



액상 ferrate(VI)를 이용한 고리형 화합물 분해 특성 연구

Degradation of cyclic compounds by liquid ferrate(VI) manufactured by an innovative method

정선영·김일규*
Sun-Young Jung·Il-Kyu Kim*

부경대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

pp. 001-010

pp. 011-018

pp. 019-025

pp. 027-035

pp. 037-045

pp. 047-053

pp. 055-065

ABSTRACT

The stability of liquid ferrate(VI) produced by an innovative method was confirmed and the degradation characteristics of cyclic compounds(Benzene, Aniline, Toluene, 1,4-Dioxane) by liquid ferrate(VI) were investigated under the same reaction conditions. When it was compared with the ferrate manufactured by the wet oxidation method, the liquid ferrate was more stable. And the stability of liquid ferrate was tested at the storage temperature. As a result, only 17.7% of liquid ferrate(VI) has decomposed at the storage temperature(4°C) for 28 days. Among the cyclic compounds, the aniline was rapidly degraded compare to other cyclic compounds, which seems to be due to the electron-donating ability of the substituent, -NH₂ group. Especially, when 1,4-dioxane was compared with benzene, the decomposition rate of 1,4-dioxane was lower than that of benzene, suggesting that oxygen atoms hinder the electrophilic reaction. Among 4 cyclic compounds, it was observed that aniline has the highest rate constant than those of other cyclic compounds.

Key words: Cyclic compounds, Liquid Ferrate(VI), Oxidation, Stability

주제어: 고리형 화합물, 액상 페레이트, 산화, 안정성

1. 서론

최근 산업화와 도시화에 따라 각종 독성, 발암성 등이 나타날 수 있는 유해오염물질들이 생겨나면서 수질, 대기, 토양 및 지하수 등의 광범위한 영역에 지속적인 오염부하를 가중시키고 있다. 그에 따라 기존의 수처리로는 처리가 힘든 물질들이 지표수, 지하수, 공기, 식품 등에서 검출되면서 인간의 건강 및 수생태계에 여러 악영향을 끼치게 되었고(Park et al., 2015), 최근 국민의 생활수준이 높아지고 삶의 질에 대한 관심

이 커지면서 화학물질의 위해성에 대한 관심이 증가하고 있다 (Lee et al., 2012). 환경 중으로 배출되는 화학물질의 대부분은 대기로 배출되고, 총 배출량의 0.3% 정도가 수계로 배출되고 있어 대기 배출에 비해 수계 배출량이 작으나, 대기로 배출된 유해물질은 강우 시 빗물에 의해 하천, 호소, 바다 등 수계에 유입되어 잠재적인 수계 오염원이 될 수 있으며(Yu, 2009), 수계로 배출된 발암물질이나 내분비계 장애물질(Endocrine disrupters, EDs) 등과 같은 유해물질의 위해성이 높기 때문에 수계 배출에 주목하고 있다 (Lee et al., 2012; Kim et al., 2016). 이러한 위해성이 높은 난분해성 유기화합물들은 주로 벤젠이나 벤젠 고리에

Received 20 November 2017, revised 23 January 2018, accepted 29 January 2018

*Corresponding author: Il-Kyu, Kim (E-mail: ikkim@pknu.ac.kr)

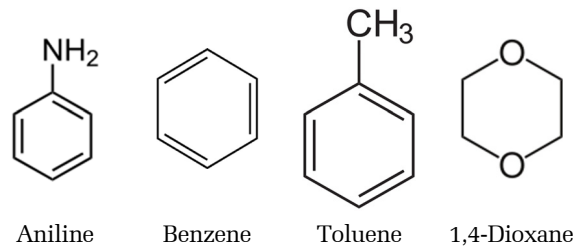


Fig. 1. Structure of cyclic compounds.

알킬기, 아민기 등의 관능기가 붙어 만들어진 독성이 높은 물질이거나 고리 구조상에 존재하는 산소, 황 등의 여러 원소가 존재하는 물질이다(Fig. 1). 따라서 유해오염물질을 효과적으로 처리하는 데 있어 다양한 수처리 기술이 개발되어지고 있으며 최근 다양한 종류의 오염물질들을 효과적으로 처리할 수 있는 산화제로서 ferrate(VI)가 많은 연구자들의 관심이 집중되어 왔다 (Sharma, 2010; Lee et al., 2011)

Ferrate(VI)는 6가 상태의 철로서, pH 전 영역에서 강력한 산화제 및 응집제로 작용할 수 있으며, 특히 산성 영역에서 강산화제로 알려진 오존, 과산화수소, 이산화염소에 비해 더 높은 산화력을 가지고 있다 (Sharma, 2002). 이러한 특성으로 다양한 오염물질의 산화에 적용이 가능하며, ferrate(VI)는 hydrogen sulfide (Sharma et al., 1997), 페놀 및 페놀계 내분비교란물질(Lee et al., 2005) 등 산화제로서 효과적으로 처리할 수 있는 것으로 조사되었다. 따라서 ferrate(VI)의 제조에 관한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, $K_2FeO_4(s)$, $Na_2FeO_4(s)$ 가 쉽게 제조될 수 있으며 K_2FeO_4 의 경우 다른 화합물보다 합성이 쉽고, 건조한 환경에서 오랫동안 안정하기 때문에 여러 가지 유도체 중에서 가장 많이 이용되고, 현재 가장 널리 사용되고 있다 (Delaude et al., 1996). 그러나 K_2FeO_4 와 같은 고체염 형태로 제조할 경우 Fe(III)의 차아염소산염 산화와 다른 ferrate(VI) 염으로부터의 침전 과정이 포함되어 복잡한 정제과정이 필요하며 이에 따른 다량의 시약이 소모되는 단점이 있다 (Licht et al., 2005). 그러므로 수처리에 적용하기 위하여 경제적이고 오랫동안 안정하게 사용할 수 있는 ferrate(VI) 제조법이 필요하며 최근 Sharma의 연구에 의해 안정적인 액상 상태의 ferrate(VI)가 개발되었다 (Sharma, 2015).

