

## 수용액 중 영가 철(Zero-Valent Iron)의 특성에 따른 Cr(VI)의 환원 효율 비교

양재의\* · 김종성<sup>1)</sup> · 옥용식 · 유경열

강원대학교 자원생물환경학과, <sup>1)</sup>University of Nebraska  
(2005년 8월 1일 접수, 2005년 8월 18일 수리)

### Reduction Efficiency of Cr(VI) in Aqueous Solution by Different Sources of Zero-Valent Irons

Jae E. Yang\*, Jong-Sung Kim<sup>1)</sup>, Yong-Sik Ok, and Kyung-Yoal Yoo (Division of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea, <sup>1)</sup>School of Natural Resources, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 68583-0915, USA)

**ABSTRACT:** Objective of this research was to assess the effectiveness of the different sources of the zero-valent irons (ZVIs) on the reduction of the toxic Cr(VI) to the nonhazardous Cr(III) in an aqueous solution. The physical and chemical properties of the six ZVIs were determined. Particle size and specific surface area of the ZVIs were in the ranges of 85.55~196.46  $\mu\text{m}$  and 0.055~0.091  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectively. Most of the ZVIs contained Fe greater than 98% except for J (93%) and PU (88%). Reduction efficiencies of the ZVI for Cr(VI) reduction were varied with kinds of ZVIs. The J and PU ZVIs reduced 100% and 98% of Cr(VI) in the aqueous solution, respectively, within 3 hrs of reaction. However, PA, F, S and JI reduced 74, 65, 29 and 11% of Cr(VI), respectively, after 48 hrs. The pH of the reacting solution was rapidly increased from 3 to 4.34~9.04 within 3 hrs. The oxidation-reduction potential (Eh) of the reacting solution was dropped from 600 to 319 mV within 3 hrs following addition of ZVIs to the Cr(VI) contaminated water. The capability of ZVIs for Cr(VI) reduction was the orders of  $\text{PU} > \text{J} > \text{PA} > \text{F} > \text{S} > \text{JI}$ , which coincided with the capacities to increase the pH and decrease the redox potentials. Results suggested that the reduction of Cr(VI) to Cr(III) was derived from the oxidation of the ZVI in the aqueous solution.

**Key Words:** zero-valent iron, Cr(VI), reduction, pH, Eh, oxidation-reduction potential

### 서 론

크롬은 다양한 산화·환원 형태를 지니는 중금속으로 환경 중에서는 일반적으로 두 종류의 산화환원상태 즉, Cr(III) 및 Cr(VI)로 존재하며 물리화학적 동태와 독성학적 특성에서 있어 매우 다른 양상을 보인다<sup>1)</sup>. 이 중 Cr(VI)은 수용성이고 발암물질이 있는 것으로 알려져 있으며 반면 Cr(III)의 경우 불용성이고 이동성이 낮으며 독성은 없는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 따라서 오염된 지역에서 발생하는 크롬의 산화환원상태에 따른 독성을 평가하기 위해서는 Cr(VI)이 Cr(III)으로 환

원되는 기작을 명확히 이해해야 하며 이는 크롬으로 오염된 수질의 정화에 응용될 수 있을 것이다.

오염된 중금속을 제거하기 위한 방법으로는 침전, 흡착 및 이온교환법 등이 있다. 현재 개발되어 사용되고 있는 크롬의 복원기술은 방법에 따라 상이하기는 하지만 일반적으로 비용이 많이 들고 처리 후 2차적인 오염과 시간이 많이 소요되고 외부 투입 에너지에 크게 의존하게 되므로 실제로 현장에 적용하는 데는 많은 문제점이 있다. 이러한 실정에서 오염물질을 완전히 분해하거나 더 이상 독성을 야기하지 않고 원래의 물리화학적 특성을 상실한 다른 물질로 변환시킬 수 있는 처리 기술의 확보는 매우 중요한 과제라 할 수 있다<sup>3)</sup>.

