



Ferrate(VI)를 이용한 퍼클로로에틸렌의 분해특성 연구

Degradation of perchloroethylene by ferrate(VI)

김일규*
Il-Kyu Kim*

부경대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT

The degradation characteristics of perchloroethylene by ferrate(VI) oxidation have been studied. The degradation efficiency of perchloroethylene in aqueous solution was investigated at various values of ferrate(VI) dosage, pH, initial concentration of perchloroethylene and aqueous solution temperature. GC-ECD has been used to analyze the changes of perchloroethylene concentration. The optimum conditions of perchloroethylene degradation were obtained at pH 7.0 and 25°C of aqueous solution temperature. Also, the experimental results showed that perchloroethylene removal efficiency increased with the decrease of initial concentration of perchloroethylene. Lastly intermediate products were identified by GC-MS techniques. Trichloroethylene and chloroform were identified as reaction intermediates.

Key words: Perchloroethylene, Ferrate(VI), Oxidation, Intermediate study

주제어: 퍼클로로에틸렌, 페레이트(VI), 산화, 중간생성물 연구

1. 서 론

최근 중요한 이슈로 부각되고 있는 통합환경관리제도와 더불어 유해물질의 효율적 처리에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 우리나라에서는 화학 공장을 비롯하여 기계 및 반도체공장에서는 많은 양의 독성물질을 배출하고 있는데 이러한 공업폐수는 가정폐수와 비교하여 몇 가지 다른 특성을 지니고 있다. 시장의 수요에 따라 인공적으로 생산된 수많은 유기화합물이 다량으로 포함되어 배출되는 공업폐수는 난분해성 물질을 포함하여 자연생태계에 오래 잔류하면서 생태계 파괴를 초래할 뿐 아니라 인간과 접하게 되면 공중보건에도 악영향을 미친다.

국내 폐수에 흔히 발견되는 chlorinated aliphatic

compounds의 일종인 Perchloroethylene은 특히 탈지력이 뛰어나 기계 공업의 세정제로 널리 사용되며 세탁소에서는 드라이클리닝 용매로 사용되며 분석용 용매로도 많이 사용된다. 따라서 이 물질은 이미 구미 여러 나라에서는 규제대상물질로 삼아 엄격히 규제를 하고 있는 실정이고 우리 생활주변에서 쉽게 접할 수 있는 유독성물질로서 이에 대한 대책이 시급히 필요하다.

Perchloroethylene 제거를 위해 다양한 공정이 개발되었는데 소각, 흡착, 흡수, air bubbling, 농축응축, 생물 여과법(bio-filtration method)등의 공정이 있다. 흡수와 흡착은 액상과 고형상의 2차 오염물을 유발하며 농축과 생물여과법은 적용이 한정되어 있고 소각은 분해효율은 좋지만 설치비용과 에너지 소비량이 높아(Hager et al., 2000) 새로운 기술 개발이 요구된다.

최근에는 OH 라디칼과 같은 보다 강력한 산화력을

Received 12 November 2014; Revised 10 February 2015; Accepted 12 February 2015

*Corresponding author: Il-Kyu Kim(E-mail: ikkim@pknu.ac.kr)

pp. 1-9
pp. 11-21
pp. 23-31
pp. 33-38
pp. 39-46
pp. 47-55
pp. 57-63
pp. 65-75
pp. 77-88
pp. 89-96
pp. 97-106
pp. 107-122
pp. 123-131
pp. 133-138

가지는 물질을 이용한 처리 기술에 많은 관심이 증가하였으며, 이러한 화학적 수처리 방법을 고급 산화 공정(AOP, Advanced Oxidation Process)이라 부른다. OH 라디칼을 생성하는 방법에 따라, 펜톤 및 광펜톤 기술($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), 오존 기술(O_3/OH^- , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), 광촉매 기술(TiO_2/UV)을 대표적 고급 산화 공정으로 들 수 있으며, 초음파, 전자빔, 플라즈마 등을 이용하는 고급 산화 기술의 기초 연구도 활발히 진행되고 있다(Vogelpohl, 2000).