따라서 본 연구에서는 최근 개발된 제조방법을 기반으로 액상 상태의 ferrate(VI)를 제조하여 기존 습식 산화법과의 산화 지속력을 비교하였으며 보관온도에

따른 ferrate(VI)의 안정성을 확인해보고자 한다. 그 후 제조된 ferrate(VI)를 이용하여 같은 pH, 온도조건일 때 고리형 화합물인 benzene, aniline, toluene과 1,4-dioxane의 분해성능을 비교하여 반응특성을 도출하였으며, 각 화합물질의 반응속도를 알아보려고 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 재료

2.1.1 시약

본 연구에 사용된 benzene, aniline, toluene은 Junsei사 제품(순도 99%)을 사용하였으며, 1,4-dioxane은 Sigma-Aldrich사(Anhydrous, >99.8%) 제품을 사용하였다. Ferrate(VI)를 제조하기 위해 사용된 sodium peroxide (Na_2O_2 , 순도 95%)와 iron(III) oxide (Fe_2O_3 , 순도 98%)은 Alfa Aesar사 제품을 사용하였으며, sodium hypochlorite ($NaOCl$, >8%)과 sodium hydroxide ($NaOH$, 순도 97%)은 Junsei 사 제품을 사용하였다. Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 순도 99%)와 sodium dihydrogen phosphate dodecahydrate ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, 순도 99%)는 ferrate(VI)의 농도를 결정하기 위해 사용되는 시약으로 Yakuri사 제품을 이용하였다. 그리고 수용액의 pH를 조절하기 위해 Samchun 사의 nitric acid (HNO_3)를 사용하였다. 농도 분석을 위한 추출에 사용된 hexane과 dichloromethane (DCM)은 B&J ACS 사(순도 99% 이상, HPLC grade) 제품을 이용하였다.

2.1.2 실험장치

본 실험에서 사용된 반응기의 용량은 약 700 mL인 이중형 원통형의 투명한 pyrex glass로 제조되었다. 반응이 진행되는 동안 반응기 내부의 수용액의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 반응기의 외부 냉각관에 냉각수를 순환시켰다. 반응기 상부에는 온도계와 pH meter를 설치하여 수온과 pH를 측정하였다. 또한 반응기 하부에 교반기를 설치하고 magnetic bar를 이용하여 반응 용액이 반응기 내에서 균질한 상태를 유지하도록 일정한 속도로 교반시켜 주었다. 그리고 반응기 내부에는 시료를 가득 채워 head space가 거의 남지 않도록 하였으며, 반응기 상부는 Teflon tape을 이용하여 외부와의 접촉을 차단하였다.



2.2 실험 방법

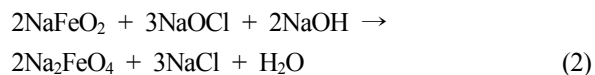
2.2.1 Stable Liquid Ferrate(VI) 제조 방법

Sharma에 의해 제안된 방법을 기반으로 제조하였으며, 제조방법은 다음과 같다.

먼저, 반응식 (1)와 같이 Na_2O_2 와 Fe_2O_3 를 도가니 안에 넣고 골고루 잘 섞어준다. 그 후 고온전기로를 이용하여 500°C 에 30분 동안 태운 뒤 도가니를 꺼내 상온으로 방냉시킨 다음, 이 과정을 한 번 더 반복한 후 도가니 안의 시약들을 가루로 만들어주면 검은 NaFeO_2 가 생성된다.



다음으로, 냉장 보관된 NaOCl 60 mL에 제조한 NaFeO_2 를 2 g 취하여 넣어 교반시켜준다. 그 후 NaOH 20 g을 넣게 되면 발열되면서 짙은 보라색의 시약이 만들어지는데, 시약이 완전히 녹을 때까지 교반한다. 제조된 시약을 식힌 후 GF/F 여과지와 가지달린 삼각플라스크를 준비하여 여과한다. 여과된 시약을 공기가 들어가지 않도록 보관하게 되면 stable liquid ferrate(VI)를 제조하게 된다. 반응식 (2)는 다음과 같다.



제조된 ferrate(VI) solution 내에 일정한 양의 ferrate(VI)가 생성되었는지 확인하기 위하여 buffer solution을

제조하였으며, 매 실험 시 buffer solution과 DR 5000 흡광광도계(Hach)를 이용하여 제조된 ferrate(VI)의 양을 측정하여 실험의 신뢰도를 확보하고자 하였으며 액체 상태의 ferrate(VI)의 지속력 및 온도에 따른 안정성을 파악하기 위하여 일정한 시간간격으로 측정하였다.

