

# 주물사의 TCE 제거 메커니즘과 반응벽체에의 적용가능성

## Mechanism of TCE Removal with Foundry Sands and Design of Permeable Reactive Barriers

이 태 윤\*<sup>1</sup> Lee, Tae-Yoon

Benson, Craig H\*<sup>2</sup>

박 재 우\*<sup>3</sup> Park, Jae-Woo

### Abstract

Batch and column tests were conducted with common groundwater contaminants (i.e., trichloroethylene) to determine transport parameters and reactivity of the foundry sands. The reactivities of foundry sands for common groundwater contaminants are comparable to or slightly higher than those for Peerless iron, a common medium used in permeable reactive barriers. In addition, the TOC and clay in foundry sands can significantly retard the movement of target contaminants, which may result in lower effluent concentrations of contaminants due to biodegradation. In general, permeable reactive barriers with the thickness of 1m can be constructed with many foundry sands to treat typical groundwater contaminants provided the zero-valent iron content in the foundry sand is higher than 1%.

### 요 지

주물사의 일반적인 지하수 오염물질인 TCE에 대한 반응성을 조사하기 위해 batch와 column 실험을 하였다. 본 실험에서 얻어진 주물사의 반응성은 실제 반응벽체에 쓰여지는 철에 비해 높거나 비슷한 결과를 나타내었다. 또한, 주물사에 포함된 클레이와 TOC에 의해 TCE의 이동이 급격히 감소하는 것을 관찰하였다. 따라서, 실제 현장 상황에서는 토양미생물에 의한 분해에 의해 계산된 값보다 훨씬 낮은 농도의 TCE가 검출되리라 예상된다. 실제 현장 반응벽체 설계에 있어서 1 m 두께의 벽체가 설치되기 위해서는 주물사에 포함된 철의 함량이 1% 이상이면 안전측으로 벽체설계가 가능하다고 볼 수 있다.

**Keywords :** Foundry sands, Permeable reactive barrier, TCE, Transport parameters

### 1. 서 론

오염된 지하수처리기술로 각광을 받고 있는 투수성 반응벽체(permeable reactive barrier, 이하로는 PRB)는 그 간편성과 다양한 오염물질에 대한 적용성으로 인해 현재 광범위하게 연구되고 있다. PRB의 기본적인 원리

는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 투수성이 큰 반응매체를 벽체내에 설치함으로써 오염된 지하수를 자연적으로 벽체 안으로 유도하고 필요한 반응을 벽체내에서 일어나게 한다. 처리후 오염물질농도는 지하수 허용농도 이하로 감소되어야 한다.

PRB가 현재 광범위하게 쓰이는 이유는 in-situ 처리

\*1 정회원, 포항산업과학기술연구소 선임연구원 (Member, Research Institute of Industrial Science and Technology, badger74w@rist.re.kr)

\*2 University of Wisconsin-Madison 토목환경공학과 교수 (Dept. of Civil Environmental Engr., Univ. of Wisconsin-Madison, Prof.)

\*3 한양대학교 공과대학 토목공학과 부교수 (Dept. of Civil Engr., Hanyang Univ., Associate Prof.)

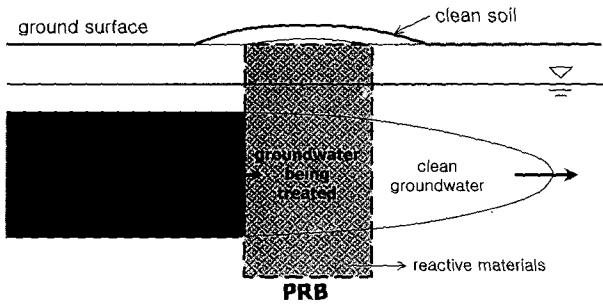


Fig. 1. Schematic of a PRB

기법이기 때문에 다른 처리의 필요성이 없기 때문이다. 또한, 한번 설치되면 이를 유지하기 위한 시설이나 유지 비용이 다른 방법에 비해서 거의 들지 않는다.

PRB에 쓰이는 반응매체는 그 대상 오염물질에 따라 달라진다. 그 중 영가 철(zero-valent iron ( $Fe^0$ ))은 다양한 종류의 오염물질에 대한 처리성 때문에 광범위하게 쓰이고 있다. 영가 철로 처리할 수 있는 오염물질들은 chlorinated ethene compounds(Blowes et al., 1995; Robert et al., 1996; Arnold and Roberts, 1998), toxic heavy metals(Benner et al., 1997; Francis and Dodge, 1998; Shokes et al., 1999; Su and Puls, 2001), and chlorinated herbicides (Eykholt and Davenport, 1998; Koppensteiner, 1998) 등이 있다. 철로 제거 되지 않는 오염물질은 흡착 물질(i.e., straw, wood chips, peat, coal, tire chips 등)들을 이용하여 제거할 수 있다(Rael et al. 1995; Kim 1997; Kershaw and Pamukcu 1997; Moo-Young and Zimmie 1996).

PRB 사용시 가장 큰 단점은 초기 투자비용이 크다는 것이다. 이는 작은 오염사이트에 대한 적용을 어렵게 만드는 가장 큰 요인이다. 이 연구의 목적은 초기 투자비용 중 가장 큰 요소 중 하나인 철의 비용을 줄일 수 있는 저렴한 반응매체로 가능성을 보이는 주물사에 대한 PRB로의 적용가능성의 평가이다. 주물사의 반응매체로의 사용은 반응벽체 설치의 비용절감뿐만 아니라 현재 모자라는 매립지의 공간절약에도 영향을 미치게 된다. 본 연구에서 주물사의 TCE에 대한 반응성은 batch test로 평가하였고, 이 결과가 실제의 상황에서도 타당한지의 여부는 column test를 이용하였다.

## 2. 이론적 배경

대다수의 지하수에 녹아있는 오염물질들은 크게 3가지의 화학반응들-산화환원, 수착, 침전-을 포함하는 PRB

를 통해서 처리가 된다. 그중 산화환원반응이 그 주를 이루며, 철에 의한 염소계 화합물의 탈염소 반응은 산화와 환원반응으로 표시할 수 있다. 산화반응의 경우 철은 2 개의 전자를 방출하고 이 전자들은 염소계 화합물의 탈염소반응(환원반응)을 일으킨다.

철 또는 아연에 의한 PCE의 탈염소화 반응은 여러 가지 반응경로를 통해서 분해가 된 후 최종산물인 에틸렌으로 변환이 된다. 4가지의 화학반응(reductive  $\alpha$  and  $\beta$  elimination, dehydrohalogenation, hydrogenolysis)들이 탈염소화 반응에 영향을 미치리라 사료된다. 이 중 reductive  $\beta$  elimination과 hydrogenolysis 반응이 주로 탈염소화 반응에 영향을 주고 나머지 반응은 거의 영향을 주지 않은 것으로 알려져 있다(Roberts et al. 1996). TCE가 철에 의해 분해될 때 약 5%보다 작은 양이 hydrogenolysis에 의해 분해가 되고 95%이상이 reductive  $\beta$  elimination에 의하여 분해가 된다고 알려졌다(Orth and Gillham 1996, Sivavec et al. 1997). Hydrogenolysis에 의해 생성되는 부산물중 비닐클로라이드는 TCE 보다 더 독성이 강하고 분해속도도 느리기 때문에 많은 양이 생성될 시 반응벽체 설계에 영향을 미치게 된다. 또 다른 부산물인 cis-DCE는 TCE보다는 독성이 덜하지만 낮은 분해속도로 인해 연속적 분해반응시 병목현상을 일으키게 된다. 이 두 가지의 부산물은 TCE가 철표면에서 반응시 완전히 분해가 되지 않은 상태에서 용액으로 떨어져 나오기 때문이라고 믿어진다(Orth and Gillham 1996). 비록 reductive  $\beta$  elimination에 의해 생성되어지는 부산물중 하나인 chlorinated acetylene도 독성이 있지만, 극히 빠른 반응성으로 인해 PRB 설계에는 고려되지 않는다(Tratnyek et al. 1997, Arnold and Roberts 1998).

철에 의한 염소계 화합물의 분해에 영향을 미치는 요소는 철의 표면적, 수용액의 pH, 용존산소의 농도와 촉매의 영향등이 있다(Warren et al., 1995; Johnson et al., 1996; Tratnyek et al., 1997; Gu et al., 1997; Lien and Zhang, 1999). 이중에서 탈염소화 반응은 철의 표면에서 일어나는 현상이기 때문에 철의 표면적이 가장 중요한 요소로 알려져 있다(Johnson et al. 1996, Robert et al. 1996, Weber 1996).

