

## 나노영가철의 TCE 분해반응 시 지하수 용존물질의 영향

# Effects of Dissolved Compounds in Groundwater on TCE Degradations Reaction by Nanoscale Zero-Valent Iron

김태호 · 김홍석 · 이진용\* · 천정용\*\* · 이강근\*\*\* · 황인성†

Taeho Kim · Hong-Seok Kim · Jin-Yong Lee\* · Jeong-Yong Cheon\*\* · Kang-Kun Lee\*\*\* · Inseong Hwang†

부산대학교 사회환경시스템공학과 · \*강원대학교 지질학과 · \*\*지오그린21 · \*\*\*서울대학교 지구환경과학부  
Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University · \*Department of Geology, Kangwon National University · \*\*GeoGreen 21 Co., Ltd. · \*\*\*School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University

(2011년 2월 25일 접수, 2011년 6월 26일 채택)

**Abstract :** Nanoscale zero-valent iron (NZVI) particles were tested as remediation media for groundwater contaminated by organic pollutants (e.g., TCE, trichloroethylene). The contaminated groundwater contained anions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{HCO}_3^-$ ) and natural organic matter (NOM). Treatability of commercial NZVI particles (NANOFER 25, Nanoiron, Czech) was tested by using a synthetic groundwater and the field groundwater samples. More than 95% of 1.8 mM TCE was removed within 20 hours with a NZVI dosage of 25 g/L ( $k = 0.15 \text{ hr}^{-1}$ ). Repetitive degradation experiments revealed that the removal capacity of NANOFER 25 was 0.19 mmole TCE/g NZVI. TCE degradation reactions were not substantially affected by the presence of each anion with concentrations as high as 100 times the average field concentrations. However, when the four anions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) were present simultaneously, the degradation reactivity and removal capacity were decreased by 60% ( $k = 0.069 \text{ hr}^{-1}$ ) and 10%, respectively. The  $k$  value of TCE degradation in the presence of NZVI (25 g/L) with dissolved organic carbon of 2.5 mg/L was also decreased by 84% ( $k = 0.025 \text{ hr}^{-1}$ ). In the experiments with the field groundwater, more than 90% of 1.8  $\mu\text{M}$  TCE, which is the concentration of TCE at the source zone, was removed within 10 hours with a NANOFER 25 dosage of 25 g/L. The results imply that the contaminated groundwater can effectively be treated by NANOFER 25 with more information on the hydrogeology of the site.

**Key Words :** Nanoscale Zero Valent Iron, NANOFER 25, Anion, NOM, TCE, Reductive Dechlorination

**요약 :** 본 연구에서는 TCE 등의 유기오염물질로 오염된 현장의 지하수를 처리하기 위한 반응매질로써 나노영가철(nanoscale zero valent iron, NZVI)의 적용성을 평가하기 위해 수행되었다. 오염현장에서는 TCE 외에 음이온( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ )과 자연유기물질(natural organic matter, NOM)이 검출되었으며 상업용 나노영가철(NANOFER 25, Nanorion)을 이용하여 모의, 현장 지하수를 처리하고 그 결과를 분석하였다. TCE만을 고려한 처리실험에서 25 g/L의 NANOFER 25는 1.8 mM TCE를 약 20시간에 95% 이상 처리하였으며( $k = 0.15 \text{ hr}^{-1}$ ), TCE 반복주입을 통해 평가한 NANOFER 25의 반응용량은 0.19 mmole TCE/g NZVI인 것으로 나타났다. 음이온은 개별 음이온의 농도는 반응성에 큰 영향을 주지 않았으나 4가지 음이온을 모두 포함하는 오염현장의 평균농도로 제조한 모의지하수처리 시 유사 1차속도상수( $k$ )가  $0.069 \text{ hr}^{-1}$ 로 60% 감소하였으며 총 반응용량은 10% 감소하였다. 용존성 유기물(DOC)을 기준으로 한 유기물의 현장 평균농도에서는 반응속도상수가  $0.025 \text{ hr}^{-1}$ 로 84%까지 감소하는 것도 확인할 수 있었다. 오염현장에서 최고의 TCE 농도(1.8  $\mu\text{M}$ )를 가지는 현장지하수를 이용하여 처리하였을 때는 TCE 농도가 낮아 25 g/L의 NANOFER 25를 사용하여 10시간 내 90% 이상의 TCE를 분해할 수 있었다. 본 연구결과와 현장 오염 지하수에 대한 수리, 지질학적 조사결과를 접목할 경우, 향후 효율적인 현장 지하수처리 결과를 도출할 수 있을 것으로 예상된다.

