

도금폐수 중 시안(CN)의 선택적 제거를 위한 Ferrate (VI) 적용

양승현^{1,2}, 김영희^{1,*}

¹호서대학교 벤처대학원 융합공학과

서울특별시 남부순환로 2497

²(주)일신종합환경

경기도 성남시 분당구 방아로 16번길 11

(2021년 5월 10일 접수; 2021년 6월 3일 수정본 접수; 2021년 6월 7일 채택)

Application of Ferrate (VI) for Selective Removal of Cyanide from Plated Wastewater

Seung-Hyun Yang^{1,2}, and Younghee Kim^{1,*}

¹Department of convergence engineering, Graduate school of Venture, Hoseo University

2497, Nambusunhwon-ro, Seocho-gu, Seoul, 06724, Republic of Korea

²ILSHIN Environmental Engineering Co., Ltd

11, Banga-ro 16beon-gil, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do, 13569, Republic of Korea

(Received for review May 10, 2021; Revision received June 3, 2021; Accepted June 7, 2021)

요약

도금폐수의 처리는 폐수의 pH, 중금속 및 시안(CN)함유에 따라 다양하고 복잡한 공정이 적용된다. 이중 시안(CN)의 처리는 차아염소산(NaOCl)을 이용한 알칼리 염소 처리법이 일반적으로 많이 사용되고 있다. 그러나, 암모니아성 질소(NH₃-N)와 시안(CN)이 동시에 함유될 경우 암모니아성 질소(NH₃-N)의 처리를 위해 차아염소산(NaOCl)이 과다하게 소비되는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 연구는 시안(CN)처리에 있어서 1) 알칼리염소법에서 암모니아성 질소(NH₃-N)농도에 따른 차아염소산(NaOCl)의 소모량을 조사하고 2) ferrate (VI)가 시안(CN)을 선택적으로 처리할 수 있는지를 평가하였다. 모의폐수를 이용한 실험결과 알칼리염소법에서는 암모니아성 질소(NH₃-N)농도가 높을수록 시안(CN)의 제거율이 감소하였으며 차아염소산(NaOCl)의 소비량이 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도에 따라 선형적으로 증가하였다. Ferrate (VI)를 이용한 시안(CN) 제거에서는 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도에 관계없이 시안(CN)의 제거를 확인하였으며 이때 암모니아성 질소(NH₃-N)의 제거율은 낮아 ferrate (VI)가 시안(CN)을 선택적으로 제거함을 확인하였다. Ferrate (VI)의 시안(CN) 제거효율은 pH가 낮을수록 높게 나타났고 ferrate (VI) 주입량에 관계없이 99% 이상을 보였다. 실제 도금폐수에 적용한 결과에서는 ferrate (VI)와 시안(CN)의 투입 몰비 1:1에서 99% 이상의 높은 제거율을 보였으며 이는 화학양론 반응식의 몰비와 일치하는 결과로 모의 폐수와 동일하게 암모니아성 질소(NH₃-N) 및 기타오염물질이 함유된 실제 폐수에서도 선택적으로 시안(CN)을 제거하는 것으로 확인되었다.

주제어 : Ferrate (VI), 시안(CN), 암모니아성 질소(NH₃-N), 선택적 제거, 도금폐수

Abstract : The treatment of plated wastewater is subject to various and complex processes depending on the pH, heavy metal, and cyanide content of the wastewater. Alkali chlorine treatment using NaOCl is commonly used for cyanide treatment. However, if ammonia and cyanide are present simultaneously, NaOCl is consumed excessively to treat ammonia. To solve this problem, this study investigated 1) the consumption of NaOCl according to ammonia concentration in the alkaline chlorine method and 2) whether ferrate (VI) could selectively treat the cyanide. Experiments using simulated wastewater showed that the higher the ammonia concentration, the lower the cyanide removal rate, and the linear increase in NaOCl consumption according to the ammonia concentration. Removal of cyanide using ferrate (VI) confirmed the removal of cyanide regardless of ammonia concentration. Moreover, the removal rate of ammonia was low, so it was confirmed that the ferrate (VI) selectively eliminated