대부분의 경우에 탈염소반응은 first-order 반응으로 분류할 수 있다. 다른 실험 조건과 장소에서 얻어지는 반응계수를 비교하기 위해선 실험에서 얻어진 first-order 반응계수를 철의 비표면적으로 나눈 비반응계수를 구해야한다(Johnson et al. 1996). 여러 가지 염소계 화합물의

Table 1. Reaction Rates for Dehalogenation by Iron Metal

Chemical	Symbol	Specific Rate constant, ( $K_{SA}$ ) <sup>a</sup> (L/m <sup>2</sup> -hr)	
		Laboratory Data <sup>b</sup>	Field Data <sup>c</sup>
tetrachloroethylene	PCE	$2.1 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-3}$
trichloroethylene	TCE	$5.7 \times 10^{-5} - 1.1 \times 10^{-4}$	$6.4 \times 10^{-3}$
1,1-dichloroethylene	1,1-DCE	$6.4 \times 10^{-5}$	$6.7 \times 10^{-3}$
trans-dichloroethylene	trans-DCE	$1.2 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-3}$
cis-dichloroethylene	cis-DCE	$4.1 \times 10^{-5} - 3.0 \times 10^{-4}$	$8.6 \times 10^{-4}$
Vinyl chloride	VC	$5.0 \times 10^{-5}$	-
tetrachloromethane	PCM	$1.2 \times 10^{-1} - 1.0 \times 10^{-4}$	-
trichloromethane	TCM	$9.2 \times 10^{-4} - 8.4 \times 10^{-5}$	-
tribromomethane	TBM	$1.7 \times 10^{-2}$	-
hexachloroethane	HCA	$3.1 \times 10^{-2}$	-
1,1,2,2-tetrachloroethane	1122TeCA	$1.3 \times 10^{-2}$	-
1,1,1,2-tetrachloroethane	1112TeCA	$1.4 \times 10^{-2}$	-
1,1,2-trichloroethane	111TCA	$1.1 \times 10^{-2}$	-
1,2,3-trichloropropane	123TCP	$6.1 \times 10^{-6}$	-
Alachlor	-	$2.4 \times 10^{-3}$	-
Metolachlor	-	$2.0 \times 10^{-3}$	-

철에 의한 비반응계수가 Table 1에 명시되어 있다.

### 3. 실험방법 및 분석

#### 3.1 실험재료

위스콘신, 일리노이, 오하이오에서 생산되는 12개의 주물사를 사용하였고 각각의 주물사는 숫자 1부터 12까지 표시되었다. Fig. 2에 나타난 입도분포곡선에서

알 수 있듯이 각각의 주물사는 대부분이 가는 sand로 구성되어있다. 사용된 주물사의 특성값은 Table 2에 표시되어 있다(Abichou et al. 2000). 벤토나이트 함량은 0%에서 13%, 비중은 2.51에서 2.73까지 다양하게 포함되어 있다. TOC 함량은 0.5%에서 4.0%까지 측정되었다.

실험에 사용된 영가 철은 미국 미시간주 디트로이트에 위치한 Peerless Metal Powders and Abrasives Co.에서 구입되었다. 이 철의 평균 입자크기는 0.7 mm이고

Table 2. Index Properties of Foundry Sands (from Abichou et al. 2000)

Foundry Sand	Binder Type	Particle Size (%)			Atterberg Limits <sup>b</sup>			USCS Classification	Specific Gravity
		P <sub>200</sub>	P <sub>2μm</sub>	Active Clay <sup>a</sup>	LL	PL	PI	USCS	
Sand 1	Clay	10.7	6.7	5.1	N.P. <sup>c</sup>	N.P.	N.P.	SP-SM	2.62
Sand 2	Clay	14.3	9.2	7	18	17	1	SM	2.53
Sand 3	Clay	11.3	7.7	7.5	20	18	2	SW-SM	2.52
Sand 4	Clay	13.2	9.3	10.5	23	19	4	SC-SM	2.63
Sand 5	Clay	12.4	8	8.4	23	18	5	SC-SM	2.54
Sand 6	Clay	10.2	5.2	6.6	20	17	3	SP-SM	2.61
Sand 7	Clay	10.9	4.5	6.2	18	14	4	SC-SM	2.72
Sand 8	Clay	11.1	6.2	7.4	26	20	6	SP	2.68
Sand 9	Chemical	4.3	2.9	N.A. <sup>c</sup>	N.P.	N.P.	N.P.	SP	2.64
Sand 10	Clay	10	3.5	4.7	N.P.	N.P.	N.P.	SP-SM	2.73
Sand 11	Clay	16	13.2	13	27	20	7	SM-SC	2.51
Sand 12	Clay	10	3.5	4.7	N.P.	N.P.	N.P.	SP	2.73

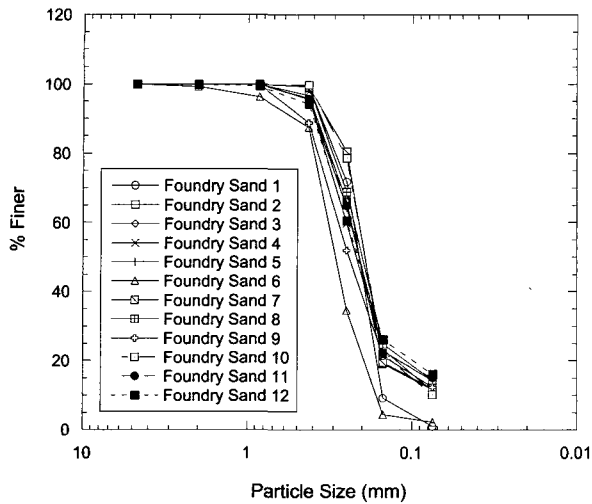


Fig. 2. Particle Size Distribution Curves for Foundry Sands

Table 3. Elemental Analysis of Iron Particles as Reported by Peerless Metal Powders and Abrasive Co. of Detroit, MI

Elements	% by Weight
Iron	923
Carbon	3.5
Manganese	1
Silica	2.5
Copper	1

비표면적은 0.87 m<sup>2</sup>/g이다. 철의 순수도는 약 92%에서 95%이었고 구성성분들은 Table 3에 나타나있다.

TCE(99.5% purity)는 Aldrich에서 vinyl chloride (99% purity), 1,1-dichloroethylene(99% purity), trans-1,2-dichloroethylene(99% purity),와 cis-1,2-dichloroethylene (99% purity)는 Supelco에서 구입되었다. 이 화합물들의 물리화학적 특성들과 최대허용농도(MCLs)은 Table 4에 요약되어있다.

Table 4. Properties of Chlorinated Hydrocarbons Used in the Study and Corresponding Maximum Contaminant Levels (MCLs) (USEPA 1990)

Compound	Chemical Formula (Molecular Weight)	Melting/Boiling Point (°C)	Density (g/mL)	Water Solubility (mg/L)	MCL (mg/L)
Vinyl Chloride	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl (62.498)	-153.7/-13.9	0.9106	1100	0.002
1, 1-DCE	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (96.944)	-122.1/13.7	1.213	2250	0.007
Trans-1,2-DCE	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (96.944)	-50/47.5	1.257	6300	0.1
Cis-1,2-DCE	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (96.944)	-80.5/60	1.284	800	0.07
TCE	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> (131.389)	-86/86.7	1.462	1100	0.005

### 3.2 실험방법

#### 가. Batch Kinetic Tests

Batch sorption test에 앞서 필요한 회전 시간과 흡착 현상을 규명하기 위해 Batch kinetic test를 실시하였다. 실험에 사용된 주물사는 벤토나이트(0.8% to 4.0%)와 TOC(0% to 13%) 함량을 고려하여 선택되었다. 5g의 주물사와 TCE 용액을 포함한 50 mL 테플론용기를 회전 기계에 장착한 후 30 rpm의 속도로 회전시켰고 계획된 시간에 TCE 농도를 측정하였다.

#### 나. Batch Sorption Tests

5g의 주물사와 다양한 농도의 TCE 용액(1 - 30 mg/L)을 50 mL의 테플론 용기에 담아 30 rpm의 속도로 24시간동안 교반하였다. 이와 더불어 TCE 용액만을 포함한 콘트롤 실험을 이용하여 초기농도를 구하였다(Zytner 1991). 실험 가와 나의 경우에 고체입자를 용액에서 분리시키기 위하여 8,000 rpm의 속도로 4°C에서 20분 동안 원심분리시켰다.