**주제어 :** 나노영가철, NANOFER 25, 음이온, 자연유기물, TCE, 환원적 탈염소화

## 1. 서론

전 세계적으로 급격한 산업발달로 인해 자연적으로 존재할 수 없는 유기화합물들이 배출되었으며 이로 인해 야기되는 환경오염문제 역시 오래 전부터 보고되고 있다. 특히 할로젠화 유기화합물은 난분해성 물질로서 오랫동안 자연 생태계에 잔류하며 지하수 및 토양 환경에서 빈번하게 검출되는 물질이다. 그중에서 염소계 지방족 탄화수소인 TCE (Trichloroethylene), PCE (Perchloroethylene)는 반도체공장, 금속세정공정의 유기용제 등으로 산업 전반에 널리 사용되어 왔다.<sup>1)</sup> 그중 TCE는 2008년 지하수 오염우려지역 총

1,450개 조사시료중 29곳이 초과된 것으로 나타났으며 복원이 필요한 상태이다.<sup>2)</sup>

이러한 유기염소계 오염물질들을 처리하기 위하여 다양한 기술들이 연구되어 왔으며 그 대표적인 기술로 지중처리 기술(in-situ)인 화학적 산화/환원, 미생물을 이용한 생분해 기술과 지상처리기술(ex-situ)인 양수처리기술(pump and treatment technology)이 개발되어 왔다. 미생물을 이용한 생분해 기술의 경우 오염물질 처리 시 다양한 중간생성물이 생성되고 이 중간생성물 역시 독성을 가질 가능성이 크다. 또한 양수처리기술은 그 기간이 길고 목표농도까지 저감 후 펌프를 멈추면 다시 오염물의 농도가 증가할 수 있다는 단

† Corresponding author E-mail: ihwang@pusan.ac.kr Tel: 051-510-3523 Fax: 051-514-9574

점이 있다.<sup>3)</sup> 이에 최근에는 짧은 처리기간과 완전분해가 가능한 화학적 처리방법이 많이 이용되고 있으며 그 중 화학적 환원제중 하나인 영가철은 토양 및 지하수 환경에서의 오염물질 처리에 널리 사용되는 매질중 하나이다.<sup>4,5)</sup> 영가철은 산화되면서 방출하는 전자를 이용하여 염소계 유기물질을 환원반응에 의해 쉽게 저감시킬 수 있다. 또한 실제 오염 지하수 처리를 위한 투수성 반응벽체의 매질로 널리 사용되어왔으며 그 외에도 중금속의 흡착처리, 브롬계열 물질의 환원처리 등 다양한 오염물질을 처리할 수 있다.<sup>6-11)</sup>

최근에는 나노크기의 영가철이 관심의 대상이 되고 있으며 기존의 마이크로 크기 영가철에 비해 상대적으로 약 30~40배 정도 큰 비표면적과 나노입자 특유의 반응성을 이용하여 오염물질을 분해효과가 크게 개선된 것으로 알려지면서 그 입자의 특성파악과 오염물질 분해에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.<sup>12-14)</sup>

나노영가철을 현장에 적용할 경우 오염물의 농도, 사용된 나노영가철의 특성, 오염현장의 알칼리도, 이온성 물질의 농도, 유기물의 농도, DO 및 pH 등의 환경적 요소에 영향을 많이 받게 된다.<sup>13,15)</sup> 그중 이온성 물질은 나노영가철에서 녹아나온 2가철과 반응하여 침전된 후 나노영가철의 표면에 흡착되어 나노영가철과 오염물질과의 접촉을 방해한다고 알려져 있다. 하지만 특정 농도의 음이온은 나노영가철 표면의 산화철을 제거하기도 한다는 연구결과도 보고되고 있다.<sup>16-19)</sup> 그 외에 자연유기물질(NOM, Natural Organic Matter)은 영가철의 산화물 부분에 흡착되어 오염물질을 흡수하며,<sup>20)</sup> 토양과 영가철 사이에서 정전기적 상호작용을 감소시켜 영가철의 이동성을 향상 시키고 영가철간의 응집을 방해하는 등 입자표면의 전하와 관련되어 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.<sup>21,22)</sup> 이렇듯 지하수 내에 존재하는 주요 인자들과 나노영가철과의 상관관계를 밝히는 연구는 향후 나노영가철을 이용한 오염지하수 및 토양현장의 복원에 중요한 기초자료가 될 것이다.

나노영가철 기반 복원기술은 해외에서 널리 사용되고 있는데, 여러 기업에서 다양한 형태 및 성질의 나노영가철을 상업적으로 판매하고 있으며 미국 EPA의 superfund 부지 및 유럽의 여러 오염현장에 다양하게 적용되고 있다. 또한, 기존의 pump & treat 법 등에 비해 경제적으로도 장점이 있어 최근 5년 정도의 기간 동안 그 적용횟수가 크게 증가하고 있는 추세이다. 하지만, 국내에서는 실제 오염현장에 적용된 사례가 거의 없는 것이 현실이다. 나노영가철이 현장에 효율적으로 적용되기 위해서는 나노영가철의 특성을 올바르게 파악해야 할 뿐만 아니라 오염현장의 지질, 수리학적 특성 역시 필수적으로 조사되어야 한다. 특히 나노영가철의 경우, 상업적으로 많은 나노영가철이 판매되고 있으며 제조방법에 따라 나노영가철의 특성이 다르기 때문에 이에 대한 연구가 진행되어야 한다. 특히 NANOIRON사에서 제조된 NANOFER 25는 상대적으로 가격이 저렴하고 뛰어난 반응성으로 유럽에서 사용이 증가하고 있지만 이에 대한 특성연구는 아직 미비한 상태이다. 따라서 본 연구는 유럽