최근 몇 년간 선진국에서는 적은 비용으로 효율적인 난분해성 오염물질의 처리가 가능한 기술을 확보하기 위하여 여러 종류의 현장 복원기술의 개발에 노력을 기울여 왔다. 이

\*연락처:

Tel: +82-33-250-6446 Fax: +82-33-241-6640  
E-mail: yangjay@kangwon.ac.kr

중 영가 철 (zero-valent iron)을 이용한 화학적 처리기술은 경제성과 적용성에서 특히 주목을 받고 있어 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다<sup>1,2,4)</sup>. 이는 기존의 복원 기술과 비교 시 다양한 장점을 가진 기술로, 사용되는 영가 철은 대부분의 경우 산업 활동을 통해 발생된 부산물을 원재료로 사용하므로 폐기물을 재활용할 수 있는 기술이며 오염 부지 내외에서 처리가 가능한 방법이다<sup>5)</sup>. 또한 2차 오염을 발생시킬 가능성이 있는 다른 화학약품을 사용하지 않으므로 처리 후에 부산물에 의한 수계 및 토양에 대한 2차적인 오염을 극소화할 수 있다<sup>6)</sup>.

본 연구는 상이한 물리화학적 특성을 지닌 6 종류의 상용 영가 철을 이용하여 수용액 중 Cr(VI)의 환원효율을 비교 평가함으로써 영가 철에 의한 Cr(VI) 환원 처리기술의 현장 적용 기반을 마련하고자 수행되었다.

## 재료 및 방법

### 영가 철의 물리화학적 특성

영가 철은 미국, 스웨덴, 일본에서 판매되는 대표적인 상용 영가 철을 사용하였으며 각각의 명칭과 제조회사는 Table 1에 나타내었다. 영가 철의 입자 크기는 입도분석기(Mastersizer 2000, Malvern Instrument, Worcestershire, UK)를 사용하여 측정하였으며 다음 식 (1)을 이용하여 span 값을 산출하였다.

$$\text{Span} = [D(v, 0.9) - D(v, 0.1)] / D(v, 0.5) \quad (1)$$

D(v, 0.1): 측정된 시료의 부피가 10%일 때의 입자크기

D(v, 0.5): 측정된 시료의 부피가 50%일 때의 입자크기

D(v, 0.9): 측정된 시료의 부피가 90%일 때의 입자크기

입자밀도는 gas pycnometer(Micromeritics Instrument Co., Norcross, GA, USA)를 이용하여 산출하였다. 가밀도는 일정한 부피의 코어에 영가 철을 취하여 그 무게를 측정 후 계산하였다. 입자밀도와 가밀도를 이용하여 식 (2)로부터 공극율을 산출하였다.

$$\text{Porosity (\%)} = (1 - \text{Bulk density}) / \text{Particle density} \quad (2)$$

**Table 1. Sources and descriptions of zero-valent irons (ZVIs) used in the experiment**

ZVIs	Sources
J	Shinyo Pure Chemical Co., Japan
PU	Peerless Unannealed Co., Detroit, MI, USA
PA	Peerless Annealed Co., Detroit, MI, USA
F	Fisher Scientific Co., PA, USA
S	Hoganas Iron Co., Sweden
J1	Shinyo Pure Chemical Co., Japan

비표면적은 laser 산란법을 이용하여 측정하였다. 영가 철의 화학성분 분석은 시료 1 g을 취하여 분석 원소별로 HNO<sub>3</sub>, HCl, HF, HClO<sub>4</sub>로 분해하여 분해액을 Whatman No. 42 여과지로 여과한 후 ICP-AES 및 graphite furnace atomizer (GFA-6500, Simadzu, Japan)를 사용하여 원소 함량을 분석하였다.

### 영가 철의 종류별 Cr(VI)의 환원력 측정

영가 철의 Cr(VI) 환원력을 측정하기 위하여 1 mM의 Cr(VI) 수용액에 6 종류의 영가 철을 각각 5%(w/v) 수준으로 처리한 후 25°C에서 0, 3, 6, 9, 12, 24, 48시간 동안 반응시켰다. 각 시간별로 Cr(VI)의 농도, pH 및 산화환원전위의 변화를 측정하였다. Cr(VI)의 농도는 Cr(VI) 용액에 diphenyl carbazide를 반응시켜 생성되는 적자색의 착화합물에 대한 흡광도를 spectrophotometer(UV-240, Shimadzu, Japan)를 이용하여 510 nm에서 비색 정량하였다. pH는 pH meter (Corning, USA), 산화환원전위는 ASTM에서 규정한 표준 방법 Method D 1498에 준하여 ORP meter(Orion model 920A, USA)로 측정하였다<sup>7)</sup>.