#### 다. Batch Degradation Tests

실험에 사용된 철은 주물사 (12)에서 자석을 이용하여 추출되었고 메탄올을 이용하여 불순물을 제거하였다. 상업용 철인 peerless iron은 전처리 없이 바로 사용되었다. 주물사에서 추출된 철과 Peerless iron을 각각 50 mL VOC 유리병에 넣어 TCE의 분해능을 평가하였다. 철과 TCE를 포함한 병은 tumbler에 넣어져 30 rpm의 속도로 교반되어졌다. 철의 TCE에 대한 반응성에 영향을 미치는 요소로서는 초기 TCE 농도, 철과 용액의 비, 용존산소, 그리고 chloride ion이기 때문에 이들 요소를 고려하여 실험을 행하였다(Table 6). 총 10회의 실험 중

Table 5. Results of Partition Coefficients Obtained from Batch Sorption Tests

Foundry Sands	Linear Model				Freundlich Model		
	Method 1		Method 2		$K_f$	1/n	$R^2$
	$K_p$ (L/kg)	$R^2$	$K_p$ (L/kg)	$R^2$			
1	5.4	0.82	5.4	0.82	3.64	1.09	0.93
2	108	0.94	17.9	0.36	56.4	0.44	0.96
3	15.6	0.96	13.1	0.93	9.1	1.13	0.92
4	9.7	0.95	9.4	0.94	10.9	0.88	0.94
5	8.1	0.96	9.1	0.94	13.9	0.83	0.97
6	4	0.98	6.3	0.57	18.9	0.58	0.98
7	9.5	0.91	10.5	0.9	14.8	0.85	0.9
8	10.5	0.94	10.7	0.94	11.4	0.97	0.96
9	9.2	0.98	11.3	0.9	18.6	0.75	0.96
10	8.5	0.97	10.7	0.88	23.9	0.67	0.99
11	41.6	0.92	55.5	0.77	106.5	0.52	0.88
12	9.8	0.76	12.2	0.7	31.3	0.64	0.73

A에서 F는 주물사 철에 대한 실험이고 나머지 G에서 J까지는 상업용 철을 이용한 실험이다.

라. Column Tests

반응벽체 설계시 사용되는 transport parameters(i.e., partition coefficient, rate constant, and dispersion coefficient)를 더 현실적인 조건에서 구하기 위하여 column

test를 시행하였다. 두 가지 종류(정수두와 constant flow rate)의 실험중 주로 constant flow rate test를 이용하였다. 실험장치 그림 중 후자의 그림이 Fig. 3에 나타나있다. column 내에 충전되는 반응매체는 실험중 부피변화 방지를 위해 3층의 layer로 형성되어있고 각층은 가는 금속봉을 이용하여 15번 충격을 가하여 공극을 최소화시켰다.

유입 TCE 용액은 2 L의 volumetric flask에 TCE 원액을 gas-tight syringe를 이용하여 주입한후 24 시간동안 magnetic stirrer을 이용하여 완전히 용해시켰다. 여기에 사용된 증류수는 미리 질소가스를 이용하여 용존산소를 제거시킨 후 sodium azide(0.1% by weight)를 첨가한 후 사용되었다. TCE 용액 준비 시 발생한 손실량은 예상 농도와 ±4% 정도 차이를 보였다. 만들어진 TCE 용액은 4L 용량의 테플론 백에 저장되었고 peristaltic 펌프를 이용하여 용액을 백에서 column으로 주입하였다. TCE 주입 전 대략 2 또는 3 pore volume 정도 증류수를 주입하여 포화시킨 후 실험을 수행하였다. 사용된 튜브는 모두 테플론으로 만들어졌고 펌프에 쓰인 튜브는 viton으로 구성되어졌다. TCE의 손실량을 구하기 위하여 torpedo sand로 채운 control column test를 실시하였다. viton 튜브를 통과 시 발생한 TCE 손실량은 약 10% 정도 였으나 실험 중 일정한 농도를 계속 유지하였다. 따라서, control column에서 측정된 TCE 농도를 다른 column의 influent TCE 농도로 가정한 후 해석을 하였다.

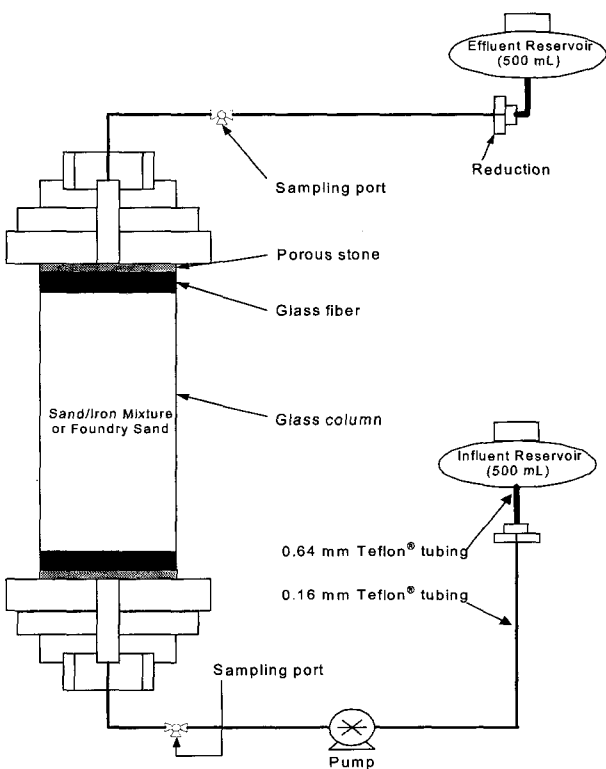


Fig. 3. Schematic of a Constant Flow Rate Test

### 3.3 분석방법

TCE 분석은 Varian 3600 GC를 이용하여 분석하였고 이 GC에는 OI analytical discrete purging multisampler (DPM-16), OI analytical multiple heater controller(MHC-16)과 Model 4500 purge-and-trap sampler concentrator가 갖추어져있다. Supelcowax-10 megabore column(60 m × 0.25 mm inside diameter)과 flame-ionization detector (FID)가 분석에 쓰였다. column의 온도는 초기 2분간 40°C로 유지한 후 50°C까지 1분에 1°C씩 올려주었다. 50°C에 도달한 후 1분에 40°C의 비율로 225°C까지 올린 후 2.5분간 225°C를 유지시켜 주었다.

gas-tight syringe를 이용하여 100 μL의 용액을 취한 후 DPM-16에 포함된 sampling 튜브에 주입하였다. 이때 10 μL의 10 mg/L toluene을 내부 internal standard로 같이 넣어주었다. 완전한 purging이 이루어지도록 하기위해 외장 heater를 사용하여 DPM-16 튜브를 purging 전 2분 그리고 purging 도중 11분간 75°C로 열을 가하여 주었다.

### 3.4 데이터 해석방법

#### 가. Batch Sorption Tests

TCE의 주물사에 대한 partition coefficient는 실험을 통해 얻어진 데이터를 linear와 Freundlich isotherm models에 fitting을 시킴으로써 얻어졌다. 이 두 모델은 아래와 같이 표시된다.

$$C_s = K_p C_e \quad (1)$$

$$C_s = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서  $C_s$ 는 주물사에 흡착된 TCE의 농도(mg/kg),  $C_e$ 는 equilibrium TCE concentration(mg/L),  $K_p$ 와  $K_f$ 는 각각 linear와 Freundlich model에서의 partition coefficient를 나타낸다.  $1/n$ 은 TCE의 주물사에 대한 친화도를 나타낸다.

#### 나. Batch Degradation Tests

TCE의 철표면에서의 흡착을 고려한 first-order decay model(Koppensteiner 1998)을 이용하여 rate constant와 partition coefficient를 구하였다(식 (3)).

$$C_{aq}(t) = \frac{C_0}{R} \exp\left(-\frac{k_{obs}t}{R}\right) \quad (3)$$

여기서  $C_{aq}(t)$ 는 어떤 시간에서의 TCE 농도(mg/L),  $C_0$ 는 초기 TCE 농도(mg/L),  $k_{obs}$ 는 bulk first-order rate constant(1/hr), 그리고  $R$ 은 TCE의 철표면으로의 순간적 흡착량을 나타낸다. 실험에서 구한 데이터에 위의 모델을 fitting 시켜  $R$ 과  $k_{obs}$ 를 구하였다.

