

## Humic Acid와 중금속(Cu, Mn, Zn) 제거를 위한 Ferrate(VI)의 적용

임미희 · 김명진<sup>†</sup>

한국해양대학교 토목환경공학과

(2009년 3월 18일 접수, 2009년 6월 22일 채택)

### Application of Ferrate(VI) to the Removal of Humic Acid and Heavy Metals (Cu, Mn, and Zn)

Mihee Lim · Myoung-Jin Kim<sup>†</sup>

Division of Civil and Environmental Engineering, Korea Maritime University

**ABSTRACT :** In this paper, we have performed an experimental study to simultaneously remove humic acid (HA) and heavy metals (Cu, Mn, and Zn) from the river water using potassium ferrate(VI), a multi-purpose and environment-friendly chemical. In the experiments for treating three 0.1 mM single heavy metals using 0.03~0.7 mM (as Fe) ferrate, the removal efficiencies ranged 28~99% for Cu, 22~73% for Mn, and 18~100% for Zn. In addition, humic acid and heavy metals could be very efficiently removed at the same time using 0.03~0.7 mM (as Fe) ferrate: for example, 49~81% (humic acid), 93~100% (Cu), 22~86% (Mn), and 20~100% (Zn). The removal efficiencies of humic acid and heavy metals in the mixture of humic acid and heavy metals were higher than that in the solution of single humic acid or heavy metal. It can be explained by the fact that, before adding ferrate to the mixed solution, part of solutes were already removed by the complexation between the negatively-charged functional groups of humic acid and heavy metal cations.

**Key Words :** Potassium Ferrate (VI), Heavy Metal, Humic Acid (HA), Drinking-water Treatment

**요약 :** 본 연구에서는 다목적으로 사용가능하고 환경친화적인 potassium ferrate를 이용하여 강물의 humic acid와 중금속(Cu, Mn, Zn)을 동시에 제거하고자 하였다. 0.03~0.7 mM (as Fe) ferrate를 이용해서 0.1 mM 중금속을 처리한 결과, Cu에 대해 28~99%, Mn에 대해 22~73%, Zn에 대해 18~100%의 제거효율을 얻었다. Humic acid와 중금속의 혼합용액에 0.03~0.7 mM (as Fe) ferrate를 주입하여 각 물질을 다음과 같이 동시에 효과적으로 제거할 수 있었다: 49~81% (humic acid), 93~100% (Cu), 22~86% (Mn), 20~100% (Zn). 혼합용액에서 humic acid와 각 중금속 제거효율이 단일 중금속과 humic acid 용액에서의 결과보다 높는데, 이는 혼합용액에 ferrate를 주입하기 전, humic acid의 음이온 작용기와 중금속 양이온의 반응에 의해 착화합물이 형성되어 일부가 제거되었기 때문이다.

**주제어 :** Potassium Ferrate (VI), 중금속, Humic Acid (HA), 정수처리

## 1. 서론

첨단산업의 발달로 인해 중금속에 의한 수질오염이 점점 심각해져 가고 있다. 중금속으로 오염된 물을 인간이 섭취했을 경우 중금속은 체내에 잔류 및 축적되어 질병을 유발할 수 있으므로 수처리과정에서 반드시 제거되어야 한다.<sup>1)</sup>

최근 정수처리에서 수중의 자연유기물질(Natural Organic Matter, NOM)과 오존, 염소와 같은 산화제의 반응에 의해 생성되는 소독부산물의 독성이 큰 문제가 되고 있는데,<sup>2,3)</sup> 이를 해결하기 위해 소독부산물의 전구물질인 NOM의 제거효율을 향상시키고 기존 산화제의 대체물질을 개발하는 것이 시급하다.<sup>4,5)</sup> 기존 정수처리에서 유·무기물을 처리하는 방법은 산화·응집공정으로 분리되어 있으며, 사용되는 산화제와 응집제는 다음과 같은 여러 가지 문제점을 보인다.

