

나노크기 철 분말을 이용한 난분해성 유해화합물질의 처리

최승희·장윤영*·황경엽**·김지형

고려대학교 토목·환경공학과, *광운대학교 환경공학과, **한국과학기술연구원 환경복원연구센터

Treatment of hazardous chemicals by Nanoscale Iron powder

Seung-hee Choe, Yoon-Young Chang*, Kyung-Yub Hwang** and Jeeh-yeong Khim

Dept. of Civil & Environmental Eng., Korea University

** Kwangwoon University*

***Korea Institute of Science and Technology, Environment Remediation Center, Dept. of Environmental Eng..*

ABSTRACT

The destruction of hazardous chemicals such as chlorinated organic compounds(COCs) and nitroaromatic compounds(NACs) by zero-valent iron powder is one of the latest innovative technologies. In this paper, the rapid dechlorination of chlorinated compounds as well as transformation of nitro functional group to amine functional group in the nitroaromatic compounds using synthesized zero-valent iron powder with nanoscale were studied in anaerobic batch systems. Nanoscale iron, characterized by high surface area to mass ratios($31.4\text{m}^2/\text{g}$) and high reactivity, could quickly reacts with compounds such as TCE, chloroform, nitrobenzene, nitrotoluene, dinitrobenzene and dinitrotoluene, at concentration of $10\text{mg}/\text{L}$ in aqueous solution at room temperature and pressure. In this study, the TCE was dechlorinated to ethane and chloroform to methane and nitro groups in NACs were transformed to amine groups in less than 30min. These results indicated that this chemical method using nanoscale iron powder has the high potential for the remediation of soils and groundwater contaminated with hazardous toxic chemicals

including chlorinated organic compounds and nitro aromatic compounds.

Key words : chlorinated organic compounds, nitroaromatics, dechlorination, zero-valent iron powder(nanoscale)

요 약 문

유기 염소계 화합물과 니트로기 방향족 화합물 같은 난분해성 유해물질을 처리함에 있어, 0가 철 분말의 사용은 최근에 가장 활발히 논의되고 있는 기술 가운데 하나이다. 본 연구에서는 나노크기의 0가 철 분말을 실험실에서 만들어 유기 염소계 화합물의 탈염소화 반응과 니트로기 방향족 화합물의 니트로기 변환실험을 혐기성 회분식 반응조에서 실시하였다. 매우 큰 비표면적과 높은 반응성을 가지고 있는 나노크기 0가 철 입자는 10mg/l로 농도수용액상에 존재하는 TCE, 클로로포름, 니트로 벤젠, 니트로 톨루엔, 디니트로 벤젠, 디니트로 톨루엔등의 물질을 상온·상압의 조건에서 빨리 제거할 수 있었다. 본 연구에서는 반응 시간 30분 안에 TCE는 에탄으로, 클로로포름은 메탄으로 탈염소화 되었고, 니트로기 방향족 화합물의 니트로기는 모두 아민기로 변환되었다. 이러한 결과들은 유기 염소계 화합물과 니트로기 방향족 화합물 같은 난분해성 유해물질로 오염된 지하수나 토양을 복원함에 있어, 나노크기의 0가 철 분말을 이용한 화학적 처리기술의 잠재성을 나타내주는 것이다.

주제어 : 유기염소계화합물, 니트로방향족화합물, 탈염소화 반응, 나노크기의 0가 철 분말

1. 서 론

최근 들어 환경 관련 규제 정책들을 살펴보면 오염물질을 단순히 격리시켜 보관하거나 매립하는 식의 처리 방법은 토양·지하수 오염 및 대기오염 등의 또 다른 오염문제를 발생시키기 때문에 원 오염물질을 완전히 파괴하거나 무독성화 하는 방향으로 그 처리 기준이 엄격해지고 있는 추세임을 알 수 있다. 이러한 실정에서 오염물질을 완전히 분해시키거나 더 이상 독성을 야기하지 않고 원래의 물리·화학적 성질을 잃어버린 전혀 다른 물질로 변환시킬 수 있는 처리 기술 확보는 매우 중요한 과제라 할 수 있다. 그러나 현재까지 독성이 강한 난분해성 오염물질, 특히 맹독성 유해화학물질의 처리에 대한 효율적인 기술 개발이 미비한 실정이어서 이

에 대한 연구가 어느 때보다 절실히 요구되고 있다.

