Journal of Korean Society of Water and Wastewater
Vol 26, No3, pp453-461, June, 2012

상하수도학회지, 논문
26권, 3호 pp453-461, 6월, 2012

전기화학적 합성 Ferrate(VI)를 이용한 수중 Trichloroethylene 분해특성 연구

Degradation of Trichloroethylene in Aqueous Phase by Electrochemical Ferrate(VI)

남주희[1] · 권병혁[2] · 김일규[1*]

Ju-Hee Nam[1] · Byunghyuk Kwon[2] · Il-Kyu Kim[1*]

1 부경대학교 환경공학과 · 2 부경대학교 환경대기과학과

(2012년 5월17일 접수; 2012년 6월7일 수정; 2012년 6월8일 채택)

Abstract

The degradation characteristics of TCE by Ferrate(VI) oxidation have been studied. Ferrate(VI) were prepared by electrochemical method. The degradation efficiency of TCE in aqueous solution was investigated at various pH values, Ferrate(VI) doses and aqueous solution temperature values. GC-ECD was used to analyze TCE. TCE was degraded rapidly by ferrate(VI) in aqueous solution, Also, the experimental results showed that TCE removal efficiency increased with the increase of Ferrate(VI) doses. The effect of pH was investigated and the maximum degradation efficiency was obtained at pH 7. And intermediate products were identified by GC-MS techniques. Ethyl Chloride, Dichloroethylene, Chloroform, 1,1-dichloropropene, Trichloroacetic acid and Trichloroethane were identified as a reaction intermediate, and Cl^- was identified as an end product.

Key words : TCE, electrochemical Ferrate(VI), Oxidation, Intermediate study
주제어: 트리클로로에틸렌, 전기화학적 페레이트(VI), 산화, 중간생성물 연구

1. 서 론

현재까지 산업의 고도화, 다양화로 많은 종류의 유기화학물질들이 생산, 소비, 폐기됨에 따라 대기 및 수질오염에 의한 직 · 간접적인 토양 및 지하수의 오염이 심화되고 있다.

최근 유독한 유기화합물의 처리에 고급산화법(Advanced Oxidation Process; AOPs)의 이용이 많은 관심의 대상이 되고 있으며, 이는 강력한 산화력을 가지고 있어 처리대상 물질을 액상이나 기상상태에서 CO_2, HCl 또는 H_2O의 형태로 무기화 시키는 것으로 방법에 따라 여러 가지로 나누어진다(조, 2006). 여기서 특히 ferrate(VI)를 이용한 산화기술은 산화선택성이 탁월할 뿐만 아니라 산화반응을 일으키기 위해 사용되는 반응물질들과 그 산화 생성물이 유해성이 없거나 낮아, 환경친화적 산화기술로 가능성이 높게 제시되고 있다.

Ferrate(VI)를 만드는 방법에는 여러 가지가 있다. 그 중에서 크게 NaOH 수용액에서 ferric hydroxide의 염소화 반응에 의해 Na_2FeO_4를 합성한 후 KOH를 첨가하여 만드는 습식방법과, 철산화물을 고온 하에 산화제를 첨가하여 만드는 건식방법과, 전기분해에 의하여 NaOH를 포

*Corresponding author : Tel : 051-629-6528, Fax : 051-629-6523, E-mail : ikkim@pknu.ac.kr(I. K. Kim)

함하는 전해질 셀에서 Na_2FeO_4를 합성하는 전기산화법이 있다(Scholde et al., 1955).

습식산화법은 강염기 수용액에서 3가철을 산화시켜 ferrate(VI)를 얻는 방법으로서 가장 많이 적용되고 있는 방법(Britton, 1975; Schreyer et al., 1953; Thompson et al., 1951)으로 본 실험이전에 습식법에 의한 TCE분해 실험을 진행하였다(남 2012). 페레이트의 형태는 K_2FeO_4의 분말 형태로 여러 번 정제하여 실험에 적용하였고 본 실험인 전기산화법으로 ferrate(VI)를 제조하여 실험에 적용하였을 때보다 적은 양으로 높은 TCE분해율을 가졌지만 고농도의 하이퍼클로라이트(ClO^-) 용액을 사용하므로 2차 오염이 발생하게 된다. 건식방법은 고온 또는 고압의 반응기를 필요로 하기 때문에 아직까지 널리 사용되고 있지 않다. 그래서 최근 활발하게 진행되고 있는 연구가 전기화학적 산화방법이다(Sharma, 2012; Ana et al., 2011; Zuzana et al., 2011; Joowook et al., 2002; Lapicque et al., 2002; Licht et al., 2002). 전기화학적 산화법은 철을 산화시키기 위한 수단으로서 고농도의 하이퍼클로라이트(ClO^-) 용액 대신에 전기화학적 방법을 사용하므로 2차 오염이 줄어들게 되고, 간단한 전기화학적 제조 장치를 사용하여 수처리 현장에서 즉시 ferrate(VI) 생산을 가능하게 해준다(Yang et al., 2012).

