

# 원위치 제조 액상 Ferrate(VI)를 이용한 2,6-dichlorophenol의 분해적용 연구 Application for Degradation of 2,6-dichlorophenol by in-situ Synthesized Liquid Ferrate(VI)

곽보라 · 김일규<sup>†</sup>  
Bo-ra Gwak · Il-kyu Kim<sup>†</sup>

부경대학교 환경공학과  
Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

(Received October 14, 2015; Revised December 28, 2015; Accepted December 29, 2015)

**Abstract :** Degradation of 2,6-Dichlorophenol (DCP) using liquid ferrate(VI) synthesized by wet oxidation method has been studied. Several parameters such as pH (acid, base and neutral), DCP initial concentration, ferrate dosage, and temperature have been examined to determine the optimal experimental conditions. The ferrate(VI) has useful properties such as strong oxidizing power and selectivity and generates a non-toxic end product, Fe(III). Ferrate ion reduced rapidly to Fe(III) and oxygen in acidic and neutral conditions. The experimental results showed the higher DCP degradation efficiency in the neutral condition than in the acidic and basic conditions. The oxidation of DCP strongly depended on the dosage of ferrate added to the reactor and DCP initial concentration. With increasing of ferrate dosage the degradation efficiency of DCP increased, while the degradation efficiency of DCP decreased with increasing of DCP initial concentration. The effect of temperature has been tested at 4 different levels (10, 25, 35, and 50°C). The optimal temperature was obtained in 25°C and degradation efficiency decreased as the temperature increased in the range from 25°C to 50°C. The DCP degradation pathways were studied and proposed based on the intermediate products identified by GC/MS analysis.

**Key Words :** Ferrate(VI), 2,6-dichlorophenol, Oxidation, Intermediate

**요약 :** 습식산화법으로 합성한 Ferrate(VI)를 적용하여 2,6-Dichlorophenol의 분해 연구를 하였다. 최적의 분해 조건을 찾기 위해 영향인자로 pH(산성, 염기성, 중성), DCP의 초기 농도, ferrate 주입 농도, 수용액의 온도를 두어 실험하였다. Ferrate(VI)는 강력한 산화력과 선택성이 있으며, 무해한 최종산물인 Fe(III)을 만들어 유용한 성질을 가지고 있다. Ferrate 이온은 산성과 중성 조건에서 재빠르게 Fe(III)으로 환원한다. 본 실험 결과로 DCP의 분해율은 산성과 염기성 조건보다 중성 조건에서 좋은 것으로 나타났다. ferrate 주입 농도와 DCP의 초기 농도에 따라 영향을 강하게 받는다. ferrate의 주입 농도가 증가할수록 또한 DCP의 초기 농도가 감소할수록 DCP의 분해율이 좋게 나타났다. 수용액의 온도는 10, 25, 35, 50°C에서 실험을 진행하였다. 최적의 조건은 25°C로 나타났으며, 25°C에서 50°C까지의 범위에서는 증가할수록 효율이 감소하는 것으로 나타났다. DCP의 중간생성물 연구는 GC/MS를 통해 실험하였다.

**주제어 :** 페레이트(VI), 2,6-dichlorophenol, 산화, 중간생성물

## 1. 서론

21세기 초, 전 세계는 인류를 위협하는 주요 물 문제에 직면해 있다. 세계 보건 기구(WHO)에 따르면, 경제적, 기후학적 정치적인 원인으로 인해 세계 인구의 40% 이상이 물 부족 문제에 영향을 미치고 있으며, 게다가 건강과 위생 문제가 물과 관련되어 있어 세계 인구의 25% 이상이 힘들어하고 있다.<sup>1)</sup> 또한, Schwarzenbach<sup>2)</sup>은 오늘날 이 땅에 살고 있는 60억명 중, 약 20%는 안전한 식수에 대한 접근이 결여되어 있으며, 2025년에는 세계 인구의 대략 3분의 2는 심각한 물 부족에 직면할 것이라고 하였다. 이에 따라 정제수에 대한 문제는 연구자가 21세기에 직면한 가장 큰 과제 중 하나라, 효과적이고 지속적인 수 처리 기술의 개발에 있어 세계적으로 관심을 가지는 것이 중요하다.

이 후 과학자들과 수처리 실무 종사자들이 화학물질 산화

력을 적용하여 먹는 물과 폐수 처리하는데 있어 계속적으로 관심을 가지고 있는데, 이는 저비용으로 수질을 효과적으로 개선하는 필요성에 있다.<sup>3)</sup> 따라서, 최근 몇 년 동안 Ferrate(VI) 연구에 대해 상당한 관심이 집중되어 왔으며, Ferrate(VI)를 응용한 친환경 유기 합성 및 폐기물 정화에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.<sup>4)</sup> Ferrate(VI)는 산화력이 강하고 Fe(III)로 환원되어 무해한 최종산물을 이끌어내어 유용한 성질을 가진다.<sup>3)</sup> Ferrate(VI) 이온은 산성과 중성조건에서 Fe(III)와 산소로 재빠르게 감소하는 경향이 있으며,<sup>5)</sup> 산화력은 산성조건에서 chlorine, hypochlorite, chlorinedioxide, ozone, hydrogen peroxide, dissolved oxygen, permanganate를 포함한 모든 폐수처리에 이용되는 산화제 중에서 가장 강하다고 알려져 있다.<sup>6,7)</sup> 또한, 응집의 성질도 가지고 있어서<sup>8)</sup> 응고제 역할로 조류를 제거하는 연구<sup>9)</sup>도 진행되어 왔으며, 유·무기 오염물의 선택적 산화뿐만 아니라 병원성 미

