



Ferrate(VI)를 이용한 Trichloroethylene의 분해특성 연구 Degradation of Trichloroethylene by Ferrate(VI)

남주희¹ · 권재현² · 임수빈³ · 김일규^{1*}

Ju-Hee Nam¹ · Jaehyun Kwon² · Soo-Bin Yim³ · Il-Kyu Kim^{1*}

1 부경대학교 환경공학과, 2 인제대학교 환경공학부, 3 경성대학교 환경공학과

(2011년 12월 13일 접수; 2012년 2월 3일 수정; 2012년 2월 6일 채택)

Abstract

The degradation characteristics of TCE by Ferrate(VI) oxidation have been studied. The degradation efficiency of TCE in aqueous solution was investigated at various pH values, Ferrate(VI) doses, initial concentrations of TCE and aqueous solution temperature values. GC-ECD was used to analyze TCE. The optimum conditions of TCE degradation were obtained pH 7.0 and 25°C in aqueous solution. Also, the experimental results showed that TCE removal efficiency increased with the decrease of initial concentration of TCE. And intermediate products were identified by GC-MS techniques. Ethyl Chloride, Chloroform, Ethylene, 1,2-dichloroethane and 1,1,2-trichloroethane were identified as a reaction intermediate, and Cl⁻ was identified as an end product.

Key words : TCE, Potassium Ferrate(VI), Oxidation, Intermediate study

주제어 : 트리클로로에틸렌, 포타슘 페레이트(VI), 산화, 중간생성물 연구

1. 서론

산업의 근대화와 더불어 많은 독성 물질이 배출되고 있으며 이들의 처리가 커다란 사회문제가 되고 있다. 근래 우리나라에서는 화학 공장을 비롯하여 기계 및 반도체공장에서는 많은 양의 독성물질을 배출하고 있는데 이러한 공업폐수는 가정폐수와 비교하여 몇가지 다른 특성을 지니고 있다. 자연상태에서 존재하지 않는 수많은 유기화합물이 다량으로 배출되는 공업폐수는 난분해성 물질을 포함하여 자연생태계에

오래 잔류하여 생태계과괴를 초래할 뿐 아니라 인간과 접하게 되면 공중보건에도 악영향을 미친다.

국내 폐수에 흔히 발견되는 chlorinated aliphatic compounds의 일종인 trichloroethylene(TCE)은 기계공업의 세정제로 널리 사용되며 식품공업이나 세탁시의 dry-cleaning agent로도 사용되며 이 물질은 이미 구미 여러 나라에서는 규제대상물질로 삼아 엄격히 규제를 하고 있는 실정이다. 따라서 오존층 파괴의 주요 원인물질이며 발암물질인 TCE는

* Corresponding author : Tel : 051-629-6528 Fax : 051-629-6523 E-mail : ikkim@pknu.ac.kr

우리 생활주변에서 쉽게 접할 수 있는 유독성물질로서 이에 대한 대책이 절실히 필요하다. TCE 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 가지는 물질을 이용한 처리 기술에 많은 관심이 증가하였으며, 이러한 화학적 수처리 방법을 고도 산화 공정(AOP, Advanced Oxidation Process)이라 부른다. OH 라디칼을 생성하는 방법에 따라, 펜톤 및 광펜톤 기술(Fe^{2+}/H_2O_2 , $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$), 오존 기술(O_3/OH , O_3/UV , O_3/H_2O_2), 광촉매 기술(TiO_2/UV)을 대표적 고도 산화 공정으로 들 수 있으며, 초음파, 전자빔, 플라즈마 등을 이용하는 고도 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 고도 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 덜

한 반응 중간 생성물까지의 산화반응을 선택적으로 달성할 수 있는 고효율의 선택적 산화기술의 개발이 요구된다고 하겠다.

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

수많은 유기물질과의 ferrate(VI)의 반응을 연구한 논문들에서 ferrate(VI)의 선택적인 산화가 보여지고 있다(Audette et al., 1971, 1972; Williams and Riley, 1974; Tsuda and Nakajima, 1978; Car et al., 1985; Delaude et al., 1995; Delaude and Laszlo, 1996).