2.2.2 분해 실험

본 연구에서의 실험방법을 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 ferrate(VI)를 이용하여 분해 실험을 진행하였다. 화합물 100 ppm을 각각 증류수에 녹여 24시간 동안 교반하여 녹인 다음 초기 농도를 5 ppm로 희석하여 실험에 이용하였다. 반응은 ferrate(VI) 주입 즉시 교반과 함께 시작하여 10분 동안 반응시켰으며 시간대별 분해율 측정을 위해 일정 시간 간격 sample을 채취 후 Liquid-Liquid Extraction(LLE) 방법으로 추출하고 수층과 용매층의 완전한 분리를 위해 원심분리기에서 3,000 rpm으로 1분간 원심분리를 실시하였다. 분리 후 용매층만 따로 취하여 2 μL GC 주입용 실린지를 이용하여 GC-FID에 직접 주입하여 분석하였다. GC 조건은 분석에 사용된 기기는 flame ionization detector (GC/FID, Agilent 6890N)이며 column은 HP-5MS (5% Phenyl)-methylpolysiloxane (30m \times 0.25mm, 0.25 μm)을 사용하였다. 각 화합물에 대한 분석조건은 Table 1과 같으며, 운반 기체는 일정 유량으로 흐르는 초고순도 (99.999%) 질소와 공기, 수소 가스를 이용하였다.

본 연구에서는 분해 효율에 영향을 주는 영향 인자에서 pH는 중성, ferrate(VI) 주입량을 0.0834 mM, 수

Table 1. Condition of GC/FID

	Parameter	Condition
Aniline	Oven temp. program	50°C (2 min) \rightarrow 150°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)
	Injection Temp.	200°C
	Detector Temp.	280°C
Benzene	Oven temp. program	30°C (10 min) \rightarrow 150°C ($8^\circ\text{C}/\text{min}$)
	Injection Temp.	50°C
	Detector Temp.	200°C
1,4-Dioxane	Oven temp. program	30°C (7 min) \rightarrow 90°C ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 200°C ($30^\circ\text{C}/\text{min}$)
	Injection Temp.	200°C
	Detector Temp.	280°C
Toluene	Oven temp. program	35°C (2 min) \rightarrow 120°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$)
	Injection Temp.	210°C
	Detector Temp.	250°C

pp. 001-010

pp. 011-018

pp. 019-025

pp. 027-035

pp. 037-045

pp. 047-053

pp. 055-065

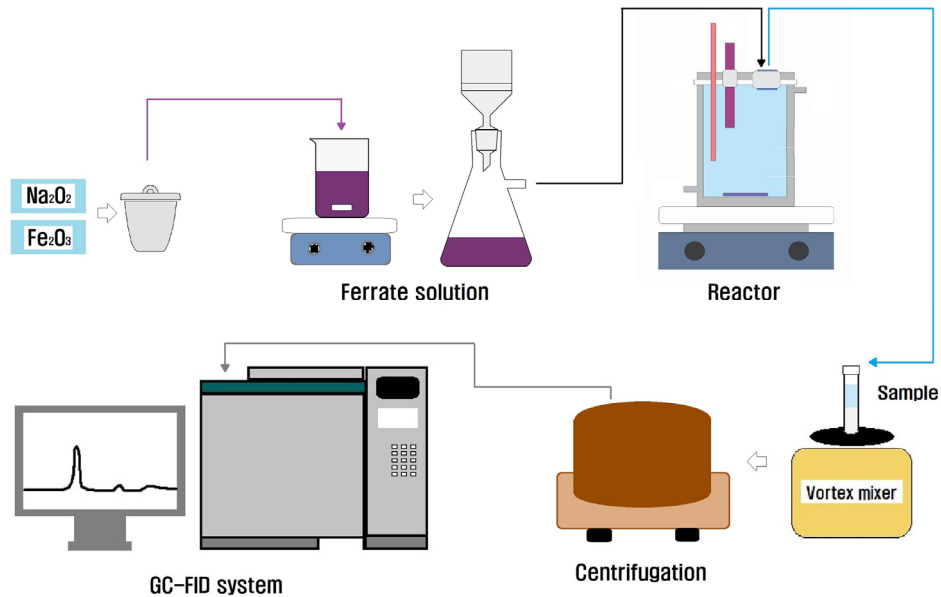


Fig. 2. Schematic diagram for experiment procedure.

용액의 온도를 25°C로 고정하여 이에 따라 각 물질에 대한 분해율을 비교해보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ferrate(VI)

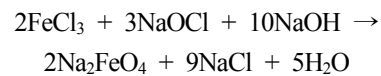
3.1.1 정량 및 정성분석

제조된 stable liquid ferrate(VI)는 진한 보라색을 띠었으며, ferrate(VI)의 농도를 확인하기 위하여 10 mL vial에 phosphorus buffer solution 9.9 mL와 제조한 ferrate(VI)를 0.1 mL 주입하여 100배 희석하였으며, 희석된 ferrate(VI) solution을 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 전 파장 범위의 흡광도를 확인해보았다. 그 결과, 기존 연구(Lee et al., 2004)된 ferrate(VI)의 파장과 일치하였으며 300~800 nm 범위의 파장을 Fig. 3과 같이 나타내었다. 이에 ferrate(VI)는 505 nm에서 최대 흡수파장을 나타내는 것으로 파악되었으며 제조된 ferrate(VI) solution의 농도를 확인한 결과, 약 76,000~82,000 mg/L로 평균 79,000 mg/L의 농도로 제조된 것으로 확인할 수 있었다.