따라서 본 연구에서는 현재 활발하게 연구중에 있는 전기산화법 Ferrate(VI)를 합성하여 Trichloroethylene(TCE) 분해특성에 대해 알아보고 그에 따른 가장 효과적인 처리 방법을 찾고자 하였으며, 이런 전기화학적 Ferrate(VI) 대한 필요성을 제시하고자 한다. 사용된 Ferrate(VI)는 전기산화법에 의해 직접 합성한 ferrate(VI)이며, 본 연구의 영향인자로는 ferrate(VI)의 주입량, pH조건, 수용액의 온도가 고려되었다. TCE분석은 GC/ECD로 하였고 마지막으로 TCE의 분해경로에 대한 연구를 위해 중간생성물과 최종생성물에 대한 분석은 GC/MS를 통해 진행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료

본 실험에 사용되는 (+), (−) 전극은 철전극을 사용하였다. (+)극의 철전극은 가로가 8cm, 세로가 8cm로 되어있고 (−)극의 철전극도 가로가 8cm, 세로가 8cm로 되어있다. (+)극과 (−)극은 탈이온수로 잘 세척하고 수분이 없는 공기 중에서 건조해서 공기 중에서 녹슬지 않게 하였다.

membrane막은 사용 후 탈이온수로 즉시 세척하여 ferric산의 침전을 막았고 또한 사용하기 전에 탈이온수로 세척하여 사용하였다.

전해질은 ferrate(VI) 제조실험 전에 NaOH(Junsei Chemical Co., Ltd, 97%)를 탈이온수에 녹여 10M NaOH로 제조하여 냉장보관 후 ferrate(VI)합성에 사용하였다.

2.2 실험장치

2.2.1 반응 cell

반응 cell은 가운데 (+)극을 설치하고 양 옆으로 (−)극을 설치하여 각각에 전해질을 채우고 membrane막을 장착하여 양극부와 음극부의 경계를 나누었다. 직류전원은 DC power supply를 사용하여 전기를 공급하였다.

2.2.2 TCE 분해반응기

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. 반응

상하수도학회지, 논문
26권, 3호 pp453-461, 6월, 2012

기 상단에 sample 채취부에 실리콘 튜브를 장착하고, 튜브를 열어 0.4mL의 sample만 채취하여 분석에 이용하였고, 샘플채취는 최대한 신속하게 수행하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 전기화학적 Ferrate(VI) 합성방법

10M의 NaOH 350mL를 전해질로서 양극부와 음극부에 채운다. membrane을 탈이온수에 세척한 후 반응 cell에 장착한다. 양극부와 음극부에 철전극을 장착한 후 cell로 들어가는 전원을 연결한다. 전압과 전류를 가하게 되면 투명하였던 양극부의 전해질이 옅은 보라색으로 변하게 되고 시간이 지남에 따라 짙은 보라색으로 변하게 되는데 이렇게 진보라색을 띈 용액이 만들어질 때 ferrate(VI) 용액이 만들어진 것이다.

일정한 합성반응 시간당 ferrate(VI) 생성물을 sampling하여 UV로 505nm의 파장에서의 흡수값에 의해서 반응상태를 분석할 수 있다. 합성시간은 각 실험조건마다 다르게 요구되고 본 실험에서는 23~25분 후에 종료하였다.

2.3.2 TCE의 분석방법

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 전기화학적 합성방법을 이용하여 제조한 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 흔들어 액상에 있는 TCE를 기체상태로 휘발시킨 다음 vial의 head space 부분에 있는 기체를 100㎕ 취해서 빠르게 GC-ECD에 주입하였다. TCE의 농도를 분석하기 위해서 Rxi-5ms(RESTEK사, 0.25mm x 30m x 0.25㎛)와 전자포획검출기(Electron Capture Detector(ECD))가 장착된 Agilent Technologies사 GC/ECD를 사용하여 분석하였다. 주입구의 온도는 250℃로, 검출기의 온도는 280℃로 유지시켰으며, 오븐의 온도프로그램은 초기 50℃에서 1분 지속되다가 10℃/min의 속도로 150℃까지 상승한 다음, holding time 없이 바로 20℃/min의 속도로 250℃까지 상승한 다음 종료하도록 조정하였다. 운반 기체는 일정 유량으로 흐르는 초고순도 질소(99.999%) 기체를 이용하였으며 시료는 주입구에 직접 2㎕를 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.