흔히 환경에서 접하게 되는 대표적인 난분해성 오염물질로는 유기용매 및 세정폐수로 많이 사용되는 유기 염소계 화합물(Chlorinated organic compounds : COCs)과 제초제, 살충제 및 화약 등으로 사용되는 니트로기가 결합된 방향족 화합물(Nitro aromatic compounds : NACs)을 들 수 있다.

이러한 오염물질들은 생물학적 처리법 등으로는 처리가 곤란한 맹독성 물질로서 토양이나 수중에 장기간 잔류하여 쉽게 분해가 되지 않으며 돌연변이성, 발암성 등의 인체유해성을 지니고 있을 뿐만 아니라 니트로 방향족 화합물은 니트로기로 인한 폭발성도 지니고 있다. 특히 화학공장부지나 군사기

지 등의 토양 및 지하수가 이러한 물질들로 인한 오염 가능성이 높다.

토양이나 수중의 난분해성 유해화합물질의 처리를 위한 일반적인 방법으로 활성탄 흡착과 air stripping 등에 의한 물리적 처리방법이 이용되어왔다^{1), 2)}. 그러나 기존의 처리 방법들은 오염물질의 단순한 분리공정일 뿐 완전한 처리기술이 아니므로 추가적인 처리 공정으로 인한 경제적인 측면에서의 문제점을 내포하고 있다. 따라서 추가적인 처리 공정 없이 한번에 오염물질을 완전 무해화 할 수 있는 효율적인 처리기술개발이 시급한 실정이다.

최근들어 난분해성 유해화합물질의 완전 무해화 처리에 있어 화학적 처리기술이 부각되고 있는데, 특히 금속 철 분말을 이용한 화학적 처리방법은 잠재성 있는 높은 신기술로 주목 받아 활발히 연구 중에 있다. 0가 철 분말을 이용한 화학적 처리 방법은 혐기성 조건에서 일어나는 금속 철 분말에 의한 화학적 환원반응으로 오랜 잔류성을 지닌 난분해성 물질인 유기 염소계 화합물들을 효율적으로 탈염소화 하는데 효과적인 것으로 알려지면서 활발한 연구가 시작되어 근래에는 니트로기가 결합된 방향족 화합물의 완전 분해를 위한 화학적 변환물로의 전환에도 효과적인 것으로 나타나있다^{3), 4), 5)}.

일반적으로 이 처리기술에 이용되는 금속분말로는 아연, 주석, 니켈, 팔라듐, 철 등이 있는데 경제성과 반응성 또 독성을 야기하지 않는다는 측면에서 철이 가장 많이 연구, 실용화되어 적용되고 있는 실정이다. 그러나 적용되고 있는 기존의 순수 철 분말은 비교적 낮은 반응활성도로 인하여 과잉의 투입량과 장시간의 처리기간을 필요로 하는 한계를 지니고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 철 표면에 촉매로 피복을 시키거나 온도를 높여주는 등의 반응성 향상을 꾀하고 있으나 경제성 문제로 인한 대량적용과 현장적용에는 많은 제한을 갖고 있다.

문헌에 의하면 철 투입량의 증가에 따른 처리 효

율의 변화는 어느 적정점 이상에서는 크게 차이가 없는 반면 철의 반응성은 철입자의 크기, 즉 비표면적의 크기에 좌우되는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 특히 유기 염소계 화합물의 처리실험에서 철의 반응성은 철의 비표면적에 비례하는 결과를 보여주고 있어 철의 비표면적의 크기는 기존의 반응성을 향상시킬 수 있는 중요한 변수임을 입증하고 있다⁷⁾. 따라서 보다 높은 비표면적 분포를 가진 철분말을 사용함에 따른 반응성 향상으로 처리효율을 높일 수 있는 연구가 필요하다 하겠다.

