

ORIGINAL ARTICLE

나노영가철의 산화·환원에 의한 트리클로로에틸렌 처리특성

박영배 · 정용준 · 최정학 · 문병현^{1)*}

부산가톨릭대학교 환경공학과, ¹⁾창원대학교 환경공학과

Treatment Characteristics of Trichloroethylene(TCE) by Oxidation and Reduction with Nanoscale Zero-valent Iron

Young-Bae Park, Yong-Jun Jung, Jeong-Hak Choi, Boung-Hyun Moon^{1)*}

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

Abstract

This study examined the treatment characteristics of hard-to-degrade pollutants such as TCE which are found in organic solvent and cleaning wastewater by nZVI that have excellent oxidation and reduction characteristics. In addition, this study tried to find out the degradation characteristics of TCE by Fenton-like process, in which H₂O₂ is dosed additionally.

In this study, different ratios of nZVI and H₂O₂, such as 1.0 mM : 0.5 mM, 1.0 mM : 1.0 mM, and 1.0 mM : 2.0 mM were used. When 1.0 mM of nZVI was dosed with 1.0 mM of H₂O₂, the removal efficiency of TOC was the highest and the first order rate constant was also the highest. When 1mM of nZVI was dosed with 0.5 mM of H₂O₂, the first order rate constant and removal efficiency were the lowest. The size of first order rate constant and removal efficiency was in the order of nZVI 1.0 mM : H₂O₂ 1.0 mM > nZVI 1.0 mM : H₂O₂ 2.0 mM > nZVI 1.0 mM : H₂O₂ 0.5 mM > H₂O₂ 1.0 mM > nZVI 1.0 mM. It is estimated that when 1.0 mM of nZVI is dosed with 1.0 mM of H₂O₂, Fe²⁺ ion generated by nZVI and H₂O₂ react in the stoichiometric molar ratio of 1:1, thus the first order rate constant and removal efficiency are the highest. And when 1.0 mM of nZVI is dosed with 2.0 mM of H₂O₂, excessive H₂O₂ work as a scavenger of OH radicals and excessive H₂O₂ reduce Fe³⁺ into Fe²⁺.

As for the removal efficiency of TOC in TCE by simultaneous dose and sequential dose of nZVI and H₂O₂, sequential dose showed higher first order reaction rate and removal efficiency than simultaneous dose. It is estimated that when nZVI is dosed 30 minutes in advance, pre-treatment occurs and nanoscale Fe⁰ is oxidized to Fe²⁺ and TCE is pre-reduced and becomes easier to degrade. When H₂O₂ is dosed at this time, OH radicals are generated and degrade TCE actively.

Key words : nZVI(Nano-sized zero-valent iron), TCE, Fenton oxidation

1. 서론

경제성장을 목적으로 진행되어 온 산업화는 오염 물질을 다량으로 배출하는 산업시설의 양적인 증가를 야기하였으며, 오염물질의 축적으로 인한 여러 가지

환경문제를 제기하고 있다. 최근 들어 환경 관련 규제 정책들을 살펴보면 오염물질을 단순히 격리시켜 보관 하거나 매립하는 식의 처리 방법은 토양 지하수 오염 및 대기오염 등의 또 다른 오염문제를 발생시키기 때문에 원 오염 물질을 완전히 파괴하거나 무독성화 하

Received 16 January, 2014; Revised 10 March, 2014;

Accepted 10 April, 2014

*Corresponding author: Boung-Hyun Moon, Department of Environmental Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

Phone: +81-55-213-3744

E-mail: bhmoon@changwon.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© 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.

는 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 처리기술 확보는 매우 중요한 과제라 할 수 있다. 그러나 현재까지 독성이 강한 난분해성 오염물질의 처리에 대한 효율적인 기술 개발이 미비한 실정 이어서 이에 대한 연구가 어느 때보다 절실히 요구되고 있다(Choi 등, 1999; Patterson, 1985).

