania catalysts for gas phase partial toluene oxidation Spectroscopic characterisation and transient kinetics study, *Catalysis Today*, **57**, pp.231-239.
- Cheng, S., Liu, Y. Gao, J., Wang, L., Liu, X., Gao, G., Wu, P., He, M.(2006) Catalytic Oxidation of Benzothiophene and Dibenzothiophene in Model Light Oil Ti-MWW, *Chin. J. Catal.*, **27**(7), pp.547-549.
- Delaude, L., Laszlo, P.(1996) A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI), *J. Org. Chem.*, **61**, pp.6360-6370.
- Furimsky, E., Amberg, C.H.(1976) The catalytic hydrodesulfurization of thiophenes. VIII. Benzothiophene and 2,3-dihydrobenzothiophene, *Can. J. Chem.*, **54**, pp.1507.
- Graham, N., Jiang, C.C., Li, X.Z., Jiang, J.Q., Ma, J.(2004) The influence of pH on the degradation of phenol chlorophenols by potassium ferrate, *Chemosphere*, **56**, pp.949-956.
- Haber, J., Kłosowski, M., Połtowicz, J.(2003) Co-oxidation of styrene and iso-butylaldehyde in the presence of polyaniline-supported metalloporphyrins, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **201**, pp.167-178.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W.Y., Bahnemann, D.W.(1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95**(1), 69-96.
- Kim, I.K., Cheong, J.P.(2003) Degradation of Benzothiophene by ultrasonic irradiation : intermediates and parameters, Korean Society of Environmental Engineers Environ. *Eng. Res.*, **8**(2), pp.72-81.
- Kim, I.K., Yoa, S.J., Lee, J.K. and Huang, C.P.(2003) Reaction pathways and kinetic modeling for sonochemical decomposition of benzothiophene, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(6), pp.1045-1053.
- Li, C., Li, X.Z., Graham, N.(2005) A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere*, **61**, pp.537-543.
- Licht, S., Naschitz, V., Halperin, L., Halperin, N., Lin, L., Chen, J., Chosh, S., Liu, B.(2001) Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron Fe(VI) battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization, *Journal of Power Sources*, **101**, pp.167-176.
- Licht, S., Yu, X.(2005) Electrochemical Alkaline Fe(VI) Water Purification and Remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, pp.8071-8076.
- Lee, Y.H., Cho, M., Kim, J.Y., Yoon, J.Y.(2004) Chemistry of Ferrate (Fe(VI)) in Aqueous Solution and its Applications as a Green Chemical, *Journal of industrial and engineering chemistry*, **10**(1), pp.161-171.
- Lee, Y.H., Um, I.H., 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**, pp.5750-5756.
- Nie, L., Xin, K.K., Li W.S., Zhou, X.P.(2007) Benzaldehyde synthesis via styrene oxidation by O₂ over TiO₂and TiO₂/SiO₂, *Catalysis Communications*, **8**, pp.488-492.
- Ogata, M. and Fujisawa, K.(1985) Organic Sulfur-Compound and Polycyclic-Hydrocarbons transferred to Oyster and Mussel From Petroleum Suspension-Identification by Gas-Chromatography and Capillary Mass

- Chromatography, *Water Res.*, **19**, pp107.
- Petrasek, A.C., Kugelman, I.J., Austern, B.M., Thomas, A.P., Winslow, L.A. and Wise, R.H.(1983) Fate of Toxic Organic Compound in Waste Treatment Plants, *J. WPCF*, **55**(10), pp.1286.
- Sharma, V.K.(2002) Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant, *Adv. Environ. Res.*, **6**, pp.143-156.
- Sharma, V.K.(2004) Use of iron(VI) and iron(V) in water and wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.*, **49**(4), pp.69-74.
- Smith, J.H., Mabey, W.R., Bohonos, N., Holt, B.R., Lee, S.S., Chou, T.W., Bomberger, D.C. and Mill, T.(1978) Environmental Pathways of Selected Chemicals in Freshwater Systems, *Part II. EPA 600/7-78-074. USEPA, Washington, DC.*
- Teal, J.M., Burns, K. and Farrington, J.(1978) Analysis of aromatic-hydrocarbons in intertidal sediments resulting from 2 spills of No. 2 fuel oil in Buzzards bay, Massachusetts, *Can. J. Fish. Res.*, **35**, pp.510.