그러나 OH 라디칼은 매우 강력한 산화제로 많은 유기 오염 화합물을 완전히 산화시킬 수 있지만, 반응성이 선택적이지 못하다는 단점이 지적되었다. 즉, 강력한 산화력을 가지는 OH 라디칼은 산화반응을 의도하는 화합물질과의 반응보다도 물속에 존재하는 배경 화합물들 또는 OH 라디칼을 생성시키는데 투입된 반응물질과의 불필요한 반응으로 산화반응의 전체적인 효율을 저하시키게 된다. 이러한 근본적인 단점 이외에도 여러 고급 산화 기술들은 개별적인 취약점을 지니고 있는데, 예로 들면, 펜톤 및 광펜톤 기술은 산성 영역에서만 적용이 가능하며, 오존 기술은 기체상의 오존을 발생시켜 적용하는 과정에서 에너지 손실이 커, 비경제적으로 운용되는 경우가 많으며, 광촉매 기술은 비균일상 반응으로 처리 효율이 낮은 것으로 알려졌다. 따라서 최종 산화반응을 목표로 하지 않더라도, 독성이 덜한 반응 중간 생성물까지의 산화반응을 선택적으로 달성할 수 있는 고효율의 선택적 고급산화기술의 개발이 요구된다고 하겠다.

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

따라서 본 연구에서는 새롭고 효율적이며 환경 친화적 산화제인 *ferrate(VI)*를 이용하여 perchloroethylene의 분해특성에 대해 알아보고 그에 따른 *ferrate(VI)*의 성능을 확인하여 수처리 기술로서 perchloroethylene 처리에 적용성을 알아보고자 한다. 사용된 *ferrate(VI)*는 습식산화법에 의해 직접 합성한 *ferrate(VI)*이며, 본 연구의 영향인자로는 *ferrate(VI)*의 주입량, pH 조건, 대상물질의 초기농도, 수용액의 온도가 고려되었다. perchloroethylene 분석은 GC/ECD로 실시되었고 마지

막으로 perchloroethylene의 분해경로에 대한 연구를 위해 중간생성물에 대한 분석은 GC/MS를 통해 진행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1 Ferrate(VI) 제조방법

본 연구에서는 습식산화법을 이용하여 직접 *ferrate(VI)*를 제조하여 실험에 사용하였다. 냉장 보관된 NaOCl(Junsei Chemical Co., Ltd) 300mL에 KOH(Junsei Chemical Co., Ltd., 85%) 90g를 넣고 교반하여 냉장 보관 후, GF/C 여과지(Whatman filter paper)를 이용하여 여과 한 후 파우더 상태의 ferric nitrate(Katayama Chemical INC., 98%) 20g을 지속적으로 첨가하여 1시간가량 교반하였다. $\text{Fe}_6\text{O}_4^{2-}$ 이온상태의 *ferrate(VI)*를 완전한 *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 G1 glass filter를 이용하여 거르게 되면 여과지 위에 검은색의 물질이 남게 되는데 이 물질이 최종적으로 제조된 *ferrate(VI)*이다. 결정 속에 남아있는 불순물 제거를 위하여 hexane, diethyl ether를 이용하여 세척 후 *ferrate(VI)*를 진공 조건하에서 건조시켜 보관하였다.

2.2 실험장치

perchloroethylene 분해 반응기는 이중관 구조로 되어 있으며 용량이 500 mL인 원통형의 투명한 pyrex glass로 제조하였다. 온도를 일정하게 유지시켜주기 위해 외부에 냉각관을 설치해 냉각수를 주입시켰다. 본 실험에 사용한 실험 장치는 반응기, 교반기, 온도계, pH meter 등으로 구성되어 있다. 반응기 하단에는 magnetic stirrer를 설치하여 반응용액이 균질한 상태를 유지하도록 하였다. 일정한 시간 간격으로 반응기내 일정량의 샘플을 채취하였고 perchloroethylene는 휘발성이 높기 때문에 반응 용액이 반응기에 채워졌을 때 head space가 거의 남지 않도록 하였으며 반응기 상단



을 테플론을 이용해 완전히 밀봉하였다. 반응기 상단에 sample 채취부에 실리콘 튜브를 장착하고, 튜브를 열어 0.4 mL의 sample만 채취하여 분석에 이용하였고, 샘플채취는 최대한 신속하게 수행하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 perchloroethylene의 분석방법

