

난분해성 2,4-Dichlorophenol 처리를 위한 원위치 처리 프로세스 개발 연구

Development of On-Site Process for Refractory 2,4-Dichlorophenol Treatment

박경덕* · 김일규*†

Kyeong-Deok Park and Il-Kyu Kim

(Received 20 October 2015, Revision received 22 January 2016, Accepted 11 February 2016)

Abstract: This study showed that on-site ferrate(VI) solution was synthesized by wet oxidation method and applied aqueous 2,4-dichlorophenol(DCP) solution to evaluate the degradation efficiency. On-site ferrate(VI) solution was synthesized by putting $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the strong alkali solution with NaClO and NaOH and applied DCP solution directly. DCP solution was extracted by the liquid-liquid method and analyzed by GC-ECD. The factors such as pH, DCP initial concentration, injected ferrate(VI) dosage, temperature were investigated. The optimum pH and temperature conditions of DCP degradation were obtained in neutral condition and 35°C . And the experimental results showed that DCP removal efficiency also increased with the decrease of DCP initial condition and the injected ferrate(VI) dosage.

Key Words : 2,4-Dichlorophenol, On-Site Process, Various Aqueous Conditions, Selective Oxidation, Ferrate(VI)

1. 서 론

산업이 발전함에 따라 수많은 유기화합물들이 개발, 생산되었고, 이들 물질은 또한 산업 전반에 걸쳐 큰 비중을 차지할 정도로 현대 산업과 밀접한 관계를 맺고 있다. 그러나 유기화합물의 무분별한 사용으로 이들 물질이 자연계로 유출되어 생태계 파괴와 환경오염을 일으키는 요인이 되고 있으며, 특히 난분해성 물질이거나 독성 물질인 경우 환경오염물질로서 그 오염의 정도가 크다고 할 수 있다.

2,4-Dichlorophenol (DCP)은 생물체 내에서 생성되지 않는 물질로, 페놀을 염소화하거나 클로로벤젠을 가수분해하여 얻을 수 있다. 또한 주로 2,4-D와 같은 염소계 농약류의 주성분이며, 그밖에도 목재 보존제, 염료의 재료로도 널리 사용되고 있다.¹⁻³⁾

DCP는 악취를 유발하며 인체에 노출 시 독성, 발암성, 돌연변이를 일으키며, 또한 환경 시스템 내로 유입될 경우 유해성과 잔류성을 가지므로, 특히 주의해야 할 유해오염물질로 알려져 있다.^{1,6)} DCP는 정수처리공정에서 염소 처리의 부산물로

*† 김일규(교신저자) : 부경대학교 환경공학과
E-mail : kimilky523@gmail.com, Tel : 051-629-6528
*박경덕 : 부경대학교 환경공학과

*† Il-kyu Kim(corresponding author) : Department of Environmental Engineering, Pukyong National University.
E-mail : kimilky523@gmail.com, Tel : 051-629-6528
*Kyeong-Deok Park : Department of Environmental Engineering, Pukyong National University.

도 생성되며, PDBs, PAHs, 다이옥신류의 부산물로도 생성된다.^{4,5)}

DCP를 처리하는 방법은 여러 가지가 있다. 특히 생물학적 방법은 적용범위가 넓고 경제적인 장점이 있으나, 많은 시간이 소요되고 고농도의 물질에 적용할 경우 효율성이 떨어진다. 흡착이나 막분리의 경우에도 고농도의 물질에 적용할 경우 효율이 감소하며 2차 오염물이 발생하는 단점이 있다. 열분해의 경우 고농도의 DCP를 효율적으로 처리할 수 있으나, 연소 과정에서 독성 부산물을 생성할 수 있는 단점이 있다.⁷⁾ 그러므로 DCP를 효과적으로 처리하는 새로운 기술이 필요하며, 또한 DCP가 수계로 유출되지 않도록 현장에서 처리할 수 있는 원위치 처리 프로세스(on-site treatment process) 개발을 필요로 한다.