환경에서 접하게 되는 대표적 난분해성 오염물질로는 유기용매 및 세정제수로 많이 사용되는 유기 염소화합물(organic chlorocompounds)인 TCE(trichloroethylene)와 PCE(perchloroethylene)로 일반적으로 화학적 처리기술에 이용되는 금속분말로는 아연(Zn), 주석(Sn), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 철(Fe) 등이 있는데 경제성과 반응성 및 독성을 야기하지 않는다는 측면에서 철이 가장 많이 연구, 실용화되어 적용되고 있는 실정이다(Shin과 Lim, 1995; Gilliham과 O'Hannesin, 1994; Orth와 Gilliham, 1996).

철 투입량의 증가에 따른 처리 효율의 변화는 어느 적정점 이상에서는 크게 차이가 없는 반면 철의 반응성은 철입자의 크기, 즉 비표면적의 크기에 좌우되는 것으로 알려져 있다. 특히 유기염소화합물의 처리 실험에서 철의 반응성은 철의 비표면적에 비례하는 결과를 보여주고 있어 철의 비표면적의 크기는 기존의 반응성을 향상시킬 수 있는 중요한 변수임을 알 수 있다(Agrawal과 Tratnyek, 1996; Tratnyek와 Matheson, 1994; Jeffers 등, 1989). 따라서 대표적인 유기염소화합물인 TCE의 처리에 높은 비표면적을 가진 나노영가철을 이용한 분해 메커니즘과 최적의 영향인자에 대한 연구가 필요하다(Quinn 등, 2005; Robert 등, 1996; Arnold와 Roberts, 2000). 유기염소화합물의 제거에 있어서 영가철을 이용한 화학적 처리방법은 혐기성 조건에서 일어나는 영가철에 의한 화학적 환원 반응으로 오랜 잔류성을 지닌 유기염소화합물과 같은 난분해성 물질들을 효율적으로 탈염소화시켜 무해화하는데 효과적이다(Roy 등, 1996; Joo, 2004; Johnson 등, 1996).

본 연구에서는 실험실에서 합성된 나노영가철을 이용하여 TCE에 존재하는 유기물질의 제거효율을 확

인하고자 기존의 Fenton 산화공정(O, 1993; Park, 2005) 응용한 유사 Fenton공정으로 철염주입 대신에 나노영가철을 주입하여 과산화수소(H_2O_2)와 나노영가철의 주입비율에 대한 유기물질의 처리효율과 1차 반응속도상수 파악하여 최적의 처리 조건을 알아보았으며, 그리고 나노영가철 주입 30분 후 H_2O_2 를 주입하였을 때의 처리특성을 알아보아 최적의 조건을 찾고자 하였다. TCE에 존재하는 유기물질의 측정지표로는 TOC를 사용하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 연구에서 대상오염물질로 TCE(Trichloroethylene, C_2HCl_3 , 99.5+%, A.C.S. Reagent, Sigma, USA)를 50 mg/L로 희석하여 사용하였다. 나노영가철은 염화 제2철($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 97.0%, Aldrich, USA), 황산 제1철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 98.0%, 약리화학공업, Japan) 및 수소화 붕소나트륨($NaBH_4$, 98.0%, Aldrich, USA)로 실험실에서 제조한 나노영가철을 사용하였으며(Zhang, 2003; Wang와 Zhang, 1997), 과산화수소(H_2O_2)-용액(28%)은 분석용 등급으로 Duksan(한국)사로부터 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 순수는 2차 증류수로 30분 이상 N_2 purging 한 후 사용하였다.

Fig. 1에 본 연구에 적용한 나노영가철 제조에 사용한 실험장치의 개략도를 나타내었으며, Fig. 2는 20kV로 작동하는 JSM-5610 SEM (JEOL Co., Japan)로 분석한 나노영가철의 사진을 나타내었다.

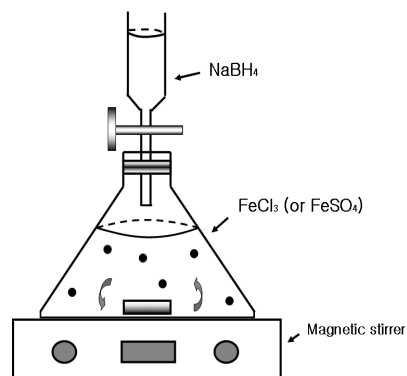


Fig. 1. Schematic diagram for nano-sized zero-valent iron synthesis.