Perchloroethylene는 head space가 있을 경우 물에 녹지 않고 휘발되므로 head space가 없도록 용기에 순수한 가득 채운 다음 1 mg/L에 해당하는 perchloroethylene 원액을 microsyringe로 주입한 뒤 열을 가하면서 24시간 동안 교반하여 녹인 다음 실험에 이용하였다. perchloroethylene는 습식산화법을 이용하여 제조한 ferrate(VI)를 주입하여 즉시 교반과 함께 시작하여 반응시켜 시간대별 분해율 측정을 위하여 반응용액 0.4 mL를 취해서 2 mL septa vial에 주입한 뒤 vortex mixer를 이용하여 1분간 격렬하게 흔들어 액상에 있는 perchloroethylene를 기체상태로 휘발시킨 다음 vial의 head space부분에 있는 기체를 100 μ l 취해서 빠르게 GC-ECD에 주입하였다. Perchloroethylene의 농도를 분석하기 위해서 Rxi-5ms(RESTEK사, 0.25 mm \times 30 m \times 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 perchloroethylene 표준용액을 제조하여 미리 작성된 검량선과 retention time 정보를 통하여 perchloroethylene의 농도를 분석하였다.

2.3.2 중간생성물 분석방법

액상 perchloroethylene의 ferrate(VI)에 의한 분해 중간생성물을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. perchloroethylene 반응용액을 일정한 시간 간격으로 30mL씩 취해서 purge and trap을 이용해서 반응용액에

있는 물질들을 흡착튜브에 흡착시킨 뒤 자동 열탈착 주입장치를 이용해서 GC-MS로 주입하였다. 분석을 위한 장치로는 AT-1 column(HELIFLEX[®], 0.32 mm \times 60 m \times 1.0 μ m), 불꽃이온화검출기(flame ionization detector(FID)), 그리고 질량 분석기(mass spectrometry)가 장착된 Shimadzu사 QP2010 GC-MS가 사용되었다. 오븐의 온도프로그램은 초기 35 $^{\circ}$ C에서 10분 지속되다가 8 $^{\circ}$ C/min의 속도로 120 $^{\circ}$ C까지 상승한 다음, 다시 10분의 holding time을 가지게 하였다. 그 다음 12 $^{\circ}$ C/min의 속도로 180 $^{\circ}$ C까지 상승한 후 7분 동안 지속 되게 하고, 다시 15 $^{\circ}$ C/min의 속도로 230 $^{\circ}$ C까지 상승한 후 종료하도록 조정하였다. 각 물질들에 대한 mass spectrum은 NIST(National Institute of Science and Technology)와 WILEY의 데이터베이스를 비교하여 중간생성물을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Blank Test

Ferrate(VI)에 의한 분해효과를 명확하게 하기 위해서 먼저 blank test를 실시하였다. 상온, 상압 상태에서 외부물질의 유입, 또는 반응기 내부 수용액이 휘발되지 못하도록 반응기 입구를 밀폐하고 head space가 없도록 반응용액을 용기에 가득 채운 뒤 test를 실시하였다. perchloroethylene의 초기농도를 1ppm으로 하고, pH는 3로 맞춰서 30분 동안 magnetic stirrer를 이용하여 교반만 시켜주며 일정 시간 간격으로 sample를 채취하였다. 그 결과 감소율은 매우 미미하게 나타났으며, 교반을 통해서 perchloroethylene의 감소가 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다.

3.2 Fe(VI) 주입량에 따른 perchloroethylene 분해율

Perchloroethylene를 분해하기 위하여 이용되는 최적의 ferrate(VI) 농도를 알아보기 위하여 perchloroethylene 수용액의 pH를 3로 고정하여 실험을 진행하였다.

Fig. 1은 주입량에 변화에 따른 perchloroethylene의 분해율이다. Ferrate(VI)의 주입량을 반응기내 농도가 각각 15 mg/L, 29 mg/L, 44 mg/L, 58 mg/L으로 되게 미리 정량한 뒤, ferrate(VI)를 주입하였다. 총 5분의 반응 시간동안 각각 36%, 50%, 68%, 78%의 분해가 일어났는데 반응 초기 1분 이내에 신속하게 대부분의 perchloroethylene 분해가 진행되었다. 이는 많은 연구

- pp. 1-9
- pp. 11-21
- pp. 23-31
- pp. 33-38
- pp. 39-46
- pp. 47-55
- pp. 57-63
- pp. 65-75
- pp. 77-88
- pp. 89-96
- pp. 97-106
- pp. 107-122
- pp. 123-131
- pp. 133-138