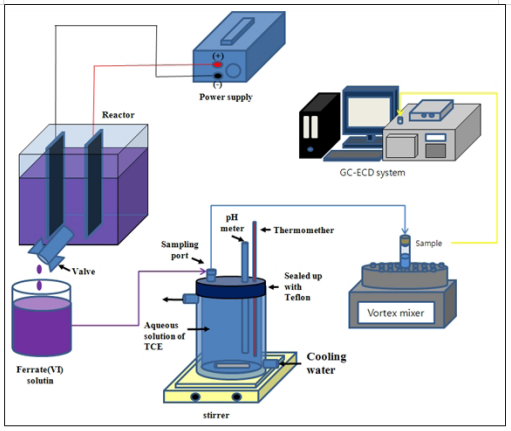

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up.

2.3.3 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℃에서 10분 지속되다가 8℃/min의 속도로 120℃까지 상승한 다음, 다시 10분의 holding time을 가지게 하였다. 그 다음 12℃/min의 속도로 180℃까지 상승한 후 7분 동안 지속 되게 하고, 다시 15℃/min의 속도로 230℃까지 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 통해서는 TCE의 분해가 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다.

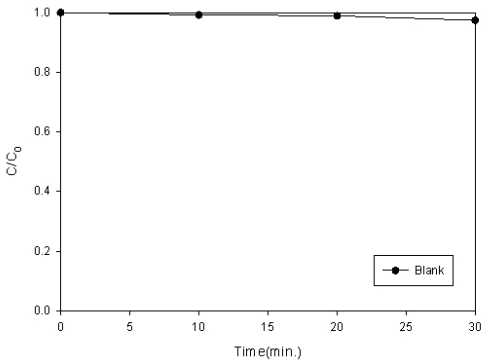

Fig. 2 Blank test of TCE. (Experimental conditions : C_0=1ppm, pH=7.0, Temp.=25±℃)

3.2 Fe(VI) 주입량에 따른 TCE 분해효율

TCE를 분해하기 위하여 이용되는 최적의 ferrate(VI) 농도를 알아보기 위하여 TCE 수용액의 pH를 3으로 고정하여 실험을 진행하였다.

Fig. 3은 주입량에 변화에 따른 TCE의 분해율이다. Ferrate(VI)의 주입량을 반응기내 농도가 각각 5mg/L, 8mg/L, 11mg/L, 13mg/L, 15mg/L, 17mg/L으로 되게 미리 정량한 뒤, ferrate(VI)를 주입하였다. 총 30분의 반응 시간동안 각각 26%, 38%, 52%, 60%, 66%, 72%의 분해가 일어났는데 반응 초기 1분 이내에 순간적으로 TCE가 분해되었다. 이는 많은 연구 결과에서 확인되었듯이, ferrate(VI)와 오염물질 간의 빠른 반응속도를 보이는 것과 일치하였다 (Carr et al., 1985; Sharma, 2002; 김, 2007; 이 등, 2003; 남, 2012).

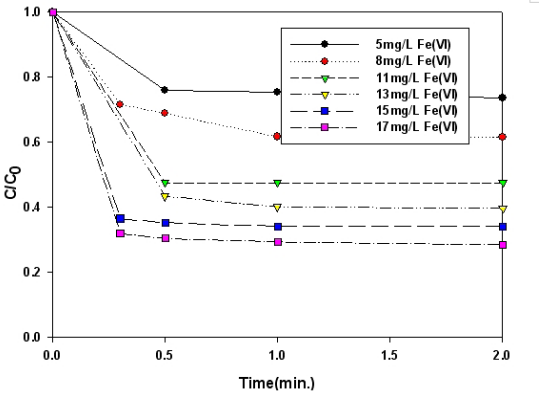

Fig. 3 Effect of the ferrate(VI) dosage on degradation of TCE. (Experimental conditions : C_0=1ppm, pH=3.0, Temp.=25±℃)

3.3 pH에 따른 TCE 분해효율

TCE 수용액의 pH가 분해효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ferrate(VI)의 주입량을 13mg/L로 되게 고정하고, 반응기 내의 pH를 각각 3, 7, 11로 유지하면서 실험을 진행하였다.