또한 TCE 부산물을 측정함으로써 실제로 TCE가 분해가 되는지와 얼마만큼의 분해된 TCE가 바람직하지 않은 경로(hydrogenolysis)를 따라가는지를 측정하였다. hydrogenolysis인 경우 DCE isothmers와 가장 독성이 강한 vinyl chloride가 생성된다. 철에 의한 염소계 화합물의 분해는 Tratnyek et al.(1997)이 제안한 network model을 이용해 반응에 포함된 모든 화합물의 반응계수와 주요 분해 방향(i.e., hydrogenolysis, reductive β elimination)을 알 수 있다. 주요 분해 pathways중 하나인 hydrogenolysis인 경우 TCE, cis-DCE, VC, and ethene의 순으로 분해가 되고 reductive β elimination인 경우 TCE, chloroacetylene, acetylene, and ethene의 순으로 분해가 된다. 이 모델의 경우 branching ratio( $f_\beta$ )를 사용하여 얼마만큼의 분해된 TCE가 reductive β elimination pathway를 따라 가는지 설명하였다. 이 모델에서는 chloroacetylene에서 acetylene으로의 분해가 다른 반응보다 빠르기 때문에 두 화합물을 합하여 Ac로 표시하였다. TCE 분해는 다음과 같이 표시 된다.

$$-\frac{d[TCE]}{\rho_a dt} = k_{sa,TCE} [TCE] \quad (5)$$

여기서  $\rho_a$ 는 단위 수용액 부피당 철의 표면적( $m^2/L$ )이고  $k_{sa}$ 는 정규화된 반응계수이다. c12DCE의 TCE로부터의 형성과 다음단계로의 분해는 식 (6)으로 설명이 된다.

$$\frac{d[c12DCE]}{\rho_a dt} = k_{sa,c12DCE} [c12DCE] - (1 - f_\beta) k_{sa,TCE} [TCE] \quad (6)$$

Acetylene 화합물의 분해와 생성은 식 (7)로 표현이 된다.

$$-\frac{d[Ac]}{\rho_a dt} = k_{sa,Ac} [Ac] - f_\beta k_{sa,TCE} [TCE] \quad (7)$$

Vinyl chloride의 경우는 c12DCE로부터 생성이 되고 식 (8)로 표현이 된다.

$$-\frac{d[VC]}{\rho_a dt} = k_{sa,VC} [VC] - k_{sa,c12DCE} [c12DCE] \quad (8)$$

위의 식들은(5에서 8) software package ModelMaker (v.3.02, Cherwell Scientific, Palo Alto, CA)를 이용하여 batch degradation test에서 얻어진 데이터에 3가지 변수 ( $f_{\beta}$ ,  $k_{sa,TCE}$ , 그리고  $k_{sa,c12DCE}$ )를 변화시켜 최적의 값을 찾아 내었다.

#### 다. Column Tests

컬럼실험으로부터 얻어진 결과는 van Genuchten(1981)이 제안한 advection-dispersion-reaction equation(ADRE)을 이용하여 해석하였다. 이 식은 first-type initial(예: 초기 TCE 농도는 0)과 boundry conditions(예: 주입되는 TCE 농도는 일정하고 influent boundary에서 멀리 떨어진 곳에서의 concentration gradient는 0이다)의 조건 하에서 만들어졌고 아래와 같이 표현된다.

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \exp\left[\frac{(v-u)x}{2D}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{Rx-ut}{2(DRt)^{1/2}}\right] + \frac{1}{2} \exp\left[\frac{(v+u)x}{2D}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{Rx+ut}{2(DRt)^{1/2}}\right] \quad (9)$$

여기서  $v$ 는 침투속도(cm/s),  $x$ 는 거리(cm),  $R$ 는 retardation factor,  $D$ 는 dispersion coefficient( $\text{cm}^2/\text{s}$ )이다. 변수  $u$ 는 식 (10)과 같이 표현된다.

$$u = v \left(1 + \frac{4\mu D}{v^2}\right)^{1/2} \quad (10)$$

여기서  $\mu$ 는 first-order rate constant(1/s)이다. Dispersion coefficient는 mechanical dispersion coefficient( $D_m$ )와 molecular diffusion coefficient( $D^*$ )의 합으로 나타내어진다. 이 실험에서는 chemical transport의 대부분이 advection에 의해 일어났으므로  $D^*$ 는 무시할 수 있었다.  $D_m$ 은 침투 속도와 컬럼의 길이와 연관이 되어진다(식 (11)).

$$D_m = \alpha_L v^m \quad (11)$$

여기서 longitudinal dispersivity  $\alpha_L$ 은 대략 컬럼길이의 10분의 1값과 같은 값을 가지고 경험상수  $m$ 은 1에서 2 사이의 값을 가지나 granular media 인 경우 1의 값을 가진다(Bear 1972).

평형상태에서의 TCE 농도는 dispersion이 고려된 경우(식 (12))와 고려되지 않은 경우(식 (13))으로 계산되어진다.

$$C_{ss} = C(L, \infty) = C_0 \exp\left[\frac{(v-u)L}{2D}\right] \quad (12)$$

$$C_{ss} = C(L, \infty) = C_0 \exp\left[\frac{-\mu L}{v}\right] \quad (13)$$

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 Batch Kinetic Tests

TCE 농도는 초기에 급격히 감소했으나 시간이 지날수록 평형에 도달하였다(Fig. 4). 모든 테스트의 경우 16시간이후에는(control 실험으로 보정한 결과) 더 이상의 농도변화는 관측되지 않았다. Multivariate regression 해석법으로 TCE sorption양과 sorption에 영향을 미치는 요소(TOC, bentonite)사이의 관계를 구하였다(식 (14)).

$$C_s = 51.8 + 31.7 \text{ TOC} + 6.45 C \quad (14)$$

여기서  $C_s$ 는 주물사에 흡착된 TCE의 양(mg/kg),  $C$ 는 bentonite content(%)이다. 식 14에서 볼 수 있듯이 TOC와 bentonite 모두 TCE 흡착에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 TOC와 bentonite 모두 0일 경우에도 주물사는 여전히 TCE에 대해 흡착능을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 주물사에 포함된 금속 산화물이나 다른 광물에 TCE가 흡착될 수 있음을 보여주고 있다.

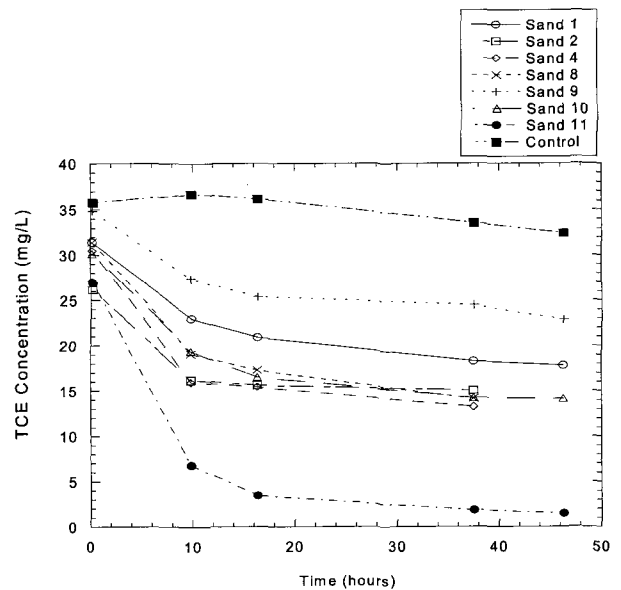


Fig. 4. Changes of TCE Concentrations with Foundry Sands During the Serial Batch Kinetic Tests

## 4.2 Batch Sorption Tests

TCE에 대한 sorption isotherms 결과는 Fig. 5에 나타나 있다. 이 실험에서 고려된 평형농도안에서는 모든 isotherm이 선형의 양상을 보이고 있다. 하지만, 낮은 농도에서는 비선형 관계가 예상된다. 이는 높은 표면적을 가지는 탄소화합물의 유기물 흡착특성과 유사하다(Chiou et al. 2000). Table 5에 나타난 fitting parameters들은 linear와 Freundlich model을 이용하여 구하였다. Linear fitting의 경우 non-zero intercept(method 1)과 enforced zero intercept(method 2)의 두가지 경우를 고려하였다. 모든 농도 범위를 고려하였을 경우 Freundlich model로 sorption isotherms을 잘 설명할 수가 있다. 대부분의 주물사는 convex non-linearity를 보이고 있다. 비록 아주

낮은 농도에서는 비선형관계가 예상되지만 1 mg/L에서 17 mg/L사이의 농도에서는 선형관계를 나타내기 때문에 이 범위에서는 linear model로 구한 partition coefficient를 ADRE에 적용하여 예상되는 TCE의 breakthrough curve를 예측할 수 있다.

이 실험에서 얻어진 TCE isotherms(설명: 낮은 농도에서 고흡착 보임)은 Chiou et al.(2000)이 보고한 TCE의 HSACM(high surface-area carbonaceous material)으로의 흡착과 아주 유사한 결과를 보이고 있다. 이는 주물사에 포함된 "sea coal"이 HSACM과 비슷한 물리화학적 특성을 가지고 있기 때문이다.