원위치 처리 프로세스를 성공적으로 개발하기 위해서는 현장에서 쉽게 제조 가능하며, 또한 제조되는 물질이 DCP를 단시간에 처리할 수 있어야 한다. 본 연구에서는 원위치 처리 프로세스를 적용할 물질로 ferrate(VI)를 선정하였다. Ferrate(VI)는 6가 산화상태의 철로, 광범위한 pH 영역에서 강한 산화제로 작용하며, 특히 산성상태에서 오존, 과산화수소 등 다른 산화제와 비교하여 훨씬 강력한 산화능력을 지니고 있는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 또한 ferrate(VI)는 처리 과정에서 독성 부산물이 발생되지 않고 환경에 무해한 Fe(III)로 환원되기 때문에 친환경적인 수처리제로 각광받고 있다.⁹⁾

Ferrate(VI)를 이용하여 다양한 물질을 처리하는 연구는 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. Ferrate(VI)는 다양한 난분해성 유기물질을 단시간에 효과적으로 처리할 수 있으며, 특히 N과 S가 포함된 유기물질을 효과적으로 처리할 수 있다.^{10,11)} 반면, carboxylic acids, aldehyde, alcohol과 같은 작용기를 가진 유기물질의 경우 선택적인 처리가 가능하다.⁹⁾ 또한 ferrate(VI)는 수중에서 강력한 산화제로 작용할 뿐 아니라 ferrate(VI)가 환원되어 생성되는 Fe(III) 또는 ferric hydroxide는 응집제로서의 역할도 수행할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 현재까지 ferrate(VI)를 tetrachloroethylene,¹²⁾

bisphenol-A,^{13,14)} tetrabromobisphenol,¹⁵⁾ benzotriazoles¹⁶⁾ 독성물질, dichlofenac 등의 의약품,¹⁹⁾ 자연 유기물,²⁰⁾ 염료,²¹⁾ 중금속이 포함되어 있는 공업폐수,²²⁻²⁴⁾ 조류²⁵⁾ 등 다양한 유해물질에 적용하는 실험을 진행하였으며, 이들을 효과적으로 처리할 수 있는 것으로 조사되었다.

Ferrate(VI)의 제조에 관한 연구 또한 활발히 이루어지고 있다. Ferrate(VI)는 주로 K_2FeO_4 와 같은 고체염의 형태로 제조한다. 고체염의 형태로 제조할 경우 용액보다 안정적으로 보관할 수 있다는 장점이 있으나, Fe(III)의 차아염소산염 산화와 다른 ferrate(VI) 염으로부터의 침전과정이 포함되어 복잡한 정제과정이 필요하며, 이에 따른 다량의 시약이 소모되는 단점이 있다.^{10,11)} 그러므로 본 실험에서는 제조방법이 간단하고 현장 적용성이 뛰어난 on-site ferrate(VI) solution을 제조하고, 다양한 수질 환경에 적용하여 그 분해 효율을 평가하고자 한다. 더 나아가 본 연구로 on-site ferrate(VI) solution를 이용한 수처리 효과를 lab scale 규모에서 실증하고, 새로운 현장 처리 공법으로 ferrate(VI)가 적용된 원위치 처리 프로세스를 제시하고자 한다. 본 연구에 사용된 ferrate(VI)는 습식산화법으로 제조하였으며, 영향 인자로는 수중 pH, DCP의 초기농도, 투입된 ferrate(VI) 양, 수용액의 온도가 고려되었다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 시 약

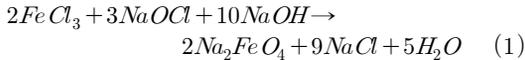
본 실험에 이용된 시약은 모두 reagent grade 이상의 순도를 가진 시약만을 사용하였다. Ferrate(VI)를 제조하기 위해 Junsei Chemical (Japan) 사의 NaClO (유효염소농도 15%), NaOH, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (>97%)를 사용하였다. DCP (2,4-Dichlorophenol, 99%)는 Sigma-Aldrich (USA) 사에서 구입하였으며, 실험 전에 미리 증류수에 녹여 Stock Solution을 제조하여 실험 시마다 적당히 희석하여 사용하였다.

DCP 농도 분석을 위한 수중 DCP 추출에 사용되는 Hexane은 Budrick & Jackson 사의 제품을

사용하였으며, 제조된 ferrate(VI)의 양을 측정하기 위해 사용된 buffer solution은 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chemical Co. Ltd., >99%)와 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Crown Chemical Co., >99%)을 사용하여 제조하였다.