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yhkim514@hoseo.edu; Tel: +82-2-2059-2354; Fax: +82-2-2055-1405

doi: 10.7464/ksct.2021.27.2.168 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

the cyanide. The cyanide removal efficiency of ferrate (VI) was higher with lower pH and showed more than 99% regardless of the ferrate (VI) injection amount. The actual application to plated wastewater showed a high removal ratio of over 99% when the input mole ratio of ferrate (VI) and cyanide was 1:1, consistent with the molarity of the stoichiometry reaction method, which selectively removes cyanide from actual wastewater containing ammonia and other pollutants like the result of simulated wastewater.

Keywords : Ferrate (VI), Cyanide, Ammonia, Selective removal, Plating wastewater

1. 서 론

도금공정은 자동차, 철 구조물, 반도체, 전자기기 등 금속이나 플라스틱 소재의 표면을 전기화학적 방법으로 가공하여, 제품의 긴 수명 유지, 습기, 및 각종 염에 따른 부식 방지 등 부가적인 기능을 위하여 사용된다. 시안(CN)을 활용한 도금공정은 금, 은, 구리 등에 사용되며, 시안(CN)은 도금의 효율과 질을 향상시키는 것으로 알려져 광범위하게 활용되는 방법이다. 그러나 도금공정 후 폐수로 배출되는 시안(CN)은 도금폐수의 성상에 따라 다수의 Cu, Ni, Cd, Co, Cr, Fe, Pb, Zn 등의 중금속이온과 반응하여 독성이 강한 시안착화합물을 형성한다.

시안(CN)을 함유한 도금폐수에는 시안화수소(HCN), 유리시안(CN), 금속-시안 착화물(metal-cyanide complexes) 등이 함유될 가능성이 있다[1]. 시안화합물은 폐수 중 존재형태와 관계없이 생체 내 독성이 매우 강한 것으로 알려져 있다. 특히 유리시안(CN)은 세포의 시토크롬산화효소에 함유되어 있는 철과 결합하여 세포 호흡을 저해한다. 따라서 도금공정 시 배출되는 도금 시안(CN) 폐수처리 기술의 중요성이 크게 대두되고 있으며, 도금 시안(CN)폐수를 처리하기 위한 연구는 지속해서 연구되었다. 시안(CN)을 함유한 도금폐수 처리는 전통적인 방법인 생물학적 처리법, 알칼리염소법과 최근 개발되고 있는 화학적 산화법, 전기화학적 산화법, 오존법, dialysis법, peroxide 산화법 등 다양하지만[2-7], 알칼리 pH조건에서 차아염소산(NaOCl)을 투입하여 시안(CN)을 산화시켜 제거하는 알칼리염소법이 가장 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 폐수 중에 암모니아성 질소(NH₃-N)가 혼합되어 있을 경우에는 투입한 차아염소산(NaOCl)이 암모니아성 질소(NH₃-N)와 반응하여 시안(CN) 제거효율을 감소시키거나 약품의 소모를 증가시키는 어려움이 있다. 최근 이러한 문제를 해결하기 위하여 전기산화방법으로 암모니아성 질소(NH₃-N)와 시안(CN)을 동시에 제거하는 연구가 이루어지고 있으나[8], 암모니아성 질소(NH₃-N) 제거에 소모되는 전력비 등으로 경제성이 떨어지며, 다양한 중금속을 함유하고 있는 도금폐수의 경우 전극 표면에 스케일이 형성되어 실제 공정에 적용하기에는 어려움이 있다.