3.1.2 제조방법에 따른 Ferrate(VI) 자가분해 비교

액상 ferrate(VI)의 안정성을 비교해보기 위하여

Ockeman (1951)과 Jiang (2002)의 연구에 따른 습식산화법으로 ferrate(VI)를 제조하여 일정 시간이 지난 ferrate(VI)의 농도 변화를 살펴보았다. 습식산화법으로 제조한 ferrate(VI)는 다음 식에 따라 형성되었다.



Ferrate(VI)를 제조한 후 phosphorus buffer solution에 주입하여 초기 농도와 각각 하루가 지난 후의 ferrate(VI)의 농도를 측정해본 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

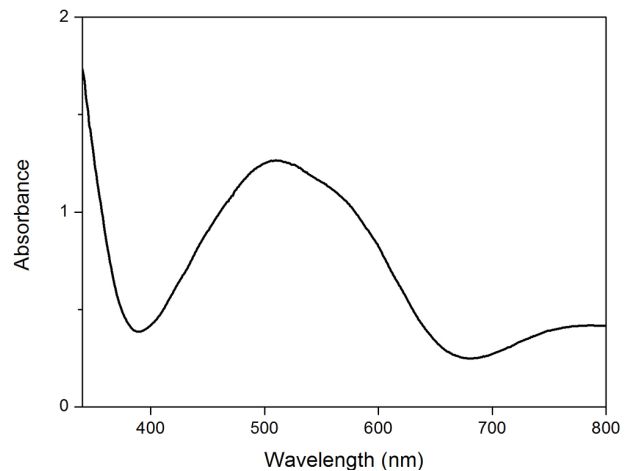


Fig. 3. UV/Vis absorption spectrum of ferrate(VI) in buffer solution (300~800 nm).

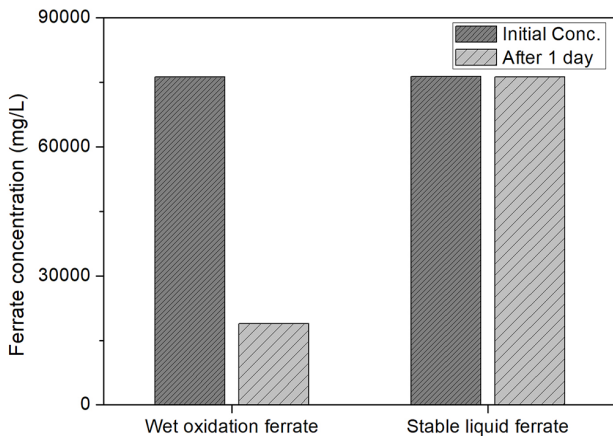


Fig. 4. Comparison of ferrate self-decomposition by manufacturing method (Experimental conditions: pH 9.2 phosphorus buffer, $20 \pm 2^\circ\text{C}$).

습식산화법으로 제조된 ferrate(VI)는 하루동안 약 75% 감소하였으며 stable liquid ferrate(VI)의 경우 약 0.1%가 감소하여 제조된 stable liquid ferrate(VI)는 기존 습식산화법에 비하여 시간이 지남에도 높은 농도를 유지하는 것으로 파악되었다. 기존의 습식산화법으로 제조된 ferrate(VI)의 경우 비교적 높은 용해도 때문에 빠르게 자가분해가 일어나 ferrate(VI)의 농도가 급격히 감소한 것으로 판단된다. 이러한 단점을 보완하여 연구된 stable liquid ferrate(VI)는 중간물질(Ferrite, NaFeO_2)로 제조되며, Sharma(2015)는 다른 방법으로 제조된 ferrate(VI)에 비해 수 주 이상 안정하다고 언급하였다.

3.1.3 보관온도에 따른 Ferrate(VI) 안정성

다음은 보관 온도에 따른 ferrate(VI)의 안정성 변화를 28일 동안 분석한 결과를 나타내었으며 Fig. 5와 같다. Room temperature의 경우 상온 ($20 \pm 5^\circ\text{C}$)중에 보관하였으며, cool temperature의 경우 냉장보관 (4°C)하여 분석하였다. 그 결과, 28일 후의 냉장 보관된 ferrate(VI)가 약 17.7%가 감소되었으며, 상온 보관된 ferrate(VI)는 약 64.9%가 감소되어 냉장 보관된 ferrate(VI)가 보다 안정한 걸 볼 수 있었다. 온도는 ferrate(VI) solution의 안정성에 영향을 미치는 중요한 변수 중 하나이며, 0.5°C 의 온도에서 ferrate(VI) solution이 가장 안정하다 (Wanger et al., 1952). 따라서 실온 조건 이상으로 온도가 높아지게 되면 ferrate(VI)의 안정성은 서서히 감소하게 되며 자체분해속도 또한 빨라질 수