2.2 On-Site Ferrate(VI) Solution 제조방법

본 연구에서는 기존에 연구된 습식산화법을 응용하여 직접 on-site ferrate(VI) solution을 제조하고 이를 실험에 사용하였다. 먼저, 냉장 보관된 NaClO 60 mL에 NaOH 31 g을 넣고 교반하여 강염기 용액을 제조하였다. 그 후 4 g의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 제조된 강염기 용액에 첨가하여 다시 교반한다. 이렇게 만들어진 on-site ferrate(VI) solution은 시간이 지나면 자가분해하여 Fe(III) 로 환원되므로 곧바로 실험에 적용하였다. On-site ferrate(VI) solution을 제조하는데 발생하는 반응 메커니즘은 식 (1)과 같다.²⁶⁾



On-site ferrate(VI) solution 내에 일정한 양의 ferrate(VI)가 생성되는지 확인하기 위하여 buffer solution을 제조하였고, 매 실험마다 buffer solution과 DR 5000 흡광광도계 (Hach)를 이용하여 생성되는 ferrate(VI)의 양을 측정하여 실험의 신뢰도를 확보하고자 하였다.

2.3 실험장치

본 실험에 사용된 반응기의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 용량이 약 740 mL인 이중 원통형 구조로 되어 있으며 투명한 pyrex glass로 제조되었다. 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 외부 냉각관에 냉각수를 주입하였으며, 상부에 온도계와 pH 미터를 설치하여 수온과 pH를 측정하였다. 또한 하부에 교반기를 설치하고 반응기 하단에 magnetic bar를 설치하여 반응용액이 반응기 내에서 균일한 상태를 유지하도록 하였다. 반응기 내부에는 시료를 가득 채워 head space가 거

의 남지 않도록 하였으며, 상부는 테플론을 이용하여 완전히 밀봉시켜 외부와의 접촉을 차단하였다.

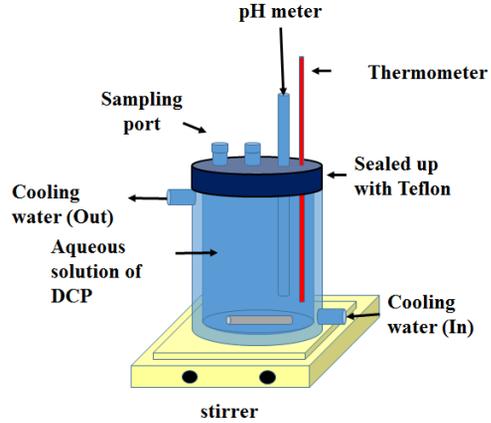


Fig. 1 Schematic of experimental setup for the reaction of aqueous DCP.

2.4 실험방법

DCP 처리를 위한 실험과정은 Fig. 2에 나타내었다. On-site ferrate(VI) solution을 주입한 후 즉시 교반과 함께 실험을 시작하였으며, 시간대별 분해 효율 측정을 위하여 반응용액과 hexane을 각각 3 mL 취한 후 6 M 염산을 2방울 첨가하고, voltex mixer를 이용하여 1분간 격렬히 혼합하여 수중의 DCP가 hexane층으로 이동하는 liquid-liquid extraction법을 이용하였다. Syringe를 이용하여 직접 DCP가 용해되어 있는 hexane 2 uL를 취하여 Zebtron TM ZB-semiVotiles column (30 m x 0.25 mm, inner size : 0.25 uL)과 electron capture detector (ECD)가 장착된 가스 크로마토그래피 (Technologies Co. 4890D)를 이용하여 분해 후 남은 DCP의 양을 분석하였다. 주입구 온도와 검출기 온도는 각각 250°C와 300°C로 설정하였으며, 오븐의 온도 프로그램은 초기 50°C에서 2분 지속되다가 50°C/min의 속도로 9분까지 250°C에 도달하도록 설정하였다. 운반 기체는 초고순도 질소 (Daesung, 99.999%)를 사용하여 일정한 유량이 흐르도록 조정하였다.