Ferrate (VI)는 최근 다양한 종류의 오염물질들을 효과적으로 처리할 수 있는 산화제로서 연구되고 있으며[9-13] 일반적으로 폐수처리에 사용되는 2가나 3가 철염과는 달리 6가로 산화된 철염으로 형태를 가진다. 6가의 산화된 철염은 알칼리성용액에서는 매우 안정적이지만 중성 이하의 pH 영역에서는 불안전성이 높아 오존, 과산화수소 등보다 높은 산화력을 가지는 것으로 보고되고 있다[14]. 특히 수중의 ‘sulfur’나 ‘nitrogen’을 함유한 오염물질과 반응속도가 빨라 이들 오염물질을 효과적으로

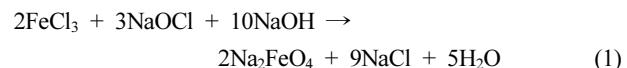
제거할 수 있는 반면, carboxylic acids, aldehyde, alcohols와 같은 작용기를 지닌 유기물과는 반응속도가 상대적으로 느리기 때문에 ferrate (VI)는 산화 선택성이 탁월하다[15].

본 연구에서는 ferrate (VI)의 산화선택성을 이용하여 도금폐수 중 암모니아성 질소(NH₃-N)와 시안(CN)이 혼재되어 있는 경우 발생하는 알칼리 염소법의 약품과다를 해소하기 위하여 ferrate (VI)에 의해 시안(CN)이 선택적으로 제거될 수 있는지 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. Ferrate (VI) 제조

Ferrate (VI)는 습식산화법을 이용하여 제조하였으며 4 ~ 16%의 차아염소산(NaOCl) (CAS 7681-52-9, 삼전순약공업), 48 ~ 52%의 액체 수산화나트륨(NaOH) (CAS 1310-73-2, 삼전순약공업)와 38% 염화철2철(FeCl₃) (CAS 7705-08-0, (주)삼주)를 Equation (1)에 따라 반응 몰비를 적용하였다[16]. Ferrate (VI)의 생성확인은 제조액은 투입하고 30 min 마그네틱교반 후 반응액이 보라색으로 변화하는 색깔변화로 확인하였다.



제조한 ferrate (VI)의 농도는 potassium ferrate (VI) (중국 Hubei xin bonus chemical, CAS 39469-86-8)로 표준액을 제조한 후 흡광도 측정(UV-Visible spectrophotometer, T60, PG instruments)을 이용하여 정량하였으며 Equation (2)를 이용하여 약 65,000 mg L⁻¹로 계산되었다.

$$y (\text{Ferrate (VI)} \text{ mg L}^{-1}) = 1.0903 \times \chi (\text{흡광도 값 at } 505 \text{ nm}) \quad (2)$$

2.2. 알칼리염소법에 의한 시안(CN)제거

알칼리 염소법은 pH과 차아염소산(NaOCl)주입을 통한 ORP 제어에 의해 1차 산화와 2차 산화공정으로 이루어진다. 95.5% 칼륨화시안(KCN) (CAS 151-50-8, 삼전순약공업)를 중류수에 녹여 80 mg L⁻¹농도의 모의 시안(CN)폐수를 제조하였으며 암모니아성 질소(NH₃-N)에 의한 영향을 분석하기 위하여 모의 폐수에 99.0% 염화암모늄(NH₄Cl,) (CAS 12125-02-9, 삼전순약공업)을 이용하여 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도를 각각 200, 400, 600, 800 mg L⁻¹로 모의 폐수에 투입하였다. 시안(CN)과 암모니아성 질소(NH₃-N)가 포함된 모의폐수 500 mL에 48 ~ 52% 수산화나트륨(NaOH) 용액(CAS 1310-73-2, 삼전순약공

업)를 투입하여 pH 10으로 조정후 ORP 550 mV가 될 때까지 차아염소산(NaOCl)을 투입하여 1차 산화시켰으며 2차 산화를 위하여 다시 5% 황산(H₂SO₄)용액(CAS 76664-93-9, 삼전순약공업)으로 pH를 8로 조정 후 ORP 700 mV가 될 때까지 차아염소산(NaOCl)을 투입하였다. 1차 산화와 2차 산화 후 흡광도법(Hach, DR890)을 이용하여 총 시안(T-CN), 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도를 분석하였다.