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: ikkim@pknu.ac.kr Tel: 051-629-6528 Fax: 051-621-8166

생물에 대한 소독능력이 있다.<sup>10)</sup>

클로로페놀류는 여러 사람이 만든 활동의 결과로 환경에 도입되었다. 이로 인해, 광범위하게 항균제, 방부제, 페인트, 식물성 섬유 및 가죽에 이용되는 소독제 등으로 사용되어 왔다. 또한, 합성 중간체로서 또는 제조제, 살균제, 살충제, 및 의약품의 염료의 제조 원료 등 많은 산업 공정에도 사용되고 있다. 폐기물 조각, 염소와 펄프의 표백 중 부산물로서 발생하고 식수의 탈 염소 과정에서도 생성될 수 있다.<sup>11,12)</sup> 식수에 0.1 µg/L 이하의 농도만 있어도 불쾌한 맛과 냄새를 생성할 수 있으며,<sup>13)</sup> 환경에 부작용을 나타낼 수 있다.<sup>14)</sup>

현재 Ferrate 합성법에는 3가지의 방법이 있다.<sup>7)</sup> 전기화학적 방법과 건식산화법, 습식산화법으로 본 연구에서는 습식산화법으로 Ferrate(VI)를 제조하였으며, 수중에 존재하는 유해한 클로로페놀류에 적용하였다. 페놀의 광분해 및 금속 산화물 광촉매에 의한 클로로 유도체를 다루는 연구는 다양하게 되어 왔지만, 2,6-dichlorophenol(DCP)의 분해 연구는 많지 않다.<sup>15)</sup> 따라서 본 연구에서는 Ferrate(VI)을 이용하여 분해 실험을 하였으며, 영향인자로 pH, 대상물질의 초기 농도, Ferrate(VI) 주입 농도, 수용액의 온도를 고려하여 실험하였다. 또한, 분해 중에 생성되는 중간생성물에 대한 연구도 진행하였다.

## 2. 재료 및 실험 방법

### 2.1. 재료

#### 2.1.1. 시약

본 연구에 사용된 2,6-dichlorophenol은 Sigma-Aldrich사 제품(순도 99%)을 사용하였으며, Ferrate(VI) 시약으로 사용된 ferric chloride (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)과 sodium hypochlorite (NaOCl), sodium hydroxide (NaOH)은 Junsei사 제품(99% 이상)을 사용하였다. 그리고 2,6-DCP 수용액의 pH를 조절하기 위해 Crown사의 Hydrogen chloride (HCl)를 사용하였다. GC-ECD를 통한 2,6-DCP 농도 분석을 위한 2,6-DCP 추출에 사용된 Hexane은 Fisher Scientific사(순도 99.8%, HPLC grade) 제품을 이용하였다. 또한, GC/MS를 통한 2,6-DCP 농도 분석을 위한 2,6-DCP 추출에 사용된 Dichloromethane (DCM)은 B&J ACS사(순도 99% 이상, HPLC grade) 제품을 이용하였다.

#### 2.1.2. 실험장치

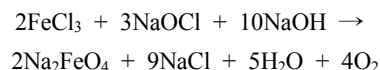
반응기는 용량이 800 mL인 원통형의 투명한 glass로 제조하였다. 반응이 진행되는 동안에 반응기 내부의 수용액을 일정한 온도로 유지시켜 주기 위하여, 반응기를 Double jacket으로 제작하여 반응시간 동안에 냉각수를 순환시켰다. 본 실험에 사용한 실험 장치는 반응기, 교반기, 온도계, pH meter 등으로 구성되어 있다. 반응기와 용액 저장조 하단에는 Magnetic stirrer를 설치하여 반응 용액이 균질한 상태를

유지하도록 일정한 속도로 교반시켜 주었다. 그리고 반응기의 상부는 Teflon tape을 이용하여 외부와 차단하였다. 또한 반응기내 일정한 온도와 pH를 체크하기 위하여 온도계와 pH meter을 장착시켰다.

## 2.2. 실험 방법

### 2.2.1. Ferrate 합성

Ockerman<sup>16)</sup>과 Jiang<sup>17)</sup>의 연구에 따라 습식산화법으로 Ferrate(VI)를 제조하였다. 냉장 보관된 NaOCl 용액에 교반과 함께 NaOH를 첨가하여 균질한 용액이 되면 철의 원료가 되는 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O를 첨가한다. 시간이 지날수록 NaOH과 NaOCl이 반응한 용액으로부터 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 중의 철과 반응한 결과로 보라색을 형성한다. Ferrate(VI)의 농도는 buffer를 이용하여 254, 390, 505, 680 nm 파장에서 UV-Vis에 의해 결정된다. Ferrate(VI)는 다음 식에 따라 형성된다.