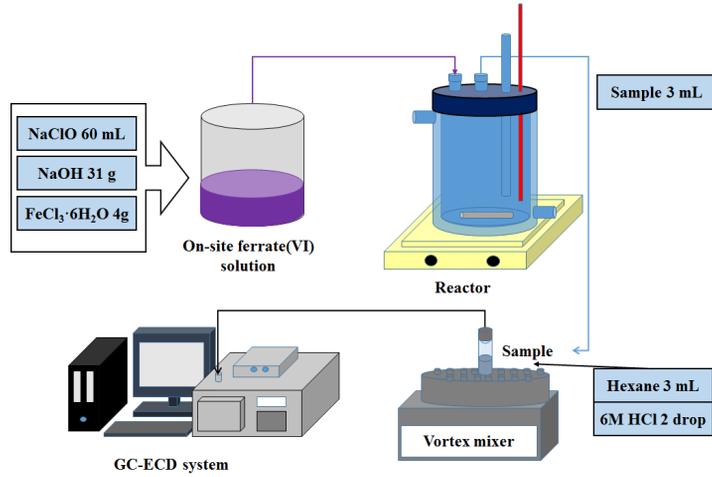


Fig. 2 Diagram for experimental procedure.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH에 따른 DCP 분해 효율

수용액의 pH가 on-site ferrate(VI) solution를 이용한 DCP의 분해 효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ferrate(VI) 주입량을 0.186 mM, 초기 DCP 농도를 1 ppm, 용액의 온도를 25°C로 설정하고 산성 (pH 3.5 ± 0.5), 중성 (pH 7.0 ± 0.5), 염기성 (pH 10.5 ± 0.5)으로 조절하여 실험을 진행하였다.

Fig. 3을 보면, 30초 내에 대부분의 반응이 완료되었으며, 30초 이후 중성일 경우 69%로 가장 높은 분해 효율을 보였으며, 산성에서는 59%, 염기성에서는 48%의 분해 효율을 보이는 것으로 관찰되었다.

Ferrate(VI)를 이용한 DCP의 분해에 pH가 미치는 영향은 용액의 pH에 따른 ferrate(VI)와 DCP의 상태 변화를 통해 설명할 수 있다. 먼저 ferrate(VI)의 경우, pH가 염기성일 경우 수중에 존재하는 ferrate(VI)는 산화력이 감소하여 DCP의 분해가 중성에 비해 적게 이루어지는 것으로 보인다.²⁷⁾ 반면, pH가 낮아질수록 ferrate(VI)의 산화력은 점점 강해지나, 이와 함께 점점 불안정하게 변하여 대상물질과 접촉하기 전에 먼저 Fe(III)로 빠르게 환원되어 역시 중성에 비해 낮은 분해 효율을 보이는 것으로 판단된다.²⁸⁾

또 다른 이유는 pH가 대상물질의 이온화에 영향

을 미치며, 대상 물질의 이온화에 따라 ferrate(VI)를 이용한 분해 정도가 각각 다르다는 점이다. Graham(2004)은 페놀과 클로로페놀류를 대상으로 pH 변화에 따른 분해 효율을 비교하였는데, 페놀의 염소화에 따라 pH 변화에 따른 이온화 정도가 각각 달라지며, 대상물질의 이온화 정도에 따라 ferrate(VI)에 의한 분해 효율 또한 달라진다고 보고하였다.²⁹⁾

이와 비슷한 사례로, Benitez(2000)는 오존을 이용한 클로로페놀류의 분해 실험을 하였는데, 역시 비슷한 결과가 나타났다.³⁰⁾ 그러므로 라디칼을 이용하여 산화분해를 할 경우 수용액의 pH와 대상물질의 특성에 따라 분해 효율이 달라지는 것으로 보인다.

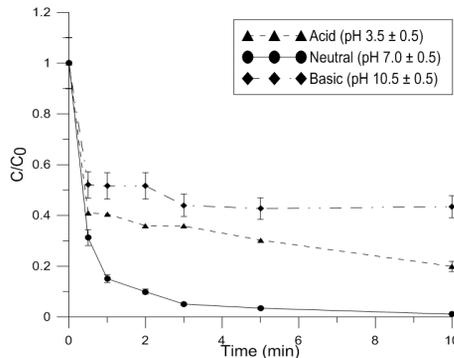


Fig. 3 Effect of pH conditions on the degradation efficiency of DCP by on-site ferrate(VI) solution. (C₀ : 1 ppm, Fe(VI) : 0.186 mM, Temp. : 25°C)