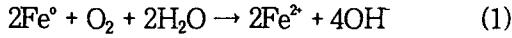
본 연구에서는 기존의 연구에서 이용되어 온 상업용 철 분말(micro크기 : 75-150 μ m)의 BET 비표면적(0.063m²/g)보다 월등히 큰 비표면적(31.4m²/g)을 가진 미세크기의 철 분말(nano크기 : 1-100 nm)을 난분해성 유해화합물질을 처리하는 실험에 적용하였는데, 나노크기 미세 철 분말은 제 3철 화합물을 환원 침전시켜 얻었다. 본 실험에서 선택한 처리대상 오염물질은 난분해성 유기 화합물 중 유기 염소계 화합물로는 CF(chloroform) TCE(trichloroethylene)을, 니트로 방향족 화합물로는 NB(nitrobenzene), NT(nitrotoluene), DNB(dinitrobenzene), DNT(dinitrotoluene)로 나노크기의 미세 철 입자를 이용한 화학적 환원 반응에 의한 처리 실험을 행하여 처리 정도를 알아보았다. 또한 반응 후 남아있는 반응생성물질을 정성 및 정량 분석으로 확인하였다. 본 연구에서 얻은 batch 실험결과를 바탕으로 오염토양 및 지하수 복원을 위한 현장 적용의 조건 확립의 토대를 마련하고자 한다.

2. 이 론

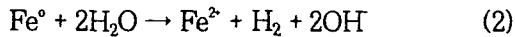
2.1 Fe⁰-H₂O-오염물질 계에서의 반응

철에 의한 유기 염소계 화합물의 산화·환원반응은 매우 잘 알려져 있는 반응이며 140여년 이상

유기합성에 활용되어 온 반응으로 물에 의한 철의 부식반응이기도 하다. 강산화제가 없는 수용액 중에서 철의 부식반응은 용존 산소와 물에 의해 각각 일어나는데 용존 산소에 의한 빠른 부식반응은 식으로 나타내면 다음과 같다.

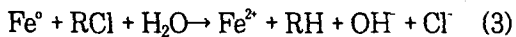


O₂에 의해 Fe²⁺의 산화가 더 진행되면 Fe(OH)₃ 형태의 녹이 형성된다. 또 용존 산소가 존재하지 않는 혐기성 조건에서는 물만에 의한 부식이 다음과 같이 진행된다.

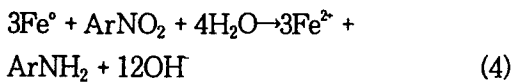


두 반응 모두 발생하는 OH⁻로 인하여 전체적인 반응은 pH가 올라가는 반응임을 알 수 있다.

그 외 다른 강산화제(유기 염소계 화합물, 니트로기 방향족 화합물), 즉 오염물질이 존재하면 역시 철 입자와 산화/환원의 상호 반응이 일어나게 된다. 오염물질이 유기 염소계 화합물일 경우 식으로 나타내면 다음과 같다.



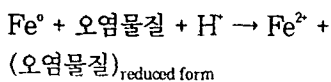
또 오염물질이 니트로기 방향족 화합물일 경우 식으로 나타내면 다음과 같다.



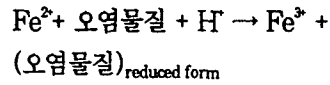
2.2 오염물질의 철 입자에 의한 환원 반응 경로

수용액에서 Fe⁰에 의한 오염물질의 환원 반응 경로는 아직까지 명확하게 규명되지 않은 상태이나 추정할 수 있는 몇 가지 가능한 경로를 식으로 나타내면 크게 다음 3가지로 나타낼 수 있다⁷⁾.

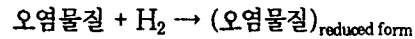
1) Fe⁰ 표면에서의 직접 환원



2) ferrous iron에 의한 환원



3) 발생된 H₂에 의한 환원(촉매 존재 하에)

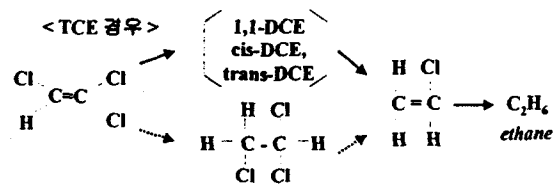
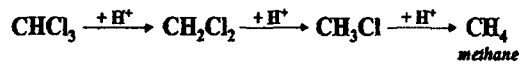


2.3 오염물질의 분해 메카니즘

2.3.1 유기 염소계 화합물 : CF(chloroform), TCE(trichloroethylene)

CF와 TCE의 환원적 탈염소화 과정은 다음과 같다.