### 2.2.2. 2,6-dichlorophenol 분해 실험

습식산화법에 의해 제조된 Ferrate(VI)를 이용하여 DCP 분해 실험을 하였다. 초기농도 5.78 µM의 DCP를 제조하여, 휘발하는 성질을 가지기 때문에 800 mL 반응기의 입구를 밀폐시켰다. 반응은 Ferrate(VI) 주입 즉시 교반과 함께 시작하여 10분간 반응을 시켰다. 시간대별 분해율 측정을 위하여 sample 채취 후 hexane으로 liquid-liquid extraction (LLE) 방법으로 추출하고 GC-ECD로 분석하였다. GC 조건은 초기 온도 50°C에서 2분, 최종 온도 250°C에서 9분, 주입 온도 250°C, 검출온도 300°C으로 하여 총 분석시간 15분으로 분석하였다. 본 연구에서는 DCP의 분해 효율에 영향을 주는 영향인자를 pH(산성, 중성, 염기성), DCP의 초기농도(0.578, 1.445, 2.89, 5.78 µM), Ferrate 주입량(0.0140, 0.0315, 0.0602, 0.0778, 0.0978, 0.1066 mM), 온도(10, 25, 35, 50 °C)로 두어 이에 따라 효율적인 분해처리를 할 수 있는 조건을 알고자 실험하였다.

### 2.2.3. 중간생성물 분석

2,6-dichlorophenol이 Ferrate(VI)에 의해 분해되는 반응경로를 알아보기 위해 중간생성물을 분석하였다. 2,6-DCP의 초기 농도는 57.8 µM로 하여 Ferrate(VI) 30 mg/L와 반응시켰다. 분액깔대기에 450 mL의 sample 용액을 넣고, DCM을 45 mL을 주입하여 진탕기를 이용해 sample안에 있는 반응생성물이 DCM layer로 충분히 추출되도록 하였다. 추출한 DCM layer만을 따로 분리하여 DCM을 휘발시켜 최종 남은 양이 1 mL가 되도록 농축 하였으며, 농축한 sample을 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 기기는 Agilent사 7890GC/5975C MSD를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. pH에 따른 DCP의 분해율

2,6-DCP 수용액의 pH가 분해 효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Ferrate(VI)의 주입량을 0.014 mM로 고정하고, 반응기 내의 pH를 각각, 산성(3-4), 중성(6.5-7.5), 염기성(9-10)로 유지하면서 25°C에서 실험을 진행하였다(Fig. 1). 중성 조건일 때 54%로 가장 높은 분해율이 나타났으며, 이 때의  $k_{app}$  값은  $380.54 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 으로 나타났다. 산성 조건일 때 52%, 염기성 조건일 때 37%의 분해율이 나타났으며,  $k_{app}$  값은 각각  $362.46 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $228.75 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 나타났다.

Ferrate(VI)는 용액의 pH에 따라  $\text{H}_3\text{FeO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{HFeO}_4^-$ , 및  $\text{FeO}_4^{2-}$ 의 4가지 종으로 존재하게 되는데, 낮은 pH 조건에서 양성자화 된 Ferrate(VI)가 더욱 불안정하고 반응성이 크기 때문에, 산성 조건에서 Ferrate(VI)의 반응성이 더 증가하게 된다.<sup>5,18,19)</sup> 반면에, Ferrate(VI)는 pH 10에서 가장 최적의 안정성을 보여, pH 10 이하에서 효율이 좋다는 연구 결과가 있다.<sup>9)</sup> 그러나 염기성 조건에서는 Ferrate(VI)의 안정성은 증가하지만, 산화력은 약하게 일어나기 때문에 DCP의 높은 분해율을 기대할 수 없다. pH 3의 강산성 조건일 때에는 Ferrate(VI)는 더욱 더 불안정해지고 반응성이 커지게 되어 Ferrate(VI)가 DCP를 분해시키는 속도보다 '3'가철로 환원되는 속도가 빨라져 DCP를 분해하는데 필요한 Ferrate(VI)가 자체분해가 일어나 산화반응이 충분히 일어나지 못한 것으로 판단된다. 그러므로 DCP 투입하는 시간을 설정하여 Ferrate(VI)가 산성조건에서 '3'가철로 환원된 정도를 평가하고 DCP의 분해율과 함께 판단함으로써 최종 결과가 중성조건에서는 각 물질의 투입 시간에 무관하며, 산성조건에서는 투입 시간이 짧을 때 '3'가철로의 환원을 최소화할 수 있으므로 DCP의 분해율을 상대적으로 높일 수 있다.