3.2 DCP 초기 농도에 따른 DCP 분해 효율

Fig. 4는 수용액에 실험 초기에 용해되어 있는 DCP의 농도 변화가 on-site ferrate(VI) solution을 이용한 DCP의 분해에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 수용액의 pH를 산성조건으로 설정하였으며, Ferrate(VI)의 주입량을 0.074 mM로 고정하고, DCP의 초기 농도를 0.25 ppm, 0.5 ppm, 0.75 ppm, 1 ppm로 하여 실험을 진행하였다. 실험 결과, 모든 경우에 대하여 30초 이내에 대부분의 반응이 완료되었다. 초기 농도가 1 ppm인 경우 30초 만에 전체 DCP의 33%가 분해되어 가장 낮은 분해 효율을 보였으며, 0.75 ppm, 0.5 ppm, 0.25 ppm인 경우 역시 30초 만에 각각 50%, 54%, 47%로 비슷한 분해 효율을 보였다. 이는 ferrate(VI)가 DCP를 분해하면서 생기는 중간 생성물의 영향으로 보인다. DCP의 초기 농도가 높아질수록 ferrate(VI)에 의해 생성되는 중간 생성물의 농도가 높아지며, 이 중간 생성물이 결국 ferrate(VI)와 DCP의 반응에 방해를 일으키는 것으로 보인다.²¹⁾

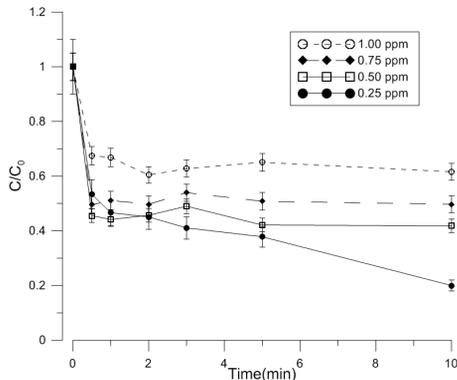


Fig. 4 Effect of Initial concentration on degradation efficiency of DCP by on-site ferrate(VI) solution. (pH : 3.5 ± 0.5 , Fe(VI) : 0.074 mM, Temp. : 25°C)

3.3 Ferrate(VI)의 주입량에 따른 DCP 분해 효율

Ferrate(VI)의 주입량에 의한 DCP의 농도 변화는 Fig. 5에 나타내었다. 수용액의 pH는 산성으로, DCP의 초기 농도를 1 ppm으로 고정하고,

on-site ferrate(VI) solution 내의 ferrate(VI)의 양은 각각 0.039 mM, 0.074 mM, 0.186 mM, 0.372 mM로 변화시켜 실험을 진행하였다. Ferrate(VI)를 주입하고 30초 이후 용액에 존재하는 DCP의 분해 효율을 측정된 결과, 0.372 mM를 주입한 경우 전체의 84%가 30초 이내로 제거되었으며, 주입량이 0.186 mM일 때에는 59%, 0.074 mM, 0.039 mM일 때 각각 33%, 32%의 DCP가 30초 이내에 제거되었다. Ferrate(VI)의 주입량이 많을수록 DCP와 ferrate(VI)의 접촉 빈도가 더욱 높아지며, 이는 짧은 시간 동안 더 많은 DCP가 분해되는 결과가 나타난 것으로 보인다.²⁰⁾ 그러나 0.372 mM 이상의 ferrate(VI)을 주입하게 되면 수중에 존재하는 DCP를 거의 제거할 수 있으나, 그만큼 자가분해되어 소모되는 ferrate(VI)의 양 또한 많아지게 되므로 결과적으로 더 많은 시약을 소모하게 된다. 그러므로 수용액 내의 대상물질의 농도를 파악하여 적절한 양의 ferrate(VI)를 주입하는 것이 수처리 공정에 적용할 경우 시약의 불필요한 낭비 없이 효과적으로 대상물질을 처리할 수 있을 것으로 보인다.