<CF 경우>

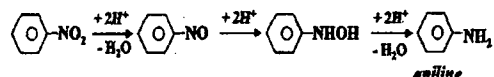


2.3.2 니트로기 방향족 화합물 : NB

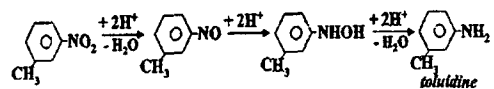
(nitrobenzene), NT(nitrotoluene), DNB(dinitrobenzene), DNT(dinitrotoluene)

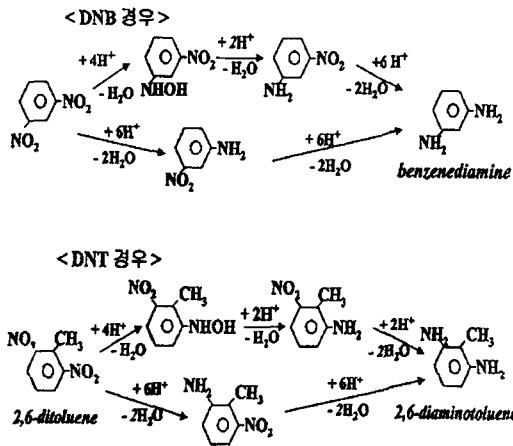
니트로기가 결합된 방향족 화합물의 환원적 변환반응의 경로는 다음과 같다.

<NB 경우>



<NT 경우>





3. 실험 방법

3.1 나노크기 미세 철 분말 제조

1~100nm의 지름을 갖는 나노크기의 Fe⁰ 분말은 철화합물을 환원제와 반응시켜 Fe³⁺형태의 철이온을 Fe⁰형태의 철로 환원 침전시켜 얻었다. 이때 생성된 나노크기의 철은 수분을 완전히 제거한 후 질소기체로 채운 보관병에 보관하여 대기 중에서 산화가 일어나거나 표면에 산화물로 피복이 쌓이지 않도록 하였다. 본 실험에서 제조한 Fe⁰의 입자 크기를 확인하기 위하여 S-4100(Hitachi) 장비를 이용하여 SEM(Scanning Electron Microscope)방법으로 철 입자의 입도 분포를 확인하였고 BET 표면적을 측정하기 위하여 N₂ gas 흡착에 의한 방법(Micrometrics, ASAP 2000)에 따라 측정하였다.

3.2 실험 방법 및 분석

3.2.1 처리 대상 물질 선정

환경에서 발견되는 가장 대표적인 난분해성 물질인 유기 염소계 화합물로는 CF(chloroform)과 TCE를 선택하였고, 니트로기 방향족 화합물로는

NB(nitrobenzene), NT(nitrotoluene), DNB(dinitrobenzene), DNT(dinitrotoluene)등 4가지를 선택하였다.

3.2.2 실험 방법

제조한 나노크기의 Fe⁰ 분말을 이용하여 수중의 오염물질 제거 효과를 알아보기 위하여 batch type의 실험을 수행하였다. 먼저 오염 수용액의 초기 농도는 클로로포름 0.0838mM, TCE 0.0763mM, 니트로 벤젠 0.0812 mM, 니트로 톨루엔 0.0729mM, 디니트로 벤젠 0.0595mM, 그리고 디니트로 톨루엔 0.0549mM로 준비하여 실험을 행하였는데 모든 반응이 혐기성 조건에서 일어나므로 본 실험에서 사용하는 증류수는 탈산소화하기 위해 질소 기체를 충분히 통과시켜 주었다. 각 농도의 용액 125ml가 채워진 serum bottle에 Fe⁰를 각각 0.625g씩 넣은 후(5g Fe⁰/l) crimpstyle Mininert™ valve로 주입구를 밀폐하였다. 반응은 rotary shaker(Glas-Col)를 이용하여 상온(23±2℃)·상압의 조건에서 60rpm으로 균일하게 혼합을 시켜주며 진행시켰다. 또한 수중에서의 오염물질의 자연 분해에 의한 감소를 보정하기 위하여 Fe⁰를 넣지 않은 각 오염 수용액의 blank를 준비하여 같은 조건에서 실험을 함께 수행하였다. 반응기내 최소화한 공간부분은 질소기체로 채워 산소가 존재하지 않도록 하였다. 반응 시작 후 5분, 15분, 30분 간격으로 시료를 채취하여 잔류하는 원 오염물질과 생성물질의 농도를 각각 측정하여 시간 경과에 따른 반응상태를 분석하였다. 모든 실험 과정에서 Fe⁰의 강한 환원력 때문에 발생할 수 있는 표면산화물의 생성에 의한 Fe⁰의 반응성 감소를 방지하고 O₂에 의한 오염물질의 환원반응의 방해를 최소화하기 위하여 혐기성 조건을 유지하도록 노력하였다. 각 실험 조건에서 3번 이상의 반복 실험을 통하여 재현성 있는 실험 결과가 되도록 하였다.