Batch sorption tests로부터 얻어진 partition coefficient (method 1)는 주물사에 포함된 TOC값과(1%에서 3.5% 범위 안에서) 선형관계를 보임을 알 수 있다(Fig. 6). 그

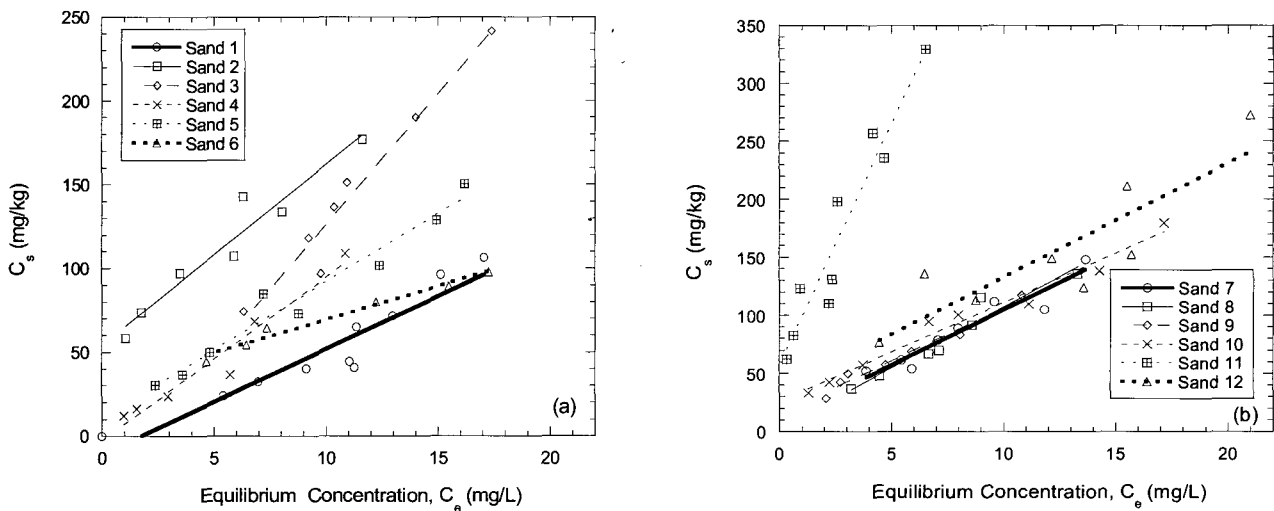


Fig. 5. Sorption Isotherms for TCE on Foundry Sands

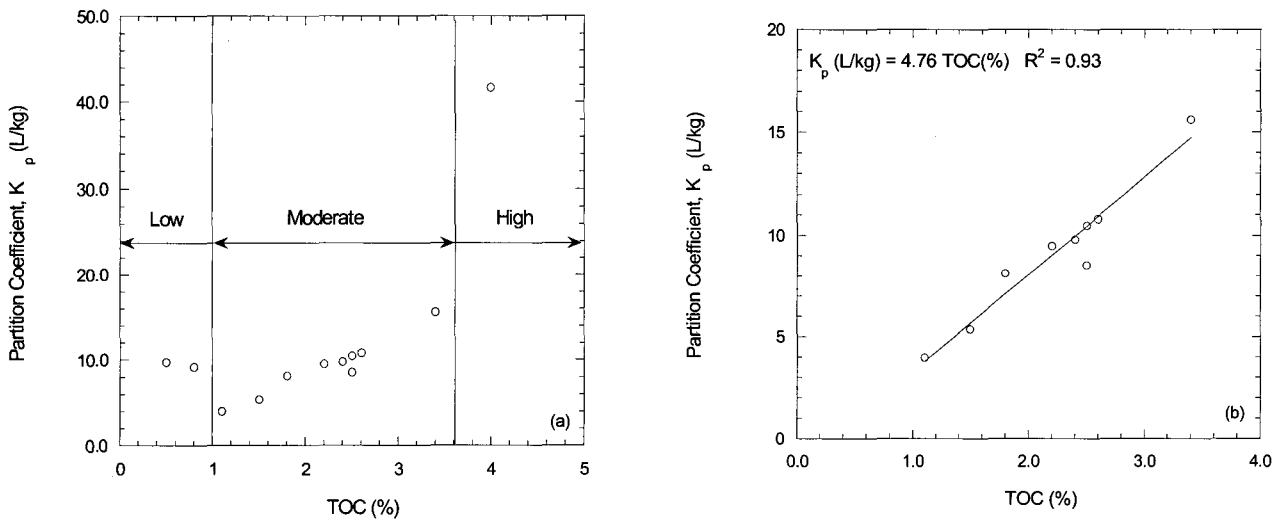


Fig. 6. Relationship Between  $K_p$  and TOC at (a) Full Range and (b) Moderate Range



Table 6. Experimental Conditions for Batch Degradation Tests Using Iron Particles Extracted from Sand 12 and Peerless Iron Particles

Test	Initial Conc. (mg/L)	Iron surface area/volume (m <sup>2</sup> /L)	Dissolved Oxygen (mg/L)	NaCl (M)
A	5.2	54	5.4	0
B	31.9	57	< 0.6	0
C	31.9	58	5.4	0.02
D	8.8	58	< 0.6	0
E	15.2	86	6	0
F	40.3	125	5.8	0
G	40.3	22	5.6	0
H	40.3	44	5.6	0
I	40.3	89	5.6	0
J	40.4	180	5.6	0

림에서 보듯이 TOC값이 아주 낮거나 높은 경우에는 예상되는 값보다 훨씬 큼을 알 수 있다. 이는 대상 주물사 (Sand 4, 9, and 11)가 다른 주물사에 비해 많은 함량의 벤토나이트와 고결첨가제를 함유하고 있기 때문이다. 이 관계를 밝히기 위해 multivariate regression 해석을 하였으나 전반적으로는 벤토나이트의 영향은 통계학적으로 크지 않은 것으로 판명이 되어서 포함시키지 않았다.

#### 4.3 Batch Degradation Tests

실험 결과와 model fit이 Fig. 7(주물사 철)과 8(상업용 철)에 나타나 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 두 철은 TCE 제거와 흡착에 있어서 뛰어난 능력을 가지고 있다. Normalized 반응계수와 partition coefficient는 Table 7에

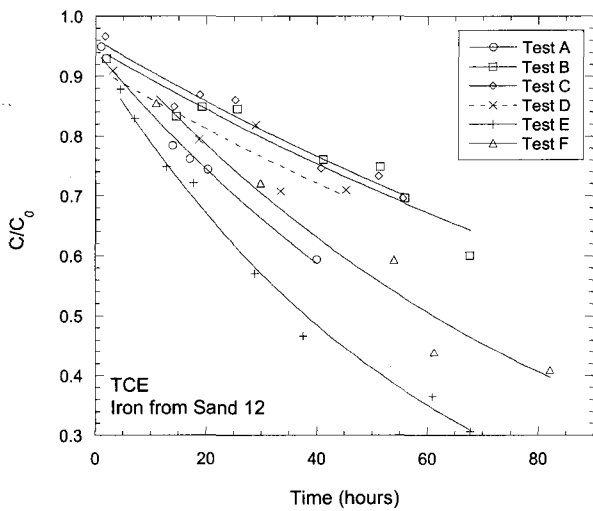


Fig. 7. Degradation of TCE Under Various Experimental Conditions. Batch Degradation Tests Using Iron Extracted from Sand 12

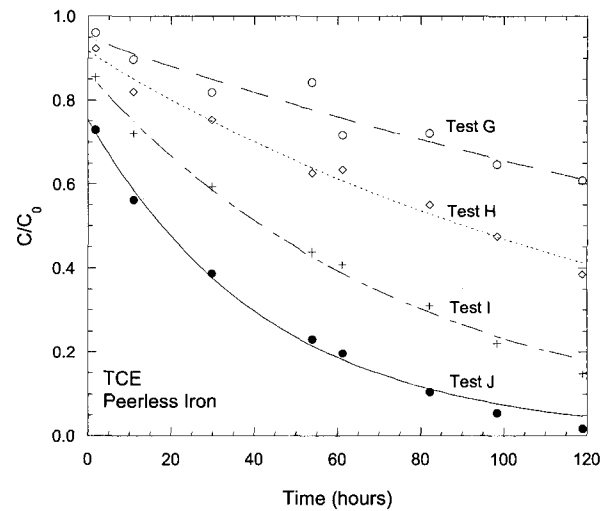


Fig. 8. Degradation of TCE in Batch Tests Using Various Amounts of Peerless Iron

Table 7. Rate Constants and Partition Coefficients for TCE Obtained from Batch Degradation Tests Using Iron Extracted from Sand 12 and Peerless Iron