Table. 1은 현재까지 연구된 ferrate(VI)와 수중 유·무기 오염물간의 2차 반응속도를 나타내었다(이, 2005). ferrate(VI)와 특정오염물의 반응속도는 선택적으로 일어나며, 그 반응속도 상수들을 고려해 볼 때, ferrate(VI)는 'sulfur' 나 'nitrogen'을 함유한 오염물질과 그 반응속도가 빨라 이들 오염물을 효과적으로 제거할 수 있다. 반면에 Carboxylic acids, aldehyde, alcohols와 같은 작용기를 지닌 유기물과는 반응속도가 상대적으로 느림을 알 수 있는데, 이러한 특징은 ferrate(VI)가 유·무기 오염물의 선택적 산화처리에 효과적임을 말해준다(김, 2008).

따라서 본 연구에서는 새롭고 효율적이며 환경친화적 산화제인 ferrate(VI)를 이용하여 TCE의 분해특성에 대해 알아보고 그에 따른 ferrate(VI)의 성능을 확인하여 수처리 기술로서 TCE 처리에 적용을 제시하고자 한다. 사용된 ferrate(VI)는 습식산화법에 의해 직접 합성한 potassium ferrate(VI)이며, 본 연구의 영향인자로는 ferrate(VI)의 주입량, pH조건, 대상물질의 초기농도, 수용액의 온도가 고려되었다. TCE분석은 GC/ECD로 하였고 마지막으로 TCE의 분해경로에 대한 연구를 위해 중간생성물과 최종생성물에 대한 분석은 GC/MS를 통해 진행되었다.

Table. 1 Second-order reaction rate constants of Fe(VI) with various compounds

substrate	Rate, M ⁻¹ s ⁻¹	substrate	Rate, M ⁻¹ s ⁻¹
Organic sulfur compounds		Inorganic nitrogen compounds	
Cysteine	1.0×10 ⁵	Hydrazine	5.6×10 ³
Mercaptoethansulfonate	3.0×10 ⁴	Hydroxylamine	4.8×10 ³
Thiourea	3.4×10 ³	Cyanide	6.2×10 ²
Benzenesulfinate	1.4×10 ²	Ammonia	1.7×10 ⁻¹
1,4-Thioxane	5.8×10 ¹	Carboxylic acids, aldehydes, alcohols	
Inorganic sulfur compounds		Glycolaldehyde	3.0×10 ⁰
Hydrogen sulfide	7.4×10 ⁵	Formaldehyde	5.0×10 ⁻¹
Sulfite	1.8×10 ³	Formic acid	4.0×10 ⁻¹
Thiosulfate	7.2×10 ²	Methanol	3.0×10 ⁻²
Thiocyanate	3.9×10 ¹	Aromatic compounds	
Organic nitrogen compounds		p-Hydroquinone	2.0×10 ⁵
Aniline	3.9×10 ²	p-Toluidine	1.3×10 ³
Benzylamine	2.4×10 ²	Phenol	1.0×10 ²
Methylamine	3.2×10 ¹	Inorganic oxygen compounds	
Dimethylamine	5.8×10 ⁰	Superoxide ion	3.0×10 ⁵
Trimethylamine	1.6×10 ⁰	Hydrogen peroxide	3.0×10 ¹
Tetramethylamine	<<10 ⁻¹		

2. 재료 및 방법

2.1 Potassium Ferrate(VI) 제조방법

본 연구에서는 습식산화법을 이용하여 직접 potassium 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. FeO₄²⁻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 최소화 하기 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 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 여과

한 후 포화된 KOH에 넣어 냉장 보관 후 만들어진 결정체를 G1 glass filter를 이용하여 여과하였다. Hexane, diethyl ether를 이용하여 세척 하는 과정을 반복하여 potassium ferrate(VI)를 제조하고 진공 조건하에서 건조시켜 보관하였다(이, 2002).