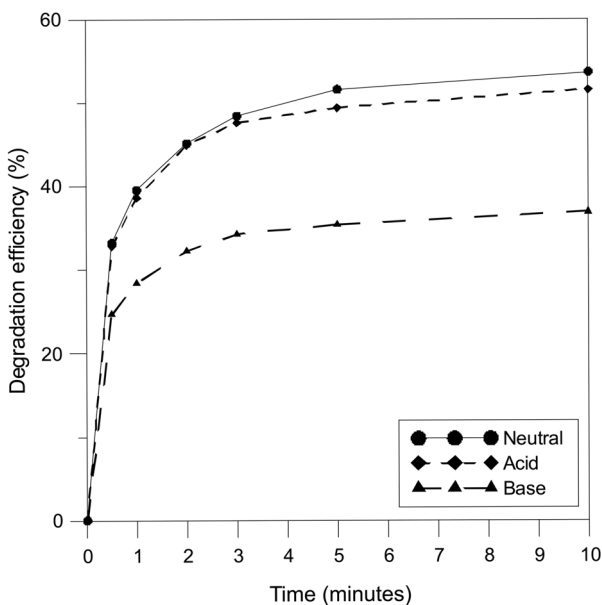


Fig. 1. The effect of pH on 2,6-dichlorophenol (DCP) degradation efficiency by Ferrate(VI).

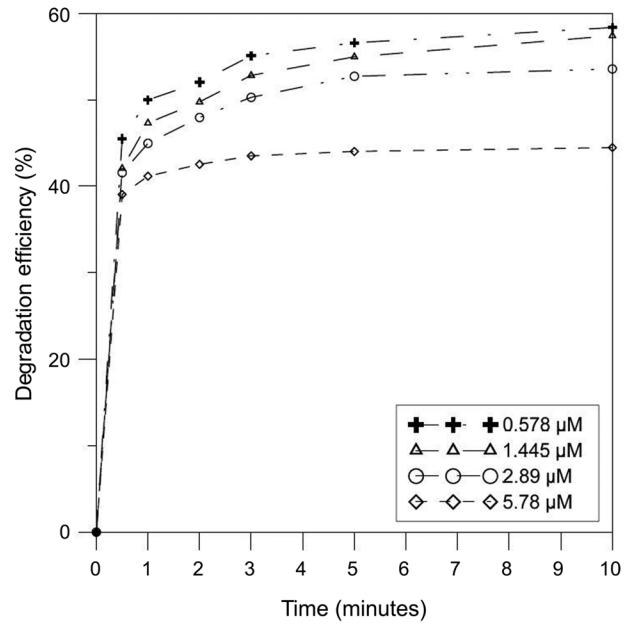


Fig. 2. The effect of initial concentration on DCP degradation efficiency by Ferrate(VI)

Ferrate(VI)와 유·무기 오염물질과의 반응은 물질별로 다른 반응속도와 메커니즘으로 일어나기 때문에,<sup>20,21)</sup> 실제 적용 시에는 오염물질별 Ferrate(VI)와의 반응속도와 메커니즘을 잘 이해하고 최적의 pH를 선정하여 적은양량의 Ferrate(VI)로 최대의 분해율을 얻을 수 있도록 적정 pH를 찾는 것이 중요하다.

#### 3.2. DCP 초기 농도에 따른 DCP의 분해율

Fig. 2는 DCP의 초기 농도 변화에 따라 DCP의 분해율에 미치는 영향에 대해 나타낸 것이다. Ferrate(VI)의 주입량은 0.014 mM로 고정하고, DCP의 초기농도를 0.578, 1.445, 2.89, 5.78 μM로 다르게 하여 실험을 진행하였다. 모두 반응초기 1분 내에 활발한 반응이 일어났으며, DCP의 농도가 0.578 μM일 때, 58.37%로 가장 큰 분해율을 보였다. 이때의  $k_{app}$  값은  $441.48 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 으로 나타났다. 그리고 1.445, 2.89, 5.78 μM일 때 각각 57.41, 53.6, 44.47%가 분해되었으며,  $k_{app}$  값은 423.53, 389.39,  $362.46 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 으로 나타났다. DCP의 초기 농도가 증가할수록 분해율은 감소하였고, 반응속도상수 또한 감소함을 보였다.

#### 3.3. Ferrate(VI) 주입 농도에 따른 DCP의 분해율

2,6-DCP를 분해하기 위하여 이용되는 최적의 Ferrate(VI) 농도를 알아보기 위하여 산성조건에서 실험을 진행하였다. Fig. 3은 Ferrate(VI) 주입 농도에 변화에 따른 2,6-DCP 분해율을 나타내었다. 반응기내 농도가 각각 0.0140, 0.0315, 0.0602, 0.0778, 0.0978, 0.1066 mM로 Ferrate(VI)를 주입하였다. 총 10분의 반응시간 동안 각각 45, 81, 96, 68, 55, 90%의 분해가 일어났는데 반응 초기 1분 안에 순간적으로 DCP가 분해된 것으로 나타났다. Fig. 4 그래프에서도 Ferrate(VI)