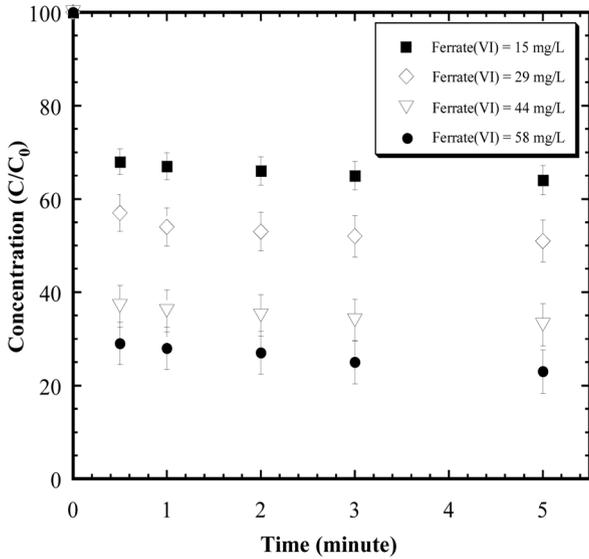


Fig. 1. Effect of the ferrate(VI) dosage on degradation of perchloroethylene. (Experimental conditions : $C_0=1$ ppm, $pH=3.0$, $Temp.=25\pm 1^\circ C$)

결과에서 확인되었듯이, ferrate와 오염물질간의 빠른 반응속도를 보이는 것과 일치하였다(Carr et al., 1985; Sharma, 2002; Kim, 2007; Lee et al., 2003).

3.3 pH에 따른 perchloroethylene 분해율

perchloroethylene 수용액의 pH가 분해효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ferrate(VI)의 주입량을 29 mg/L로 되게 고정하고, 반응기 내의 pH를 각각 3, 7, 11로 유지하면서 실험을 진행하였다.

Fig. 2에 perchloroethylene의 분해율을 나타내었고 초기 1분 이내에 대부분의 반응이 진행되는 것을 볼 수 있다. 반응시간 5분 후 pH 3, 7, 11에서의 분해율은 각각 50%, 61%, 32%, 로 나타나 중성 조건에서 분해율이 가장 높게 나왔고, 염기성 조건과 산성 조건에서 중성 조건에 비해 동일한 반응시간 동안 분해율이 떨어지는 것을 알 수가 있었다.

Ferrate(VI)는 용액의 pH에 따라 $H_3FeO_4^-$, H_2FeO_4 , $HFeO_4^-$ 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 3인 강산성 조건일 때, ferrate는 더욱 더 불안정해지고 반응성이 커지게 되어 ferrate(VI)가 perchloroethylene를 분해시키는 것과 동시에

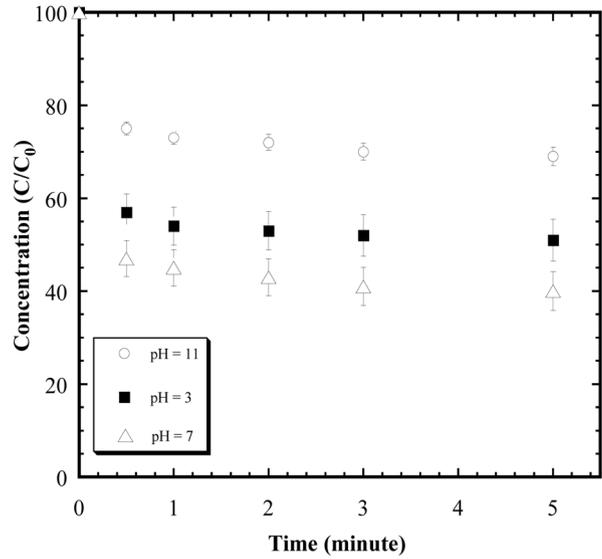


Fig. 2. Effect of pH on the degradation efficiency of perchloroethylene by ferrate(VI). (Experimental conditions : $C_0=1$ ppm, Ferrate(VI)=29 mg/L, $Temp.=25\pm 1^\circ C$)

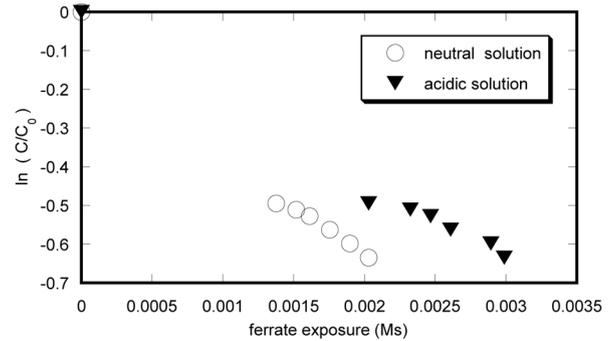


Fig. 3. Fit of perchloroethylene degradation by ferrate in neutral and acidic conditions with second-order reaction kinetics.