2.2 실험장치

TCE 분해 반응기는 이중관 구조로 되어 있으며 용량이 500mL인 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. 일정 시간간격으로 반응기내 일정량의 샘플을 채취하였고 TCE는 휘발성이 높기 때문에 반응용액이 반응기에 채워졌을 때 head space가 거의 남지 않도록 하였으며 반응기 상단을 테플론을 이용해 완전히 밀봉하였다. 반응기 상단에 sample 채취부에 실리콘 튜브를 장착하고, 튜브를 열어 0.4mL의 sample만 채취하여 분석에 이용하였고, 샘플채취는 최대한 신속하게 수행하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 TCE의 분석방법

본 연구에 사용된 반응기의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. TCE는 head space가 있을 경우 물에 녹지 않고 휘발되므로 head space가 없도록 용기에 순수를 가득 채운 다음 1mg/L에 해당하는 TCE 원액을 micro syringe로 주입한 뒤 열을 가하면서 24시간 동안 교반하여 녹인 다음 실험에 이용하였다. TCE는 습식산화법을 이용하여 제조한 potassium ferrate(VI)를 주입하여 즉시 교반과 함께 시작하여 반응시켜 시간대별 분해율 측정을 위하여 반응용액 0.4mL를 취해서 2mL septa vial에 주입한 뒤 vortex mixer를 이용하여 1분간 격렬하게 흔들

어상에 있는 TCE를 기체상태로 휘발시킨 다음 vial의 head space부분에 있는 기체를 100 μ l 취해서 빠르게 GC-ECD에 주입하였다. TCE의 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 100 μ l를 주입(direct injection method)하였다. 그리고 적절한 범위 내에서, 다양한 농도를 가지는 TCE 표준용액을 제조하여 미리 작성된 검량선과 retention time 정보를 통하여 TCE의 농도를 분석하였다.

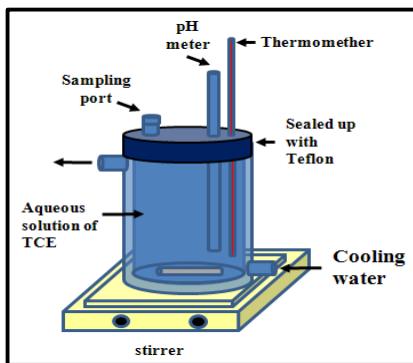


Fig. 1 Schematic of experimental setup for the reaction of aqueous TCE

2.3.2 중간생성물 분석방법

액상 TCE의 ferrate(VI)에 의한 분해 중간생성물을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. TCE 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®, 0.32MM x 60m x 1.0µm), 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 지속되게 하고, 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.

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 휘발 되지 못하도록 반응기 입구를 밀폐하고 head space가 없도록 반응용액을 용기에 가득 채운 뒤 test를 실시하였다. TCE의 초기농도를 1ppm으로 하고, pH는 7로 맞춰서 30분 동안 magnetic stirrer를 이용하여 교반만 시켜주며 일정 시간 간격으로 sample를 채취하였다. 그 결과 Fig. 2에 나타났듯이 분해율은 약 2%로 나타났으며, 교반을 통해서도 TCE의 분해가 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다.

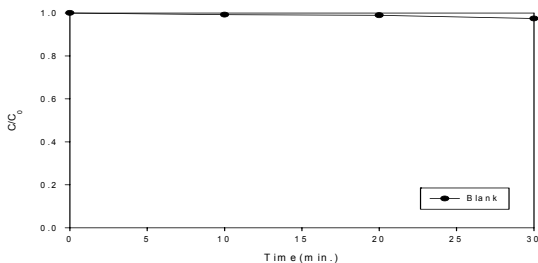


Fig. 2 Blank test of TCE. (Experimental conditions : C₀=1ppm, pH=7.0, Temp.=25±1°C)

3.2 Fe(VI) 주입량에 따른 TCE 분해효율

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

Fig. 3은 주입량에 변화에 따른 TCE의 분해율이다. Ferrate(VI)의 주입량을 반응기내 농도가 각각 1mg/L, 4mg/L, 8mg/L, 10mg/L으로 되게 미리 정량한 뒤, ferrate(VI)를 주입하였다. 총 30분의 반응 시간동안 각각 8%, 50%, 79%, 83%의 분해가 일어났는데 반응 초기 2분 이내에 순간적으로 TCE가 분해되었다. 이는 많은 연구 결과에서 확인되었듯이, ferrate와 오염물질간의 빠른 반응속도를 보이는 것과 일치하였다(Carr et al., 1985; Sharma, 2002; 김, 2007; 이 등, 2003).