## 결과 및 고찰

### 영가 철의 물리화학적 특성

영가 철에 의한 오염물질의 환원반응에서 반응효율에 가장 크게 영향을 미치는 요소 중 하나는 영가 철의 이온화(ionization) 반응이다. 영가 철의 이온화반응에 영향을 미치는 인자는 크게 물리적 특성과 화학적 특성으로 구분할 수 있으며 물리적 인자로는 비표면적과 입도 분포, 공극율 등이 있다. 따라서 입도 분포의 측정을 통해 반응성의 차이를 비교할 수 있으며 현장 적용 시 영가 철의 적정 처리량을 결정하는 기초가 된다. 이 중 입도 분석은 입도 분포의 폭을 의미하는 span 값을 이용하여 나타내었다.

Span 값은 입자의 분포가 넓으면 크게 나타나고 좁으면 작게 나타나므로 수치만으로 대략적인 입자분포를 알 수 있는데 본 실험에 사용된 영가 철의 경우 1.31~1.78 범위를 보였으며 J = F > PU > S > PA > J1 순으로 감소하였다. Figure 1은 영가 철의 입도 분포곡선을 나타낸 것으로 J, F 및 PU 등의 span 값이 다른 영가 철 보다 넓게 나타났다. 평균 입도(effective size)는 입도의 연속치를 단일 값으로 나타낸 것으로 일반적으로 D(v, 0.5)로 표기하며, 실험에 사용된 영가 철의 평균 입도는 85.55~196.46 μm로 다양한 범위를 보였고 이 중 J와 PU가 각각 196.46, 195.37 μm로 가장 큰 것으로 나타났다. 균일도(uniformity)는 평균직경인 D(v, 0.5)에 대한 절대편차를 측정된 것으로 0.41~0.55의 범위로 거의 비슷한 수치를 나타내었다(Table 2).

영가 철의 산화에 의한 오염물질의 환원은 표면 반응에 크게 의존하기 때문에 표면적의 측정이 매우 중요하다. 입자의 크기와 표면적은 환원대상 물질과의 접촉면적과 관련되기 때