다. 최근 많이 사용되는 오존은 탈색, 멸균, 생분해성 향상, 악취제거 등을 포함하여 기존의 방식으로는 처리가 곤란한 물질에 대해서도 아주 효과적이다. 하지만 aldehyde, ketone, bromate 등과 같은 독성의 소독부산물을 생성하며 효과의 지속성이 없고, 후염소 주입설비가 추가로 필요한 단점이 있다. 또한, 오존 발생기가 고가이고, 배수 시스템에서 미생물이 증식할 우려가 있다.<sup>6,7)</sup> 그리고 대부분의 정수처리에 사용되는 염소는 경제적이지만 금속부식력이 강하고, 인체에 유해한 가스와 trihalomethane (THM)과 같은 소독부산물을 생성한다.<sup>3,8)</sup> Alum, ferric sulfate, ferric chloride와 같은 기존 응집제는 주입량과 슬러지 배출량이 많아 처리비용이 증가하는 문제점이 있다.<sup>9)</sup>

최근 산화, 소독 및 응집기능을 동시에 지닌 ferrate를 수처리제로 사용하는 연구가 활발히 진행 중이다. Ferrate는 6가 산화상태의 철로 pH 전영역에서 강한 산화제 및 응집제로 작용하며, 산성용액에서 강산화제로 알려진 오존(2.07 V)보다 더 높은 산화환원전위(2.2 V)를 갖는다(Table 1).<sup>10)</sup>

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: kimmj@hhu.ac.kr

Tel: 051-410-4433

Fax: 051-410-4433

**Table 1.** Relative reduction potential of the oxidants/disinfectants used in the aqueous solution<sup>10)</sup>

Oxidant	Acidic medium(E°,V)	Basic medium(E°,V)
Fluorine	3.03	2.23
Hydroxyl Radical	2.80	2.06
Atomic Oxygen	2.42	1.78
<b>Ferrate</b>	<b>2.20</b>	<b>0.70</b>
Ozone	2.07	1.52
Hydrogen peroxide	1.77	1.30
Perhydroxyl Radical	1.70	1.25
Permanganate	1.68	1.24
Chlorine Dioxide	1.57	1.15
Chlorine	1.36	1.0
Oxygen	1.20	0.88

또한 최종 분해 산물인 Fe(III)은 환경친화적인 응집제로 사용될 수 있다.<sup>9-11)</sup> Potassium ferrate ( $K_2FeO_4$ )는  $Na_2FeO_4$ ,  $BaFeO_4$ ,  $Ag_2FeO_4$  등과 같은 6가 철 유도체 중에서 가장 많이 사용되는데, 이는 다른 화합물보다 합성이 쉽고 건조한 환경에서 오랫동안 안정하기 때문이다.<sup>12)</sup> Potassium ferrate가  $As^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$  등의 중금속 제거에 효과가 있다는 사실이 보고되었으며,<sup>13,14)</sup> 또한 NOM 제거에도 ferrate를 사용한 많은 연구결과들이 보고되었다.<sup>7,13-17)</sup>

본 연구에서는 고순도로 합성한 potassium ferrate를 이용하여 용액 중의 중금속을 제거하였으며, 또한 humic acid (HA)와 중금속으로 동시에 오염된 강물에 ferrate를 적용하여 그 처리 가능성을 알아보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. Potassium ferrate ( $K_2FeO_4$ ) 합성 및 분석

수처리 실험에 사용한 potassium ferrate ( $K_2FeO_4$ )는 De-laude와 Laszlo,<sup>12)</sup> Licht<sup>18)</sup>이 고안한 방법으로 합성하였다. 합성한 물질을 다음 기기를 이용하여 분석하였다; UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-1201), FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum GX), XRD (Philips, X'Pert-MPD system), SEM (Hitachi, S-2400).<sup>17)</sup> 순도는 chromite 적정법으로 측정하였다.<sup>18,19)</sup>

### 2.2. 대상 시료

본 연구에 사용한 강물 시료는 부산 낙동강에서 채취하였다. 채취한 시료를 밀봉하여 실험실로 옮긴 후, 0.45  $\mu m$  여과지로 부유물질을 제거하고 냉장보관하였다. 여과한 시