Fig. 4에 TCE의 분해율을 나타내었고 초기 2분 이내에 반응이 종결되었다. pH 3, 7, 11에서의 분해율은 각각 60%, 64%, 25%로 나타나 중성에서 분해율이 가장 높게 나왔고, 염기성 조건이 중성 조건에 비해 반응이 상대적으로 느

상하수도학회지, 논문
26권, 3호 pp453-461, 6월, 2012

리게 진행되었고 분해율도 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 존재하여 수소가 결합된 ferrate(VI)가 더욱 불안정하고 반응성이 크기 때문에 산성 pH 영역에서 ferrate(VI)의 반응성이 더 증가하게 된다(박 등, 2006, 이 등, 2003). **Table. 1**은 수용액상에서 ferrate(VI)의 산화력을 나타낸 것으로 염기성 영역보다 산성영역에서 환원전위가 매우 큰 것으로 측정되어 ferrate(VI)는 산성영역으로 갈수록 산화력이 증가할 것이다(이 등, 2003). 따라서 중성조건보다 산성조건일 때 분해율이 낮은 이유는 pH3의 강산성 조건일 때, ferrate(VI)는 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 옅어지며 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 11의 염기 조건으로 갈수록 TCE의 산화 분해율이 감소하는 것을 확인하였는데 이것은 상대적으로 ferrate(VI)가 염기 조건일수록 안정적으로 존재하며 반응성이 작아지기 때문인 것으로 판단된다(남, 2012).

따라서 TCE 분해의 최적 pH 조건은 pH 7의 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. 1 Oxidization power of ferrate(VI)

산화제	pH	화학반응	환원전위, V
Ferrate	산성	$FeO_4^{2-}+8H^++3e^- \leftrightarrow Fe^{3+}+4H_2O$	2.20
	염기성	$FeO_4^{2-}+4H_2O+3e^- \leftrightarrow Fe(OH)_3+5OH^-$	0.71

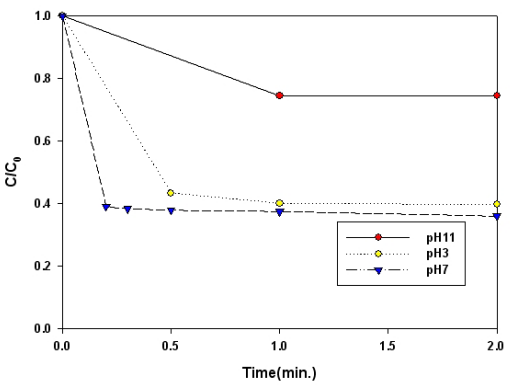

Fig. 4 Effect of pH on the degradation efficiency of TCE by ferrate(VI). (Experimental conditions : C_0=1ppm, Fe(VI)=13mg/L, Temp.=25±℃)

3.4 수용액 온도 변화에 따른 TCE 분해효율

수용액 온도의 변화에 따른 TCE의 분해율을 **Fig. 5**에 나타내었다. TCE 수용액의 온도를 10℃, 25℃, 35℃, 50℃로 다양하게 변화를 주었으며, ferrate(VI)의 주입량은 13mg/L로 일정하게 하여 주입하였다. 실험결과 10℃, 25℃, 35℃, 50℃에서 분해율은 각각 53%, 60%, 57%, 50%로 나타났다. 가장 높은 온도인 50℃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 자체분해가 빨라지게 된다(Svanks et al., 1976; Zuzana et al., 2009;

김 등, 2008; 임 등, 2007; 남 2012). 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 ferrate(VI) 분해되는 속도가 달라지는 것을 보였다. 9.9℃일 경우에는 ferrate(VI)가 완전히 분해될 때가지 24분 이상이 걸렸고 25℃일 경우는 10분 이내에 ferrate(VI)가 완전히 분해가 되었고 39.7℃에서는 4분이내에 ferrate(VI)가 완전히 분해되었다. 그리고 ferrate(VI) 제조공정에서도 ferrate(VI)의 온도에 대한 안정성이 언급이 되고 있는데, ferrate(VI) 합성 시 발열반응에 의해 많은 열이 발생하므로, 냉각기구를 두어 저온보다는 25~35℃로 유지하면 좋은 수율의 ferrate(VI)를 얻을 수 있다고 한다(한 1999). Zuzana 등의 리뷰논문(Zuzana et al., 2009)에서도 ferrate(VI)의 안정성에 온도를 중요한 파라미터라고 기술하고 있는데 온도가 증가하게 되면 ferrate(VI) 분해를 증대시킨다고 하였다.