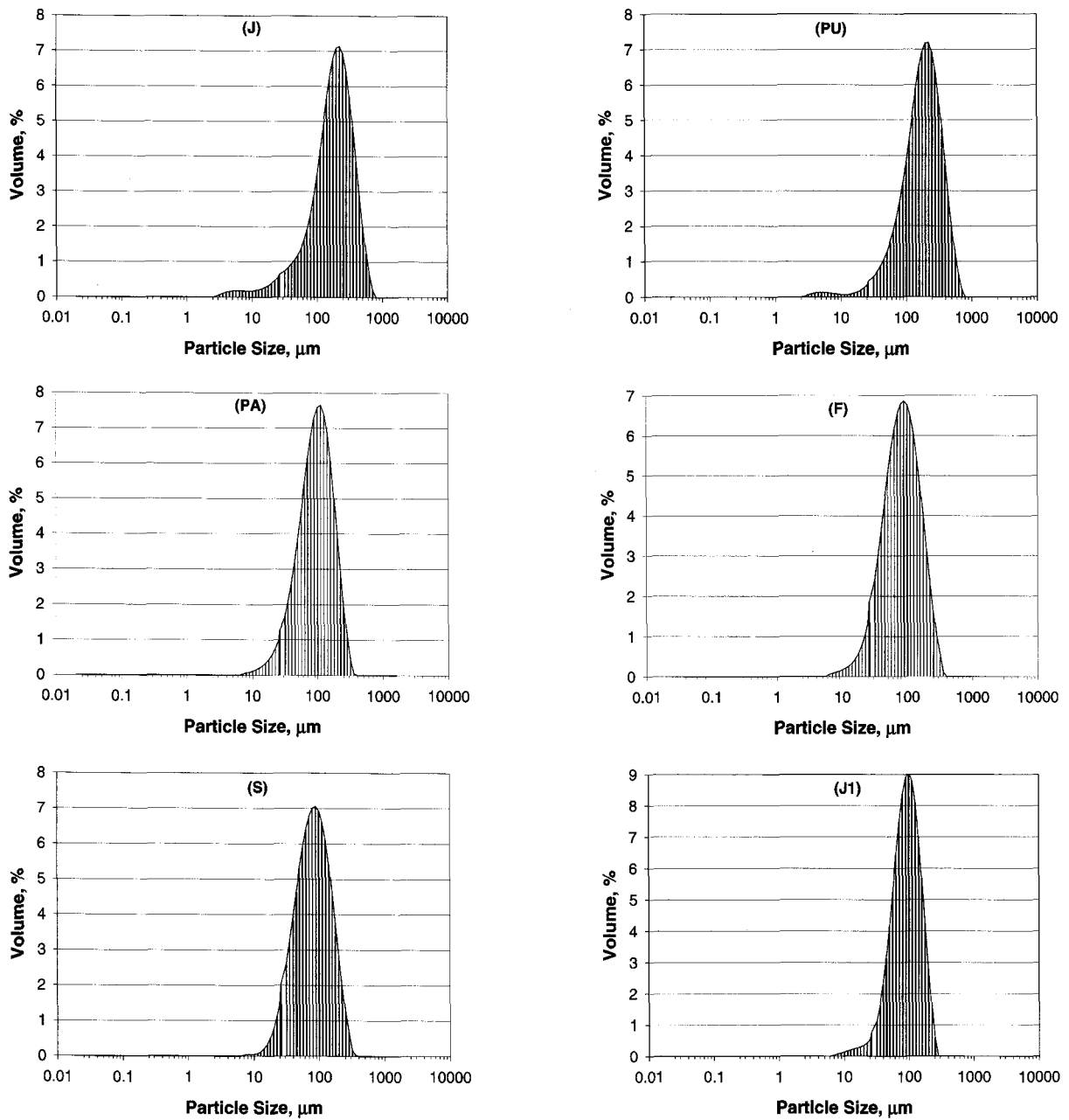


Fig. 1. Particle size distribution of zero-valent irons (ZVIs) used in the experiment.

Table 2. Particle size distributions of zero-valent irons (ZVIs) used in the experiment

ZVIs	D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	D(v, 0.9)	Effective size	Span	Uniformity
----- μm -----						
J	57.31	196.46	407.71	196.46	1.78	0.55
PU	68.24	195.37	404.59	195.37	1.72	0.53
PA	41.78	101.92	201.88	101.92	1.57	0.49
F	35.72	87.92	192.58	87.92	1.78	0.55
S	36.29	85.55	181.575	85.55	1.69	0.53
J1	47.40	97.47	175.26	97.47	1.31	0.41

문에 입자의 크기가 작을수록 그리고 표면적이 클수록 영가 철의 환원력을 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 특히 영가 철의 유기 염소계 화합물에 대한 반응성은 영가 철의 비표면적에 비례하여 영향을 받는 것으로 보고되고 있다<sup>8)</sup>. 따라서 높은 비표면적 분포를 가진 영가 철을 사용하여 반응성을 향상시켜 처리 효율을 높이는 연구가 많이 진행되고 있다. Choi et al.은 기존의 연구에서 이용되어 온 상업용 영가 철의 비표면적(0.063 m<sup>2</sup>/g) 보다 월등히 큰 비표면적(31.4 m<sup>2</sup>/g)을 지닌 나노미터 크기의 영가 철을 난분해성 유해화합물질을 처리하는 실험에 적용하였으며, 그 결과 표면적이 증가할수록 처리 효율이 증가하는 것으로 보고하였다<sup>9)</sup>. 본 실험에 사용된 영가 철의 비표면적은 0.055~0.091 m<sup>2</sup>/g의 범위였으며 F > S > PA > J1 > J > PU 순으로 나타났다. 이외에도 용적 밀도와 입자 밀도는 각각 2.15~3.43 g/cm<sup>3</sup> 및 7.07~9.35 g/cm<sup>3</sup>

의 범위를 나타내었다(Table 3). 또한 실험에 사용한 영가 철의 공극률(porosity)은 60.2~70.3%의 범위를 나타내었다.