자체분해반응을 통해 ‘3’가철로 환원되는 속도가 빨라 perchloroethylene를 분해하는데 필요한 ferrate(VI)가 감소되어 산화반응이 충분히 일어나지 못한 것으로 판단된다. 반응용액에 ferrate(VI)를 주입하면 자주빛을 띄게 되는데 산화반응이 진행될수록 자주빛이 점차 옅어지며 갈색으로 변하고 투명하게 된다. 이것은 ‘6’가 철이 ‘3’가철로 전환되는 것을 의미한다(Yoon and Choi, 2006). 특히 pH 3에서 순식간에 자주빛이 사라지는 것을 확인할 수 있었는데 순식간에 ferrate(VI)가 자체 분해되었다는 것을 육안으로 확인할 수가 있었다. 반면에 앞선 실험에서 pH 9이상의 염기 조건으로 갈수록 perchloroethylene의 산화 분해율이 감소하는 것을 확인하였는데 이것은 상대적으로 ferrate(VI)가



염기 조건일수록 안정적으로 존재하며 반응성이 떨어지기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3은 ferrate와 유기물질의 반응이 2차 반응 메커니즘을 따라 진행되는 앞선 연구결과(Lee et al., 2009; Yang et al., 2011)를 바탕으로 중성용액 조건과 산성용액 조건에서 perchloroethylene의 분해율과 용액 중의 ferrate 농도 감소를 비교하여 나타낸 것이다. 이 결과에서 나타난 바와 같이, 동일한 양의 perchloroethylene이 감소하는 동안 중성용액에서 ferrate가 분해되는 양보다 산성용액 조건에서 훨씬 더 많은 ferrate가 소모됨을 알 수 있다.

따라서 perchloroethylene 분해의 최적 pH 조건은 pH 7의 중성 조건이며, ferrate(VI)와 유·무기 오염물질과의 반응은 물질별로 다른 반응속도와 메커니즘으로 일어나기 때문에 실제 적용 시, 최적의 pH를 찾아 최대 효율을 얻는 것이 중요할 것으로 판단된다.

3.4 초기 perchloroethylene 농도 변화에 따른 분해율

Fig. 4은 perchloroethylene의 초기 농도 변화에 따라 perchloroethylene의 분해율에 미치는 영향에 대해 나타낸 것이다. Ferrate(VI)의 주입량은 29 mg/L로 고정하고, perchloroethylene의 초기농도를 0.1 ppm, 0.3 ppm, 0.6 ppm, 1 ppm으로 다르게 하여 실험을 진행하였다. 모두 반응초기 1분 내에 활발한 반응이 일어났으며, perchloroethylene 초기농도가 0.1 ppm일 때, 91%로

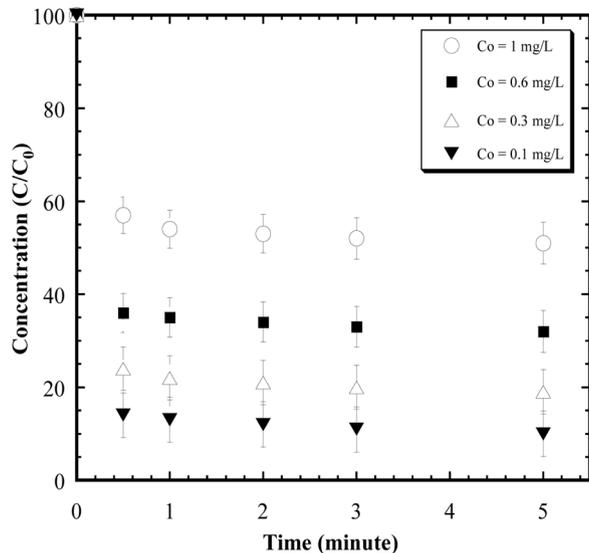


Fig. 4. Degradation of perchloroethylene at different initial perchloroethylene concentration. (Experimental conditions : Ferrate(VI)=29mg/L, pH=3.0, Temp.=25±1°C)

가장 큰 분해율을 보였다. 그리고 반응시간 5분 후에 perchloroethylene 초기농도가 0.3 ppm, 0.6 ppm, 1 ppm 일 때 각각 82%, 69%, 50%가 분해되어 perchloroethylene의 초기농도가 증가할수록 분해율은 감소하였다.