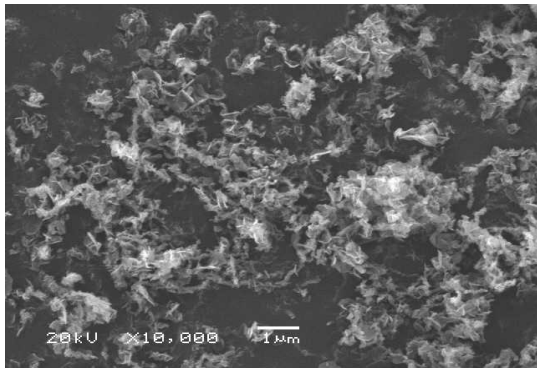


Fig. 2. Scanning electron micrograph(SEM) photographs of nZVI manufactured by chemical solution method (x10,000).

2.2. 실험 방법

깨끗이 세척하여 건조한 40 mL 바이알에 제조한 나노영가철과 과산화수소수(H_2O_2)를 주입 mole비를 각각 달리하여 주입하고 희석법을 통해 제조한 50 mg/L의 TCE 용액(0.381 mM)을 헤드스페이스가 없게 주입하고, 테프론으로 표면처리된 마개를 이용하여 신속히 막았다. 나노영가철과 과산화수소수를 50 mg/L TCE 용액과 0, 1, 2, 4, 8, 12, 24 hr 반응시켜 각각의 조건에 대하여 TOC 제거효율을 조사하였으며 다음과 같은 조건으로 실험을 수행하였다.

- 1) TCE 용액에 나노영가철과 H_2O_2 를 동시에 주입하여 TOC 제거
 - ① 나노영가철 : H_2O_2 주입비(mM) = 1.0 : 0.5, 1.0 : 1.0, 1.0 : 2.0
 - ② 나노영가철만 1 mM 주입하여 비교 실험
 - ③ H_2O_2 만 1 mM 주입하여 비교 실험
- 2) TCE 용액에 나노영가철을 주입하여 30분간 반응 후 H_2O_2 를 주입하여 나노영가철 전처리에 의한 TOC 제거
 - ① 나노영가철 : H_2O_2 주입비(mM) = 1.0 : 0.5, 1.0 : 1.0, 1.0 : 2.0
 - ② 나노영가철만 1 mM 주입하여 비교 실험
 - ③ H_2O_2 만 1 mM 주입하여 비교 실험

준비한 회분반응시료를 상온($25 \pm 2^\circ C$), 상압(1atm), pH7의 조건에서 진탕기(Jeio Tech사, SI-900R)를 이용하여 200 rpm으로 진탕시키면서 각각의 반응시간

마다 시료 20 mL를 마이크로 필터를 통해 채취하여 TCE 용액 중의 TOC 농도를 TOC 분석기(Shimadzu, TOC-VCSN)로 분석하여 유기오염물질의 제거효율을 살펴보았다.

Fig. 3에 본 연구에 사용한 실험장치의 개략도를 나타내었다.

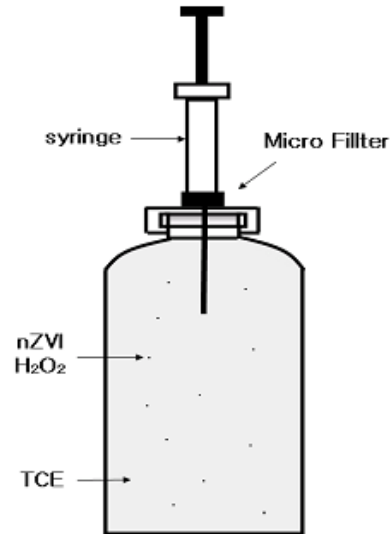


Fig. 3. Schematic diagram of reaction vial.