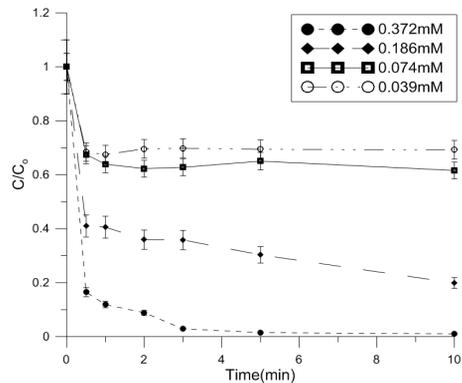


Fig. 5 Effect of ferrate(VI) dosage on degradation efficiency of DCP by on-site ferrate(VI) solution. (pH : 3.5 ± 0.5 , C₀ : 1 ppm, Temp. : 25°C)

3.4 수용액의 온도 변화에 의한 DCP 분해 효율

수용액의 온도 또한 on-site ferrate(VI) solution을 이용한 DCP 분해에 영향을 미치는 주요 인자 중 하나로 고려할 수 있다. Fig. 6은 수용액의 온

도 변화에 따른 DCP의 분해 효율을 나타낸 것이다. DCP 수용액의 온도는 10°C, 25°C, 35°C, 45°C를 고려하였으며, 수용액의 pH는 산성 조건, 초기 DCP 농도는 1 ppm, 주입되는 ferrate(VI) 양은 0.186 mM로 고정하여 실험을 진행하였다. 실험 시작 후 30초 지난 시점에서의 DCP 분해 효율은 각각 41%, 49%, 63%, 60%로 나타나 35°C일 때 가장 높은 분해 효율을 보였다.

앞서 수용액의 pH 변화에 따라 ferrate(VI)의 분해 효율이 달라지는 것을 확인하였다. 이와 같이 수용액의 온도 변화 또한 ferrate(VI)의 안정성과 DCP의 분해 효율에 영향을 주는 것으로 보인다. 그러므로 본 실험에서 ferrate(VI)는 10°C에서 35°C로 수용액의 온도가 증가할수록 주위의 열을 흡수하여 더 강력한 산화력을 갖는 것으로 보인다.^{13,19,29)} 그러나 수용액의 온도가 그 이상으로 올라갈수록 오히려 ferrate(VI)의 안정성은 서서히 감소하게 되며, 자가분해 또한 빨라져 분해 효율이 감소하는 것으로 보인다.^{31,32)}

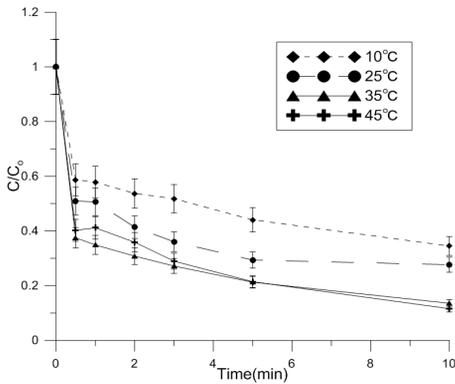


Fig. 6 Effect of temperature on degradation efficiency of DCP by on-site ferrate(VI) solution. (pH : 3.5 ± 0.5, C₀ : 1 ppm, Fe(VI) : 0.186 mM)

4. 결 론

본 연구에서는 on-site ferrate(VI) solution을 제조하고 이를 수중에 용해되어 있는 DCP에 적용하여 다양한 수중 환경에서 DCP의 분해 효율을 관찰하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 내릴

수 있었다.

1) 현장에서 쉽게 제조할 수 있는 on-site ferrate(VI) solution을 제조하고, 이를 수중 DCP에 적용하여 분해 효율을 연구한 결과, 30초 안에 대부분의 반응이 완료되었다. 이를 통해 새로운 현장 수처리 공법으로 ferrate(VI)를 이용할 수 있을 것으로 보인다.

2) 수용액에 존재하는 초기 DCP의 농도와 주입되는 ferrate(VI)의 양을 달리하여 실험한 결과, DCP의 초기 농도가 낮고, 주입되는 ferrate(VI)의 양이 많을수록 ferrate(VI)가 DCP와 접촉 빈도가 더욱 높아져 더 높은 분해 효율을 보이는 것으로 판단된다.

3) 연구 결과, DCP를 제거하기 위한 최적의 수중환경은 중성의 pH를 가지며, 온도가 35°C인 것으로 나타났다. 일반적으로 ferrate(VI)는 산성 조건에서 수용액의 온도가 올라갈수록 더 높은 산화력을 가지나, 그만큼 자가분해가 활발히 일어나며, 대상 물질과의 반응 또한 물질별로 각각 다른 반응속도와 메커니즘을 가지므로 실제 적용 시 ferrate(VI)와 대상 물질의 성질을 잘 이해하여 최적의 조건에서 적당량의 ferrate(VI)를 적용하여 최대의 효과를 얻을 수 있도록 하는 것이 중요하다.