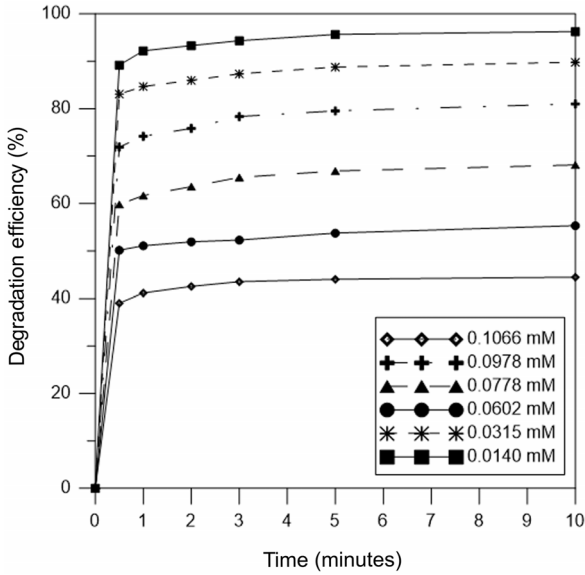


Fig. 3. The effect of Ferrate(VI) dosage on DCP degradation efficiency by liquid ferrate.

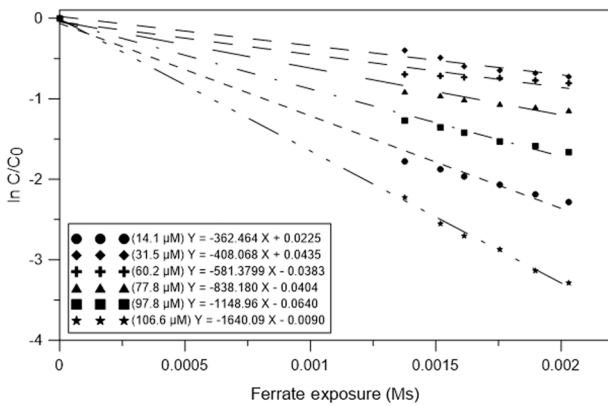


Fig. 4. The slope of the plot versus concentration in the determination of  $k_{app}$  value 2,6-DCP degradation by liquid Ferrate(VI) in the various Ferrate(VI) concentration.

의 주입량이 증가할수록  $k_{app}$  값이 증가하였다. 이는 많은 연구 결과에서 확인되었듯이, Ferrate(VI)와 오염물질간의 빠른 반응속도를 보이는 것과 일치하였다.<sup>3,20,22,23</sup> Ferrate(VI) 주입 농도와 초기 농도의 비를 고려하여  $k_{app}$  값을 비교해보았을 때, 26:1에서 가장 크게 나타났으며, 이 때의  $k_{app}$  값은  $1640.09 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 으로 나타났다(Fig. 5). 전반적으로 Ferrate(VI) 주입 농도가 클수록 그리고 DCP의 초기농도가 작을수록  $k_{app}$  값은 크게 나타났다. 하지만 26:1까지  $k_{app}$  값이 증가하다가 34:1의 경우 오히려 감소하게 되었는데, 이는 대상물질의 초기 농도에 비해 상당한 양의 Ferrate가 주입되는 경우에는 Ferrate의 자체 분해가 일어나 대상물질의 분해가 되지 않는 것으로 판단된다.

### 3.4. 수용액의 온도에 따른 DCP의 분해율

수용액 온도의 변화에 따른 DCP의 분해율을 Fig. 6에 나타내었다. DCP 수용액의 온도를 10, 25, 35, 50°C로 다양하

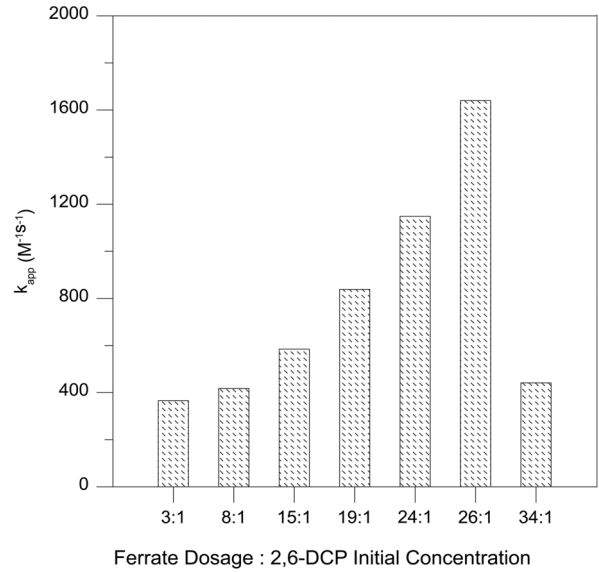


Fig. 5.  $k_{app}$  value of 2,6-DCP with molar ratios.