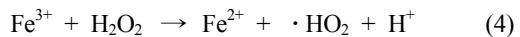
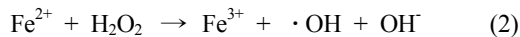
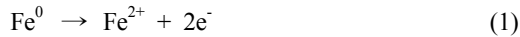
3. 결과 및 고찰

3.1. 나노영가철과 H_2O_2 를 동시 주입의 경우 TOC 제거

나노영가철과 H_2O_2 를 동시주입(simultaneous dose)하였을 때의 각 주입비에 대한 TCE 용액 중의 TOC 농도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 나노영가철 혹은 H_2O_2 만을 주입한 경우 거의 제거가 이루어지지 않았다. 이것은 나노영가철이 TCE를 무해한 에탄(C_2H_4) 및 에탄(C_2H_6)으로 변화 시키지만 강력한 산화력을 가진 OH radical을 생성하지 못해 TCE 내의 유기물인 탄소를 무기물인 CO_2 로 산화시키지 못하는 것을 알 수 있었다.

나노영가철과 H_2O_2 의 주입비를 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H_2O_2 의 주입을 각각 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM로 다르게 주입하였을 때 주입비에 의한 TOC 제거효율은 나노영가철 1.0 mM : H_2O_2 1.0 mM로 주입하였을 경우가 가장 컸으며 나노영가철 1.0 mM : H_2O_2 0.5 mM로 주입하였을 경우 제거효율이 가장 적

었다. TOC 제거효율의 크기는 nZVI 1.0 mM : H₂O₂ 1.0 mM > nZVI 1.0 mM : H₂O₂ 2.0 mM > nZVI 1.0 mM : H₂O₂ 0.5 mM > H₂O₂ 1.0 mM > nZVI 1.0 mM 순서 이었다. 이는 식(1), (2)에서 나타내듯이 나노영가철에서 생성된 Fe²⁺ 이온과 과산화수소(H₂O₂)가 화학양론적 몰비(stoichiometric molar ratio)인 1:1로 반응하기 때문에 주입비가 nZVI 1.0 mM : H₂O₂ 1.0 mM 인 것이 1차 반응속도상수 및 제거효율이 가장 큰 것으로 판단되었다. 과잉의 과산화수소 주입인 nZVI 1.0 mM : H₂O₂ 2.0 mM에서는 식(3)과 같이 과잉의 과산화수소가 OH 라디칼에 대하여 제거제(scavenger)로 작용하며 또한 식(4)와 같이 과잉의 과산화수소가 Fe³⁺를 Fe²⁺로 환원시키는 것으로 사료되었다.



나노영가철과 과산화수소(H₂O₂)를 동시 주입한 경우의 반응시간 1시간에서 TOC의 제거효율은 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H₂O₂의 주입이 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM 일 때 각각 14.6, 20.6, 16.4%이었으며 반응시간 12시간에서 TOC의 제거효율은 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H₂O₂의 주입이 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM 일 때 각각 82.4, 89.2, 84.8%이었으며, 이후 반응시간 24시간

까지 미미한 증가율을 보여주었다. 또한 H₂O₂ 1.0 mM와 nZVI 1.0 mM의 경우에 반응시간 12시간에서 TOC의 제거효율은 4.8, 4.0%로 미미하였다.

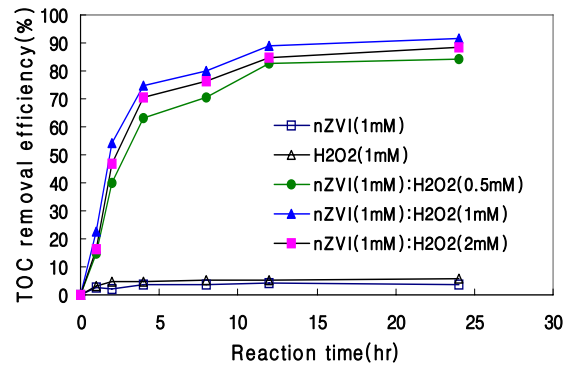


Fig. 4. TOC removal efficiency with simultaneous dose of nZVI and H₂O₂.