**Table 2.** Physical and chemical properties of water sample (Nakdong River in Busan, Korea)

Parameters	Values
UV <sub>254</sub> (mg/L)	3.34
pH	7.65
TOC (mg/L)	5.01

료의 물리화학적 특성을 UV-Vis spectrophotometer, pH meter (Orion, model 420), TOC Analyzer (Shimadzu, TOC-Vcph)를 이용하여 알아보았고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.<sup>17)</sup>

### 2.3. Ferrate 주입량에 따른 중금속 제거효율 변화

처리대상 중금속은 Cu, Mn, Zn이었으며,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ 를 각각 초순수(Milli-Q)에 녹여 0.1 mM 농도로 제조하였다. 각각의 중금속 시료 100 mL에 ferrate 0.03~0.7 mM (as Fe)을 주입하고 20°C, 300 rpm에서 1분, 35 rpm에서 20분간 교반하여 여과하였다. 처리 전후의 중금속 농도는 AAS로 측정하였다.

또한, 세 가지 중금속이 혼합되어 있는 시료에서 ferrate에 의한 각 중금속의 제거효율을 알아보기 위해, Cu, Mn, Zn 각각의 농도가 0.1 mM이 되도록 혼합시료를 제조하였다. 혼합시료 100 mL에 ferrate 0.03~0.7 mM (as Fe)을 주입한 다음, 20°C, 300 rpm에서 1분, 35 rpm에서 20분간 교반하고 여과한 후 처리 전후의 중금속 농도를 AAS로 측정하였다.

### 2.4. Ferrate를 이용한 HA와 중금속 동시 제거

Ferrate를 이용해서 HA와 중금속을 동시에 제거하는 실험의 대상시료를 다음과 같이 두 가지로 나누어서 제조하였다: 1) HA와 한 가지 중금속(Cu, Mn, Zn)만 혼합한 시료, 2) HA와 모든 대상 중금속을 혼합한 시료. 첫번째 경우는 낙동강물에 HA (Fluka) 농도가 약 10 mg/L, 그리고 대상 중금속(Cu, Mn, Zn) 농도가 각각 0.1 mM이 되도록 세 가지 시료를 제조하였다: HA+Cu, HA+Mn, HA+Zn. 그리고 두번째 경우는 첫번째와 같은 종류와 농도로 하되 HA와 세 가지 중금속을 모두 혼합해서 제조하였다: HA+Cu+Mn+Zn. HA 농도는 10 mg/L, 각 중금속 농도는 0.1 mM이었다.

HA와 중금속이 혼합된 네 가지 시료 100 mL씩을 삼각 플라스크에 각각 넣은 다음 ferrate 농도가 0.03~0.7 mM (as Fe)이 되도록 고체 ferrate를 주입하였다. 20°C, 300 rpm에서 1분, 35 rpm에서 20분간 교반하고 여과하였다. 처리 전후의 HA 농도를 UV<sub>254</sub>로, 그리고 중금속 농도를 AAS로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Potassium ferrate ( $K_2FeO_4$ ) 합성 및 분석

합성한 potassium ferrate ( $K_2FeO_4$ )는 검은색을 띠는 자주색 고체이었다. 수율은 48~53%, 순도는 93~96%이었다. 합성한 고체분말이 potassium ferrate인지를 확인하기 위해 UV/Vis, FT-IR, XRD, SEM으로 분석하였고 이때 나타나는 피크를 기존 문헌의 결과와 비교하였다.<sup>17)</sup> UV/Vis spectrophotometer를 이용해서 전 파장을 분석한 결과 505 nm에서 피크를 보였고, FT-IR 분석 결과도 기존 문헌의 결과와 마찬가지로 800  $cm^{-1}$ 에서 피크를 보였다. XRD로 분석

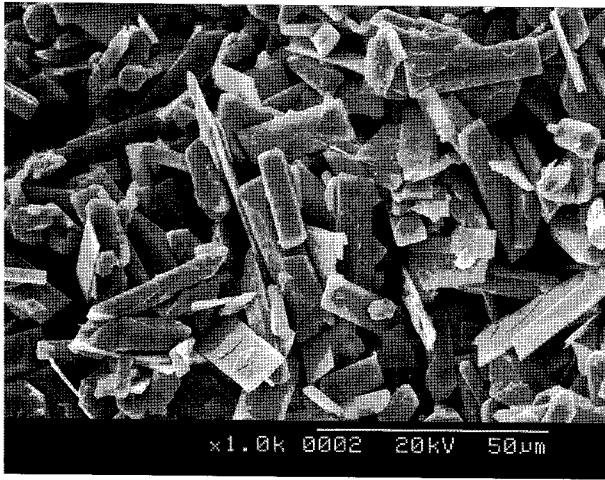


Fig. 1. Image of potassium ferrate analyzed by SEM.