3.5 수용액 온도 변화에 따른 perchloroethylene 분해율

수용액 온도의 변화에 따른 perchloroethylene의 분해율을 Fig. 5에 나타내었다. Perchloroethylene 수용액의 온도를 10°C, 25°C, 40°C, 50°C로 다양하게 변화를 주었으며, ferrate(VI)의 주입량은 29 mg/L로 일정하게 하여 주입하였다. 실험결과 반응시간 5분 후 수용액 온도 10°C, 25°C, 40°C, 50°C에서 분해율은 각각 39%, 50%, 45%, 43%로 나타났다. 가장 낮은 온도인 10°C에서 가장 낮은 분해율을 보였으며, 25°C인 상온에서 가장 높은 분해율을 보였고, 온도가 올라갈수록 분해율이 감소하는 경향을 나타내었다.

이는 온도가 변함에 따라 ferrate(VI)의 안정성에 영향을 받은 것으로 판단되며 이와 관련해서 온도 변화에 따라 ferrate(VI)의 안정성이 달라진다는 연구결과도 보고된 바 있다(Macova et al., 2009). 따라서 온도가 높아짐에 따라 ferrate(VI)의 안정성이 서서히 감소하게 되며, ferrate(VI)가 '6'가에서 '3'가로 환원되는 자체분해가 빨라지게 된다(Svanks, 1976; Macova et al., 2009; Kim et al, 2008; Lim and Kim, 2007).

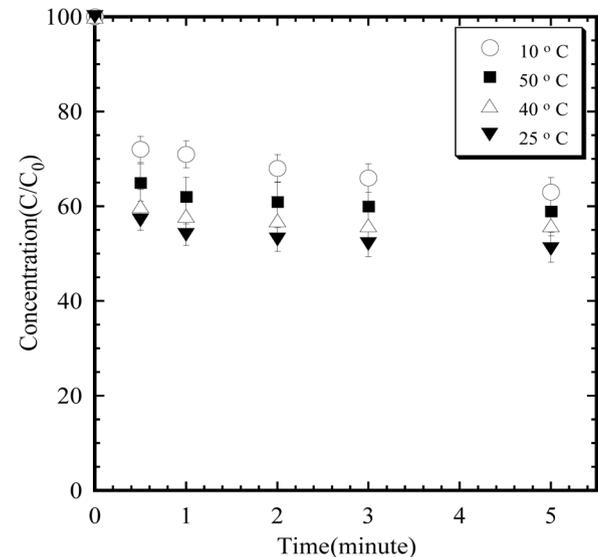


Fig. 5. Effect of the temperature on degradation of perchloroethylene by ferrate(VI). (Experimental conditions : C₀=1 ppm, Ferrate(VI)=29 mg/L, pH=3.0)

pp. 1-9

pp. 11-21

pp. 23-31

pp. 33-38

pp. 39-46

pp. 47-55

pp. 57-63

pp. 65-75

pp. 77-88

pp. 89-96

pp. 97-106

pp. 107-122

pp. 123-131

pp. 133-138

Ferrate(VI)를 이용하여 오염물질을 처리할 경우 일정 온도 이상에서 발생할 수 있는 ferrate(VI) 자체분해반응이 고려되어 최적온도를 찾는 것이 중요할 것으로 판단된다.

3.6 중간생성물 연구

초기농도 1 mg/L의 perchloroethylene를 29 mg/L의 ferrate(VI)를 이용하여 5분간 반응시켜 perchloroethylene를 분해시킨 다음 중간생성물을 GC/MS로 분석하였다. 예상대로 중간생성물 분석결과 Cl이 포함된 물질로 trichloroethylene과 chloroform, 이 검출되었다.