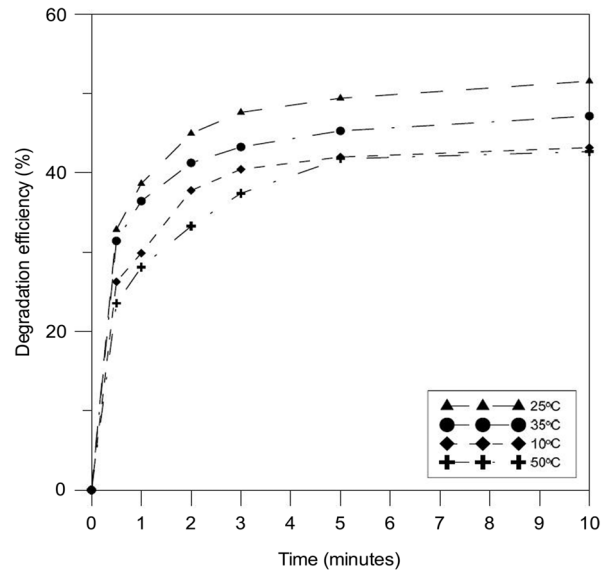


Fig. 6. The effect of temperature on DCP degradation efficiency by liquid ferrate.

게 변화를 주었으며, Ferrate(VI)의 주입량은 0.014 mM로 일정하게 하여 주입하였다. 실험결과는 10, 25, 35, 50°C에서 각각 42.67, 51.55, 47.15, 43.17%로 나타났다. 가장 낮은 온도인 10°C에서 가장 낮은 분해율을 보였으며, 25°C에서 가장 높은 분해율을 보였고, 그 이후 온도가 올라갈수록 분해율이 감소하는 경향을 나타내었다.  $k_{app}$  값 또한, 10~50°C 범위에서는 25°C에서  $k_{app}$  값이  $362.46 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 으로 가장 높게 나타났으며, 온도가 증가할수록  $k_{app}$  값이 낮아지는 경향으로 나타났다(Fig. 7). 이는 온도가 증가할 경우 Ferrate의 분해 반응 속도의 향상이 일어나 30~50°C 사이에서는 불안정하여<sup>24-26</sup> DCP와 반응해야 하는 Ferrate(VI)의 감소로 분해율이 떨어지는 것으로 판단된다.

Ferrate(VI)에 의한 2,6-DCP 분해 반응에서의 2차 반응으

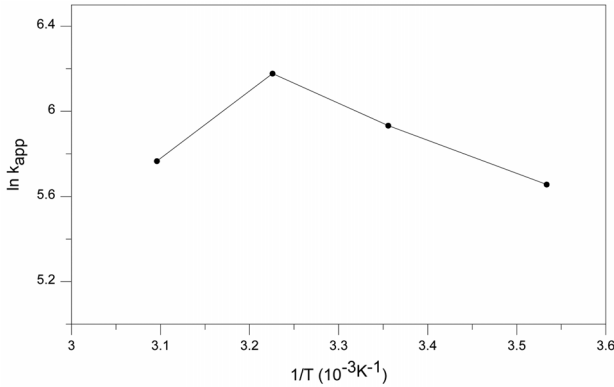


Fig. 7. k<sub>app</sub> value in temperature variation acid condition.

로서 활성화 에너지를 알아보기 위해 수용액의 온도 변화에 따른 2,6-DCP 분해 결과와 Arrhenius equation을 사용하였다. DCP의 활성화 에너지는 183.88 kJ/mol로 계산되었으며, 다음 식을 이용하여 활성화 에너지를 구하였다.<sup>27)</sup>

$$\ln \frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2} = -\frac{ea}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

이 실험에서 얻어진 최적의 온도는 25°C이기 때문에, Ferrate(VI)를 이용하여 오염물질을 처리할 경우 가열에 많은 열에너지를 소비할 필요가 없다.

### 3.5. DCP의 분해에 따른 중간생성물 연구

2,6-DCP의 초기 농도가 57.8 μM일 때, Ferrate(VI) 0.25 mM를 주입하여 반응시작 30초 이내에 2,6-DCP를 분해시

Table 1. GC/MS Result from the degradation of 2,6-DCP by liquid Ferrate(VI)

Compound name	Structure	Ret. Time (min)
2,3-dichloro-2-methylpropanal		2,142
2,6-dichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione		4,094

킨 다음 중간생성물을 확인한 것이다. GC/MS의 실험 결과로 2,3-dichloro-2-methylpropanal과 2,6-dichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione이 검출되었으며, 확인되지 않은 여러 가지 작은 피크도 검출되었다.

Ferrate(VI)와 2,6-DCP의 반응에서 분해되는 과정 중에 생성되는 중간생성물의 반응 경로를 추정해보면 먼저, 2,6-DCP와 FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 반응에 의해 phenoxyl radical과 HFeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 생성된다(i). 생성된 phenoxyl radical은 공명에 기인하여 화합물이 안정하게 conjugation 현상이 일어난다(ii). 그리고 첫 번째 반응으로 인해 Fe(VI)이 환원되어 생성된 Fe(V)과 화합물 사이의 반응으로 2,6-dichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione이 생성되면서 Fe(V)는 Fe(III)로 환원된다(iii).<sup>28)</sup> 또한, 남아있는 Fe(V)과 반응하여 2,6-dichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione이 분해되면서 2,3-dichloro-2-methylpropanal 생성되면서 Fe(V)는 Fe(III)로 환원된다(iv). 2,6-DCP 수용액의 산성조건에서 Ferrate(VI)를 주입한 후에 노란색으로 변하게