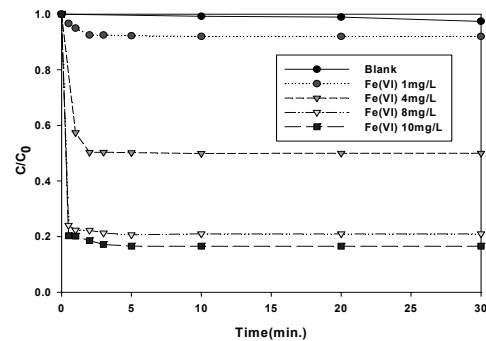


Fig. 3 Effect of the ferrate(VI) dosage on degradation of TCE. (Experimental conditions : C₀=1ppm, pH=7.0, Temp.=25±1°C)

3.3 pH에 따른 TCE 분해효율

TCE 수용액의 pH가 분해효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ferrate(VI)의 주입량을 4mg/L로 되게 고정하고, 반응기 내의 pH를 각각 3, 5, 7, 9, 11로 유지하면서 실험을 진행하였다.

Fig. 4에 TCE의 분해율을 나타내었고 초기 2분 이내에 반응이 종결되었다. pH 3, 5, 7, 9, 11에서의 분해율은 각각 8%, 61%, 50%, 8%, 5%로 나타나 중성 및 약산성 조건에서 분해율이 가장 높게 나왔고, 염기성 조건과 산성 조건에서 중성 조건에 비해 반응이 상대적으로 느리게 진행되었고 분해율

도 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(박 등, 2006). 낮은 pH 영역에서 존재하는 protonated된 ferrate가 더욱 불안정하고 반응성이 크기 때문에 산성 pH 영역에서 ferrate의 반응성이 더 증가하게 된다(박 등, 2006, 이 등, 2003). Table. 2는 수용액상에서 페레이트의 산화력을 나타낸 것으로 염기성 영역보다 산성영역에서 환원전위가 매우 큰 것으로 측정되어 ferrate(VI)는 산성영역으로 갈수록 산화력이 증가할 것이다(이 등, 2003). 따라서 pH3의 강산성 조건일 때, ferrate는 더욱 더 불안정해지고 반응성이 커지게 되어 ferrate(VI)가 TCE를 분해시키는 속도보다 '3' 가철로 환원되는 속도가 빨라져 TCE를 분해하는데 필요한 ferrate(VI)가 감소되어 산화반응이 충분히 일어나지 못한 것으로 판단된다. 반응용액에 ferrate(VI)를 주입하면 자주빛을 띄게 되는데 산화반응이 진행될수록 자주빛이 점차 없어지며 갈색으로 변하고 투명하게 된다. 이것은 '6' 가 철이 '3' 가철로 전환되는 것을 의미한다(윤 등, 2006). 특히 pH3에서 순식간에 자주빛이 사라지는 것을 확인할 수 있었는데 순식간에 ferrate(VI)가 자체 분해되었다는 것을 육안으로 확인할 수가 있었다. 반면에 앞서서 pH 9이상의 염기 조건으로 갈수록 TCE의 산화 분해율이 감소하는 것을 확인하였는데 이것은 상대적으로 ferrate(VI)가 염기 조건일수록 안정적으로 존재하며 반응성이 작아지기 때문인 것으로 판단된다.

따라서 TCE 분해의 최적 pH 조건은 pH5, 7의 약산성과 중성 조건이며, ferrate(VI)와 유·무기 오염물질과의 반응은 물질별로 다른 반응속도와 메커니즘으로 일어나기 때문에 실제 적용시, 최적의 pH를 찾아 최대 효율을 얻는 것이 중요할 것으로 판단된다.

Table. 2 Oxidation power of ferrate(VI)

산화제	pH	화학반응	환원전위, V
Ferrate	산성	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \leftrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2.20
	염기성	$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 5OH^-$	0.70