3.2.3 분석

각 조건에서 시간별 채취한 시료중의 오염물질 잔류 농도 및 생성 물질의 농도는 공정 시험법에 의하여 철 여과 후 얻어진 여과액을 분석하였는데, 유기 염소계 화합물은 G.C/ECD를, 니트로기 방향족 화합물은 G.C/FID를 이용하여 정량, 정성 분석하였다. 또 화학적 환원 반응이외의 원오염물질의 손실을 보정해 주기 위해 여과지 및 반응 후 철에 흡착된 잔류 농도도 용출 과정을 거쳐 함께 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 제조 Fe⁰와 상업용 Fe⁰의 비교

본 실험에서 사용한 제조 Fe⁰의 입자 크기를 알아보기 위하여 SEM으로 얻은 입도 분포를 Fig. 1.에 나타내었다. 대부분이 100nm이하의 입경을 보여주고 있어 원하는 나노 크기의 Fe⁰ 입자를 얻었음을 확인하였다. 이와 비교하여 상업용 Fe⁰분말의 입도 분포와 BET 비표면적을 Table 1.에 나타내었다.

4.2 유기 염소계 화합물의 처리 결과

환경에서 접하는 가장 유독하면서 대표적인 오염물질인 유기 염소계 화합물은 분해과정에서 생기는 중간 생성물질이 오히려 원 오염물질보다 더 위험할 수 있는 특성을 가지고 있어 완전한 오염물질

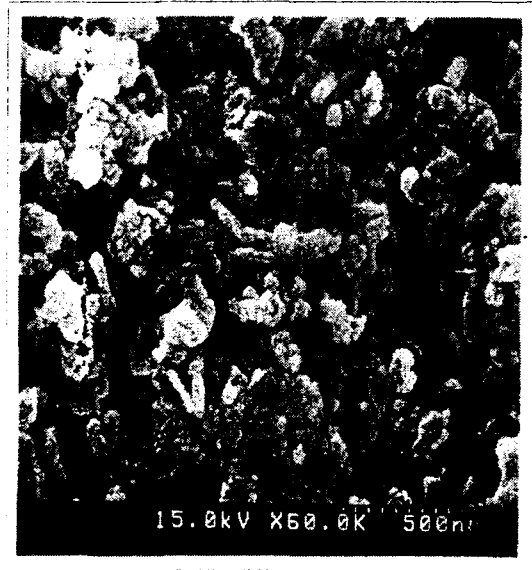


Fig. 1. Scanning electron microscope image of nanoscale Fe⁰.

의 분해를 목표로 본다면 Cl기가 붙은 오염물질은 생물학적으로 분해되기가 매우 어렵다. 그러므로 탈염소화 반응이 생물학적 분해를 위해 필요한 과정이라고 할 수 있다. 나노크기 Fe⁰ 분말에 의한 수중의 유기 염소계 화합물의 제거정도를 알아보기 위해 반응에 참여한 나노크기 Fe⁰의 같은 주입 양에 대하여 2가지 유기 염소계 화합물에 대하여 실험을 행하였는데 각 오염물질의 초기 농도는 클로로포름 0.0838mM, TCE 0.0763mM였다. 각 오염 수용액에 Fe⁰를 5g Fe⁰/L의 비율로 첨가하여 30분간의 반응시간동안 수중의 원 오염물질과 생