Test	Non-Linear Fitting		Linear Fitting	
	Rate Constant	Partition Coefficient	Rate Constant (L/m <sup>2</sup> -hr)	Partition Coefficient (L/kg)
A	$2.37 \times 10^{-4}$	2.13	$2.32 \times 10^{-4}$	2.36
B	$1.02 \times 10^{-4}$	1.22	$1.06 \times 10^{-4}$	1.08
C	$1.03 \times 10^{-4}$	0.77	$1.02 \times 10^{-4}$	0.79
D	$1.14 \times 10^{-4}$	1.76	$1.13 \times 10^{-4}$	1.82
E	$2.06 \times 10^{-4}$	1.72	$1.02 \times 10^{-4}$	2.03
F	$1.17 \times 10^{-4}$	2.41	$1.16 \times 10^{-4}$	2.45
G	$1.76 \times 10^{-4}$	2.12	$1.77 \times 10^{-4}$	2.11
H	$1.65 \times 10^{-4}$	1.79	$1.68 \times 10^{-4}$	1.59
I	$1.71 \times 10^{-4}$	1.52	$1.77 \times 10^{-4}$	1.04
J	$1.72 \times 10^{-4}$	1.61	$1.77 \times 10^{-4}$	0.37

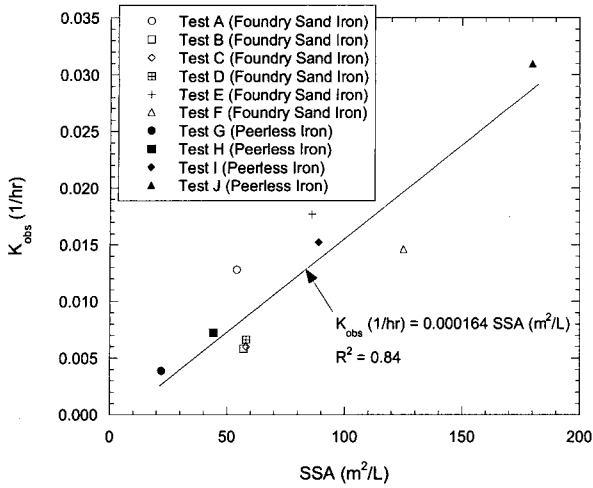


Fig. 9. Apparent Rate Constant ( $K_{obs}$ ) as a Function of Specific Surface Area (SSA) of Iron

요약되어있다. 고려한 요소 중 초기 TCE 농도, DO, 그리고 chloride ion는 실험 결과에 큰 영향을 미치지 않았기 때문에 더 이상의 실험을 행하지 않았다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 bulk first-order rate constant는 SSA (iron surface area to solution volume ratio)가 증가함에 따라 거의 선형으로 증가함을 알 수 있다. 그림에 나타난 기울기 값은 테스트한 모든 결과에 대한 평균 normalized 반응계수와 일치한다.

실험 F - J에서는 실제 TCE 분해가 일어나는지의 여부와 반응 부산물 생성시 반응벽체 설계에 미치는 영향을 고려하기 위해 TCE 뿐만 아니라 생성 가능한 부산물도 측정하였다. 반응 부산물 중 1,1-DCE와 cis-1,2-DCE가 측정되었으나 1,1-DCE의 경우 농도가 너무 낮아 실

Table 8. Branching Ratio and Rate Constants for TCE and cis-DCE Obtained from Network Model Fits

Test	Source of Iron	$f_{\beta}$	$K_{SA}$ ( $Lm^2-hr$ )	
			$K_{cis-DCE}$	$K_{TCE}$
F	Sand 12	0.94	$7.5 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-4}$
G	Peerless Iron	0.98	$7.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-4}$
H	Peerless Iron	0.95	$2.8 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$
I	Peerless Iron	0.94	$7.9 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$
J	Peerless Iron	0.95	$8.4 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$

제 model fit에는 사용되지 않았다. cis-1,2-DCE에서 생성되는 vinyl chloride의 경우 측정의 어려움으로 인해 고려되지 않았고 최종생산물일 ethene/ethane도 따로 측정하지 않았다. Network model을 이용한 model fit 결과는 Fig. 10과 Table 8에 각각 나타나 있다. 주물사 철과 상업용 철의 경우 비슷한 값의 반응계수와 branching ratio가 얻어졌다. branching ratio의 경우 0.94에서 0.98의 값을 가지며 이는 최대 6%의 TCE가 분해시 hydrogenolysis pathway를 거침을 알 수 있다. 이 값은 orth and Gillham(1996) and Sivavec et al.(1997)이 제시한 값과 일치한다. 여기서 얻어진 TCE의 반응계수는 앞의 batch 실험에서 얻어진 반응계수와 거의 일치하므로 이로써 network model fit의 정확성을 기증할 수 있다. Branching ratio가 최대 6%인 경우 생성되는 부산물은 반응벽체 설계시 영향을 주지 않기 때문에 TCE만 고려하여 설계하여도 무방하다.

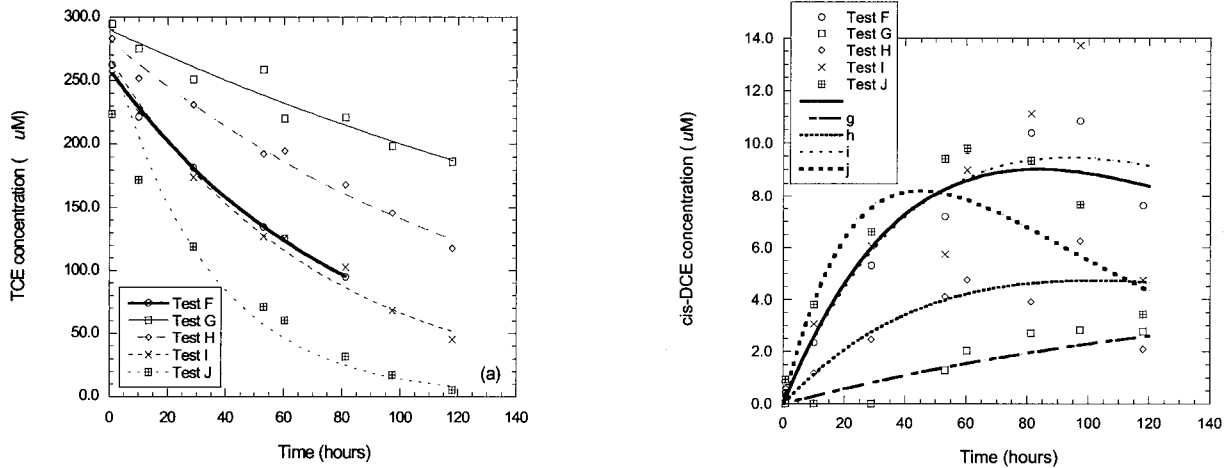


Fig. 10. Degradation of TCE (a) and Formation of cis-DCE (b) under Various Experimental Conditions. Model Fits to Data Obtained from Batch Test were Conducted Using ModelMaker®

#### 4.4 Column Test

현실적인 상황에서 필요한 transport parameters를 구하기 위해 여러가지 다른 조건하에서 실험을 실시하였다. 먼저 가장 중요한 변수인 침투속도를 구하기 위해 effective porosity를 bromide와 D<sub>2</sub>O tracer를 이용하여 구하였다. tracer tests에 대한 실험 조건과 결과는 각각 Fig. 11과 Table 9에 나타나있다. effective porosity와 total porosity의 비는 주물사인 경우 0.84(Sand 12)에서 1.12(Sand 11)의 값을 가지고 있고 평균 값은 0.97이다. 이는 주물사의 경우는 계산으로 구할 수 있는 total

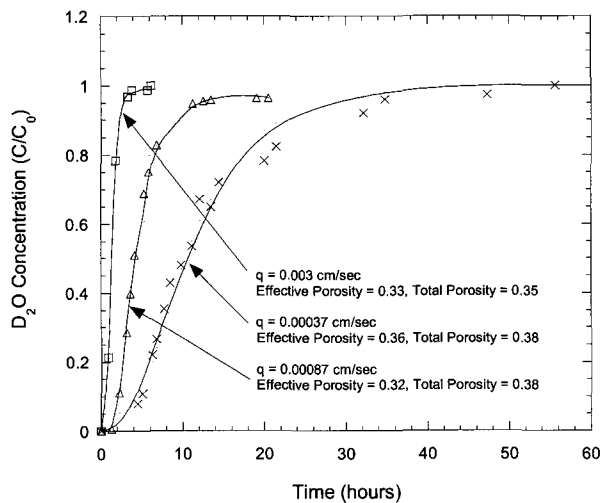


Fig. 11. D<sub>2</sub>O Breakthrough Curves and Model Fits for Sand 12

porosity를 이용하여 침투속도를 계산할 수 있음을 나타낸다. 하지만 철이 많이 포함된 경우에는 effective porosity가 total porosity에 비해 현저하게 감소함을 알 수 있다. Sosnowski(1996)의 결과에 의하면 porosity 감소율이 3%에서 37%까지 감소함을 알 수 있다. 이는 주로 mineral precipitation보다는 철에 의한 물 분해시 발생하는 수소가스 때문인 것으로 알려져 있다.