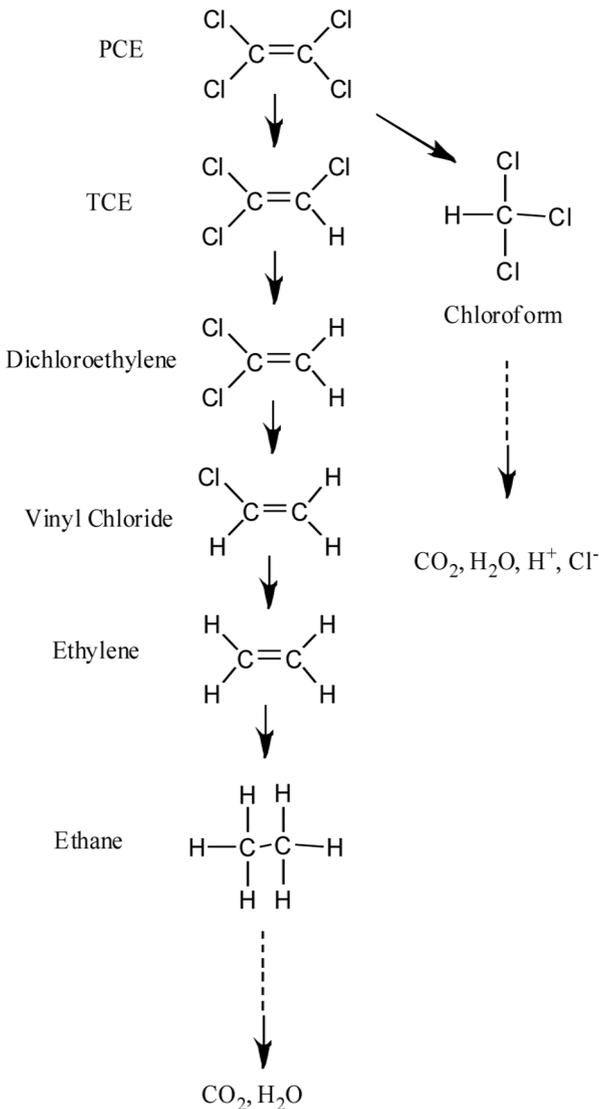


Fig. 6. A proposed perchloroethylene degradation pathway by ferrate.

Fig. 6에 제시된 바와 같이, perchloroethylene의 분해 경로 설명은 hydrogenolysis와 ferrate에 의한 oxygen transfer 메커니즘으로 제안되어질 수 있다(Elizabeth et al., 1999; Sharma, 2002; Kim, 2007; Yoon and Choi, 2006). 먼저 perchloroethylene는 수소화반응(hydrogenation)으로 인해 수소원자 1개를 받아 2중 구조가 깨어지고 chloroform으로 분해된다(Coute et al., 1998; Elizabeth et al., 1999). 또한 perchloroethylene은 ferrate(VI)에 의한 산소전달(Oxygen transfer)에 의해 Cl⁻(염소이온)이 떨어져 나가고 H⁺(수소이온)이 결합하면서 trichloroethylene으로 분해된다. Ferrate(VI)에 의한 산소전달에 의해 trichloroethylene으로부터 dichloroethylene이 생성되고, 계속해서 dichloroethylene으로부터 vinyl chloride가 생성된다. 그리고 한번 더 산소전달에 의해 vinyl chloride로부터 ethylene이 생성되고, 수소화반응에 의해 ethane으로 분해된다(Elizabeth et al., 1999; Jeong et al., 2007; William et al., 2000).

Ethane은 지속적인 반응에 의해 glycolic acid, Glyoxylic acid, oxalic acid로 분해되고, 최종으로 carbon dioxide로 분해된다(Yan et al., 2000). 그리고 추가로 추정되는 perchloroethylene의 분해경로는 perchloroethylene가 Chloroform으로 분해된 후, 최종적으로 CO, CO₂, H⁺, Cl⁻로 분해되는 과정이다(Kang et al., 2003).

4. 결론

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

- 1) Ferrate(VI)의 주입량이 증가할수록 일반적으로 분해율이 증가하였으며, 본 실험조건에서는 ferrate(VI) 주입 농도가 58 mg/L일 때, 78%로 가장 높은 분해율을 얻을 수 있었다.
- 2) Ferrate(VI)에 의한 perchloroethylene 분해 반응은 pH 7.0에서 가장 효율이 좋았으며, 따라서 perchloroethylene를 처리할 때는 중성 조건에서 효율적인 분해처리를 할 수 있을 것으로 판단된다.
- 3) Perchloroethylene 분해율이 가장 높았던 pH 7.0에서 ferrate(VI) 주입농도를 29 mg/L로 하여, perchloroethylene 초기농도를 0.1 ppm에서 1 ppm까지 증가시켰을 때,



초기농도가 감소할수록 perchloroethylene의 분해율이 증가하였다.