영가 철 입자 간의 반응성은 입자의 크기와 분포뿐만 아니라 그 구성성분도 중요한 역할을 한다. 오염물질과 영가 철 사이에 일어나는 상호반응의 기작을 이해하기 위해서는 오염물질이나 영가 철의 화학성분을 파악하여야 한다. 일반적으로 영가 철의 순도가 높을수록 영가 철의 이온화(ionization)나 활동도(activity)가 높아 환원력을 증가시키는 것으로 알려져 있으나 불순물의 종류에 따라 대상물질의 산화환원력에 영향을 미칠 수 있기 때문에 경우에 따라서는 순도가 낮아도 대상물질의 환원율을 증가시킬 수도 있다. Powell et al.은 순수한 영가 철 보다는 어느 정도의 불순물이 함유되고 부분적으로 산화된 영가 철인 경우에 최적의 효율을 낸다고 보고하였다<sup>10)</sup>. Table 4는 영가 철의 화학성분을 분석한 결과로 J

Table 3. Physical properties of zero-valent irons (ZVIs) used in the experiment

ZVIs	Bulk density	Particle density	Porosity	Specific surface area
	g/cm <sup>3</sup>			
J	2.15	7.07	69.6	0.065
PU	2.43	7.15	66.0	0.055
PA	2.51	8.00	68.6	0.078
F	2.78	9.35	70.3	0.091
S	3.43	8.62	60.2	0.089
J1	2.82	8.90	68.3	0.077

Table 4. Chemical compositions of zero-valent irons (ZVIs) used in the experiment

Element	J	PU	PA	F	S	J1
	% (w/w)					
Al	0.0507	0.0212	0.1338	0.0016	0.0012	0.0246
Ca	0.0266	0.0101	0.0530	0.0052	0.0054	0.0143
Cu	0.0635	0.0711	0.3503	<	0.1040	<
Cd	0.0226	0.0216	0.0252	0.0263	0.0274	0.0244
Co	<	<	<	<	<	<
Fe	93.14	87.82	96.78	99.05	99.02	98.55
K	0.0142	0.0098	0.0298	0.0021	0.0017	0.0035
Li	0.0036	0.0036	0.0094	0.0035	0.0036	0.0037
Mg	0.0321	0.0113	0.0128	0.0003	0.0005	0.0672
Mn	0.2603	0.4671	0.5630	0.0036	0.1350	0.0571
Na	0.0635	0.0144	0.0864	0.0089	0.0068	0.0073
Ni	0.0421	0.0866	0.1147	0.0107	0.0766	0.0175
Pb	<	<	<	<	<	<
S	0.0634	0.0793	0.0380	0.0082	0.0139	0.0109
Sr	0.0022	0.0023	0.0023	0.0018	0.0018	0.0019
Zn	0.0224	0.0222	0.0261	0.0217	0.0245	0.0194
Total %	93.81	88.64	98.22	99.14	99.43	98.80

< : less than MDL (Minimum Detection Limit)

와 PU를 제외한 PA, F, S, J1 모두 98% 이상의 철 함량을 가지고 있었으며 다른 중금속도 미량함유하고 있었다. 이렇게 영가 철의 화학성분이 다른 것은 상업용 영가 철을 제조할 때 사용된 원재료의 차이와 각기 다른 전 처리에 의한 결과로 사료된다.

### 반응시간 및 pH에 따른 Cr(VI)의 환원력

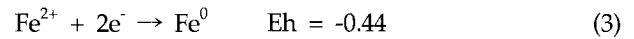
서로 다른 물리화학적 특성을 지닌 영가 철의 종류에 따른 Cr(VI)의 환원력을 비교한 결과는 Fig. 2와 같다. J의 경우 반응 3시간 만에 Cr(VI)의 농도가 100% 환원되었으며 PU의 경우 98% 이상이 환원되었다. 반면 PA와 F의 경우 반응 48시간 동안 각각 74%, 65%의 Cr(VI)이 환원되는 것으로 나타났다. S의 경우 48시간 동안 29% 그리고 J1의 경우 11%만이 환원되었다. 이상 영가 철의 종류에 따른 Cr(VI)의 환원율은 J > PU > PA > F > S > J1 순으로 나타났다.