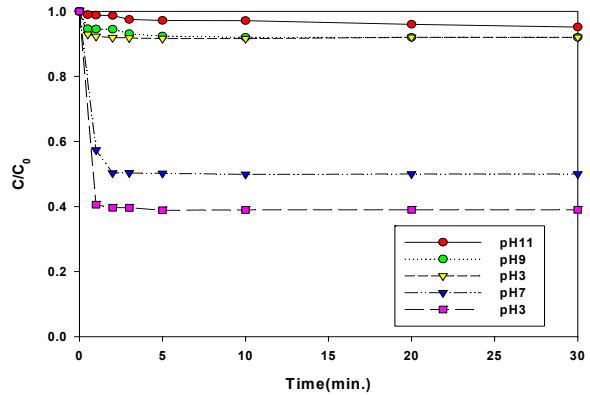


Fig. 4 Effect of pH on the degradation efficiency of TCE by ferrate(VI). (Experimental conditions : $C_0=1ppm$, $Fe(VI)=4mg/L$, $Temp.=25\pm 1^\circ C$)

3.4 초기 TCE 농도 변화에 따른 효율

Fig. 5는 TCE의 초기 농도 변화에 따라 TCE의 분해율에 미치는 영향에 대해 나타낸 것이다. Fe(VI)의 주입량은 4mg/L로 고정하고, TCE의 초기 농도를 0.2ppm, 0.5ppm, 0.8ppm, 1ppm으로 다르게 하여 실험을 진행하였다. 모두 반응초기 2분 내에 활발한 반응이 일어났으며, TCE 농도가 0.2ppm일 때, 98%로 가장 큰 분해율을 보였다. 그리고 0.5ppm, 0.8ppm, 1ppm일 때 각각 57%, 54%, 49%가 분해되어 TCE의 농도가 증가할수록 분해율은 감소하였다.

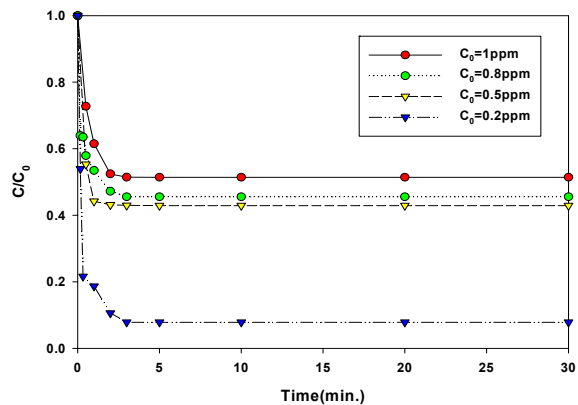


Fig. 5 Degradation of TCE at different initial TCE concentration, (Experimental conditions : $Fe(VI)=4mg/L$, $pH=7.0$, $Temp.=25\pm 1^\circ C$)

3.5 수용액 온도 변화에 따른 TCE 분해효율

수용액 온도의 변화에 따른 TCE의 분해율을 Fig. 6에 나타내었다. TCE 수용액의 온도를 10℃, 25℃, 35℃, 45℃로 다양하게 변화를 주었으며, ferrate(VI)의 주입량은 4mg/L로 일정하게 하여 주입하였다. 실험결과 10℃, 25℃, 35℃, 45℃에서 분해율은 각각 40%, 50%, 47%, 44%로 나타났다. 가장 낮은 온도인 10℃에서 가장 낮은 분해율을 보였으며, 25℃인 상온에서 가장 높은 분해율을 보였고, 온도가 올라갈수록 분해율이 감소하는 경향을 나타내었다.

이는 온도에 따른 ferrate(VI)의 안정성에 영향을 받은 것으로 판단되며 이와 관해서 온도 변화에 따라 ferrate(VI)의 안정성이 달라진다는 연구결과도 있다(Zuzana et al., 2009). 따라서 온도가 높아짐에 따라 ferrate(VI)의 안정성이 서서히 감소하게 되며, ferrate(VI)가 '6' 가에서 '3' 가로 환원되는 자체 분해가 빨라지게 된다(Svanks et al., 1976; Zuzana et al., 2009; 김 등, 2008; 임 등, 2007). Wagner 등의 온도에 의한 ferrate(VI) 안정성영향 실험(Wagner et al., 1952)결과에서 ferrate(VI) solution을 2시간동안 25℃로 하였을 경우 초기 농도에서 10%정도 분해가 일어났고 같은 조건에 2시간동안 0.5℃로 하였을 경우 초기 농도에서 2%정도 분해가 일어나 ferrate(VI)의 온도에 대한 영향을 나타내고 있다. 그리고 Svanks 등의 실험(Svanks et al., 1976)을 보면 암모니아와 ferrate(VI)를 pH10에서 온도를 9.9℃, 25℃, 39.7℃로 달리하여 1:1로 반응시켰을 경우 페레이트 분해되는 속도가 달라지는 것을 보였다. 9.9℃일 경우에는 ferrate(VI)가 완전히 분해될 때까지 24분 이상이 걸렸고 25℃일 경우는 10분 이내에 ferrate(VI)가 완전히 분해가 되었고 39.7℃에서는 4분 이내에 ferrate(VI)가 완전히 분해되었다. 그리고 ferrate(VI) 제조과정에서도 ferrate(VI)의 온도에 대한 안정성이 언급이 되고 있는데, 페레이트 합성 시 발열반응에 의해 많은 열이 발생하므로, 냉각기구를 두어 저온보다는 25~3