에서 사용이 증가추세에 있는 상업용 나노영가철(NANOFER 25)을 TCE 오염지하수에 적용하기 위한 기초실험으로서, NANOFER 25의 기본적인 반응성을 평가하고, 오염현장의 지하수에 함유된 것으로 알려진 음이온 및 유기물의 영향을 알아보고자 진행되었다. 현장농도와 동일한 음이온, 유기물 농도를 가진 모의 지하수와 실제 현장에서 채취한 지하수를 대상으로 하여 나노영가철을 주입하였으며 용존물질의 종류 및 농도에 따른 TCE 분해능을 비교 분석하여 NANOFER 25의 현장적용 가능성을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 Trichloroethylene (TCE)는 99%의 Acros Organics사의 TCE를 사용하였으며 Hexane (99% HPLC grade, J.T. Baker)으로 추출하였다. 사용된 반응물질로는 상업용으로 시판되는 나노영가철(NANOFER 25, NANOIRON, Czech)을 구입하였으며 산소와 접촉하지 않은 순수한 상태로 사용하기 위해 혐기성 챔버(Bactron 1.5, Shel Lab, USA)에서 반응기에 주입하였다.

나노영가철의 지하수 용존물질에 대한 영향을 평가하기 위해 이용된 시약으로 음이온은 Sodium bicarbonate (99%, Shinyo pure chemical Corporation), Calcium chloride (Kanto chemical), Potassium nitrate (Kanto chemical)와 Magnesium sulfate anhydrous (99.5%, Samchun pure chemical)를 이용하였고 NOM은 Aldrich humic acid, sodium salt, tech. (Aldrich Chemistry)를 이용하였다.

본 실험에 사용된 물은 탈이온 증류수를 2시간동안 질소가스를 이용하여 용존산소를 탈기시켜 사용하였으며 실제 TCE 오염 지하수는 강원도 ○○공단의 지하수를 채취하여 사용하였으며, 채취 즉시 밀봉 및 냉장하여 운송하였으며, 실험전까지 혐기성챔버에서 보관하였으며 보관 후 24시간 이내에 실험하였다.

### 2.2. NANOFER 25의 기본 반응성 평가

NANOFER 25의 기본적인 반응성을 평가하기 위해 24 mL 용량의 borosilicate 재질의 vial에 물과 나노영가철의 농도를 0, 10, 25, 50, 75, 100 g/L로 꾸민 후 Teflon mininert valve를 이용하여 밀봉하였다. 그 후 TCE는 methanolic stock solution을 만든 후 각각의 vial에 gas-tight syringe를 사용하여 빠르게 주입하였으며 rotary shaker를 이용하여 30 rpm으로 교반시켰다. 시료채취는 시간별로 100  $\mu$ L의 syringe (Hamilton)을 이용하여 상등액을 50  $\mu$ L씩 취하였다.

NANOFER 25의 총반응용량 평가는 나노영가철 2.5 g이 담긴 반응조에 1.8 mM의 TCE를 반응이 끝날 때 까지 반복적으로 주입하였다. 그리고 TCE를 주입하기 전 고액비를 동일하게 유지하기 위해 TCE 농도 분석 시 채취된 양만큼의 물을 다시 반응조 내로 주입하였다.

**Table 1.** Concentration of dissolved compounds in field ground-water sample (Unit : mg/L)

	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	DOC
Average Conc.	69.07	9.31	21.25	69.40	2.50

### 2.3. NANOFER 25의 지하수 용존물질에 대한 반응성 평가

다음의 Table 1은 ○○공단 TCE 오염 지하수의 평균적인 환경을 나타내었으며 이를 고려하여 실험을 진행하였다. 먼저 지하수에 용존 되어있는 음이온의 영향을 평가하기 위해 음이온은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 각각의 현장 평균농도와 동일하게 반응조를 꾸며 TCE 분해반응을 평가한 후 4가지 음이온을 모두 첨가하였을 때와 비교하였다.

NOM에 의한 영향을 평가하기 위해 Humic acid를 물에 녹여 DOC (Dissolved Organic Carbon)농도를 측정하였으며 이 결과를 이용하여 DOC의 현장평균농도와 동일하게 반응조를 구성하였다 그리고 음이온과 NOM의 현장 평균농도를 10배와 100배로 증가시켜 농도 변화에 대한 TCE 분해능을 비교 및 평가 하였으며 음이온과 NOM이 동시에 용해시켰을 때의 영향을 평가하였다.

### 2.4. 기기분석

분석대상 물질 TCE는 액상으로 분석하였으며 그 정량분석 방법으로 ECD (Electron Capture Detector)가 장착된 Gas Chromatograph (Agilent Technologies, 7890A)를 이용하여 분석을 하였다. 분석조건은 injector의 온도를 250℃, detector의 온도를 290℃, Column은 DB-5 (15 m × 320 μm × 0.25 μm)를 사용하였으며 온도를 60℃에서 등온 유지하였다. Carrier gas는 초고순도질소(99.9999%)를 사용하였고, flow는 5 mL/min, ratio는 50:1로 하였다.