4) Ferrate(VI)로 인한 perchloroethylene 분해 반응에서 수용액의 온도변화에 따른 분해율의 차이를 알아보기 위하여 perchloroethylene 수용액의 온도를 10°C, 25°C, 40°C, 50°C로 각각 조절하였을 때, 수용액의 온도가 25°C이었을 때 가장 높은 분해율을 보였다.

5) Ferrate(VI)에 의한 perchloroethylene의 중간생성물로는, 정성분석을 통해 trichloroethylene과 chloroform이 확인되었다.

6) Ferrate(VI)를 이용한 perchloroethylene의 분해는 비교적 적은 양으로 강한 산화력을 보였으며 짧은 시간 안에 대부분의 분해반응이 종결되었다. 하지만 효과적인 산화제임에도 불구하고 실제 오염물질 처리 공정에의 적용은 미미한 상태이며 따라서 간편하고 경제적으로 제조할 수 있고 오염물질 처리 공정에 효율적으로 적용할 수 있는 방법이 개발된다면 매우 효과적인 오염물질 처리 공정으로 사용될 것으로 예상된다.

사 사

This work was funded by the Korea Meteorological Administration Research and Development Program under Grant CATER 2012-6060.

References

- 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, pp. 1285-1298.
- Coute N., Ortego J. D. Jr., Richardson J. T., Twigg M. V. (1998) "Catalytic steam reforming of chlorocarbons: trichloroethane, trichloroethylene and perchloroethylene", *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, pp. 175-187.
- Elizabeth C. B. and Kim F. (1999) "Kinetics of the Transformation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene by Iron Sulfide", *Environ. Sci. Technol.*, 33(12), pp. 2021-2027.
- Hager S., Bauer R., Kudielka G. (2000) "Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide", *Chemosphere*, 41, pp. 1219-1225.
- Jeong H., Kim H, Hayes K. (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), pp. 7736-7743.
- Kang M., Lee JH, Lee SH, Chung CH, Yoon KJ, Ogino K., Miyata S. and Choung SJ (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.
- Kim HW (2007) "Treatment of wastewater containing Cyanide and Cu(II)-EDTA with ferrate", master thesis of Kwandong University.
- Kim HW, Kim BK, Yi SM, Yang JK, Kim HW, Kwon JA, Lim HS (2008) "Treatment of wastewater containing Cu(II)-EDTA using Ferrate in sequencing batch scale system", *KSEE*, 30(7), pp. 728-734.
- Lee YH, Cho M, Yoon JY (2003) "Water treatment applications of Ferrate as an environmental friendly alternative oxidant and coagulant", *JEHT*, 2003, 12.
- Lee YH, Zimmermann S. G., Kieu A. T., von Gunten U. (2009) "Ferrate(Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: a novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal. *Environ. Sci. Technol.* 43(10) pp. 3831-3838.
- Lim MH, Kim MJ (2007) "Removal of Natural Organic Matter using Potassium ferrate(VI)", *KSEE conference*, 29(12), pp. 1337-1344.
- Macova Z., Bouzek K., Hives J., Sharma V. K., Terryn R. J., Baum J. C. (2009) "Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI).", *Electrochimica Acta*. 54. pp. 2673-2683.
- Park GS, Kim EJ, Kim HW, Lee SH, Yoo MJ (2006) "Comparison between ozone and ferrate in oxidizing nonylphenol", *KSEE conference*, pp. 329-335.
- Sharma V. K. (2002), "Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant ", *Advances in Environmental Research*, 6(2), pp. 143-156.
- Svanks, T. (1976) "Oxidation of ammonia in water by and ferrate(VI) and(IV)", The ohio state university.
- Vogelpohl A. (2000) "Abstracts of 2nd International Conference on Oxidation Technologies for Water and wastewater treatment", *CUTECH-Institut GmbH*. pp. 15-22.
- Yan Y. E., Schwartz F. W. (2000) "Kinetics and Mechanisms for TCE Oxidation by Permanganate", *Environ. Sci. Technol.*, 34(12), pp. 2535-2541.
- Yang B., Ying G., Zhang L., Zhou L., Liu S., Fang Y. (2011)

“Kinetic modeling and reaction mechanism of ferrate(IV) oxidation of benzotriazoles”, *Wat. Res.*, 45, pp. 2261-2269.
Yoon JY, Choi WY (2006) “Mechanistic study of water pollutants

degradation using Ferrate and Polyoxometalate(POM) as a green alternative oxidant”, Korean Research Foundation Report