References

1. A. Karci, I. Arslan-Alaton, T. Olmez-Hanci and M. Bekbölet, 2012, "Transformation of 2,4-Dichlorophenol by H₂O₂-UV-C, Fenton and Photo-Fenton Processes: Oxidation Products and Toxicity Evolution", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol. 230, pp. 65-73.
2. D. Petroutsos, P. Katapodis, M. Samiotaki, G. Panayotou and D. Kekos, 2008, "Detoxification of 2,4-Dichlorophenol by the Marine Microalga Tetraselmis Marina", Phytochemistry, Vol. 69, No. 3, pp. 707-714.
3. O. E. Igbinosa, E. E. Odjadjare, V. N. Chigor,

- I. H. Igbinsola, A. O. Emoghene, F. O. Ekhaize, N. O. Igiehon and O. G. Idemudia, 2013, "Toxicological Profile of Chlorophenols and Their Derivatives in the Environment The Public Health Perspective", The Scientific World Journal, Vol. 2013, pp. 1-11.
4. W. Z. Tang and C. P. Huang, 1996, "2,4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent", Environmental Technology, Vol. 17, pp. 1371-1378.
 5. L. F. Kenneth and O. Hutzinger, 1996, "Polychlorinated Benzene, Phenol, Dibenzo-P-Dioxin, and Dibenzofuran in Heterogeneous Combustion Reactions of Acetylene", Environ. Sci. Technol., Vol. 30, No. 3, pp. 998-1008.
 6. I. Kim, 2014, "Degradation of 2,3-dichlorophenol by a Photo-Fenton Process with Continuous Pump-Feeding of Hydrogen Peroxide", Journal of the Korean Society for Power System Engineering Vol. 18, No. 6, pp. 84-90.
 7. S. Hager, R. Bauer and G. Kudielka, 2000, "Photocatalytic Oxidation of Gaseous Chlorinated Organics over Titanium Dioxide", Chemosphere, Vol. 41, No. 8, pp. 1219-1225.
 8. Y. H. Lee, M. Cho, J. Y. Kim and J. Y. Yoon, 2004, "Chemistry of Ferrate (Fe(VI)) in Aqueous Solution and Its Applications as a Green Chemical", J. Ind. Eng. Chem., Vol. 10, No. 1, pp. 161-171.
 9. V. K. Sharma, 2002, "Potassium ferrate(VI); an Environmentally Friendly Oxidant", Advances in Environmental Research, Vol. 6, pp. 143-156.
 10. S. Licht and X. Yu, 2005, "Electrochemical Alkaline Fe(VI) Water Purification and Remediation," Environ. Sci. Technol., Vol. 39, No. 20, pp. 8071-8076.
 11. Y. H. Lee, I. H. Um and J. Y. Yoon, 2003, "Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation", Environ. Sci. Technol., Vol. 37, No. 24, pp. 5750-5756.
 12. J. H. Nam, I. K. Kim, J. H. Kwon and Y. D. Kim, 2015, "Applications of Electrochemical ferrate(VI) for Degradation of Trichloroethylene in the Aqueous Phase", Desalination and Water Treatment, pp. 1-8.
 13. Q. Han, H. Wang, W. Dong, T. Liu, Y. Yin and H. Fan, 2015, "Degradation of Bisphenol A by ferrate(VI) Oxidation; Kinetics, Products and Toxicity Assessment", Chemical Engineering Journal, Vol. 262, pp. 34-40.
 14. P. Zhang, G. Zhang, J. Dong, M. Fan and G. Zeng, 2012, "Bisphenol A Oxidative Removal by Ferrate (Fe(VI)) under a Weak Acidic Condition", Separation and Purification Technology, Vol. 84, No. 9, pp. 46-51.
 15. B. Yang, G. G. Ying, Z. F. Chen, J. L. Zhao, F. Q. Peng and X. W. Chen, 2014, "Ferrate(VI) Oxidation of Tetrabromobisphenol A in Comparison with Bisphenol A", Water Research, Vol. 62, No. 1, pp. 211-219.
 16. B. Yang, G. G. Ying, L. J. Zhang, L. J. Zhou, S. Liu and Y. X. Fang, 2011, "Kinetics Modeling and Reaction Mechanism of ferrate(VI) Oxidation of Benzotriazoles", water research, Vol. 45, pp. 2261-2269.
 17. V. K. Sharma, J. O. Smith and F. J. Millero, 1997, "Ferrate(VI) Oxidation of Hydrogen Sulfide", Environ. Sci. Technol., Vol. 31, No. 9, pp. 2486-2491.
 18. V. K. Sharma, W. Rivera, J. O. Smith and B. O'Brien, 1998, "Ferrate(VI) Oxidation of Aqueous Cyanide", Environ. Sci. Technol., Vol. 32, No. 17, pp. 2608-2613.
 19. Y. Wang, H. Liu, G. Liu, Y. Xie and S. Gao, 2015, "Oxidation of Diclofenac by Potassium Ferrate (VI): Reaction Kinetics and Toxicity Evaluation", Science of the Total Environment, Vol. 506-507, pp. 252-258.
 20. M. H. Lim and M. J. Kim, 2009, "Removal of