영가 철의 종류에 따라 Cr(VI)의 환원율이 차이가 나는 것은 영가 철의 물리화학적 특성이 다르고 영가 철 제조 시 원재료의 성분, 불순물의 조성 및 함량 등의 차이로 인한 영가 철의 반응성이 다르기 때문인 것으로 사료된다.

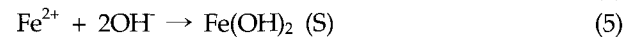
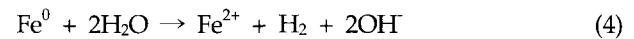
일반적으로 영가 철의 유기 염소계 화합물에 대한 반응성은 영가 철의 비표면적에 비례하여 영향을 받는 것으로 알려져 있으나 Cr(VI)의 경우 비표면적의 크기가 J와 PU가 가장 작았음에도 불구하고 처리효율은 가장 크게 나타났다. 또한 영가 철의 순도가 높을수록 영가 철의 이온화나 활동도가 높아 환원력을 증가시키는 것으로 보고되고 있으나 본 연구에서는 J와 PU의 경우 불순물의 종류와 함량이 다른 영가 철보다 많은 것으로 나타났으나 처리효율은 가장 크게 나타났다. 따라서 영가 철에 의한 Cr(VI) 환원율에는 영가 철의 물리적 특성보다는 화학적 특성이 유의성 있는 영향을 미친 것으로 사료된다.

영가 철이 오염물질계와 반응할 때 철은 0, +2, +3 등의 세 가지 산화상태로 주로 존재한다. 다음 반응식 (3)에 의해

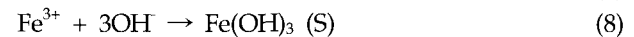
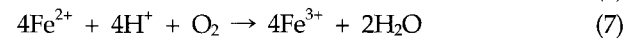
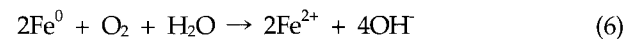
Fe<sup>0</sup>가 Fe<sup>2+</sup>로 산화되는 반응은 열역학적으로 매우 안정하다.



여기서 철 산화반응의 반쪽반응은 관습적으로 항상 환원반응으로 표기한다. Fe<sup>2+</sup>가 Fe<sup>0</sup>로 되는 환원반응의 산화환원 전위값 Eh가 -0.44 V로 음수(negative)여서 환원반응은 유리하지 않고 역반응인 산화반응이 유리하다. 그러므로 영가 철은 산화되기 쉬우며 Cr(VI) 및 U(VI)와 같은 산화환원전위값 Eh가 -0.44 V 보다 높은 오염물질들은 영가 철에 의해 환원될 수 있다. 그 외에 다른 강산화제, 즉 유기 염소계 화합물 및 니트로기 방향족 화합물과 같은 오염물질이 존재하면 역시 영가 철과 산화환원의 상호 반응이 일어나게 된다. 일반적으로 영가 철의 산화반응은 산소와 물에 의해 각각 일어나는데 산소가 존재하지 않는 혐기성 조건에서는 물 만의 의한 산화가 다음과 같이 진행된다. Fe<sup>0</sup>가 Fe<sup>2+</sup>로 산화되면, 전자와 OH<sup>-</sup>가 생성되고 Fe<sup>2+</sup>와 OH<sup>-</sup>가 결합하여 ferrous hydroxides를 형성 한다(식 4-5).



산소에 의한 철(Fe<sup>0</sup>)의 산화반응은 O<sub>2</sub>에 의해 Fe<sup>2+</sup>는 Fe<sup>3+</sup>로 더 산화되고, 발생된 OH<sup>-</sup>와 결합하여 ferric hydroxide를 형성 한다(식 6-8).



두 반응 모두 발생하는 OH<sup>-</sup>로 인하여 반응 후 pH가 올라가는 반응임을 알 수 있다<sup>6)</sup>.