2.3. Ferrate (VI)를 이용한 시안(CN)의 선택적 제거 및 pH에 의한 영향

Ferrate (VI)를 이용한 도금폐수 중의 시안(CN)을 선택적으로 제거 및 ferrate (VI) 반응의 pH 영향을 보기 위하여 도금폐수는 인천광역시 서구에 소재하고 있는 I 표면처리센터의 폐수처리장에 유입되는 실제 도금폐수를 이용하였고, 폐수의 성상은 Table 1와 같다. 500 mL의 폐수에 ferrate (VI) 용액을 0.5, 1.0, 1.5 v/v%를 각각 투입하여 시안(CN) 제거에 대한 ferrate (VI) 투입량에 따른 영향을 조사하였다.

pH에 의한 영향은 48 ~ 52% 수산화나트륨(NaOH) 용액(CAS 1310-73-2, 삼전순약공업)을 이용하여 pH를 3, 5로 각각 조정하였고 pH 조정 시 발생된 침전물에 의해 ferrate (VI)의 시안(CN) 제거효율이 영향을 받는지 조사하기 위해 침전물을 포함한 폐수(이후 침전수)와 침전물을 포함하지 않은 폐수(이후 상등수)를 대상으로 ferrate (VI)를 각각 0.5, 1, 1.5 v/v%씩 투입하였다.

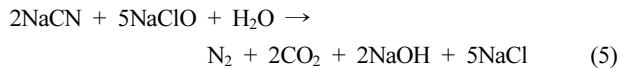
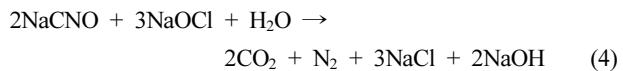
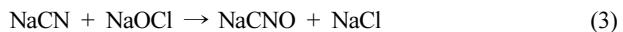
Ferrate (VI) 투입 후에 300 rpm에서 30 min 반응 교반한 후 상등수를 채취하여 흡광도법(Hach, DR890)을 이용하여 총 시안(T-CN), 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알칼리염소법에 의한 시안(CN)제거

시안(CN) 제거를 위해 모의 폐수의 1차 산화와 2차 산화 시에 소모된 차아염소산(NaOCl)의 양은 Table 2와 같다. Equation (3)과 Equation (4)는 각각 시안(CN)의 1차 산화 및 2차 산화반

응에서 시안(CN)이 차아염소산(NaOCl)에 의해 제거되는 메카니즘을 나타낸다. 즉 1차 산화에서는 차아염소산(NaOCl)에 의해 시안(CN)이 산화시안(CNO)으로 산화한 후 다시 2차 산화에서 차아염소산(NaOCl)에 의해 CO₂와 N₂로 제거된다.



1차 산화에서 ORP 조정을 위해 투입된 차아염소산(NaOCl)의 양은 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도가 증가하면서 비례적으로 증가하였으나 2차 산화과정에서는 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도에 관계없이 일정한 차아염소산(NaOCl) 투입으로 ORP가 조정되었다. 따라서 시안(CN) 제거를 위한 차아염소산(NaOCl)의 총 투입량은 1차 산화에 의해 지배적으로 영향을 받았다고 할 수 있다.

시안(CN)의 제거효율은 ORP 값에 기준하여 차아염소산(NaOCl) 투입 후 유입농도 80 mg L⁻¹에서 처리 후 농도 0.1 ~ 0.8 mg L⁻¹로 98% 이상의 양호한 제거효율을 보였다(Figure 1). 그러나 암모니아성 질소(NH₃-N) 없이 시안(CN)만 존재할 때는 차아염소산(NaOCl)이 총 3 mL 소모된 반면 폐수 중에 암모니아성 질소(NH₃-N)가 공존 시에는 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도가 높아질수록 차아염소산(NaOCl)의 소모량이 정비례적으로 증가하는 것으로 나타났다.