실제 TCE 주입시의 실험 조건은 Table 10에 나타나 있다. 주입 TCE의 농도는 모든 실험에 있어서 20±2 mg/L의 범위를 유지했으며 항은 시험실에서 20℃에서 실험을 행하였다. 주물사 12에 대한 TCE breakthrough

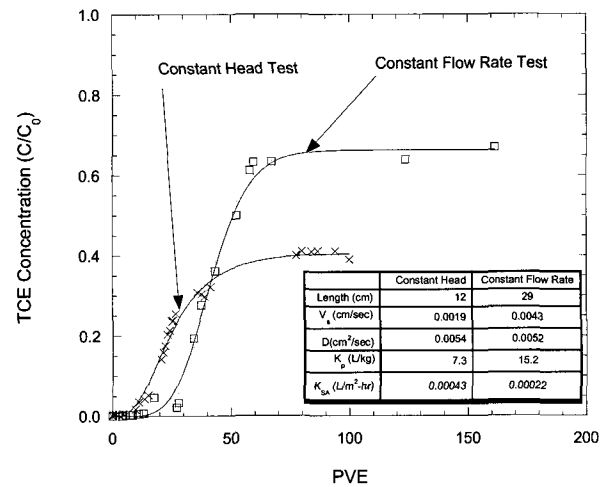


Fig. 12. TCE Breakthrough Curves for Sand 12 Obtained Using Constant Flow Rate and Constant Head Methods

Table 9. Total Porosity and Effective Porosity Obtained from Tracer Tests

Reactive Media	Dry Density (Mg/m <sup>3</sup> )	Tracer	Effective Porosity (n <sub>e</sub> )	Total Porosity (n)	Effective Porosity Ratio (n <sub>e</sub> /n)
Sand 1 <sup>a</sup>	1.65	N.A. <sup>e</sup>	N.A.	0.39	N.A.
Sand 1 <sup>b</sup>	1.59	D <sub>2</sub> O	0.44	0.42	1.05
Sand 3 <sup>b</sup>	1.64	N.A.	N.A.	0.34	N.A.
Sand 11 <sup>b</sup>	1.49	Br <sup>-</sup>	0.46	0.41	1.12
Sand 12 <sup>a</sup>	1.7	D <sub>2</sub> O	0.32	0.38	0.84
Sand 12 <sup>b</sup>	1.6	Br <sup>-</sup>	0.44	0.42	1.05
Sand 12 <sup>b</sup>	1.78	D <sub>2</sub> O	0.33	0.35	0.94
Sand 12 <sup>b</sup>	1.7	D <sub>2</sub> O	0.36	0.38	0.95
Sand 12 <sup>b</sup>	1.7	D <sub>2</sub> O	0.32	0.38	0.84
10% Iron <sup>b</sup>	1.97	D <sub>2</sub> O	0.33	0.39	0.85
20% Iron <sup>b</sup>	2.06	D <sub>2</sub> O	0.3	0.44	0.68
50% Iron <sup>b</sup>	2.79	D <sub>2</sub> O	0.37 <sup>c</sup>	0.46	0.8
100% Iron <sup>b</sup>	2.34	N.A.	0.44 <sup>d</sup>	0.7	0.63
100% Iron <sup>b</sup>	2.61	N.A.	0.42 <sup>d</sup>	0.66	0.64

a Constant head test, b Constant flow rate test, c Effective porosity calculated assuming loss of porosity is proportional to the amount of iron, based on the results from Sosnowski (1996), d Effective porosity obtained from Sosnowski (1996), e N.A. = Not applicable.

Table 10. Experimental Conditions Used for Column Tests Containing Foundry Sands and Peerless Iron

Reactive Media	L <sup>c</sup> (cm)	q <sup>d</sup> (cm/s)	C <sub>0</sub> <sup>e</sup> (mg/L)	ρ <sub>d</sub> <sup>f</sup> (Mg/m <sup>3</sup> )	n <sub>t</sub> <sup>g</sup>
Sand 1 <sup>a</sup>	12.8	3.1 × 10 <sup>-4</sup>	20.4	1.65	0.39
Sand 3 <sup>a</sup>	6.2	3.9 × 10 <sup>-4</sup>	18.9	1.64	0.34
Sand 12 <sup>a</sup>	12	1.9 × 10 <sup>-3</sup>	20	1.7	0.46
Sand 1 <sup>a</sup>	26	2.8 × 10 <sup>-3</sup>	20.4	1.59	0.42
50% Iron <sup>b</sup>	42	3.3 × 10 <sup>-3</sup>	21.9	2.79	0.46
Iron (100)	28	1.2 × 10 <sup>-3</sup>	21.8	2.34	0.7
Iron (100)	26	1.2 × 10 <sup>-3</sup>	22	2.61	0.66
Sand 11 <sup>b</sup>	30	8.4 × 10 <sup>-3</sup>	21.9	1.49	0.41
Sand 12 <sup>b</sup>	29	1.1 × 10 <sup>-3</sup>	20.5	1.6	0.42

a Constant head test, b Constant flow rate test, c Length of column, d Specific discharge, e Influent concentration, f Dry density, g Total porosity.

curve의 결과가 예로 Fig. 12에 나타나 있다.

가. Partition Coefficient

Batch tests와 column tests로부터 얻어진 partition coefficient의 값이 Fig. 13에 나타나 있다. 주물사 1과 12의 경우 constant head test에서 얻어진 값이 constant flow rate test에서 얻어진 값보다 작음을 알 수 있다. 이 원인은 아직 밝혀지지 않았다. Fig. 13에서 알 수 있듯이 column test로부터 얻어진 값이 batch test 값보다 약간 큼을 알 수 있다. 따라서, batch test 결과를 이용한 설계는 실제의 값보다 안전 측에 있음을 알 수 있다.

나. First-order rate constant와 Dispersion coefficient

Column 실험으로부터 얻어진 transport parameter는 Table 11에 요약되어 있다. first-order rate constant의 경우 SSA로 나누어줌으로써 정량화 시켰다. Batch test로부터

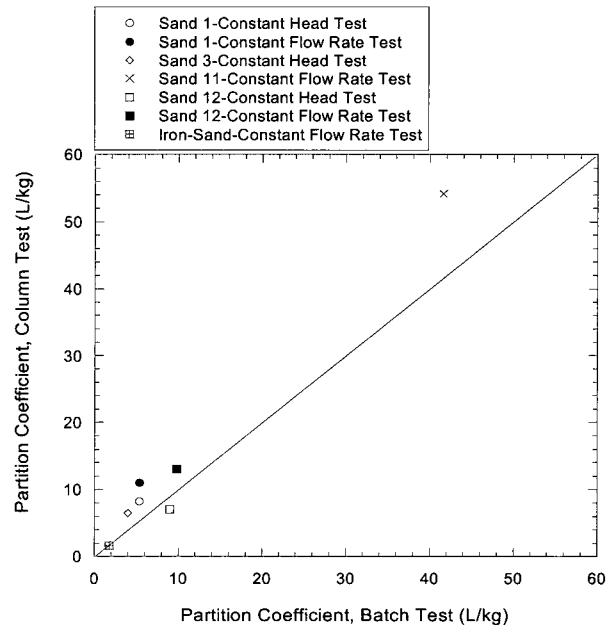


Fig. 13. Partition Coefficients Obtained From Batch Sorption Tests and Column Tests

Table 11. Transport Parameters from Column Tests (TCE): Dispersion Coefficient (D), Longitudinal Dispersivity (L), and Normalized Rate Constant (KSA)

Reactive Media	V <sub>s</sub> <sup>c</sup> (cm/sec)	D <sup>d</sup> (cm <sup>2</sup> /sec)	α <sup>e</sup> (cm)	α <sup>e</sup> (estimated) (cm)	K <sub>obs</sub> <sup>f</sup> (1/hr)	SA <sup>g</sup> (m <sup>2</sup> /L)	K <sub>SA</sub> <sup>h</sup> (L/m <sup>2</sup> -hr)
Sand 1 <sup>a</sup>	3.11 × 10 <sup>-4</sup>	7.87 × 10 <sup>-5</sup>	0.3	0.6	0.029	108.8	2.70 × 10 <sup>-4</sup>
Sand 1 <sup>b</sup>	7.93 × 10 <sup>-3</sup>	7.23 × 10 <sup>-2</sup>	9.1	2.7	0.043	115	3.74 × 10 <sup>-4</sup>
Sand 3 <sup>a</sup>	4.01 × 10 <sup>-4</sup>	1.05 × 10 <sup>-3</sup>	2.6	0.6	0.211	138	1.57 × 10 <sup>-3</sup>
Sand 11 <sup>b</sup>	1.92 × 10 <sup>-2</sup>	3.26 × 10 <sup>-1</sup>	16.9	3	N.A.	N.A.	N.A.
Sand 12 <sup>a</sup>	1.89 × 10 <sup>-3</sup>	5.37 × 10 <sup>-3</sup>	2.8	1.2	0.62	1312	4.70 × 10 <sup>-4</sup>
Sand 12 <sup>b</sup>	4.29 × 10 <sup>-3</sup>	5.13 × 10 <sup>-3</sup>	1.2	2.9	0.23	1034	2.18 × 10 <sup>-4</sup>
Iron/Sand <sup>b</sup>	9.35 × 10 <sup>-3</sup>	5.28 × 10 <sup>-2</sup>	5.6	4.2	0.15	3491	4.32 × 10 <sup>-5</sup>
Iron <sup>b</sup>	2.62 × 10 <sup>-3</sup>	N.A.	N.A.	N.A.	0.21	4421	4.89 × 10 <sup>-5</sup>
Iron (replicate) <sup>b</sup>	2.67 × 10 <sup>-3</sup>	N.A.	N.A.	N.A.	0.27	5407	5.21 × 10 <sup>-5</sup>

a Constant head test, b Constant flow rate test, c Seepage velocity, d Dispersion coefficient, e Longitudinal dispersivity, f First-order rate Constant, g Surface area of iron per volume of solution, h Normalized first-order rate constant.