Table 1에 나노영가철과 H₂O₂를 동시 주입하였을 때 TCE 용액의 TOC 제거의 반감기, 1차 반응속도상수, 표면적 속도상수 및 결정계수를 나타내었다. 반감기는 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H₂O₂의 주입 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM 일 때 각각 4.98, 3.97, 4.56hr이었으며 1차 반응속도상수 K_{obs}는 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H₂O₂의 주입 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM 일 때 각각 0.1393, 0.1747, 0.1521hr⁻¹로 나노영

Table 1. TOC removal characteristic with simultaneous dose of nZVI and H₂O₂

Input ratio nZVI : H ₂ O ₂	Half life (hr)	K _{obs} (hr ⁻¹)	K _{sa} (L/m ² ·hr)	Determination coefficient, R ²
nZVI : H ₂ O ₂ (1.0 mM : 0.5 mM)	4.98	0.1393	0.0892	0.9352
nZVI : H ₂ O ₂ (1.0 mM : 1.0 mM)	3.97	0.1747	0.1118	0.9096
nZVI : H ₂ O ₂ (1.0 mM : 2.0 mM)	4.56	0.1521	0.0974	0.9012
H ₂ O ₂ 1.0 mM	210.0	0.0033	-	0.4955
nZVI 1.0 mM	266.6	0.0026	0.0017	0.5999

* K_{obs} : Observed first order rate constant

K_{sa} : Surface area normalized rate constant (K_{obs}/C_{sa})

R² : Determination coefficient

nZVI surface area : 27.9 m²/g, dose : 0.056g/L(1.0 mM),

C_{sa} (concentration of surface area) : 1.562 m²/L, (surface area x dose)

가철 1.0 mM : H₂O₂ 1.0 mM로 주입하였을 경우가 가장 컸으며 나노영가철 1.0 mM : H₂O₂ 0.5 mM로 주입하였을 경우 가장 적었다. 표면적 속도상수 K_{sa}는 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H₂O₂의 주입 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM 일 때 각각 0.0892, 0.1118, 0.0974 (L/m² · hr)를 나타내었다.

3.2. 나노영가철 주입 30분 이후 H₂O₂를 주입한 경우
TOC 제거

나노영가철을 주입하고 30분간 환원반응 후 H₂O₂를 주입하는 순차주입(sequential dose)을 하였을 때의 각 주입비에 대한 TCE 용액 중의 TOC 농도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

나노영가철과 H₂O₂를 동시 주입한 경우와 마찬가지로 나노영가철을 주입하고 30분간 환원반응 후 H₂O₂를 주입하였을 경우에 나노영가철과 H₂O₂의 주입비를 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H₂O₂의 주입을 각각 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM로 다르게 주입하였을 때 주입비에 의한 TOC 제거효율은 나노영가철 1.0 mM : H₂O₂ 1.0 mM로 주입하였을 경우가 가장 컸으며 나노영가철 1.0 mM : H₂O₂ 0.5 mM로 주입하였을 경우 제거효율이 가장 적었다. 3.1의 동시주입과 같이 TOC 제거효율의 크기는 nZVI 1.0 mM : H₂O₂ 1.0 mM > nZVI 1.0 mM : H₂O₂ 2.0 mM > nZVI 1.0 mM : H₂O₂ 0.5 mM > H₂O₂ 1.0 mM > nZVI 1.0

mM 순서 이었다.

나노 영가철을 주입하고 30분간 환원반응 후 H₂O₂를 주입하는 순차 주입(sequential input)한 경우의 반응시간 1시간에서 TOC의 제거효율은 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H₂O₂의 주입이 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM 일 때 각각 26.0, 38.2, 30.4%이었으며 반응시간 12시간에서 TOC의 제거효율은 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H₂O₂의 주입이 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM 일 때 각각 86.4, 92.6, 90.2%이었으며, 이후 반응시간 24시간까지 미미한 증가율을 보여주었다.