차아염소산(NaOCl)에 의한 시안(CN)의 분해반응은 최종적으로 상기 Equation (5)를 따르는 것으로 알려져 있으며, 2 mol의 시안(CN)이 5 mol의 차아염소산(NaOCl)과 반응하여 이론적으로 NaOCl/CN = 2.5 mol 비로 반응한다. 그러나 실제 실험에서는 시안(CN)만 존재하는 모의 폐수의 경우 NaOCl/CN의 반응 몰비가 3.8로 차아염소산(NaOCl)이 이론적인 양보다 약 1.45배 더 투입되었으며, 이는 ORP 값에 의해 차아염소산

Table 1. Characteristics of plated wastewater in the I Surface Treatment Center

Classification	pH	CN	NH ₃ -N	Zn	Cu	Ni	T-Cr
Concentration (mg L ⁻¹)	1.4	66	320	194	11.1	25	60

Table 2. NaOCl consumption depending on ammonia concentration

NH ₃ -N	CN	NaOCl Consumption (mL)		
		1 st Oxidation	2 nd Oxidation	Total
0	80	1.5	1.5	3
200	80	7.2	1.2	8.4
400	80	12.5	1.5	14
600	80	18.5	1.7	20.2
800	80	23	2.8	25.8

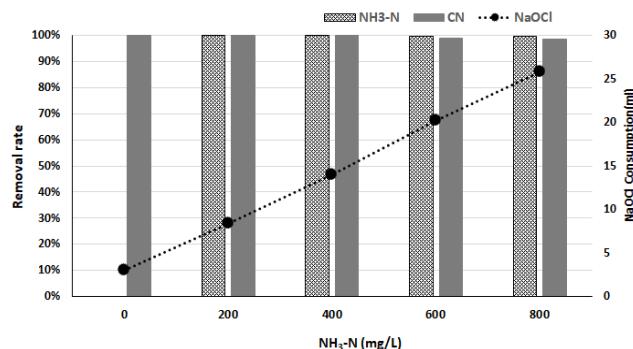


Figure 1. Removal rate of NH₃-N and CN treating & NaOCl consumption at different concentration of NH₃-N.

(NaOCl)을 투입하기 때문에 이론적인 양보다는 차아염소산(NaOCl)이 더 투입된 것으로 판단된다.

따라서 시안(CN) 제거에 사용된 차아염소산(NaOCl) 소모량을 제외하고 제거된 암모니아성 질소(NH₃-N)와 소모된 차아염소산(NaOCl) 양의 몰 투입비를 산출할 경우 Equation (6)과 같이 매우 선형적인 관계를 확인($R^2 = 0.9996$)할 수 있었으며 암모니아성 질소(NH₃-N) 1 mol 당 차아염소산(NaOCl)의 단위증가량이 1.94 mol로 산출되었다.

$$y \text{ (NaOCl mol)} = 1.94 \times (\text{NH}_3\text{-N mol}) - 0.97 \quad (6)$$

3.2. Ferrate (VI)를 이용한 시안(CN)의 선택적 제거 및 pH에 의한 영향

실제 도금폐수를 이용하여 pH가 ferrate (VI)의 제거효율을 미치는 영향을 평가하기 위하여 원 폐수의 pH 1.4에서 pH를 높일 경우 도금폐수 중에 함유하고 있는 다양한 이온들의 침전을 확인할 수 있었다. 따라서 침전물에 의한 영향을 같이 평가하고자 도금폐수 원수(pH 1.4)와 pH를 각각 3, 5로 조정한 침전수와 상등수에 ferrate (VI)를 0.5, 1.0, 1.5 v/v% 투입 시 시안(CN) 제거율과 암모니아성 질소(NH₃-N) 제거율을 조사하였다. 도금폐수 중 시안(CN)의 농도는 66 mg L⁻¹이었으며, Figure 2에서 나타나는 바와 같이 pH 1.4인 원 폐수에서는 ferrate (VI)의 투입에 따라 제거율이 ferrate (VI)이 투입량에 비례하여 증가하였다. pH 조정을 각각 3과 5로 조정한 경우에는 ferrate (VI) 투입량에 관계없이 99% 이상의 높은 제거율을 보여 ferrate (VI)의 반응이 pH 3 ~ 5에서 활성도가 높은 것으로 나타났다.