한 결과 역시 기존 문헌과 일치하였으며, 합성한 고체분말을 분석했을 때 나타나는 피크가 potassium ferrate의 피크와 90% 이상 일치하는 것으로 보아 확실히 potassium ferrate임을 알 수 있었다.<sup>18,20)</sup> Fig. 1은 SEM 분석에 의한 ferrate 입자 표면을 보여준다.

### 3.2. Ferrate 주입량에 따른 중금속 제거효율 변화

Fig. 2는 ferrate 주입량에 따른 중금속 제거효율 변화를 나타낸 것이다. 0.03~0.7 mM ferrate (as Fe)를 이용해서 0.1 mM Cu 시료를 처리했을 때 제거효율이 28.3~99.3% 이었고, Mn은 21.8~73.2%, Zn은 18.3~99.8%가 제거되어 ferrate가 중금속 제거에 효과적임을 확인하였다(Fig. 2.(a)). 0.1 mM Cu와 Mn을 최대로 제거하기 위한 적정 ferrate 주입량은 0.1 mM, 0.1 mM Zn의 경우는 0.3 mM이었다. 세 가지 중금속(Cu, Mn, Zn)을 혼합하여 만든 시료의 경우, ferrate 주입농도가 0.03~0.1 mM과 같이 낮은 때는 단일 중금속을 처리할 때에 비해서 제거효율이 낮았다. 그러나 ferrate를 0.3 mM 이상으로 충분히 주입하면 중금속 혼합시료에서도 제거효율이 크게 향상되어 ferrate의 응집 효과를 확인할 수 있었다. 혼합시료에서 각 중금속의 제거효율은 다음과 같다: 19.4~99.6% (Cu), 15.4~98.3% (Mn), 6.0~74.1% (Zn)(Fig. 2.(b)).

Ferrate에 의한 중금속 이온 제거반응은 다음과 같은 두 가지 기작으로 설명할 수 있다. 첫째, 중금속 양이온은 ferrate 음이온과의 화학결합을 통해 제거될 수 있다. 수중에서 ferrate는 pH에 따라 4가지 종( $H_3FeO_4^+$ ,  $H_2FeO_4$ ,  $HFeO_4^-$ ,  $FeO_4^{2-}$ )의 형태로 존재하며  $pK_a$ 값은 다음과 같다:  $pK_1=1.6$ ,  $pK_2=3.5$ ,  $pK_3=7.3$ . 이 실험 조건처럼 중성(pH 7.65)인 물에서 대부분의 ferrate는  $HFeO_4^-$ 로 존재하며, 중금속 양이온은  $HFeO_4^-$ 와의 결합을 통해 침전될 수 있다.<sup>21,22)</sup> 둘째, ferrate는 pH 9~10 이외의 pH에서는 아주 불안정하여 물에서 빠르게 환원되며 이때 생성되는  $Fe(OH)_3$ 은 응집제로서 작용하는데,<sup>10)</sup> 이 응집제 표면에 중금속 이온이 흡착하여 제거될 수 있다.