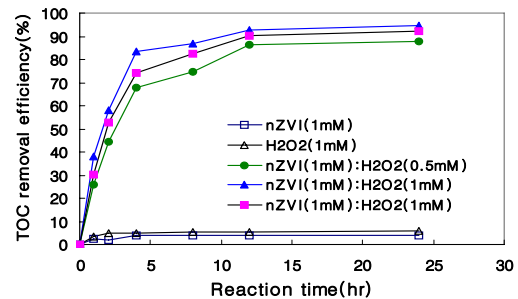


Fig. 5. TOC removal efficiency with H₂O₂ dose after 30min pretreatment by nZVI.

Table 2에 나노영가철을 주입하고 30분간 환원반응 후 H₂O₂를 주입하는 순차 주입하였을 때 TCE 용액의 TOC 제거의 반감기, 1차 반응속도상수, 표면적

Table 2. TOC removal characteristic with H₂O₂ dose after 30min pretreatment by nZVI

Input ratio nZVI : H ₂ O ₂	Half life (hr)	K _{obs} (hr ⁻¹)	K _{sa} (L/m ² ·hr)	Determination coefficient, R ²
nZVI : H ₂ O ₂ (1.0 mM : 0.5 mM)	4.47	0.1550	0.0992	0.9415
nZVI : H ₂ O ₂ (1.0 mM : 1.0 mM)	3.41	0.2032	0.1301	0.8832
nZVI : H ₂ O ₂ (1.0 mM : 2.0 mM)	3.78	0.1832	0.1173	0.9394
H ₂ O ₂ 1.0 mM	210.0	0.0033	-	0.4955
nZVI 1.0 mM	266.6	0.0026	0.0017	0.5999

* K_{obs} : Observed first order rate constant
 K_{sa} : Surface area normalized rate constant (K_{obs}/C_{sa})
 R² : Determination coefficient
 nZVI surface area : 27.9 m²/g, dose : 0.056 g/L(1.0 mM),
 C_{sa} (concentration of surface area) : 1.562 m²/L, (surface area x dose)

속도상수 및 결정계수를 나타내었다. 반감기는 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H₂O₂의 주입 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM 일 때 각각 4.47, 3.41, 3.78 hr 이었으며 1차 반응속도상수 K_{obs}는 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H₂O₂의 주입 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM 일 때 각각 0.1550, 0.2032, 0.1832 hr⁻¹로 나노영가철 1.0 mM : H₂O₂ 1.0 mM로 주입하였을 경우가 가장 컸으며 나노영가철 1.0 mM : H₂O₂ 0.5 mM로 주입하였을 경우 제거효율이 가장 적었다. 표면적 속도상수 K_{sa}는 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H₂O₂의 주입 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM 일 때 각각 0.0992, 0.1118, 0.1301 (L/m² · hr)를 나타내었다. H₂O₂ 1.0 mM와 nZVI 1.0 mM의 경우에는 TOC 제거효율이 5%를 넘지 않기에 의미있는 값들이 되지 못하였다.

3.3. 나노영가철과 H₂O₂의 주입 차이에 의한 TOC 제거 특성 비교

나노영가철과 H₂O₂의 동시주입(simultaneous input)과 30분 순차주입(sequential input)에 대하여 가장 제거율이 뛰어난 나노영가철 1 mM과 H₂O₂ 1.0 mM의 주입에 의한 50 mg/L TCE에 존재하는 TOC의 제거 효율을 비교하였을 때 전반적으로 동시주입보다 순차주입이 1차 반응속도가 크며 보다 높은 제거 효율을 보여주고 있다. 이것은 나노영가철을 먼저 주입하여 30분간 전처리에서 식(1)과 같이 나노 Fe⁰이 Fe²⁺로 산화되면서 TCE를 pre-reduction하여 쉽게 분해 가능한 상태로 만들은 후 H₂O₂를 주입하여 식(2)와 같이 OH 라디칼을 발생시켜 유기물인 TCE를 활발히 분해시키는 것으로 판단되었으며 반응시간 1시간에서의 동시주입보다 순차주입의 제거효율이 큰 차이로 높은 것에서 알 수 있었다. 반응시간 1시간에서 TOC의 제거효율은 동시주입의 경우 22.6%, 순차주입의 경우 38.2%로 15.6%의 제거효율 차이를 보였으며, 반응시간 12시간에서 TOC의 제거효율은 동시주입의 경우 89.2%, 순차주입의 경우 92.6%로 3.4%의 차이를 나타내었다.