Table 1. The Characteristics of Nanoscale and Microscale Iron Powders

	Nanoscale (synthesized)	Microscale (commercial)
Particle size	1-100nm	75-150 μ m
BET specific surface area	31.4m ² /g	0.063m ² /g

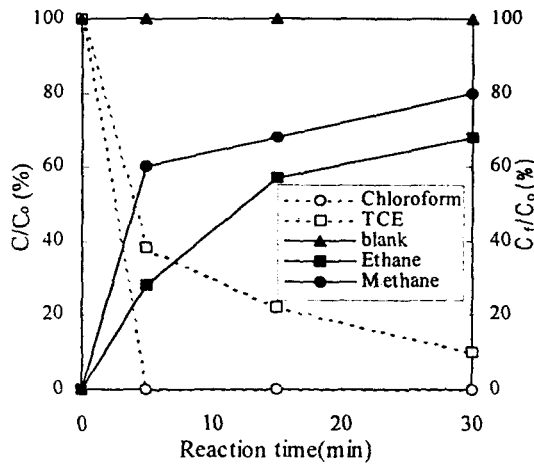


Fig. 2. Dechlorination of COCs by nanoscale Fe⁰.

성물질의 농도를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

참고로 Fig. 2의 왼쪽 y축은 원 오염물질이 제거되는 정도를 상대화하여 나타낸 값이고 오른쪽 y축은 최종 생성물질로의 전환율을 상대화하여 나타낸 값이다. Fig. 2에 나타난 blank는 2가지 오염물질 각각의 초기농도를 기준으로 Fe⁰를 넣지 않은 것으로 반응시간별로 각 오염물질의 수중 잔류농도가 거의 일정하여 단순 혼합만으로는 전혀 처리가 되지 않음을 알 수 있었다. 클로로 포름의 반응시간별 수중 잔류농도를 살펴보면 반응시간 5분 안에 원 오염물질이 모두 제거되었으며 반응시간 30분 안에 최종 전환산물인 메탄으로 80% 정도 반응이 진행되었음을 알 수 있다. TCE 경우는 반응시간 30분 동안 원 오염물질은 90%정도 제거되었으며 반응시간 30분 안에 최종 전환산물인 에탄으로의 전환은 70%임을 알 수 있다. 이것으로 TCE는 탄소와 탄소 사이에 이중결합이 존재하므로 단일결합만이 존재하는 클로로포름에 비해 CI가 떨어져 나가는 반응속도가 느리다는 것을 짐작할 수 있다.

4.3 니트로기 방향족 화합물의 처리 결과

니트로기 방향족 화합물은 환경에 장기간 잔류한다는 특성과 함께 니트로기로 인한 폭발성뿐만 아니라 발암성과 돌연변이성에 의한 인체 유해성이 있는데, 이러한 특성들은 치환기인 니트로기를 지냄으로써 나타나게되는 현상이므로 니트로기 방향족 화합물의 처리를 위해서는 먼저 이 치환기를 제거하거나 다른 형태로 변환시켜야한다. 니트로기 방향족 화합물의 완전한 분해를 위해서는 화학적 환원 반응에 의한 transformation과 미생물에 의한 생물학적 반응을 거쳐야한다. 본 실험에서는 화학적 transformation반응 실험을 행하였는데, 니트로기 방향족 화합물의 주요 특성을 나타내는 니트로기(NO₂)를 아민기(NH₂)로 변환시켜줌으로써 폭발성과 발암성이 없어질 뿐만 아니라 인체 유해성도 저감되고 다음 단계로 일어날 생물학적 분해가 매우 활성화된다. 나노크기 Fe⁰ 분말에 의한 수중의 니트로기 방향족 화합물의 제거정도를 알아보기 위해 반응에 참여한 나노크기 Fe⁰의 같은 양에 대하여 4가지 니트로 방향족 화합물에 대하여 실험을 행하였는데 각 오염물질의 초기 농도는 벤젠 0.0812mM, 니트로 톨루엔 0.0729mM, 디니트로벤젠 0.0595mM, 디니트로톨루엔 0.0549mM였다. 각 오염 수용액에 Fe⁰를 5g Fe⁰/L의 비율로 첨가하여 30분간의 반응시간동안 수중의 원 오염물질과 생성물질의 농도를 측정하여 그 결과를 Fig.3에 나타내었다.