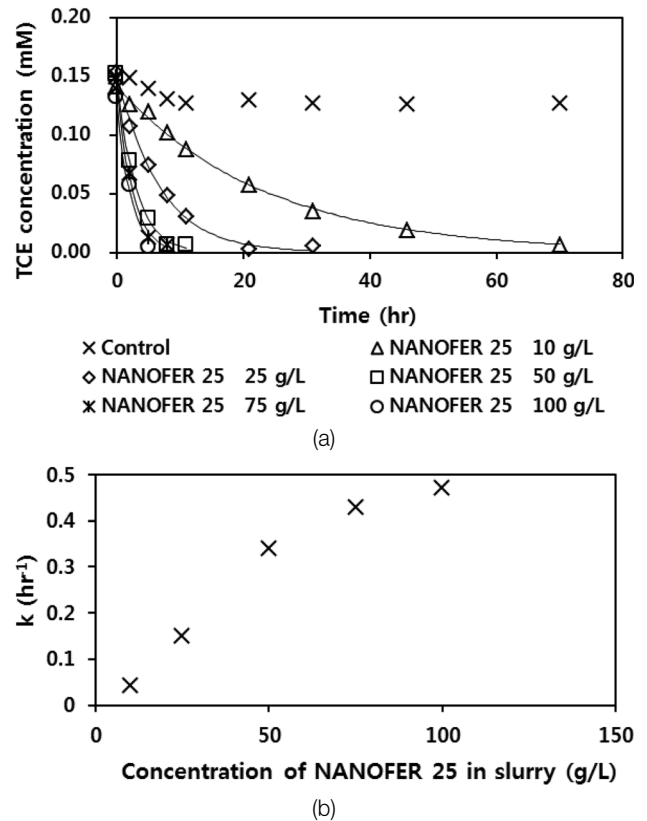
TCE 분해반응의 속도상수는 반응조 내 액상의 농도만을 고려하였으며 실험을 통해 얻은 유사 1차속도상수를 Matlab program (version 7.1, The mathworks Inc.)의 비선형 회귀 분석을 이용하여 보정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. NANOFER 25를 이용한 TCE 분해능 평가

NANOFER 25의 기본적인 반응성에 대한 기존의 연구가 부족하기 때문에 지하수 용존물질에 대한 TCE 분해능의 변화를 평가하기에 앞서 TCE에 대한 NANOFER 25의 기본적인 반응성과 NANOFER 25 주입량의 영향, TCE 분해에 사용가능한 총반응용량을 우선적으로 평가하였다.

1.8 mM의 TCE 농도에 대해 NANOFER 25를 10, 25, 50, 75, 100 g/L로 첨가하였을 때 TCE 분해능 및 주입량에 따른 반응성의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과 Fig. 1(a)에서는 분해속도상수가 각각 0.044, 0.15, 0.34, 0.43, 0.47 hr<sup>-1</sup>로 나타나 타사(Toda, Japan)의 나노영가철과 비슷



**Fig. 1.** Effects of NZVI concentration on TCE degradation ((a) Kinetics, (b) relationship between NZVI concentration and k value).

한 분해속도를 가지고 있는 것으로 확인되었다.<sup>23)</sup> 또한 나노영가철의 농도가 증가할수록 분해속도가 증가하였으며 분해속도의 증가율은 감소하는 경향을 Fig. 1(b)에 나타내었지만 반응조내 나노영가철과 분해속도상수값이 선형 혹은 saturation model의 상관관계를 따르는지에 대해서는 확인할 수 없었다. 그 이유는 150 g/L 이상의 나노영가철 농도에서는 고액분리가 어려워 TCE의 정량을 정확하게 확인할 수 없었기 때문이다.

나노영가철이 실제 오염현장에 적용될 경우 오염물질(TCE)에 대한 반응속도도 중요하지만 얼마나 오래 분해능을 지속시킬 수 있는지 또한 중요한 변수 중 하나이다. 따라서 주입된 NANOFER 25가 가질 수 있는 분해용량에 대해 평가하여 아래의 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 0.5 g(25 g/L)의 NANOFER 25는 0.18 mM의 TCE를 22번 분해할 수 있었으며 분해된 TCE 총량은 10.4 mg (0.080 mmole)이었다. 이러한 결과는 0.5 g의 나노영가철로 0.095 mmole의 TCE를 분해할 수 있다고 보고되어진 Toda사의 RNIP-10DS과 비슷한 결과로써 나노영가철의 반응수명이 TCE 농도가 높을수록 급격히 소모되어 총반응용량이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다.<sup>15,24)</sup> 또한 화학양론적 반응-용량( $3\text{Fe}^0 + \text{C}_2\text{HCl}_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{Cl}^-$ )과 실제 분해능을 비교하였을 때 실제 분해능은 이론적인 분해능에 약 40%를 분해할 수 있었다.