5℃로 유지하면 좋은 수율의 ferrate(VI)를 얻을 수 있다고 한다(한 1999). Zuzana 등의 리뷰논문(Zuzana et al., 2009, 2009)에서도 ferrate(VI)의 안정성에 온도를 중요한 파라미터라고 기술하고 있는데 온도가 증가하게 되면 ferrate(VI) 분해를 증대시킨다고 하였다.

ferrat(VI)를 이용하여 오염물질을 처리할 경우 일정 온도 이상에서 발생할 수 있는 ferrate(VI) 자체분해가 고려되어 최적온도를 찾는 것이 중요할 것이다.

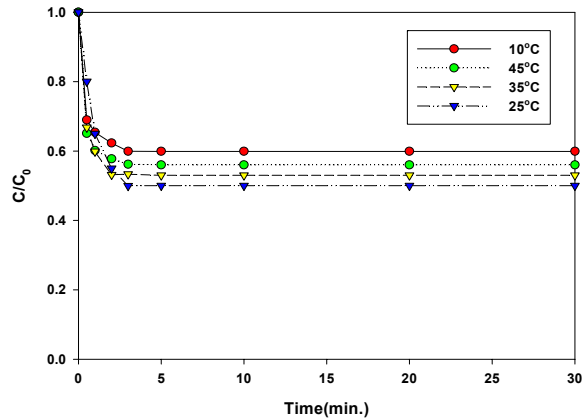


Fig. 6 Effect of the temperature on degradation of TCE by ferrate(VI). (Experimental conditions : C₀=1ppm, Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0)

3.6 TCE분해에 따른 Cl⁻의 생성

TCE가 분해되면 Cl⁻가 생성되므로 TCE의 분해에 따른 Cl⁻생성량을 측정하였다. Cl⁻의 농도는 Hach company의 UV-Vis. spectrophotometer DR-5000을 이용해 측정하였다. Fig. 7은 시간변화에 따른 TCE가 분해되면서 Cl⁻가 생성되는 것을 나타낸 그래프이다. Cl⁻의 C/C₀는 TCE 초기농도가 1mg/L일 때, 이론적으로 계산했을 때 생성되어야 하는 Cl⁻의 양을 계산하여 실제 측정된 Cl⁻농도와 비교하여 나타내었다. TCE가 거의 100% 분해되었을 때, Cl⁻는 약 62%가 생성되는 것을 확인할 수 있다. 이것으로 보아 TCE가 100% 분해되었다 하더라도 완전히 분해된 것이 아니라 Cl⁻을 포함하는 중간생성물로 분해되었을 것으로 판단된다.

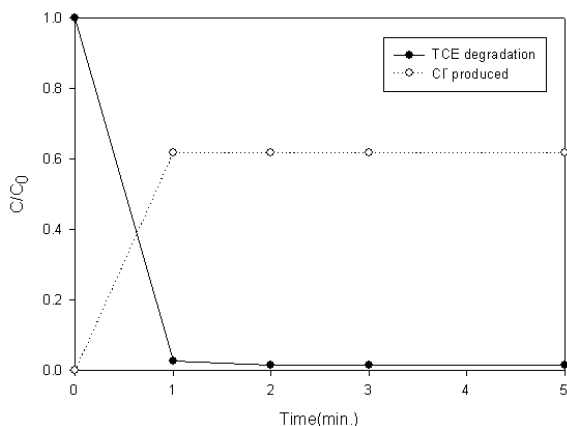


Fig. 7 Comparison of TCE degradation to appearance of chloride ion. (Experimental conditions : C₀=1ppm, Fe(VI)=4mg/L, pH=7.0)