Figure 3은 영가 철에 의한 Cr(VI) 환원반응에서 시간

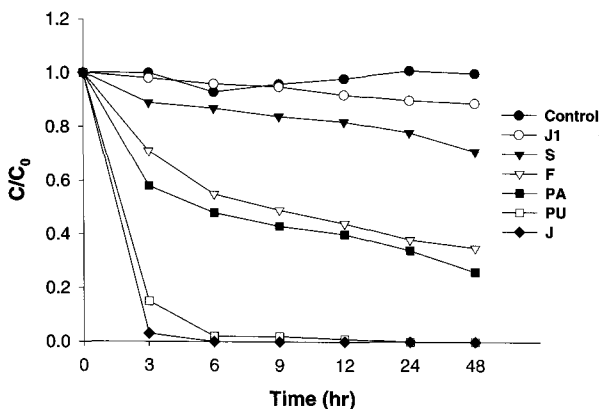


Fig. 2. Reduction of Cr(VI) by different sources of zero-valent irons.

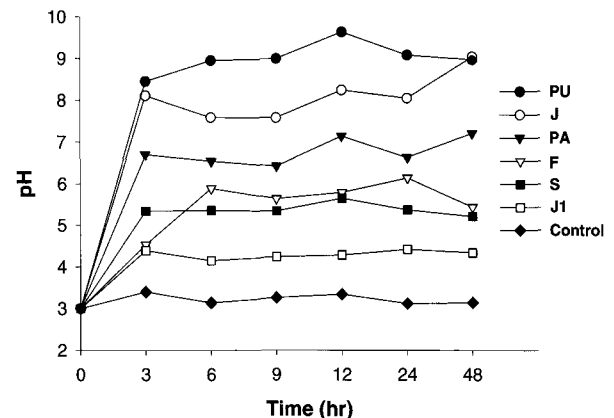


Fig. 3. Changes of pH with time after the treatments of different sources of zero-valent irons.

에 따른 pH의 변화를 나타내는 것이다. 반응 후 용액의 pH는 반응초기 3시간 동안 급격히 증가하였으며 시간이 경과할수록 점차 안정화되었다. 이는 영가 철이 산화될 때 발생하는 OH<sup>-</sup>로 인하여 반응 후 용액의 pH가 상승한 것으로 판단된다. 영가 철의 종류에 따른 pH의 변화는 PU > J > PA > F > S > J1 순으로 증가하였다. 영가 철의 Cr(VI)의 환원율과 pH의 변화 관계를 살펴보면 영가 철의 종류에 따른 Cr(VI)의 환원율이 J > PU > PA > F > S > J1 순으로 나타나서 Cr(VI)의 환원율이 큰 영가 철일수록 대체적으로 pH의 변화 폭이 컸다. Figure 3에서 보듯이 환원율이 높은 J와 PU의 pH 증가 정도가 다른 영가 철 보다 큰 것을 알 수 있어 Cr(VI) 환원반응이 영가 철에 의한 것임을 판단할 수 있다.

#### Cr(VI)의 환원에 따른 산화환원전위의 변화

Figure 4는 영가 철에 의한 Cr(VI) 환원반응으로 인한 시간에 따른 산화환원전위의 변화를 나타낸 것이다. Cr(VI)은 강한 산화제이므로 반응 전 산화환원전위 Eh는 약 600 mV 정도로 강 산화 조건이었지만 반응 6시간 동안 pH와 반대로 급격히 감소하였으며 이후 시간이 경과할수록 점차 안정화되었다. 영가 철의 종류에 따른 산화환원전위 Eh의 변화는 pH의 변화와는 반대로 PU > J > PA > F > S > J1 순으로 감소하는 것으로 나타났다.

영가 철에 의한 Cr(VI)의 환원율과 산화환원전위 Eh의 변화 관계를 살펴보면, 영가 철의 종류에 따른 Cr(VI)의 환원율이 J > PU > PA > F > S > J1 순으로 나타나서 Cr(VI)의 환원율이 큰 영가 철일수록 대체적으로 산화환원전위 Eh의 감소하는 정도가 증가하였다. 환원율이 높은 J와 PU의 경우 Cr(VI)의 환원율이 높아서 산화환원전위 Eh의 변화정도가 다른 영가 철보다 크게 감소한 것을 알 수 있어 영가 철에 의해 Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

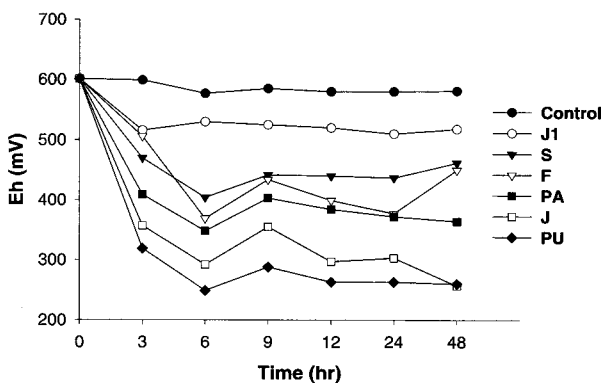


Fig. 4. Changes of Eh with time after the treatments of different sources of zero-valent irons.