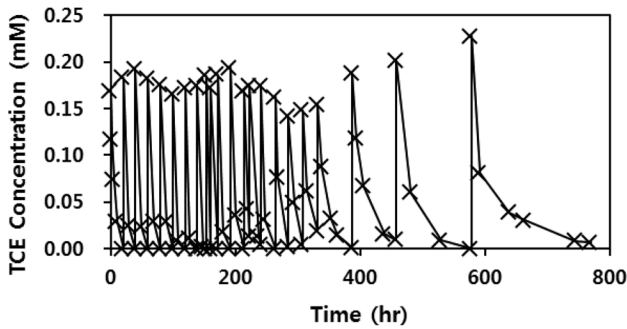


Fig. 2. Repetitive degradation of TCE by NANOFE 25.

### 3.2. NANOFE 25의 TCE 분해시 음이온의 영향

앞선 실험결과를 바탕으로 NANOFE 25의 TCE 분해시 음이온의 영향을 평가하기 위해 지하수에서 가장 빈번히 발견되는 음이온인  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ 를 현장에서 측정된 평균농도로 제조하여 반응조에 추가 후 그 TCE 분해 경향의 변화를 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 위에서 언급한 4가지 이온을 모두 첨가하였을 때는 분해속도상수가  $0.069 \text{ hr}^{-1}$ 로 순수한 물에서의 분해능보다 약 60% 감소하였으며 이는 나노영가철에서 녹아나온 2가 철이 음이온들과 반응하여 침전되며 이들이 나노영가철의

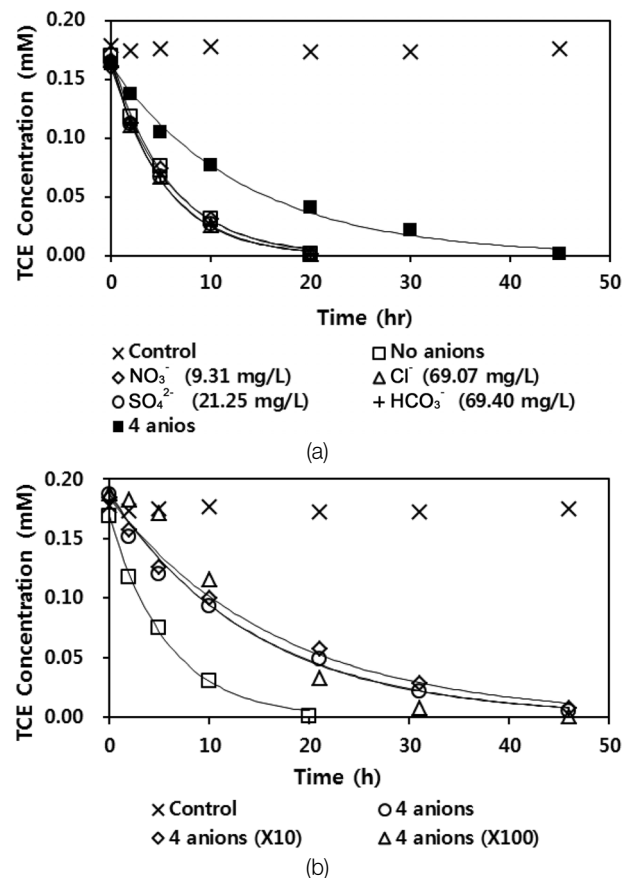


Fig. 3. Effect of anions on TCE degradation ((a) each anion with field concentration, (b) 4 anions with concentration as high as 10 and 100 times the field concentration).

표면에 흡착되어 TCE와의 접촉을 방해하였기 때문으로 판단된다.<sup>16)</sup> 하지만  $\text{NO}_3^-$ 의 경우 낮은 농도에서는 TCE 분해 속도가 오히려 증가한다는 연구결과도 보고된바 있으며 TCE와 전자에 대해서 경쟁관계에 있다고 알려져 있다.<sup>15,25)</sup>

음이온을 각각 첨가하였을 경우 분해속도상수가  $0.17 \sim 0.19 \text{ hr}^{-1}$ 사이의 값을 나타내었으며 이는 순수한 물에서의 TCE 분해능과 큰 차이가 없는 결과이다. 그 이유는 NANOFE 25가 음이온 농도에 비하여 상대적으로 과량으로 첨가 되어 생성된 침전물이 반응성에 큰 영향을 미치지 못하였기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 일반적으로 음이온이 동일한 노르말농도에서 나노영가철의 TCE 분해에 영향을 주는 순서는  $\text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 순으로 알려져 있으며<sup>15)</sup> 본 연구에서는 현장 주입을 위해 각 음이온의 현장농도를 중심으로 연구를 진행하였다.

음이온 농도의 영향을 평가하기 위해 4가지 음이온을 모두 용해시킨 농도를 현장의 10배와 100배로 증가시켰을 때의 TCE 분해능 변화를 평가하였으며 그 결과를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 그 결과 현장 중요 음이온을 모두 용해되었을 때 농도가 10배 혹은 100배 증가해도 분해속도상수가 각각  $0.060$ 과  $0.070 \text{ hr}^{-1}$ 로 원래의 현장농도와 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며 이는 음이온이 반응하여 생성된 침전물들이 나노영가철의 표면에 더 이상 흡착되지 못해 반응성에 영향을 미치지 못한 것으로 판단된다.