3.7 중간생성물 연구

초기농도 1mg/L의 TCE를 4mg/L의 ferrate(VI)를 이용하여 5분간 반응시켜 TCE를 분해시킨 다음 중간생성물을 GC/MS로 분석하였다. Cl-를 분석한 결과 약 35%의 Cl이 중간생성물에 포함되어 있을 것으로 추측할 수 있었는데 예상대로 중간생성물 분석결과 Cl이 포함된 물질로 Ethyl Chloride, Chloroform, 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane 이 검출되었다.

TCE의 분해경로 설명은 hydrogenolysis와 Ferrate에 의한 oxygen transfer 메커니즘으로 제안되어 질 수 있다(Elizabeth et al., 1999; Sharma, 2002; 김, 2007; 윤 등, 2006). 먼저 TCE는 수소화반응(hydrogenation)으로 인해 수소원자 2개를 받아 2중 구조가 깨어지고 1,1,2-trichloroethane으로 분해된다(Coute et al., 1998; Elizabeth et al., 1999). 1,1,2-trichloroethane이 Ferrate(VI)에 의한 산소전달(Oxygen transfer)에 의해 Cl⁻(염소이온)이 떨어져 나가고 H⁺(수소이온)이 결합하면서 1,2-dichloroethane과 dichloroethylene으로 분해된다. Ferrate(VI)에 의한 산소전달에 의해 1,2-dichloroethane으로부터 ethyl chloride가 생성되고, 동시에 dichloroethylene

으로부터 vinyl chloride가 생성된다. 그리고 한번더 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 TCE의 분해경로는 TCE가 Chloroform으로 분해되어 최종적으로 CO, CO₂, H⁺, Cl⁻로 분해되는 과정이다(Kang et al., 2003).

4. 결론

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

- 1) Ferrate(VI)는 복잡한 과정을 거치기는 하나 실험실에서 적용이 가능한 습식산화법을 이용하여 potassium ferrate(VI)를 제조하였다.
- 2) Fe(VI)의 주입량이 증가할수록 일반적으로 분해 효율이 증가하였으며, Fe(VI) 주입 농도가 10mg/L일 때, 83%로 가장 높은 분해율을 얻을 수 있었다.
- 3) Fe(VI)에 의한 TCE 분해 반응은 pH5와 pH 7.0에서 가장 효율이 좋아 TCE를 처리할 때는 중성 조건에서 효율적인 분해처리를 할 수 있을 것으로 판단된다.
- 4) TCE 분해율이 가장 높았던 pH 7.0에서 Fe(VI) 주입농도를 4mg/L로 하여, TCE 초기 농도를 0.2ppm에서 1ppm까지 증가시켰을 때, 초기농도가 감소할수록 TCE의 분해율이 증가하였다.
- 5) Fe(VI)로 인한 TCE 분해 반응에서 수용액의 온도변화에 따른 분해 효율의 차이를 알아보기



위하여 TCE 수용액의 온도를 10℃, 25℃, 35℃, 45℃로 각각 조절하였을 때, 수용액의 온도가 25℃이었을 때 가장 높은 효율을 보였다.

- 6) Fe(VI)에 의한 TCE의 중간생성물로는, 정성분석을 통해 Ethyl Chloride, Chloroform, Ethylene, 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane이 확인되었고 최종생성물로 Cl-을 확인할 수 있었다.
- 7) 연구결과, Fe(VI)를 이용한 TCE의 분해는 적은 양으로 강한 산화력을 보였으며 짧은 시간 안에 반응이 종결되었다. 하지만 효과적인 산화제임에도 불구하고 오염물질 처리 공정에서의 적용은 전무한 상태이다. 큰 이유는 경제적 제조방법의 부재를 들 수 있다. 쉽게 제조할 수 있고 오염물질 처리 공정에 효율적으로 적용할 수 있는 방법이 개발된다면 매우 효과적인 오염물질 처리 공정으로 예상된다.

사사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2009-0073577).

참고문헌

김남현 (2008) "Potassium ferrate(VI)를 이용한 하수 고도처리", 인제대학교 석사 학위논문

김형욱 (2007) "Ferrate를 이용한 Cyanide 및 Cu(II)-EDTA 함유 폐수 처리 연구", 관동대학교 석사 학위논문.