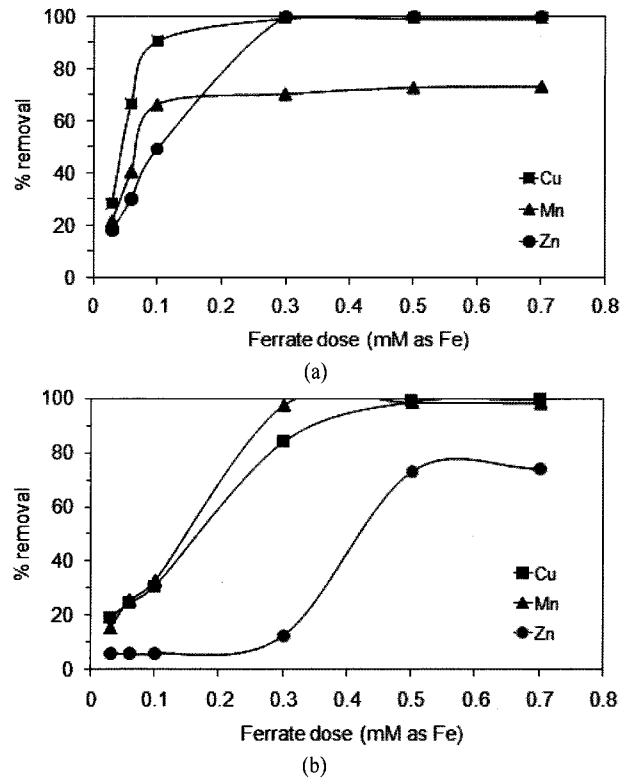


Fig. 2. Removal efficiencies of Cu, Mn, and Zn depending on the ferrate dose. (a) 0.1 mM single heavy metal solution, (b) mixture of three 0.1 mM heavy metals.

### 3.3. Ferrate를 이용한 HA와 중금속 동시 제거

HA와 각 중금속을 혼합한 시료에 ferrate를 첨가하기 전에 이미 플라스크 바닥에 연한 노란색의 물질이 엉겨있었다. 이는 HA의 음이온 작용기(Fig. 3)와 중금속 양이온이

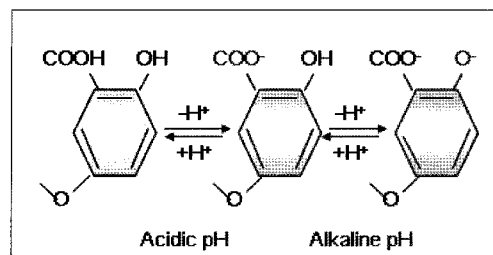


Fig. 3. Ionization reaction of acidic functional groups in NOM depending on the pH of solution.<sup>23)</sup>

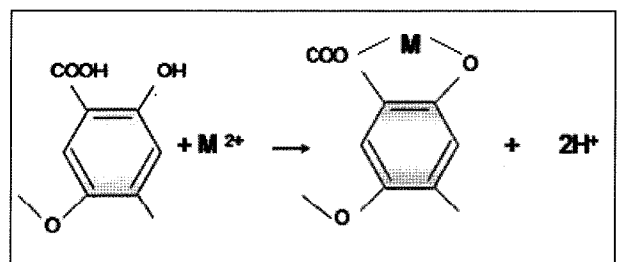


Fig. 4. Formation of stable complex by the reaction between the functional groups of NOM and the heavy metal (M).<sup>23)</sup>

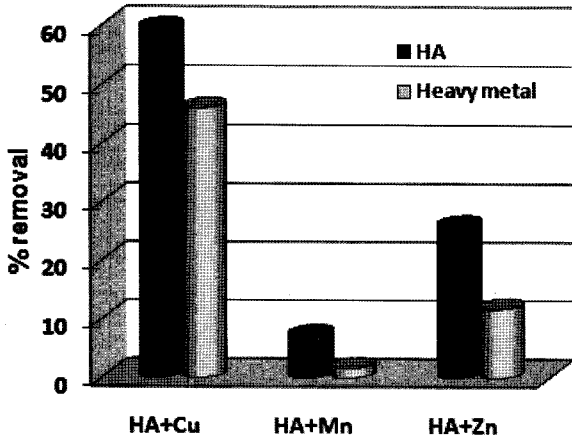
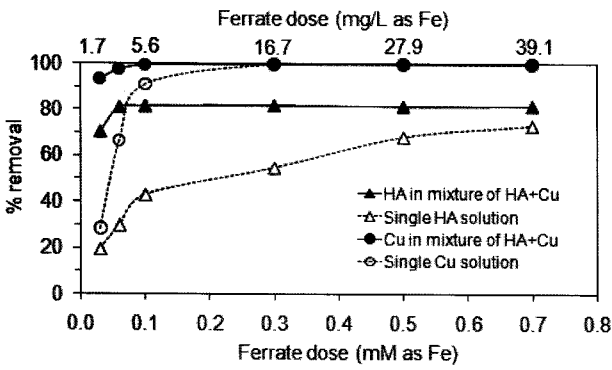