음이온이 NANOFE 25의 반응용량에 미치는 영향을 평가한 결과,  $0.5 \text{ g}$ 의 나노영가철( $25 \text{ g/L}$ )로  $0.1 \text{ mM}$ 의 TCE를 20번 분해하였으며 분해된 TCE의 총량은  $9.47 \text{ mg}$  ( $0.072 \text{ mmol}$ )으로 앞서 평가한 순수한 물에서의 분해용량보다 분해능이 10% 감소하였다. 이러한 경향들로 볼 때 지하수에 용해된 음이온들은 나노영가철의 지속성에 영향을 미치기 때문에 나노영가철을 현장에 적용 시 지하수에 용해된 음이온을 고려하여 주입량을 결정해 주어야 한다고 판단된다.

### 3.3. NANOFE 25의 TCE 분해시 NOM의 영향

자연 유기물(NOM) 역시 나노영가철을 현장에 적용할 시 중요한 인자중 하나이며 이들의 대표적인 물질로는 휴믹산과 펄빅산이 있다. 그중 휴믹산을 물에 녹여 DOC 농도를 조절하였으며 TCE 오염지하수 현장 평균농도  $2.5 \text{ mg/L}$ 에 대해 평가하였다. 그 후 평균농도의 10배와 100배의 농도에 대해서 TCE의 분해능 변화를 관찰한 후 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. NOM이 물속에 용해되어 있을 때 마이크로 영가철의 경우 표면에 흡착되어 TCE를 흡수하며 이로 인해 영가철과 NOM과의 접촉을 도와 TCE의 분해속도를 빠르게 해준다고 보고된 바 있다.<sup>20)</sup> 하지만 우리의 연구에서는 DOC  $2.5 \text{ mg/L}$ 의 농도에서 나노영가철의 슬러리 농도가  $25 \text{ g/L}$ 일 때 분해속도상수가  $0.025 \text{ hr}^{-1}$ 로 순수한 물에서의 분해속도보다 약 84% 감소하였으며 이는 나노크기의 영가철인 경우 표면에 NOM이 흡착되게 되면 오히려 나노영가철의 높은 비표면적으로 인해 나타나는 반응성을 감소시키는 것으로 판단된다. 또한 10배와 100배의 농도에서의

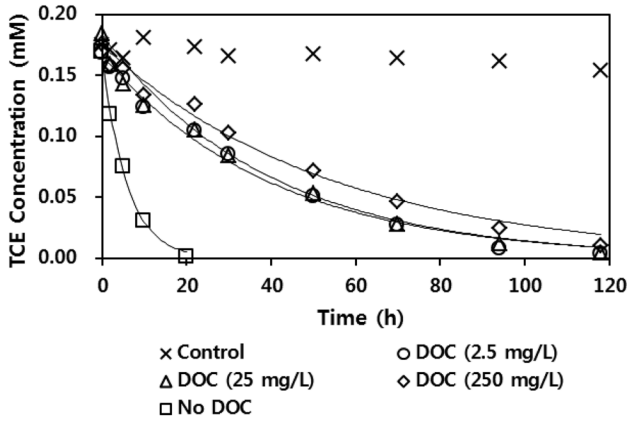


Fig. 4. Effect of DOC concentration on TCE degradation (2.5 mg/L = field concentration).

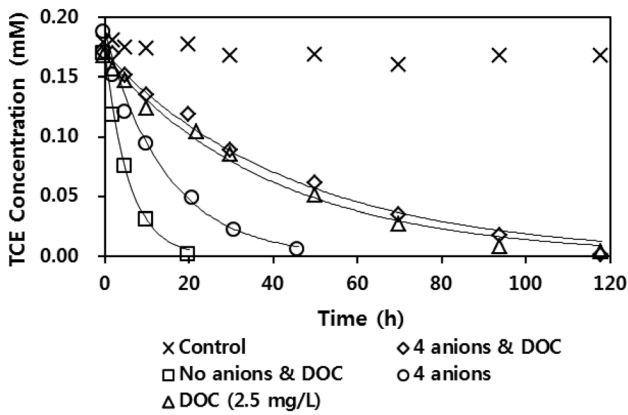


Fig. 5. Effect of anions and DOC with field concentration on TCE degradation.

분해속도상수가 각각  $0.025 \text{ hr}^{-1}$ ,  $0.019 \text{ hr}^{-1}$ 로 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 현장농도의 NOM만으로도 나노영가철의 표면에 침전물이 포화상태에 가깝게 형성되어 그 이상의 농도(10, 100배)에서는 더 이상 흡착되지 못하여 추가적인 반응성 감소가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

현장지하수내 평균농도 음이온과 NOM이 함께 존재할 시 TCE 분해능의 변화에 대해 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 TCE 분해속도상수가  $0.022 \text{ hr}^{-1}$ 로 순수한 물에서의 분해속도상수보다 87% 감소하였으며 음이온의 현장 평균농도에서의 분해속도보다 33% 낮게 나타났다. 하지만 현장 지하수내의 평균 DOC만을 모사한 시료의 분해속도상수와는 비슷한 값(약 4% 차이)을 가지고 있었다. 이는 지하수내의 DOC 농도가 나노영가철을 현장에 적용할 때 음이온에 비해 큰 영향을 미치는 것을 의미하는 것으로 판단된다.