결과 그래프 표현 방법은 Fig.2와 동일한데, Fig. 3에 나타난 blank는 역시 4가지 오염물질 각각의 초기농도를 기준으로 Fe⁰를 넣지 않은 것으로 반응시간별로 각 오염물질의 수중 잔류농도가 거의 일정하여 전혀 처리가 되지 않음을 알 수 있었다. 4가지 원 오염물질의 반응시간별로 수중 잔류농도

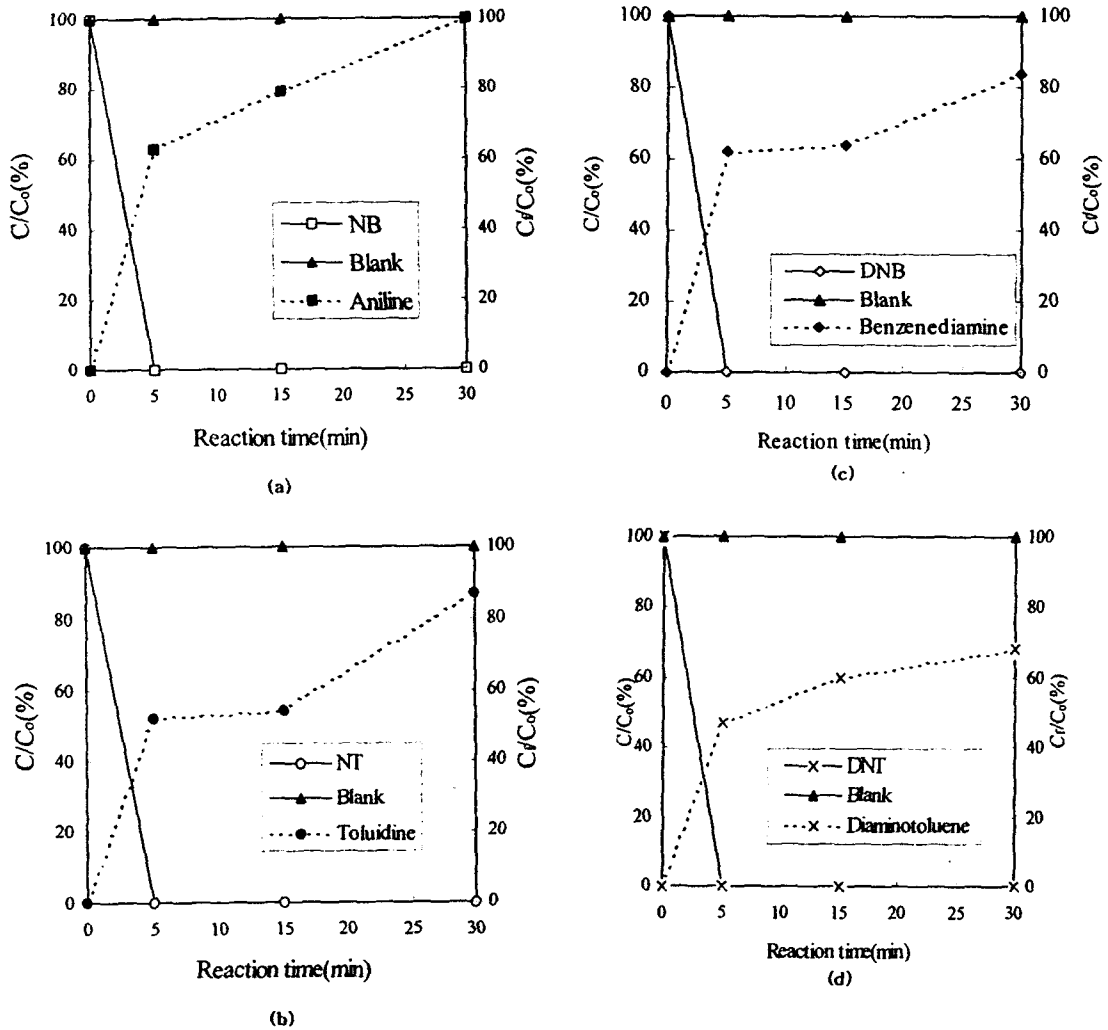


Fig. 3. Transformation of NACs by nanoscale Feo.
 (a) Nitrobenzene (b) Nitrotoluene (c) Dinitrobenzene (d) Dinitrotoluene