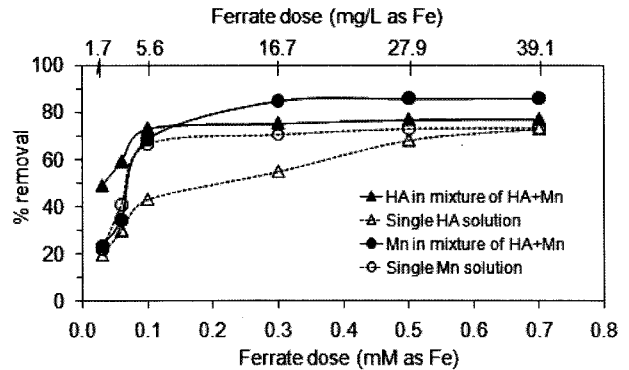
Fig. 5. Complex formation rates between 10 mg/L HA and 0.1 mM heavy metals (Cu, Mn, and Zn).

안정한 착화합물(예, COO-M-O)을 형성하기 때문이라고 사료된다(Fig. 4).<sup>23,24)</sup> Fig. 5는 HA와 중금속(Cu, Mn, Zn)의 반응에 의한 각각의 제거율(혹은 착화합물 형성 비율)을 보여준다. HA와 중금속의 반응으로 HA와 Cu는 각각 59.6%와 46.1%가 제거되었고, HA와 Mn은 각각 7.3%와 1.6%, HA와 Zn은 각각 26.0%와 11.8%가 제거되었다.

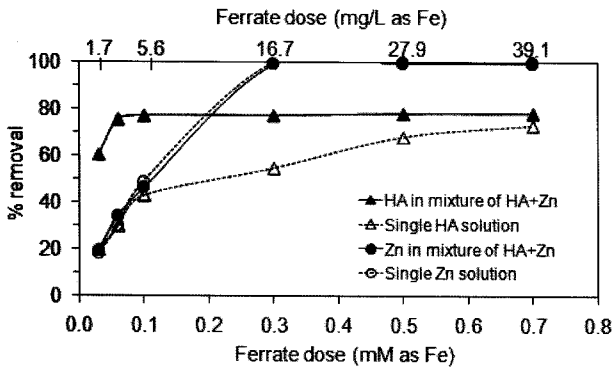
Fig. 5의 결과는 2가 중금속 착화합물의 안정성 서열과 관련이 있다. 리간드와 배위결합을 형성하는 특성에 따라서 중금속 이온을 두 그룹으로 나눌 수 있는데, 하나는 산소를 포함하는 리간드(예, -O-, -COO-, C=O)와 착화합물을 형성하는 그룹이고 다른 하나는 N, P 그리고 S를 포함하는 리간드와 우선적으로 결합하는 그룹이다. Cu<sup>2+</sup>는 이 두 가지 그룹에 모두 해당하는 중금속으로 HA에 존재하는 모든 음이온 작용기와 결합할 수 있고 착화합물의 안정성이