### 3.4. NANOFER 25의 실제 TCE 오염 지하수 처리

앞선 실험결과를 바탕으로 실제 TCE 오염 지하수를 NANOFER 25를 이용하여 처리하고 그 성능을 평가해 보았다. 실제 현장 지하수는 KDPW2 지점에서 채취하였으며 이 지점은 오염원 근처로서 현장 내에서 TCE와 DOC의 농도가 가장 높은 지점이다. 이 지점의 환경을 Table 2에 나타내었

Table 2. Conditions of TCE source zone in field

	DOC (mg/L)	TCE ( $\mu\text{M}$ )	NZVI (g)
KDPW2	6.37	1.85	0.1 g

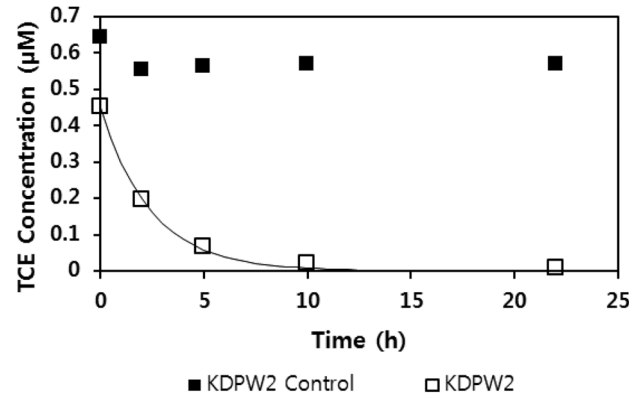


Fig. 6. TCE degradation in field groundwater by NANOFER 25.

으며 분해 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 10시간 내 90% 이상의 TCE를 분해하여 분해속도상수가  $0.41 \text{ hr}^{-1}$ 로 앞선 결과들 보다 매우 빠른 경향을 나타내고 있었다. 그 이유는 현장지하수의 TCE 농도가 함정지하수의 농도보다 매우 낮아 나노영가철의 산화가 상대적으로 느려졌을 것으로 판단된다.<sup>15)</sup> 따라서 TCE농도가 매우 낮은 현장지하수에서 NANOFER 25를 현장에 적용하였을 때 높은 효율을 보일 것으로 예상되며 향후 현장지하수의 수리학적 특성을 조사하고 앞선 결과들을 바탕으로 NANOFER 25의 적절한 주입량을 결정해야 할 것으로 판단된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 상업용 나노영가철중 하나인 NANOFER 25를 TCE로 오염된 지하수 현장에 적용하기한 기초연구로서 NANOFER 25의 기본 반응성과 지하수 용존물질이 TCE 분해능에 어떠한 영향을 미치는지 평가하기 위해 진행되었다. 이러한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) NANOFER 25의 주입량에 의한 TCE 분해능을 살펴본 결과 나노영가철 슬러리 10, 25, 50, 100, 150 g/L의 농도에서 분해속도상수가 각각 0.044, 0.015, 0.34, 0.43,  $0.47 \text{ hr}^{-1}$ 이었으며 50 g/L의 이상의 나노영가철 농도에서는 분해속도증가율이 감소하는 경을 나타내었다. NANOFER 25의 지속성을 평가하였을 때 0.5 g의 NANOFER 25는 TCE를 총 10.4 mg (0.080 mmol)을 처리하였으며 화학분해용량적분의 결과와 비교하여 약 40%를 분해할 수 있었다. 이러한 결과들은 타사의 나노영가철(TODA사의 RNIP-10DS)의 성능과 비교하였을 때 큰 차이가 없는 것으로 확인되었다.

2) NANOFER 25의 지하수 용존물질중 음이온이 TCE 분해능에 미치는 영향을 평가하기위해 현장평균농도의 음이

온을 용해시켰을 때 반응속도가 60% 감소하였다. 이러한 원인은 나노영가철이 음이온들과 반응하여 침전물을 형성하고 생성된 침전물들이 나노영가철에 흡착되어 TCE와 나노영가철의 접촉을 방해하였기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 농도를 10배 100배 증가시켰을 경우 반응성의 큰 차이를 보이지 않았으며 이는 생성된 침전물이 더 이상 나노영가철에 흡착되지 못하였기 때문인 것으로 예상된다.

3) NANOFER 25의 NOM이 TCE 분해능에 미치는 평가한 결과 25 g/L의 나노영가철 농도에서의 분해속도상수는  $0.025 \text{ hr}^{-1}$ 로 DOC가 용해되지 않았을 때보다 84% 감소하였다. NOM이 영가철의 산화물 부분에 흡착되면서 반응성이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 또한 현장지하수 내 평균농도 음이온과 NOM이 함께 존재할 시 TCE 분해능의 변화에 대해 평가하였을 때 반응속도는 86% 감소한 것을 알 수 있었다.