김형욱, 김병권, 이승목, 양재규, 김현욱, 권정안, 임항식 (2008) "연속회분식 반응 장치에서 Ferrate를 이용한 Cu(II)-EDTA 함유 폐수 처리 연구", 대한환경공학회지, 30(7), pp.729-734.

박귀수, 김은정, 김현욱, 이석현, 유명진 (2006), "노닐페놀 산화에 있어 오존과 페레이트 비교 평가.", 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집, pp.328-335.

윤제용, 최원용 (2006) "새로운 환경 친화적 대체 산화제로서의 Ferrate와 Polyoxometalate(POM)을 이용한 수

질 오염물질 분해반응 메커니즘 연구", 한국과학재단 과제 보고서.

이승범 (2002) "슈퍼-철(VI) 전지용 양극 활물질 K₂FeO₄의 합성 및 침전시 KOH 농도에 따른 입자 크기의 영향", 한국과학기술원 석사 학위논문

이윤호 (2005) "페레이트를 이용한 수중 비소와 페놀계 오염물의 산화 처리", 서울대학교 박사 학위논문.

이윤호, 조민, 윤제용 (2003), "환경친화적, 대체 산화제 및 응집제로서 페레이트의 수처리 응용", 첨단환경기술, 2003,12.

임미희, 김명진 (2007) "Potassium ferrate(VI)를 이용한 자연 유기물질 제거", 대한환경공학회지, 29(12), pp.1337-1344.

한명근 (1999) "Chromate(크롬 6가 화합물) 공정의 청정대체 공정개발", 한국생산기술연구원, 연구보고서

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.

Elizabeth C. Butler and Kim F. Hayes (1999), "Kinetics of the Transformation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene by Iron Sulfide", Environ. Sci. Technol., 33(12), pp2021-2027.

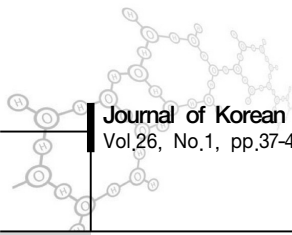
Jeong HY, Kim H, Hayes KF (2007), "Reductive Dechlorination Pathways of Tetrachloroethylene and Trichloroethylene and Subsequent Transformation of their Dechlorination Products by Mackinawite(FeS) in the Presence of metals", Environ. Sci. Technol., 41(22), pp7736-7743.

M. Kang, J. H. Lee, S. H. Lee, C. H. Chung, K. J. Yoon, K. Ogino, S. Miyata and S. J. Choung (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.

N. Coute, J.D. Ortego Jr., J.T. Richardson, M.V. Twigg (1998) "Catalytic steam reforming of chlorocarbons: trichloroethane, trichloroethylene and perchloroethylene", Applied Catalysis B: Environmental, 19, pp.175-187.

S. Hager, R. Bauer, and G. Kudielka (2000), "Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide", Chemosphere, 41, pp.1219-1225.

Sharma V. K. (2002), "Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant", Advances in Environmental



- Research, 6(2), pp143-156.
- Svanks, T. (1976) "Oxidation of ammonia in water by and ferratees(VI) and(IV)", The ohio state university.
- Vogelpohl A, (2000), "Abstracts of 2nd International Conference on Oxidation Technologies for Water and wastewater treatment" , CUTEC-Institut GmbH.
- W. F. Wagner, J. R. Gump, E. N. Hart (1952) "Factors Affecting Stability of Aqueous Potassium Ferrate(VI) Solutions", Anal. Chem., 24(9), pp1497-1498.
- William A. Arnold and A. Lynn Roberts (2000), "Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles" , Environ. Sci. Technol., 34(9), pp1794-1805.
- YAN Y. E., SCHWARTZ F. W. (2000), "Kinetics and Mechanisms for TCE Oxidation by Permanganate" , Environ. Sci. Technol., 34(12), pp2535-2541.
- Zuzana Macova, Karel Bouzek, Jan Hives, Virender K. Sharma, Raymond J. Terry, J. Clayton Baum,(2009), "Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI)." , Electrochimica Acta. 54. pp.2673-2683.