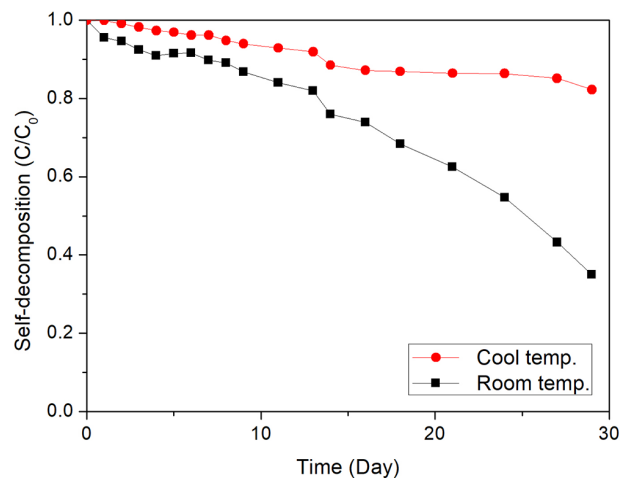


Fig. 5. Comparison on the stability of ferrate(VI) at room temperature($20 \pm 5^\circ\text{C}$) and cool temperature(4°C).

있다 (Kim et al., 2008). 또한 ferrate(VI)는 오랜 시간동안 습기가 없는 공기에서 안정한 상태를 유지하기 때문에(Sharma, 2002) ferrate(VI)의 분해속도는 습도에 달려있으며, 수분에 노출되면 수산화철 나노입자로 천천히 분해된다 (Machala et al., 2009).

3.2 방향족 화합물의 분해 특성 비교

각 화합물의 농도는 5 ppm으로 제조하여 25°C , pH는 중성 상태(pH 6~7), ferrate(VI) 0.0834 mM을 주입했을 때 시간에 따른 분해율을 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과, ferrate(VI) 주입 후 약 30초 만에 aniline은 바로 반응을 하여 분해되었으며 toluene은 2분, benzene의 경우 서서히 분해되었다. 초기농도와 10분 동안 반응했을 때의 최종 분해율을 비교하였을 때 Fig. 7에 나타났으며, benzene, aniline, toluene의 최종 분해율은 각각 15.5%, 98.4%, 42.3%로 최종 분해율은 aniline > toluene > benzene 순으로 나타났다. 일반적으로 방향족 고리가 전자기 풍부할수록 쉽게 산화가 일어날 수 있다(Sharma, 2009). 벤젠고리를 가진 화합물의 유도체들은 육각형의 탄소 고리에 공통적으로 π 구조를 가지고 있지만, 치환된 작용기(Functional group)에서 영구 쌍극자 모멘트와 전자친화도와 같은 별개의 특성을 가지고 있고(Woods et al., 2016), 치환기에 따른 산화제의 반응 효율은 화합물의 구조에 있어 원자의 공간적 배치, 공명 및 자기장 효과 등으로 인해 반응 속도에 영향을 미치게 된다 (Lim, 2006). 또한 치환기 중 전자 수용체 (Electron-accepter) 그룹들은 벤젠고리를 비활성화하여

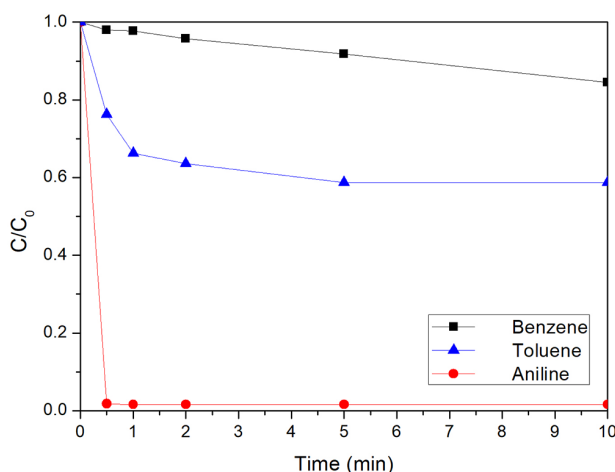


Fig. 6. Degradation of benzene derivatives (Benzene, Toluene, Aniline) (Experimental conditions: C₀ = 5 ppm, pH = neutral, ferrate(VI) dosage = 0.0834 mM, Temp. = 25±1°C).

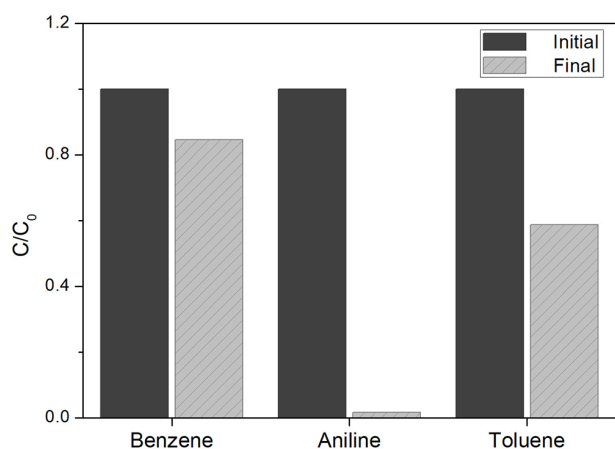


Fig. 7. Comparison on C/C₀ of benzene derivatives.