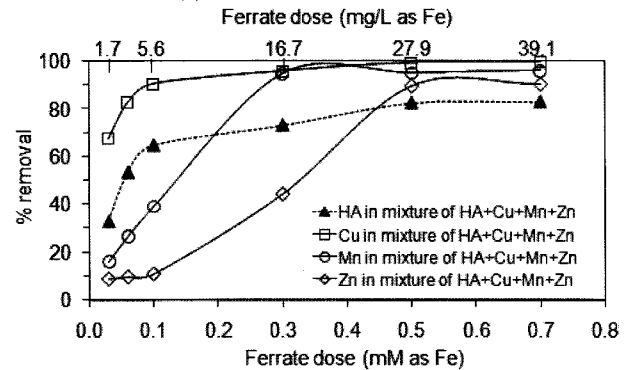
(a) mixture of HA and Cu



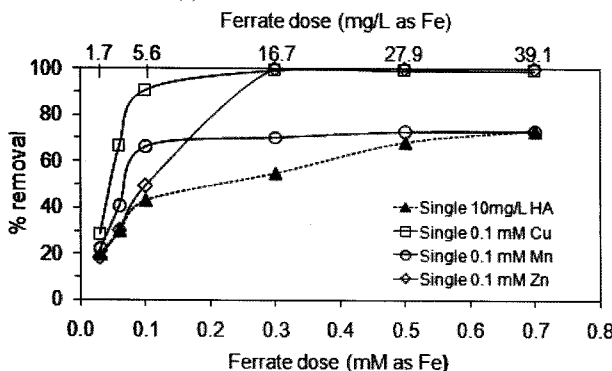
(b) mixture of HA and Mn



(c) mixture of HA and Zn



(d) mixture of HA, Cu, Mn, and Zn



(e) single HA, Cu, Mn, and Zn

Fig. 6. Removal efficiencies of 10 mg/L HA and 0.1 mM heavy metals by the ferrate doses of 0.03~0.7 mM (1.7~39.1 mg/L as Fe).

매우 높다. 한편,  $Zn^{2+}$ 와  $Mn^{2+}$ 는 두 번째 그룹에 해당하는 중금속이다.<sup>23)</sup> 이러한 2가 중금속 양이온의 특성은 HA와 중금속 혼합시료에서 각 중금속의 착화합물 형성 정도와 일치하였으며, ferrate를 이용한 각 중금속 제거실험에서 보여진 제거효율과도 관련이 있었다.

Fig. 6은 HA와 중금속의 혼합용액에서 각 물질의 제거효율을 ferrate 주입량 변화에 따라 살펴본 것이다. 혼합용액에서의 제거효율을 단일 HA 혹은 단일 중금속 용액에서의 결과와 비교하였다. HA와 Cu를 혼합한 시료로부터 노란색 물질을 여과하여 제거한 후, 0.03~0.7 mM (as Fe) (1.7~39.1 mg/L as Fe) ferrate를 주입하면 HA는 70.3~81.5%, Cu는 93.2~100%가 처리되었다(Fig. 6(a)). 이는 HA만 ferrate로 처리하였을 때의 제거효율인 19.7~73.0%와 Cu만 따로 처리하였을 때의 28.3~99.3%보다 높은 효율이었다. HA와 Mn, HA와 Zn 혼합시료의 경우에도 HA, Mn, Zn을 각각 따로 처리했을 때 보다 제거효율이 크게 향상되었다(Fig. 6(b)-(c)). 또한, Fig. 6(d)를 살펴보면 HA와 대상중금속(Cu, Mn, Zn)이 모두 혼합된 경우에도 ferrate가 효과적으로 작용함을 알 수 있으며, 이 결과를 단독시료에 대한 결과인 Fig. 6(e)와 비교해보면 HA와 중금속 혼합시료의 제거효율이 각각을 따로 처리했을 때 보다 높은 것을 확인할 수 있다. 앞서 언급한 것처럼 혼합시료에서는 HA와 중금속이 반응하여 ferrate 주입 전에 일부 제거되었고, 남은 HA와 중금속은 ferrate에 의해 제거되었다.

#### 4. 결론

Ferrate는 Cu, Mn, Zn과 같은 중금속 처리에 아주 효과적이었다. 0.1 mM Cu와 Mn을 제거하기 위한 적정 ferrate 주입량은 0.1 mM이었으며 0.1 mM Zn의 경우는 0.3 mM이었다. 또한, ferrate는 humic acid와 중금속의 동시 제거에도 큰 효과를 보였다. 이 결과들은 수처리에서 중요한 두 가지 공정인 산화 및 응집과정이 ferrate에 의해 단일화될 수 있음을 보여준다.