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

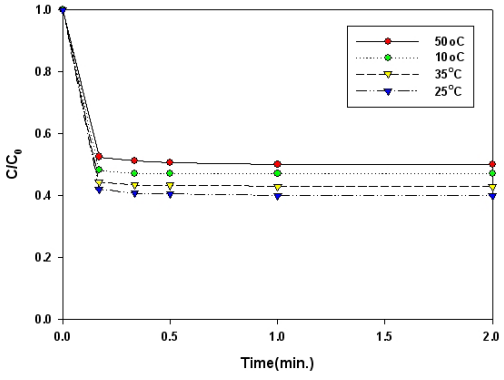

Fig. 5 Effect of the temperature on degradation of TCE by ferrate(VI). (Experimental conditions : C_0=1ppm, Fe(VI)=13mg/L, pH=3.0)

3.5 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. 6**은 시간변화에 따른 TCE가 분해되면서 Cl^-가 생성되는 것을 나타낸 그래프이다. Cl^-의 C/C_0는 TCE 초기농도가 1mg/L일 때, 이론적으로 계산했을 때 생성되어야 하는 Cl^-의 양을 계산하여 실제 측정된 Cl^-농도와 비교하여 나타내었다. TCE가 64% 분해되었을 때, Cl^-는 약 50%가 생성되는 것을 확인할 수 있다. 이것으로 보아 TCE가 100% 분해되었다 하더라도 완전히 Cl^-로 분해된 것이 아니라 Cl을 포함하는 중간생성물로 분해되었을 것으로 판단된다.

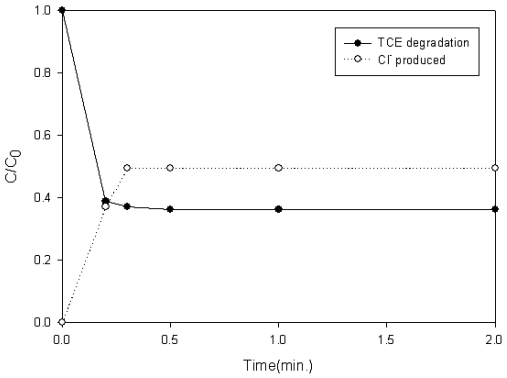

Fig. 6 Comparison of TCE degradation to appearance of chloride ion. (Experimental conditions : C_0=1ppm, Fe(VI)=14mg/L, pH=3.0)

3.6 중간생성물 연구

초기농도 1mg/L의 TCE를 13mg/L의 ferrate(VI)를 이용하여 5분간 반응시켜 TCE를 분해시킨 다음 중간생성물을 GC/MS로 분석하였다. Cl^-를 분석한 결과 약 22%의 Cl이 중간생성물에 포함되어 있을 것으로 추측할 수 있었는데 예상대로 중간생성물 분석결과 Cl이

상하수도학회지, 논문
26권, 3호 pp453-461, 6월, 2012

포함된 물질로 Ethyl Chloride, Dichloroethylene, Chloroform, 1,1-dichloropropene, Trichloroacetic acid, Trichloroethane이 검출되었다.

TCE의 분해경로 설명은 hydrogenolysis와 Ferrate(VI)에 의한 oxygen transfer 메커니즘으로 제안되어 질수 있다(Elizabeth et al., 1999; Sharma, 2002; 김, 2007; 윤 등, 2006; 남, 2012). 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 의해1,2-dichloroethane으로부터 ethyl chloride가 생성되고, 동시에 dichloroethylene으로부터 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 Clycolic acid, Glyoxylic acid, Oxalic acid로 분해되고, 최종으로 Carbon dioxide로 분해된다(Yan et al., 2000). 그리고 추가로 추정되는 TCE의 분해경로는 TCE가 Chloroform으로 분해되어 최종적으로 CO, CO_2, 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 습식법보다는 부산물이 덜하고 생성하기 간편한 전기화학적 ferrate(VI)를 제조하였다.
2) Fe(VI)의 주입량이 증가할수록 일반적으로 분해 효율이 증가하였으며, Fe(VI) 주입 농도가 17mg/L일 때, 72%로 가장 높은 분해율을 얻을 수 있었다.
3) Fe(VI)에 의한 TCE 분해 반응은 pH 7.0에서 가장 효율이 좋아 TCE를 처리할 때는 중성 조건에서 효율적인 분해처리를 할 수 있을 것으로 판단된다.
4) Fe(VI)로 인한 TCE 분해 반응에서 수용액의 온도변화에 따른 분해 효율의 차이를 알아보기 위하여 TCE 수용액의 온도를 10℃, 25℃, 35℃, 50℃로 각각 조절하였을 때, 수용액의 온도가 25℃이었을 때 가장 높은 효율을 보였다.
6) Fe(VI)에 의한 TCE의 중간생성물로는, 정성분석을 통해 Ethyl Chloride, Dichloroethylene, Chloroform, 1,1-dichloropropene, Trichloroacetic acid, Trichloroethane이 확인되었고 최종생성물로 Cl^-을 확인할 수 있었다.