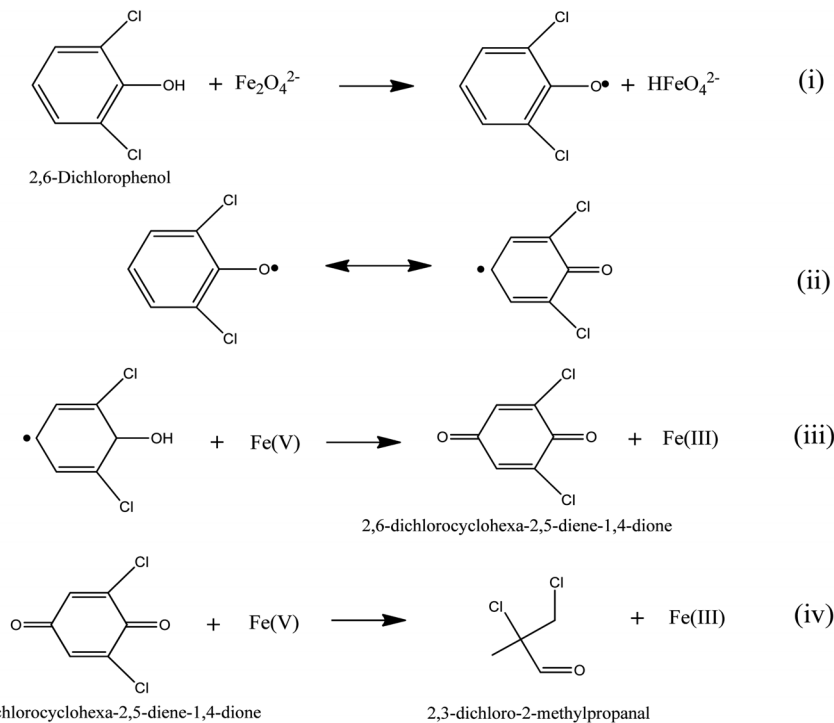


Fig. 8. Degradation pathway of 2,6-dichlorophenol by Ferrate(VI).

되는데, 이때의 현상은 Fe(III)과 phenoxyl radical 사이의 복합체 형성으로 인해 일어난다.<sup>29)</sup>

#### 4. 결론

본 연구에서는 Ferrate(VI)를 습식산화법으로 제조하여 수중에서의 2,6-DCP의 분해·제거에 적용하여 가장 효과적인 처리 방법을 찾고자 하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 2,6-DCP는 자연 상태에서는 거의 분해가 일어나지 않고, 수용액 상에서 2,6-DCP는 Ferrate(VI)에 의해 1분 이내에 분해가 재빠르게 일어난다.

2) Ferrate(VI)에 의한 2,6-DCP 분해 반응은 중성 조건에서 가장 효율이 좋았다.

3) 산성 조건에서 Ferrate(VI) 주입 농도를 0.014 mM로 하여, 2,6-DCP 초기농도를 0.578 μM에서 5.78 μM까지 증가시켰을 때, 초기농도가 감소할수록 2,6-DCP의 분해율이 증가하였다.

4) Ferrate(VI)의 주입량이 증가할수록 일반적으로 분해 효율이 증가하였으며, Ferrate(VI) 주입 농도와 초기 농도의 비가 26:1에서  $k_{app}$  값이 1640.1 로 가장 높게 나타났다.

5) Ferrate(VI)로 인한 2,6-DCP 분해 반응에서 수용액의 온도 변화에 따른 분해 효율의 차이를 알아보기 위하여 2,6-DCP 수용액의 온도를 10, 25, 35, 50°C로 조절하였을 때, 수용액의 온도가 25°C이었을 때 가장 높은 효율을 보였다.

6) Ferrate(VI)에 의한 2,6-DCP의 중간생성물로 2,6-dichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione과 2,3-dichloro-2-methylpropanal의 검출을 확인하였다.

본 연구결과, Ferrate(VI)를 이용한 2,6-DCP의 분해는 기존의 다른 공정들에 비해 적용 방법이 매우 간단하며, Ferrate(VI)의 강한 산화력으로 반응시간 또한 1분 이내로 짧은 시간 안에 이루어지며, 적은 양으로도 쉽게 반응이 일어난다. 또한 분해반응 후 최종 결과물이 Fe(III)로서 환경 친화적이라는 장점을 가지고 있다. 따라서 난분해성 유·무기 물질 및 독성물질의 처리에도 쉽게 적용가능 할 것으로 예상된다.