#### 사사

본 연구는 한국학술진흥재단 2005년도 선도연구자지원사업(과제번호: D00422)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Ahluwalia, S. S. and Goyal, D., "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater," *Bioresour. Technol.*, **98**, 2243~2257(2007).
- Chiang, P. C., Chang, E. E., and Liang, C. H., "NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes," *Chemosphere*, **46**, 929~936(2002).
- Alsheyab, M. A. and Munoz, A. H., "Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide ( $H_2O_2/O_3$ )," *Desalination*, **194**, 121~126(2006).
- Rizzo, L., Belgiorno, V., Gallo, M., and Meric, S., "Removal of THM precursors from a high-alkaline surface water by enhanced coagulation and behaviour of THMFP toxicity on D-manga," *Desalination*, **176**(1-3), 177~188(2005).
- Bose, P. and Reckhow, D. A., "The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation," *Water Res.*, **41**, 1516~1524(2007).
- 최동진, 박중현, 박희경, "Humic acid를 포함한 상수의 오존처리에 따른 Aldehyde류의 생성에 관한 연구," 대한 환경공학회지, **20**(3), 385~396(1998).
- Jiang, J. Q., Wang, S., and Panagouloupoulos, A., "The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment," *Chemosphere*, **63**, 212~219(2006).
- Rook, J. J., "Formation of haloforms during chlorination of natural waters," *Water Treat. Exam.*, **23**, 234~240(1974).
- Jiang, J. Q. 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).
- Sharma, V. K., "Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant," *Adv. Environ. Res.*, **6**, 143~156(2002).
- Cho, M., Lee, Y. H., Choi, W. Y., Chung, H. M., and Yoon, J. Y., "Study on Fe(VI) species as a disinfectant: Quantitative evaluation and modeling for inactivating Escherichia coli," *Water Res.*, **40**, 3580~3586(2006).
- Delaude, L. and Laszlo, P., "A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI)," *J. Org. Chem.*, **61**, 6360~6370(1996).
- Bartzatt, R., Cano, M., Johnson, L., and Nagel, D., "Removal of toxic metals and nonmetals from contaminated water," *J. Toxicol. Environ. Health*, **35**(4), 205~210(1992).
- Fan, M. H., Brown, R. C., and Huang, C. P., "Preliminary studies of the oxidation of arsenic(III) by potassium ferrate," *Int. J. Environ. Pollut.*, **18**(1), 91~96(2002).
- Qu, J. H., Liu, H. J., Liu, S. X., and Lei, P. J., "Reduction of fulvic acid in drinking water by ferrate," *J. Environ. Eng.-ASCE*, **129**(1), 17~24(2003).
- Jiang, J. Q. and Wang, S., "Enhanced coagulation with potassium ferrate(VI) for removing humic substances," *Environ. Eng. Sci.*, **20**(6), 627~633(2003).
- 임미희, 김명진, "Potassium ferrate(VI)를 이용한 자연유기

- 물질 제거,” 대한환경공학회지, **29**(12), 1337~1344(2007).
18. Licht, S., Naschitz, V., Halperin, L., Halperin, N., Lin, L., Chen, J., Ghosh, S., and Liu, B., “Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron Fe(VI) battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization,” *J. Power Sources*, **101**, 167~176(2001).
  19. Schreyer, J. M., Thompson, G. W., and Ockerman, L. T., “Oxidation of chromium(III) with potassium ferrate (VI),” *Anal. Chem.*, **22**, 691(1950).
  20. Li, C., Li, X. Z., and Graham, N., “A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate,” *Chemosphere*, **61**, 537~543(2005).
  21. Lee, Y., Um, I. H., and Yoon, J., “Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation,” *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5750~5756(2003).
  22. Graham, N., Jiang, C. C., Li, X. Z., and Jiang J. Q., “The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate,” *Chemosphere*, **55**, 949~956(2004).
  23. Stevenson, F. J., “Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions,” Second Edition, John Willey & Sons Inc., New York, 213 and 378~381(1994).
  24. Seki, H. and Suzuki, A., “Adsorption of heavy metal ions onto insolubilized humic acid,” *J. Colloid Interface Sci.*, **171**, 490~494(1995).