사사

이 논문은 2007년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구과제지원사업 지원을 받아 수행된 것임(KRF-2007-314-000305)

참고문헌

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

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.

남주희 (2012) "Ferrate(VI)를 이용한 Trichloroethylene의 분해특성 연구", *대한상하수도학회지*, 26(1), pp.37-46.

박귀수, 김은정, 김현욱, 이석헌, 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 수질 오염물질 분해반응 메커니즘 연구", *한국과학재단 과제 보고서*.

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 자연유기물질 제거", *대한환경공학회지*, 29(12), pp.1337-1344.

조성혜 (2006) "TiO2 광촉매를 이용한 Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons(PASHs)와 TCE의 분해특성 연구", *부경대학교 석사 학위논문*.

한명근 (1999) "Chromate(크롬 6가 화합물) 공정의 청정대체공정개발", *한국생산기술연구원, 연구보고서*.

Ana Sánchez-Carretero, Cristina Sáez, Pablo Cañizares, Salvador Cotillas, Manuel A. Rodrigo (2011) "Improvements in the Electrochemical Production of Ferrates with Conductive Diamond Anodes Using Goethite as Raw Material and Ultrasound", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, pp.7073-7076.

Britton G. C. (1975) "Preparation Ferrate(VI)", *Sch. Sci. Rwv.*, 57(199), pp.322.

Carr, J. D., Kelter, P. B., Tabatabai, A., Spichal, D., Erickson, J., McLaughin, 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 Tetrachloroehylene by Iron Sulfide", *Environ. Sci. Technol.*, 33(12), pp2021-2027.

En-long Yang, Jing-jing Shi, Hai-chao Liang (2012) "On-line electrochemical production of ferrate(VI) for odor control", *Electrochimica Acta*, 63, pp.369-374.

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.

Joowook Lee, Donald A Tryk, Akira Fujishima, Su-Moon Park (2002) *"Electrochemical generation of ferrate in acidic media at borondoped diamond electrodes", Chem. Comm.*, pp.486-487.

Lapicque F., Valentin G. (2002) "Direct electrochemical preparation of solid potassium Ferrate", *Electrochem. commum.*, 4, pp.764-766.

Licht S., Tel-Vered R., Halperin L. (2002) "Direct electrochemical preparation of solid potassium Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds", *Electrochem. commum.*, 4, pp.933-937.

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.

Scholder H., Kindervater F., Zeiss W. (1955) "Ferrate(VI) production using hypobromite", *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 282, pp.268.

Schreyer J. M., Thompson G. W., Ockerman L. T. (1953) "Potassium Ferrate(VI)", *Inorg. Syn.*, 4, pp.164.

Sharma V. K. (2002), "Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant ", *Advances in Environmental Research*, 6(2), pp143-156.

Sharma V. K. (2012) "Ferrate(VI) and Ferrate(V) Oxidation of Organic Compounds: Kinetics and Mechanism", *Coordination Chemistry Reviews*.

상하수도학회지, 논문
26권, 3호 pp453-461, 6월, 2012

Svanks, T. (1976) "Oxidation of ammonia in water by and ferratees(VI) and(IV)", *The ohio state university*.

Thompson G. W., Ockerman L. T., Schreyer J. M. (1951) "Preparation and Purification of Potassium Ferrate(VI)", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, pp.1379.

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 (2011) "The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate(VI) synthesis. Part Ⅱ: anodic dissolution kinetics of a steel anode rich in silicon", *J Appl Electrochem*, 41(9), pp.1125-1133.

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. pp.2673-2683.