4) 실제 TCE 오염 지하수는 나노영가철을 주입하였을 때는 TCE 농도가 매우 낮아 10시간 내 90% 이상의 TCE를 분해하였으며 앞선 결과들 보다 매우 빠른 경향을 나타내고 있었으며 향후 앞선 결과들을 바탕으로 NANOFER 25의 적절한 주입량을 결정해야 할 것으로 판단된다.

## 사 사

이 논문은 2007년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 연구(NRF-2007-331-D00236)이며, 환경부 토양지하수오염방지기술개발사업(173-092-010)으로 지원받은 과제임.

KSEE

## 참고문헌

- 2005 전국 지정폐기물의 발생 및 처리현황, 환경부(2005).
- 2007 전국 지하수 수질측정망 운영결과, 환경부(2008).
- 지하수 DNAPL 오염원 정화기술 기술동향 분석보고서, SEEDS 지하수연구단한국환경산업기술원(2010).
- Johnson, T. L., Scherer, M. M. and Tratnyek, P. G., "Kinetics of Halogenated organic compound degradation by iron metal," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2634~2640(1996).
- Arnold, W. A. and Rober A. L., "Pathway and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3017~3025(2000).
- 김영훈, "팔라듐으로 코팅된 영가철을 이용한 염화페놀류의 환원적 분해," 한국폐기물학회지, **19**(5), 623~629(2002).
- 고석오, 송호철, 김영훈, "용존가스 종류 및 화학적 조건별 영가철(Fe0)에 의한 6가크롬의 반응성 평가," 대한환경공학회지, **25**(5B), 407~412(2005).
- 유경열, 옥영식, 양재의, "영가철(Zerovalent Iron)을 이용한 수용액 중 비소(v)의 불용화," 한국환경농학회지, **26**(3), 197~203(2007).
- Alowitz, M. J. and Scherer, M. M., "Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 299~306(2002).
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Benner, S. G. and McRae, C. W. T., "Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers," *Contam. Hydrol.*, **45**(1-2), 123~137(2000).
- Keum, Y. S. and Li, Q. X., "Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by zerovalent iron," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2280~2286(2005).
- Liu, Y., Majetich, S. A., Tilton, R. D., Sholl, D. S. and Lowry, G. V., "TCE dechlorination rate, pathway, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1338~1345(2005).
- Liu, Y. and Lowry, G. V., "Effect of particle age (Fe0 content) and Solution pH on NZVI reductivity : H<sub>2</sub> evolution and TCE dechlorination," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6085~6090(2006).
- Sun, Y., Li, X., Cao, J., Zhang, W. and Wang, H., "Characterization of zero-valent iron nanoparticles," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **120**, 47~56(2006).
- Liu, Y., Phenrat, T. and Lowry, G. V., "Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H<sub>2</sub> evolution," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7881~7887(2007).
- Su, C. and Puls, R. W., "Nitrate reduction by zero Zero-valent Iron: Effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2715~2720(2004).
- Agrawal, A., Ferguson, W. J., Gardner, B. O., Christ, J. A., Bandstra, J. Z. and Tratnyek, P. G., "Effects of carbonate species on the kinetics of sechlorination of 1,1,1-trichloroethane by zero-valent iron," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4326~4333(2002).
- Devlin, J. F. and Allin, K. O., "Major anion effects on the kinetics and reactivity of granular iron in glass-encased magnet batch reactor experiments," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1868~1874(2005).
- Johnson, T. L., Fish, W., Gorby, Y. A. and Tratnyek, P. G., "Degradation of carbon tetrachloride by iron metal : Complexation effects on the oxide surface," *J. Contam. Hydrol.*, **29**, 379~398(1998).
- 조현희, 박재우, "Zero-valent Iron (ZVI)에 의한 TCE의 탈염소화 반응에 계면활성제와 자연용존 유기물이 미치는 영향에 관한 연구," 대한환경공학회지, **24**(4), 689~696(2002).
- Johnson, R. L., Johnson, G. O., Nurmi, J. T. and Tratnyek, P. G., "Natural organic matter enhanced mobility of nano zerovalent iron," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5455~5460(2009).
- Hydutsky, B. W., Mack, E. J., Beckerman, B. B., Skluzacek, J. M. and Mallouk, T. E., "Optimization of nano- and microiron transport through sand columns using polyelectrolyte mixtures," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6418~6424(2007).
- 안준영, 김홍석, 황인성, "공기접촉 제어를 통한 산화방지

- Core-Shell 나노영가철의 제조,” 한국지하수토양환경학회지, **13**(6), 93~102(2008).
24. Kim, H. S., Ahn, J. Y., Hwang, K. Y., Kim, I. K. and Hwang, I., “Atmospherically stable nanoscale zero-valent iron particles formed under controlled air contact : characteristics and reactivity,” *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1760~1766 (2010).
25. James, F., Mark, K., Nicos, M. and Tie, L., “Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 514~521(2000).