반응속도가 감소하는 반면, 전자 공여체(Electron-donor) 그룹들은 벤젠고리를 활성화하여 반응속도가 증가하게 된다 (Kim et al., 2012). 본 연구에서 사용된 화합물은 aniline과 toluene으로써 화합물에 치환된 -CH₃(methyl)기와 -NH₂(amino)기가 전자 공여체 그룹에 속하므로 benzene에 비하여 반응성이 높으며 -CH₃기에 비하여 -NH₂기가 더 반응하기 쉬운 치환기이므로 분해율이 높게 나타난 것으로 판단된다.

3.3 Benzene과 1,4-Dioxane의 분해 특성 비교

다음으로 같은 육각형 고리 구조인 benzene과 그와 유사한 1,4-dioxane의 반응을 비교해보았으며, 각 화합

물의 농도는 5 ppm으로 하고 25°C, pH는 중성 상태 (pH 6-7), ferrate(VI) 0.0834 mM을 주입했을 때 초기농도와 10분 동안 반응했을 때의 최종 분해율을 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과, benzene과 1,4-dioxane의 분해율은 각각 15.5%, 13.7%로 나타났으며 분해율에서 크게 차이는 보이지 않았으나, 1,4-dioxane의 분해율이 비교적 낮게 나타났다. 일반적으로 고리 구조상에 존재하는 산소, 황 등 여러 가지 원소가 유기오염물질의 난분해성과 관련이 있는 것으로 알려져 있다 (LaGrega, 1994). 1,4-dioxane의 경우 효율적인 처리 방법으로서 고도산화공정(AOP)인 UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ 등 다양한 산화공정을 이용하여 제거한 연구결과가 있다. Lee et al., (2003)의 연구 결과에 따르면, UV, H₂O₂를 단독으로 사용했을 시 1,4-dioxane의 분해가 거의 이루어지지 않았으며, Park et al., (2005)의 연구결과에서 O₃ 단독 주입 시 낮은 제거율을 보였다고 하였다. 대부분의 1,4-dioxane 분해 연구 결과에서, UV, H₂O₂, O₃를 단독으로 사용했을 경우 1,4-dioxane의 분해율이 거의 없거나 미미한 정도이며 분해에 큰 영향을 주지 못하였다. Bartzatt et al., (1986)의 연구에서 ferrate(VI)가 dimethyl sulfone과 같은 sulfur compounds에 적용한 결과, dimethyl sulfone는 산화시키기 어려웠으며 이는 sulfur atom에 두 개의 oxygen atom이 존재하므로 산소원자가 황의 친핵성을 현저하게 감소시켰다고 하였다. 따라서 1,4-dioxane의 경우 1번과 4번에 위치한 에테르기가 상호대칭을 이루고 있는 안정한 유기 화합물이기 때문에 분해반응에 있어 1,4-dioxane의 구조적 차이와

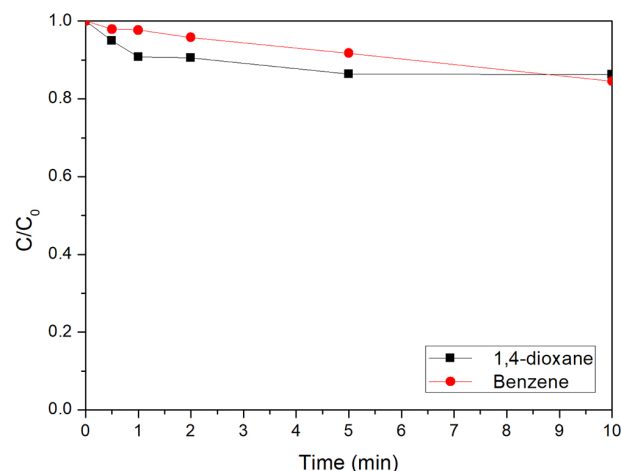


Fig. 8. Degradation of benzene and 1,4-dioxane (Experimental conditions: C₀ = 5 ppm, pH = neutral, ferrate(VI) dosage = 0.08344 mM, Temp. = 25±1°C).



산소 원자의 전자친화능력(Electron-withdrawing effect)이 친전자 반응을 방해하기 때문인 것으로 추정된다(Kincannon et al., 1983; Marinucci et al., 1979; Sander et al., 1991).

그러나 1,4-Dioxane는 ferrate(VI)를 이용한 분해실험에 대한 연구가 많지 않으며 ferrate(VI)와 오염물질 간의 반응속도는 pH, 반응시간, ferrate(VI)의 주입량, 온도 등에 따라 다르기 때문에 여러 조건에서의 ferrate(VI)를 이용한 유해오염물질의 분해 작용에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3.4 반응속도

각 물질별 반응속도를 다음 Table 2에 나타내었다. 같은 조건에서 ferrate(VI)와의 반응속도는 aniline > toluene > 1,4-dioxane > benzene 순으로 나타났다. Ferrate(VI)와 유기 화합물과의 반응 메커니즘은 반응대상에 따라 그 메커니즘이 달라지며 크게 3 가지의 다른 메커니즘으로 나눌 수 있다 (Carr et al., 1985; Sharma, 2002). Ferrate(VI)는 유기·무기물로부터 수소원자를 뺏거나 전자를 뺏고, 또는 산소를 전달함으로써 유기·무기물의 산화를 유도하는 것으로 알려지고 있다. Ferrate(VI)는 매우 선택적인 산화제이며, 다양한 유기 화합물과의 수용액상에서의 반응 속도는 낮게는