Ferrate (VI)는 pH에 따라 Figure 3의 Pourbaix diagram [18]에서 보여주는 바와 같이 잠재 환원력의 차이가 크며 pH가 낮을수록 불안정하여 반응성이 높아지는 장점이 있지만 pH가 너무 낮으면 불안정성이 높아져 오염물질과 반응하기 전에 자가 분해(self-decomposition)되는 경향이 높아 오히려 오염물질의 제거효율이 부정적 영향을 미치는 것으로 판단된다[20].

반면 침전물을 포함하는 침전수에 대해서는 ferrate (VI)의 투입량이 증가할수록 제거율이 증가하였으나, 최대 70%정도로 제거율이 낮아져 침전물이 ferrate (VI)의 시안(CN) 제거 반응을 저해하는 것으로 나타났다.

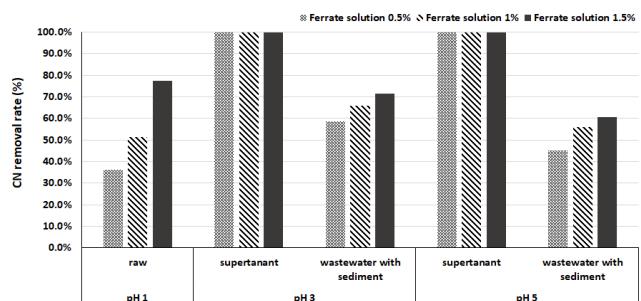


Figure 2. CN removal rate according to input amount of Fe (VI) at different pH.

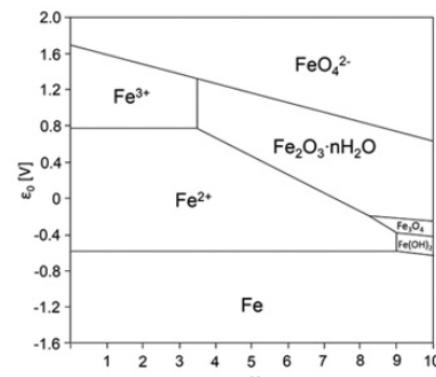


Figure 3. Iron pourbaix diagram. [19]

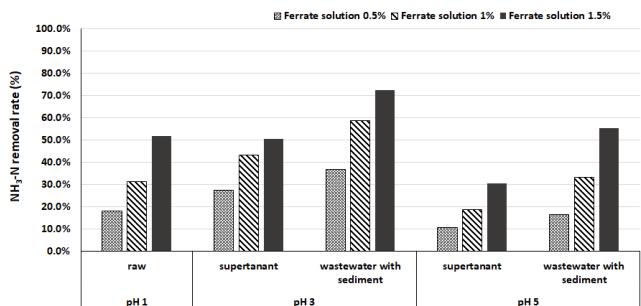
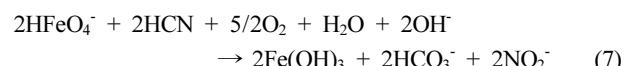


Figure 4. NH₃-N removal rate according to input amount of Fe (VI) at different pH.

암모니아성 질소(NH₃-N)는 반대로 침전물이 있는 침전수에서 상등수보다 암모니아성 질소(NH₃-N)의 제거율이 증가하였고, 같은 pH에서는 ferrate (VI) 투입량이 증가할수록 암모니아성 질소(NH₃-N)의 제거율도 증가하였다(Figure 4).

그러나 상등수에 대해서 pH 3에서는 27.5%, pH 5에서는 10.5%로 나타나 pH 증가에 따라 암모니아성 질소(NH₃-N)의 제거율은 감소하였다.

Ferrate (VI)에 의한 시안(CN)분해 반응식은 Equation (7)과 같으며[18] ferrate (VI)와 시안(CN)은 1 mol : 1 mol로 반응한다.