Fig. 6에 나노영가철 1.0 mM과 H₂O₂ 1.0 mM의 동시주입과 순차주입에 의한 50 mg/L TCE 용액 중의 TOC 제거에 있어서 1차 반응속도상수와 반응시간 12시간에서의 제거효율을 비교하여 나타내었다.

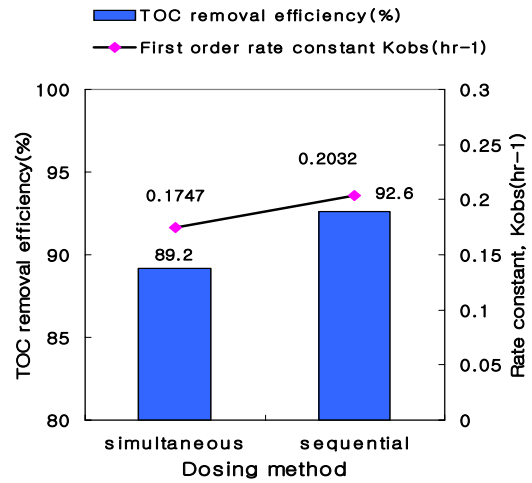


Fig. 6. Comparison of TOC removal efficiency and observed first order rate constant with dosing methods at nZVI 1.0 mM and H₂O₂ 1.0 mM.

Table 3에 나노영가철 1.0 mM과 H₂O₂ 1.0 mM의 동시주입과 순차주입에 의한 50 mg/L TCE 용액 중의 TOC 제거효율을 반응시간 0-1 hr, 1-2 hr, 2-4 hr, 4-8 hr 및 8-12 hr 별로 나타내었다. 반응시간 4 hr까지 각각 74.8%, 83.6%의 높은 TOC 제거효율을 나타내었으며 그 후로 TOC 제거효율의 증가가 급격히 떨어짐을 알 수 있었다. 이로서 최적의 반응시간은 동시주입과 순차주입 모두 4 hr임을 알 수 있었다.

Table 3. Comparison of TOC removal efficiency(%) on reaction time with dosing methods at nZVI 1.0 mM and H₂O₂ 1.0 mM

Reaction time (hr)	Simultaneous dose	Sequential dose	Remark
0~1 hr	22.6 (22.6)	38.2 (38.2)	
1~2 hr	31.8 (54.4)	20.0 (58.2)	
2~4 hr	20.4 (74.8)	25.4 (83.6)	optimal reaction time
4~8 hr	5.2 (80.0)	3.2 (86.8)	
8~12 hr	9.4 (89.4)	5.8 (92.6)	

* () : cumulative TOC removal efficiency

4. 결론

본 연구에서는 나노영가철과 과산화수소(H_2O_2)의 동시 주입과 나노영가철을 주입하여 30분 반응 후 과산화수소(H_2O_2)를 투입하였을 때의 TCE의 유기오염 물질의 처리특성 및 반응속도를 측정지표인 TOC로 확인하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 나노영가철과 H_2O_2 의 주입비를 나노영가철 1.0 mM에 대하여 H_2O_2 의 주입을 각각 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM로 다르게 주입하였을 때 각각 주입비에 의한 TOC 제거효율은 나노영가철 1.0 mM : H_2O_2 0.5 mM로 주입하였을 경우 1차 반응속도상수 및 제거효율이 가장 적었으며, 나노영가철 1.0 mM : H_2O_2 1.0 mM로 주입하였을 경우 1차 반응속도상수 및 제거효율이 가장 높았다. 이는 나노영가철에서 생성된 Fe^{2+} 이온과 과산화수소(H_2O_2)가 화학양론적 몰비(stoichiometric molar ratio)와 일치하였다. 1차 반응속도상수 및 제거효율의 크기는 $nZVI$ 1.0 mM : H_2O_2 1.0 mM > $nZVI$ 1.0 mM : H_2O_2 2.0 mM > $nZVI$ 1.0 mM : H_2O_2 0.5 mM > H_2O_2 1.0 mM 순서 이었다.