#### Acknowledgement

본 연구는 “부경대학교 자율창의학술연구비 지원사업(과제번호 C-D-2015-0962)”의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

#### References

1. Koch, E., and in: Hauchler, L., (Ed.), Global Trends 93/94,

Fischer Taschenbuchverlag, frankfurt a. M., 305.  
 2. Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U. and Wehrli, B., “Global water pollution and Human Health,” *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **35**, 109~136(2010).  
 3. Virender, K. S., “Potassium ferrate(VI) : an environmentally friendly oxidant,” *Adv. Environ. Res.*, **6**, 143~156(2002).  
 4. Virender, K. S., “Oxidation of inorganic compounds by Ferrate (VI) and Ferrate(V): One-electron and two-electron transfer steps,” *Environ. Sci. Technol.*, **44**(13), 5148~5152(2010).  
 5. Graham, N., Jiang, C.-C., Li, X.-Z., Jiang, J.-Q. and Ma, J., “The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate,” *Chemosphere*, **56**, 949~956 (2004).  
 6. Jiang, J. and Lloyd, B., “Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment,” *Water Res.*, **36**, 1397~1408(2002).  
 7. Li, C., Li, X. Z. and Graham, N., “A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate,” *Chemosphere*, **61**, 537~543(2005).  
 8. Jiang, J. Q., “Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation,” *J. Hazard. Mater.*, **146** (3), 617~623(2007).  
 9. Ma, J. and Liu, W., “Effectiveness and mechanism of potassium ferrate preoxidation for algae removal by coagulation,” *Water Res.*, **36**(4), 871~878(2002).  
 10. Jiang, J.-Q., “Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **89**(2), 165~177(2014).  
 11. Ahlborg, U. G. and Thunberg, T. M., “Chlorinated phenols: occurrence, toxicity, metabolism and environmental impact,” *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, **7**, 1~35(1980)  
 12. Marc, P. T., Veronica, G. M., Miguel, A. B., Jaime, G. and Santiago, E., “Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes,” *Appl. Catal.*, **47**, 219~256(2004).  
 13. Veschuereen, H. K., “Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals,” VNR, New York(1983).  
 14. Folke, J. and Birklund, J., “Danish Coastal Water Levels of 2,3,4,6-Tetrachlorophenol, Pentachlorophenol, and Total Organohalogen in Blue Mussels (*Mytilus edulis*),” *Chemosphere*, **15**(7), 895~900(1986).  
 15. Sushil, K. and Kansal, M. C., “Photocatalytic Degradation of 2,6-Dichlorophenol in Aqueous Phase Using Titania as a Photocatalyst,” *Scientific Res.*, **4**, 416~420(2012).  
 16. Louis, T. O. and James, M. S., “Preparation of sodium ferrate (VI),” *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5497(1951).  
 17. Jiang, J.-Q. and Lloyd, B., “Progress in the development and use ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment,” *Water Res.*, **36**(6), 1397~1408(2002).  
 18. Park, G. S., Kim, E. J., Kim, H. W., Lee, S. H. and Yoo, M. J., “Comparison between ozone and ferrate in oxidizing nonylphenol,” *J. Korean Soc. Environ. Eng. Autumn Workshop Presentation File*, pp. 328~335(2006).  
 19. Lee, K. C. and Kim, I. K., “Degradation of benzothiophene by potassium ferrate(VI) Degradation of benzothiophene (BT) in the aqueous phase by potassium ferrate(VI),” *Korean Soc. Water and Wastewater*, **25**(5), 643~649(2011).

20. Lee, Y. H., Cho, M., Kim, J. Y. and Yoon, J. Y., "Chemistry of Ferrate in Aqueous Solution and its applications as a green chemical" *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**(1), 161~171(2004).
21. Choi, H. M., Kwon, J. H. and Kim, I. K., "Degradation of 2-chlorophenol by Ferrate(VI)," *J. Korean Soc. Water and Wastewater*, **25**(1), 63~74(2011).
22. Kim, H. W., Treatment of wastewater containing Cyanide and Cu-EDTA with ferrate, Kwandong University master's degree (2007).
23. Carr, J. D., Kelter, P. B., Tabatabai, A., Spochal, D., Erickson, J. and McLaughlin, C. W., "Properties of ferrate in aqueous solution: an alternative oxidant in water treatment," *Proc. Conf. Water Chlorin. Chem. Environ. Impact Health Effects*, **5**, 1285~1298(1985).
24. Zuzana, M., Karel, B., Ján, H., Virender, K. S., Raymond, J. T. and Baumc, J. C., "Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI)" *Electrochimica Acta*, **54**(10), 2673~2683(2009).
25. Svanks, K., "Oxidation of Ammonia in Water by Ferrates (VI) and (IV)," **71**(444), (1976).
26. Wagner, W. F., Gump, J. R. and Hart, E. N. "Factors Affecting Stability of Aqueous Potassium Ferrate(VI) Solutions," *Anal. Chem. American Chem. Soc.*, **24**(9), 1497~1498(1952).
27. Nam, J.-H., Kim, I.-K., Kwon, J. H. and Kim, Y. D., "Applications of electrochemical ferrate for degradation of trichloroethylene in the aqueous phase," *Desalination and Water Treatment*, p. 1~8(2015).
28. Benon, H., Bielski, J. and Thomas, M. J., "Studies of Hypervalent Iron in Aqueous Solutions. I. Radiation-Induced Reduction of Iron(VI) to Iron(V) by CO<sub>2</sub>," Oklahoma, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7761~7764(1987).
29. Huang, H., Sommerfeld, D., Dunn, B. C., Eyring, E. M. and Lloyd, C. R., "Ferrate(VI) Oxidation of Aqueous Phenol: Kinetics and Mechanism" *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3536~3541(2001).