실험에 이용한 도금 폐수 500 mL에 존재하는 시안(CN)의

농도를 몰로 환산하면 1.27 mmol이며 이때 소모된 ferrate (VI)는 각각 0.5% 투입 시에는 1.35 mmol로 1.0%는 2 mmol, 1.5%는 3 mmol로서 반응 몰비는 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3이다. Ferrate (VI) 투입 0.5% 인 투입 몰비 1 : 1에서 제거율이 99% 이상으로 나타난 것은 암모니아성 질소(NH₃-N)의 농도에 관계없이 시안(CN)과 우선적으로 반응함을 시사한다. 또한 ferrate (VI)의 투입량이 증가할수록 암모니아성 질소(NH₃-N) 제거율이 증가하는 경향을 보여 뚜렷하게 투입된 ferrate (VI)가 시안(CN)과 반응하고 잔류하는 ferrate (VI)가 암모니아성 질소(NH₃-N)를 제거하는 것으로 판단된다[21].

4. 결 론

도금폐수 중 시안(CN)을 처리하기 위해 많이 사용되는 알칼리염소법은 ORP 값에 의존하여 차아염소산(NaOCl)을 투입하는 원리이기 때문에 암모니아성 질소(NH₃-N)와 같이 차아염소산(NaOCl)을 소모하는 물질이 존재할 경우 약품의 사용량이 급격하게 증가하는 문제를 발생시킨다. Ferrate (VI)는 높은 산화성을 가지는 특성이 있으면서도 산화대상물질에 대한 선택적 반응성을 가지는 물질로서 폐수처리에 적용 시 매우 높은 잠재적 효율성을 가지고 있다.

암모니아성 질소(NH₃-N)와 시안(CN)이 포함된 폐수에서 ferrate (VI)를 이용하여 시안(CN)의 선택적 제거 가능성을 평가한 결과 암모니아성 질소(NH₃-N)의 농도에 관계없이 높은 수준의 시안(CN) 제거효율을 나타냄을 확인하였다. 이는 차아염소산(NaOCl)을 이용한 알칼리 염소법으로 시안(CN)을 처리하였을 때, 암모니아성 질소(NH₃-N)가 농도가 높아질수록 차아염소산(NaOCl)의 소비량이 높아져 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도 600 mg L⁻¹ 이상에서는 암모니아성 질소(NH₃-N)가 존재하지 않을 때에 비하여 약 7배의 차아염소산(NaOCl)이 소비된 것과 매우 대조되는 결과이다.

Ferrate (VI)의 선택적 시안(CN) 제거를 위한 pH 영향조사에서는 pH 3, 5에서 모두 99% 이상의 제거효율을 보였으며 투입 몰비 1:1에서도 제거율이 높아 ferrate (VI)가 선택적으로 시안(CN)과 먼저 반응하는 것을 확인하였다. Ferrate (VI)를 이용하여 도금폐수를 처리할 경우 ferrate (VI)의 최적 반응pH에서 다양한의 침전물로 인해 처리 효율에 영향을 미치는 경향이 나타났는데 이는 침전물에 의한 ferrate (VI)의 소모가 발생함을 의미한다. 따라서 폐수 중 함유된 간접물질에 의한 연구가 향후 필요할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한국환경산업기술원의 “중소환경기업 상용화 지원사업”의 지원으로 이루어졌으며 지원에 감사드립니다.