를 살펴보면 모든 오염물질에 대하여 반응시간 5분 안에 원 오염물질이 모두 제거되었음을 알 수 있다. 최종 산물로의 전환율은 각 오염물질마다 조금씩 차이가 있는데 니트로 벤젠의 경우 반응시간 30분 안에 최종 전환산물인 아닐린으로 모두 반응이 진행되었음을 알 수 있고 니트로 톨루엔은 반응시

간 30분 안에 최종 전환산물인 톨루이딘으로 85% 이상 반응이 진행되어 동일한 실험 조건에서 니트로 벤젠과 비교하여 볼 때 최종산물로의 전환효율이 좀 낮은 것을 알 수 있다. 또 디니트로벤젠은 반응시간 30분 안에 최종 전환산물인 디아미노벤젠으로 80% 이상 반응이 진행되었고 디니트로톨

루엔은 최종 전환산물인 디아미노톨루엔으로 70% 정도 반응이 진행되어 동일한 실험 조건에서 니트로기가 1개 붙은 오염물질과 비교하여 볼 때 최종 산물로의 전환효율이 좀 낮은 것을 알 수 있다. 원 오염물질에서 최종 산물로의 전환이외의 나머지 부분은 정확한 정성 분석은 못했으나 원 오염물질의 분해과정에서 생길 수 있는 중간 생성물질로 추측된다.

5. 결 론

본 연구에서는 토양 또는 수중에 존재하는 대표적인 난분해성 유기 화학물질 중 유기 염소계 화합물로는 CF(chloroform), TCE(trichloroethylene)를, 니트로 방향족 화합물로는 NB(nitrobenzene), NT(nitrotoluene), DNB(dinitrobenzene), DNT(dinitrotoluene)을 처리 대상 오염 물질로 선택하여 철 분말을 이용한 화학적 환원 반응에 의한 처리 실험을 상온·상압 하에서 수행하였는데, 반응성 향상을 위해 기존의 연구에서 이용되어 온 상업용 철분말(micro 크기: 75-150 μ m)의 BET 비표면적보다 월등히 큰 비표면적을 가진 미세 철 분말(nano 크기: 1-100 nm)을 직접 만들어 본 실험에 적용하였다.

실험결과, TCE를 제외한 모든 난분해성 유기 화학물질은 반응시간 5분 안에 원 오염물질이 모두 제거되었으며 최종 산물로의 전환율은 70~100%로 다양하였으나 매우 높은 처리 효율을 얻을 수 있었다. 본 실험을 통하여 난분해성 유기 화학물질의 처리에 있어 미세 철 분말을 이용한 화학적 처리기술의 잠재성을 확인할 수 있었다.

앞으로 본 batch 실험 결과를 바탕으로 현장적용을 위한 연속처리 공정 설계와 경제성 있는 미세 철 분말의 대량 생산을 위한 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구비의 일부는 교육부의 BK21 프로그램에 의해서 지원되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Strier, M. P., Pollutant Treatability : A Molecular Engineering Approach, *Environ. Sci. Technol.*, 14(1), pp28(1980)
- 2) Patterson. J. W., Industrial Wastewater Treatment Technology. Butterworth, Boston,(1985)
- 3) Sintar. D. P., C. Schreier, C. Chou and M. Reinhard : Treatment of 1,2-Dibromo-3-Chloropropane and Nitrate-Contaminated Water with Zero-valent Iron or Hydrogen/Palladium Catalysts, *Water. Res.* 30(10) pp2315-2322(1996)
- 4) Orth W. S. and Gillham R. W., Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰, *Environ. Sci. Technol. Vol 30*, pp 66-71(1996)
- 5) Agrawal A. and Tratnyek P. G., Reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environ. Sci. Technol. Vol 30*, pp 153-160(1996)
- 6) Johnson, T.L., M.Scherer and P.Tratnyek : Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal, *Environ. Sci. Technol.*, 30(8), pp2634-2640(1996)
- 7) Leah J. Mathason and Paul G. Tratnyek, Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environ. Sci. Technol. Vol 28(12)*, pp 2045-2053(1994)