Table 2. Rate constant of cyclic compounds

Rate constant	Aniline	Toluene	1,4-Dioxane	Benzene
Kapp	2181.19	272.65	72.89	59.31

Table 3. Second-order rate constants for the reaction of ferrate (VI) with selected phenolic compounds at pH 7 and 25°C

Compound	Structure	Kapp(M ⁻¹ s ⁻¹)
Phenol		7.7 × 10 ¹
4-Methylphenol		6.9 × 10 ²
4-Chlorophenol		1.3 × 10 ²
4-Bromophenol		8.6 × 10 ¹

Note : Source(Lee et al., 2005)

0.01 M⁻¹s⁻¹로부터 높게는 107 M⁻¹s⁻¹에 이르기까지 분포하는 것으로 알려지고 있다 (Yoon, 2006).

Lee et al., (2005)의 연구에 따르면(Table 3), phenol에 붙은 치환기에 따라 반응속도(K_{app})가 달라지는데, 이는 치환기의 전자공여능에 기인하는 것으로, 할로겐 전자가 붙은 4-chlorophenol과 4-bromophenol의 경우 4-methylphenol에 비해 현저하게 차이가 나며 이는 할로겐 원소(-Cl, -Br)가 메틸기(-CH₃)에 비해 산화반응에 있어 저항이 있는 것으로 판단된다.

수많은 유기화합물과 ferrate(VI)와의 반응을 연구한 논문들에서 ferrate(VI)는 수중의 유기·무기 오염물질간의 반응속도는 선택적으로 일어나며, ‘sulfur’나 ‘nitrogen’을 함유한 오염물질과 반응속도가 빨라 이들 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있는 반면, carboxylic acids, aldehyde, alcohols와 같은 작용기를 지닌 유기물과는 반응속도가 상대적으로 느린 특징을 가지고 있다 (Kim, 2007; Licht et al., 2005). 따라서 benzene과 치환기가 붙은 aniline, toluene, 같은 육각형 구조를 나타내는 1,4-dioxane의 구조적 특징과 치환기의 종류에 따라 물질의 반응속도와 생성물의 구조에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 최근 제조방법으로 액상 ferrate(VI)를 제조하여 안정성을 확인하고, 고리형 화합물인 benzene, aniline, toluene, 1,4-dioxane의 분해성을 비교하여 반응 특성을 도출하였으며, 결과는 다음과 같다.

1) 최근 개발된 방법을 기반으로 제조한 ferrate(VI)와 기존의 습식산화법과의 자가분해를 하루 동안 비교한 결과, 기존의 습식산화법에 비하여 보다 안정한 상태를 유지하였다.

2) 제조한 액상 ferrate(VI)는 저온(4°C)에 보관 시 상온(25°C)보다 안정한 상태를 유지하였다. 따라서 기존 제조법보다 안정성이 높은 ferrate(VI)을 바탕으로 향후 full scale 수처리에 활용하기 위한 연구를 수행하는 것이 요구된다.

3) 같은 실험조건에서, 벤젠에 치환된 작용기(-CH₃, -NH₂)에 따라 분해율이 달라졌으며 반응하기 쉬운 치환기와 ferrate(VI)의 산화반응이 빠르게 일어난 것으로 판단된다.

4) 공통적으로 육각형 구조를 가지는 benzene과

pp. 001-010

pp. 011-018

pp. 019-025

pp. 027-035

pp. 037-045

pp. 047-053

pp. 055-065

1,4-dioxane을 같은 조건에서 실험했을 때 1,4-dioxane의 분해율이 비교적 낮았다. 이는 고리 안의 산소 유무이며, 산소 원자가 친전자 반응을 방해하는 것으로 판단되며, 1,4-dioxane의 경우 ferrate(VI)와의 분해 작용에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