References

- Chung, H. J., “A Study on the Removal of Cyanide and Heavy Metals in Plating Wastewater,” *KSWST J. Water Treatment* **21**(2), 45-57 (2013).
- Kim, T., Kim, T. K., and Zoh, K. D., “Removal Mechanism of Heavy Metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the Presence of Cyanide During Electrocoagulation Using Fe and Al Electrodes,” *J. Water Process Eng.*, **33**, 101109 (2020).
- Yang, Y., Nian, F., Xu, D., Sun, Y., Hwang, J. Y., Qiao, P., and Xi, L., “Oxidation of Cyanide and Simultaneous Copper Electrodeposition from Electroplating Wastewater in an Electrochemical Reactor,” *Materials Engineering—From Ideas to Practice: An EPD Symposium in Honor of Jiann-Yang Hwang*, 249-256 (2021).
- Kim, T. K., Kim, T., Jo, A., Park, S., Choi, K., and Zoh, K. D., “Degradation Mechanism of Cyanide in Water Using a UV-LED/H₂O₂/Cu²⁺ System,” *Chemosphere*, **208**, 441-449 (2018).
- Pérez-Cid, B., Calvar, S., Moldes, A. B., and Manuel Cruz, J., “Effective Removal of Cyanide and Heavy Metals from an Industrial Electroplating Stream Using Calcium Alginate Hydrogels,” *Molecules*, **25**(21), 5183-5198 (2020).
- Kim, T. K., Kim, T., Choe, W. S., Kim, M. K., Jung, Y. J., and Zoh, K. D., “Removal of Heavy Metals in Electroplating Wastewater by Powdered Activated Carbon (PAC) and Sodium Diethyldithiocarbamate-modified PAC,” *Environ. Eng. Res.*, **23**(3), 301-308 (2018).
- Zhao, X., Jang, M., Cho, J. W., and Lee, J. W., “Operational Conditions of Electrochemical Oxidation Process for Removal of Cyanide (CN⁻) in Real Plating Wastewater,” *Membrane water treatment*, **11**(3), 217-222 (2020).
- Kim, N. C., and Song, J. H., “Removal of CN⁻ and NH₃ from wastewater using Electrochemical Oxidation Method (I) - Laboratory Scale Study -,” *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **13**(4), 204-208 (2010).
- Zhu, M., Huang, H., Yuan, B., Zhou, Z., and Liu, S., “Removal of Cyanide and Heavy Metals in Electroplating Wastewater by Sodium Ferrate,” *Chinese J. Environ. Eng.*, **11**(3), 1540-1544 (2017).
- Kliś, S., Barbusiński, K., Thomas, M., and Mochnacka, A., “Application of potassium ferrate (VI) for oxidation of selected pollutants in aquatic environment - short review,” *Arch. Civ. Eng. Environ.*, **12**, 129-137 (2019).
- Sharma, V. K., Yngard, R. A., Cabelli, D. E., and Baum, J. C., “Ferrate (VI) and Ferrate (V) Oxidation of Cyanide, Thiocyanate, and Copper (I) Cyanide,” *Radiat. Phys. Chem.*, **77**(6) 761-767 (2008).
- Terryn III, R. J., Huerta-Aguilar, C. A., Baum, J. C., and Sharma, V. K., “Fe^{VI}, Fe^V, and Fe^{IV} Oxidation of Cyanide: Elucidating the Mechanism Using Density Functional Theory

- Calculations,” *Chem. Eng. J.*, **330** 1272-1278 (2017).
13. Zeng, F., Chen, C., and Huang, X., “Enhanced Electro-Generated Ferrate Using Fe(0)-plated Carbon Sheet as an Anode and its Online Utilization for Removal of Cyanide,” *Chemosphere*, **241**, 125124 (2020)
14. Sharma V. K., “Potassium ferrate (VI) : an environmentally friendly oxidant,” *Adv. Environ. Res.*, **6**(2), 143-156 (2002).
15. Licht, S., and Yu, X., “Electrochemical Alkaline Fe (VI) Water Purification and Remediation,” *Environ. Sci. Technol.*, **39**(20), 8071-8076 (2005).
16. Jung, S. Y., “A Study on the Decomposition Characteristics of Cyclic Compounds Using Liquid Ferrate (VI),” Master’s thesis of the Department of Global Environmental Systems at Pukyong University, (2018).
17. Sharma, V. K., Rivera, W., Smith, J. O., and O’Brien, B., “Ferrate (VI) Oxidation of Aqueous Cyanide,” *Environ. Sci. Technol.*, **32**(17), 2608-2613 (1998).
18. https://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram
19. Costarramone, N., Kneip, A., and Castetbon, A., “Ferrate (VI) Oxidation of Cyanide in Water,” *Environ. Technol.*, **25**(8), 945-955 (2004).
20. 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**(24), 5750-5756 (2003).
21. Sharma, V. K., Bloom, J. T., and Joshi, V. N., “Oxidation of ammonia by ferrate (VI),” *J. Environ. Sci. & Health Part A*, **33**(4), 635-650 (1998).