- Natural Organic Matter from River Water Using Potassium Ferrate(VI)", *Water Air Soil Pollut*, Vol. 200, pp. 181-189.
21. G. R. Xu, Y. P. Zhang and G. B. Li, 2009, "Degradation of Azo Dye Active Brilliant Red X-3B by Composite Ferrate Solution", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, No. 2-3, pp. 1299-1305.
 22. R. Prucek, J. Tuček, J. Kolařík, I. Hušková, J. Filip, R. S. Varma, V. K. Sharma and R. Zbořil, 2015, "Ferrate(VI)-Prompted Removal of Metals in Aqueous Media: Mechanistic Delineation of Enhanced Efficiency via Metal Entrenchment in Magnetic Oxides", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 49, pp. 2319-2327.
 23. X. Tang, H. Zheng, H. Teng, Y. Sun, J. Guo, W. Xie, Q. Yang and W. Chen, 2014, "Chemical Coagulation Process for the Removal of Heavy Metals from Water: a Review", *Desalination and Water Treatment*, pp. 1-16.
 24. S. Sailo, L. Pachua, J. K. Yang, S. M. Lee, and D. Tiwari, 2015, "Efficient Use of ferrate(VI) for the Remediation of Wastewater Contaminated with Metal Complexes", *Environ. Eng. Res.*, Vol. 20, No. 1, pp. 89-97.
 25. J. Ma and W. Liu, 2002, "Effectiveness and Mechanism of Potassium ferrate(VI) Preoxidation for Algae Removal by Coagulation", *Water Research*, Vol. 36, pp. 871-878.
 26. R. Gandhi, 2013, "Treatment of Combined Sewer Overflows Using Ferrate (VI)", The University of Western Ontario.
 27. V. K. Sharma, R. A. Rendon, F. J. Millero and F. G. Vazquez, 2000, "Oxidation of Thioacetamide by ferrate(VI)", *Marine Chemistry*, Vol. 70, No. 1~3, pp. 235-242.
 28. D. Tiwari, H. U. Kim, B. J. Choi, S. M. Lee, O. H. Kwon, K. M. Choi and J. K. Yang, 2007, "Ferrate(VI); A Green Chemical for the Oxidation of Cyanide in Aqueous-Waste Solutions", *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Vol. 42, No. 6, pp. 803-810.
 29. N. Graham, C. C. Jiang, X. Z. Li, J. Q. Jiang and J. Ma, 2004, "The Influence of pH on the Degradation of Phenol and Chlorophenols by Potassium Ferrate", *Chemosphere*, Vol. 56, pp. 949-956.
 30. F. J. Benitez, J. Beltrán-Heredia, J. L. Acero and F. J. Rubio, 2000, "Rate Constants for the Reactions of Ozone with Chlorophenols in Aqueous Solutions", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 79, No. 3, pp. 271-285.
 31. Z. Mácová, K. Bouzek, J. Híveš, V. K. Sharma, R. J. Terryn and J. C. Baum, 2009, "Research Progress in the Electrochemical Synthesis of ferrate(VI)", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, No. 10, pp. 2673-2683.
 32. W. F. Wagner, J. R. Gurip and E. N. Hart, 1952, "Factors Affecting Stability of Aqueous Potassium Ferrate(VI) Solutions", *Anal. Chem.*, Vol. 24, No. 9, pp. 1497-1498.