#### 요약

실험에 사용된 영가 철의 평균 입도는 85.55~196.46  $\mu\text{m}$ 의 범위를 나타내었고 비표면적은 0.055~0.091  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. 영가 철 중 J(93%) 및 PU(88%)를 제외한 PA, F, S, J1는 철을 98% 이상 함유하는 것으로 평가되었다. 영가 철에 의한 Cr(VI)의 환원은 영가 철의 종류에 따라 달랐으며, J 및 PU의 경우 3시간 이내에 98% 이상의 Cr(VI)을 제거하였다. 그러나 PA, F, S, J1의 경우 반응 48시간 동안 각각 74, 65, 29, 11%의 Cr(VI)만을 제거하였으며 이때 환원효율은 J > PU > PA > F > S > J1 순으로 나타났다. 영가 철에 의한 Cr(VI)의 환원 과정에서 용액의 pH는 반응초기 3시간 동안 급격히 증가하였으며 이후 안정화되는 경향을 나타내었다. 영가 철의 종류에 따른 pH의 변화는 PU > J > PA > F > S > J1 순으로 나타났으며 Cr(VI)의 환원효율이 큰 영가 철에서 pH의 상승 폭도 크게 나타나는 것으로 평가되었다. 영가 철의 종류에 따른 산화환원전위 Eh의 변화는 pH와는 반대의 경향을 나타내었으며 Cr(VI)의 환원율이 클수록 Eh의 감소율은 증가하였다. 유기화합물의 경우 반응효율이 영가 철의 물리적 특성에 의해 주로 지배되는 것으로 알려져 있으나 Cr(VI)의 경우 화학적 특성이 반응효율을 지배하는 것으로 판단되었다. 본 실험에 사용된 6종류의 상용 영가 철 중에는 J와 PU가 Cr(VI)의 환원에 가장 효과적인 것으로 조사되었다.

#### 참고문헌

- Blowes, D. W., Ptacek C. J. and Jambor, J. L. (1997) In-situ remediation of Cr(VI) contaminated ground water using permeable reactive walls, *Environ. Sci. Technol.* 31(12), 3348-3357.
- Losi, M. E., Amrhein C. and Frankenberger, W. T. (1994) Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils, *J. Environ. Qual.* 10, 1141-1150.
- Ok, Y. S., Lim, S. and Kim, J. G. (2003) The application of dual function organoclay on remediation of toxic metals and organic compounds in soil-water system, *Korean J. Environ. Agric.* 22(3), 177-184.
- Lee, T., Lim, H., Lee, Y. and Park, J. W. (2003) Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water, *Chemosphere* 53, 479-485.
- Comfort, S. D., Shea, P. J. Machacek, T. A., Gaber, H. and Oh, B. T. (2001) Field-scale remediation of a metolachlor spill site using zerovalent iron, *J. Environ. Qual.* 30, 1636-1643.
- EPA. (1998) Permeable reactive barrier technologies

- for contaminant remediation, EPA OSWER, USA, EPA/600/R-98/125.
7. Light, T. S. (1972) Standard solution for redox potential measurements, *Anal. Chem.* 44(6), 1038-40.
  8. Johnson, T. L., Scherer, M. and Tratnyek, P. (1996) Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* 30(8), 2634-2640.
  9. Choi, S. H., Chang, Y. Y., Hwang, K. Y. and Khim, J. Y. (1999) Treatment of hazardous chemicals by nanoscale iron powder, *J. KoSES* 4(3), 85-93.
  10. Powell, R. M., Puls, R. W., Hightower, S. K. and Sabatini, D. A. (1995) Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation, *Environ. Sci. Technol.* 29, 1913-1922.
-