2) 나노영가철과 H_2O_2 의 동시주입(simultaneous dose)과 순차주입(sequential dose)에 의한 TCE에 존재하는 TOC의 제거효율은 전반적으로 동시주입보다 순차주입이 반응속도가 크며 보다 높은 제거 효율을 보여주고 있다. 이것은 나노영가철을 먼저 주입하여 30분간 전처리에서 나노 Fe^0 이 Fe^{2+} 로 산화되면서 TCE를 pre-reduction하여 쉽게 분해 가능한 상태로 만들은 후 H_2O_2 를 주입하여 OH 라디칼을 발생시켜 유기물인 TCE를 활발히 분해시킴을 알 수 있었다.

3) 나노영가철 1.0 mM과 H_2O_2 1.0 mM에 의한 50 mg/L TCE 용액 중의 TOC 제거에 있어서 최적의 반응시간은 반응시간별로 TOC 제거효율의 증가값을 비교하였을 때 동시주입과 순차주입 모두 반응시간 4 hr임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비지원에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

- Agrawal, A., Tratnyek, P. G., 1996, "Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal", *Environ. Sci. & Technol.*, 30, 153-160.
- Arnold, W. A., Roberts, A. L., 2000, "Pathways and kinetics of chlorinated ethene and chlorinated acetylene reaction with $Fe(0)$ particles", *Environ. Sci. & Technol.*, 34, 1794-1805.
- Choi, S. H., Jang, Y. Y., Hwang, G. Y., Kim, J. H., 1999, "Treatment of hazardous chemicals by Nanoscale Iron powder", *Journal of KoSSGE*, 4(3), 85-93.
- Gilliham, R. W., O'Hannesin, S. F., 1994, "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron", *Ground Water*, 32, 958-967.
- Jeffers, P. M., Ward, L. M., Wolfe, N. L., 1989, "Homogenous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes and propanes", *Environ. Sci. & Technol.*, 23, 965-969.
- Johnson, T. L., Scherer, M. M., Tratnyek, P. G., 1996, "Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal" *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2634-2640.
- Joo, S. H., 2004, "Oxidative degradation of organic contaminants using nanoscale zero valent iron", Ph. D. Dissertation, New South Wales University, USA.
- O, D. G., 1993, "Oxidation treatment of Organics in Wastewater by Fenton reagent", Ph. D. Dissertation, Inha University.
- Orth, W. S., Gilliham, R. W., 1996, "Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 ", *Environ. Sci. & Technol.*, 30, 66-71.
- Park, S. H., 2005 "Characteristics of Fenton Oxidation in Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} / H_2O_2 Systems", Master of Engineering Dissertation, University of Seoul.
- Patterson, J. W., 1985, "Industrial wastewater treatment technology", Butterworth, Boston.
- Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., Brooks, K., Coon, C., Ohara, S., 2005, "Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron", *Environ. Sci. Technol.* 39, 1309-1318.
- Robert, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R., Cambell, T. J., 1996, "Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero valent metal", *Environ. Sci. & Technol.*, 30, 2654-2659.
- Roy, S., Bay, B., Chakravorty, E., 1996, "Magnetic properties of iron nanoparticles grown in a glass matrix", *J. Appl. Phys.*, 79, 1642-1650.

- Shin, H. S., Lim, J. R., 1995, "Processes for the Wastewater Treatment Containing Trichloroethylene (II)", Journal of Korean Society of Environmental Engineer, 17(1), 1079-1088.
- Tratnyek, P. G., Matheson, L. J., 1994, "Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal", Environ. Sci. & Technol., 28, 2045-2053.
- Wang, C. B., Zhang, W. X., 1997, "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs", Environ. Sci. & Technol. 31, 2154-2156.
- Zhang, W. X., 2003, "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview", Journal of Nanoparticle Research, 5, 205-209.