5) 각 화합물의 반응속도는 화합물의 구조적 특징과 치환기가 반응속도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 “부경대학교 자율창의학술연구비 지원사업(2017)”의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Bartzatt, R.L., Carr, J. (1986). The kinetics of oxidation of simple aliphatic sulphur compounds by potassium ferrate, *Transition Met. Chem.* 11(3), 116-117.
- Delaude, L., Laszlo, P (1996). A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI), *J. Org. Chem.*, 61, 6360-6370.
- Carr, J.D., Kelter, P.B., Tabatabai, A., Spochal, D., Erickson, J. and McLaughlin, C.W. (1985). Properties of ferrate in aqueous solution: an alternative oxidant in wastewater treatment, *Proc. Conf. Water Chlorin. Chem. Environ. Impact Health Effects*, 5, 1285-1298.
- Jiang, J.Q., Lloyd, B. (2002). 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.
- Kim, H.U. (2008). Treatment of wastewater containing Cyanide and Cu(II)-EDTA with ferrate, Master's Thesis, KwanDong University.
- Kim, H.U., Kim, B.K., Lee, S.M., Yang, J.K., Kim, H.O., Kwan, J.A., and Im, H.S. (2008). Treatment of Wastewater Containing Cu(II)-EDTA Using Ferrate in Sequencing Batch Scale System, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 30(7), 729-734.
- Kim, S.H., Choi, Y.S., Kim, Y.H., Kim, J.M., Chang, G.S., Bae, S.J., and Cho, Y.G. (2016). Study on characteristics of specific hazardous substances in the industrial wastewater effluent, *Anal. Sci. Technol.*, 29(3), 114~125.
- Kim, Y.S., Park, Y.J. (2012). Kinetic Study on the Oxidation Reaction of Substituted Benzyl Alcohols by Cr(VI)-Heterocyclic complex (2,2-Bipyridinium Dichromate), *Appl. Chem. Eng.*, 23(2), 241-246.
- Kincannon, D.F., Stover, E.L., Nichols, V. and Medley D. (1983). Removal mechanism for toxic priority pollutants, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 55, 157-162.
- LaGrega (1994). *Hazardous Waste Management*, McGraw Hill Inc., NY.
- Lee, B.R., Kim, C.G., and Seo, H.J. (2003). Advanced Oxidation and Biochemical Decomposition of 1,4-dioxane, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 25(2), 240-247.
- Lee, I.J., Lim, T.H., Heo, S.N., Lee, J.G., Lee, Y.H., Lee, H.Y., and Cheon, S.U. (2012). Monitoring of Volatile Organic Compounds for Wastewater Discharge Facilities in the Nakdong River Basin, *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, 15(3), 197-202.
- Lee, K.C., Kim, I.K. (2011). Degradation of Benzothiophene by Potassium Ferrate(VI), *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 25(5), 643-649.
- Lee, Y.H., Cho, M., Kim, J.Y., and Yoon, J.Y. (2004). Chemistry of Ferrate(Fe(VI)) in Aqueous Solution and its Applications as a Green Chemical, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10(1), 161-171.
- Lee, Y.H., Yoon, J.Y., and Gunten, U.V. (2005). Kinetics of the Oxidation of Phenols and Phenolic Endocrine Disruptors during Water Treatment with Ferrate(Fe(VI)), *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8978-8984.
- Lim, D.M. (2006). Investigation of removal technique of refractory organic contaminants using the manganese oxide, Master's thesis, Seoul National University of Technology.
- Louis, T.O., James, M.S.(1951). Preparation of sodium ferrate (VI), *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5497.
- Machala, L., Zboril, R., Sharma, V.K., Filip, J., Jancik, D., and Homonnay, Z. (2009). Transformation of Solid Potassium Ferrate(VI) (K_2FeO_4): Mechanism and Kinetic Effect of Air Humidity, *Eur. K. Inorg. Chem.*, 8, 1060-1067.
- Marinucci, A.C., Bartha R. (1979). Biodegradation of 1,2,3- and 1,2,4-trichlorobenzene in soil and in liquid enrichment culture, *Appl. Environ. Microbiol.*, 38, 811-817.
- Park, J.E., Suh, J.H., Lee, H.S. (2005). A Study on the Degradation Characteristics of 1,4-dioxane at Different Initial H_2O_2 Concentration with Advanced Oxidation Process using Ozone and Hydrogen Peroxide, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 27(10), 1108-1113.
- Park, S.H., Jung, J.Y., Kim, J.H., and Lee, W.T. (2015). Sampling Survey of Hazardous Water Pollutants in Industrial Wastewater Treatment Plants, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(10), 590-595.
- S. Licht and X. Yu (2005). Electrochemical Alkaine Fe(VI) Water Purification and Remediation, *Environ. Sci.*



- Technol., 39(20), 8071-8076.
- Sander, P., Wittich, R.W., Fortnagle, P., Wilkes, H., and Francke, W. (1991). Degradation of 1,2,4-trichloro- and 1,2,4,5-tetrachlorobenzene by Pseudomonas strains, Appl. Environ. Microbiol., 57, 1430-1435.
- Sharma V.K. (2002). Potassium ferrate(VI) : an environmentally friendly oxidant, Adv. Environ. Res., 6, 143-156.
- Sharma, V. K. (2015). Apparatus and method for producing liquid ferrate, US Patent 8,961,921 B2, filed September 27, 2010, and issued February 24, 2015.
- Sharma, V.K. (2010). Oxidation of inorganic compounds by Ferrate(VI) and Ferrate(V): One-electron and two-electron transfer steps, Environ. Sci. Technol., 44(13), 5148-5152.
- Sharma, V.K., Anquandah, G.A., and Nesnas, N. (2009). Kinetics of the oxidation of endocrine disruptor nonylphenol by ferrate(VI), Environ. Chem. Lett., 7(2), 115-119.
- Sharma, V.K., Jeremyo, Smith and Frankj Millero (1997). Ferrate (VI) Oxidation of Hydrogen Sulfide, Environ. Sci. Technol. 31, 2486-2491.
- Wanger, W.F., Gump, J.R., and Hart, E.N. (1952). Factors affecting the stability of aqueous potassium ferrate(VI) solution, Anal Chem., 34, 1397.
- Woods, L.M., Badescu, S.C., and Reinecke, T.L. (2007). Adsorption of simple benzene derivatives on carbon nanotubes, Phys. Rev. B, 75, 155415.
- Yoon, J.Y., Korea Science and Engineering Foundation, (2006). Mechanistic study of water pollutants degradation using Ferrate and Polyoxometalate(POM) as a green alternative oxidant, 1350020848.
- Yu, J.J. (2009). Management Strategy of Trace Hazardous Compounds in Nakdong River, J of KSEE, 31(6), 412-416.

pp. 001-010

pp. 011-018

pp. 019-025

pp. 027-035

pp. 037-045

pp. 047-053

pp. 055-065