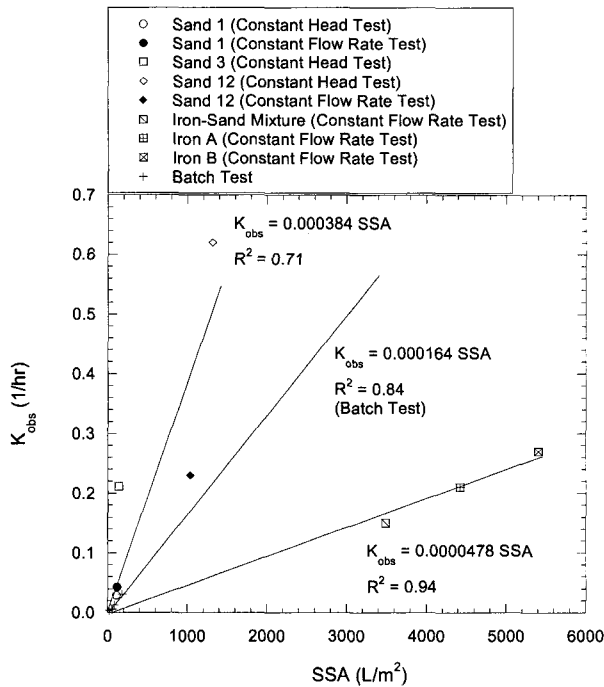


Fig. 14.  $K_{obs}$  for Foundry Sands and Peerless Iron as a Function of SSA. Central Line is for Data from Batch Tests

결과를 column 실험 결과와 비교하기 위해 SSA에 대한 first-order rate constant를 plot하였다(Fig. 14). 그림에 나타난 각각의 기울기는 평균 normalized rate constant를 의미한다. 주물사의 경우 상업용 철에 비해 약 6배의 높은 값을 나타내었다. 이들 각각의 값들은 Sivavec et al.(1997)이 제시한 결과 범위안에 모두 포함되어 있다.

Batch test에 대한 평균 normalized rate constant의 경우 상업용 철과 주물사에 대한 값의 중간에 위치하고 있음을 알 수 있다(Fig. 14). 이는 batch test와 column

test의 실험방법이 근본적으로 다르고 주물사에 포함된 철의 특성이 상업용 철과 다르기 때문에 나타난 현상이라고 볼 수 있다.

표 8에 포함된 dispersivity는 식 (11)을 이용하여 구하였다. 실험 결과로부터 구한 dispersivity는 식 (11)을 이용하여 구하였고 예측 dispersivity는 컬럼 길이의 10분의 1값을 취한 후 식 (11)을 이용하여 구하였다. 이 방법은 컬럼실험에서 일반적으로 쓰는 방법이지만 실험 값이 어떤 범위 안에 있어야 하는지에 대한 연구결과는 아직도 없는 단계이다. 본 실험에서는 구한 값과 예측 값이 일반적으로 비슷한 결과를 보이고 있지만 예측 값이 실측값보다 작게 나옴을 알 수가 있다.

#### 4.5 반응벽체 설계

반응벽체 설계시 TCE 농도를 MCL이하로 낮추기 위해 필요한 두께와 철의 양은 식 (12)를 이용하여 구하였고 식 (13)은 고려되지 않았다. 설계시 고려된 침투속도는 실제의 현장에서의 값이고 범위는 0.01 m/day에서 0.1 m/day이고 사용된 TCE의 농도도 실제 존재하는 값을 사용하였다(0.4 mg/L에서 300 mg/L)(Rust Environment & Infrastructure 1995, Benner et al. 1997, Mueller et al. 1997, USEPA 1997, McMahon et al. 1999).

고려한 철의 양은 0.1%에서 10%이고 이는 일반적으로 주물사에 포함된 철의 양을 고려한 결과이다. 식 12에 넣어 줄 first-order rate constant의 경우 철의 양이 결정된 후 이를 SSA로 환산한 후 평균 normalized rate constant에 곱하여 구하였다.

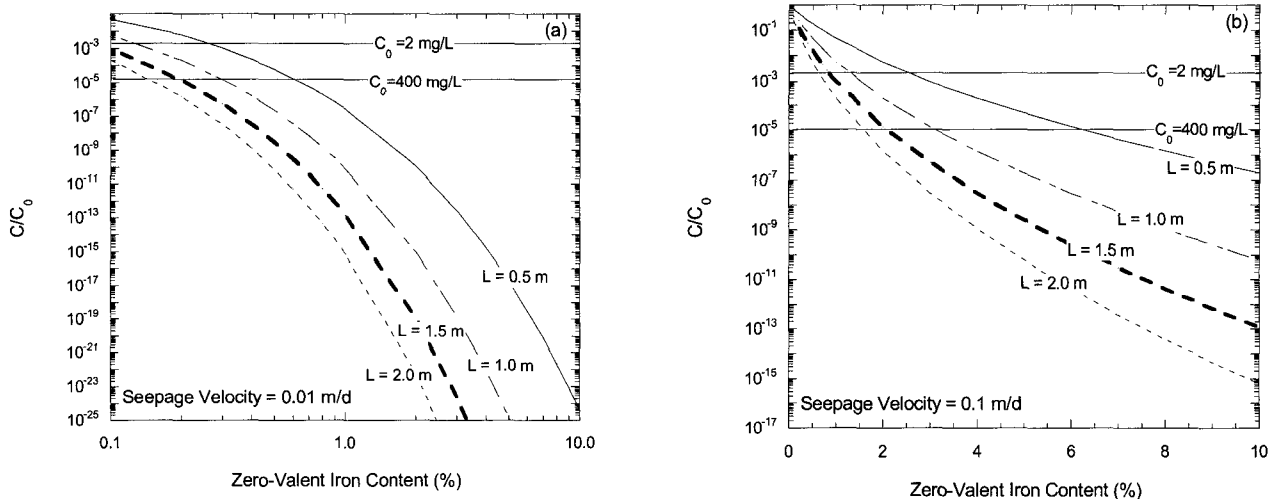


Fig. 15. Required Barrier Thickness as a Function of Zero-Valent Iron Content and Barrier Thickness: (a) VS = 0.01 m/d and (b) Vs = 0.1 m/d

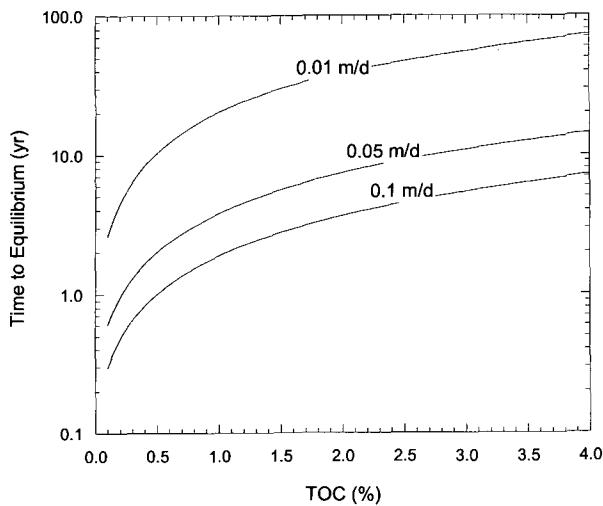


Fig. 16. Time to Reach Equilibrium as a Function of TOC and Seepage Velocity

네 가지의 벽체 두께에 대해 철의 양을 변화시킴으로써 TCE 농도가 최대허용농도 이하로 감소되는 지의 결과가 Fig. 15에 나타나있다. 일반적으로 침투속도가 0.01 m/day 이하이고 포함된 철의 양이 최소 0.6% 이상이면 1m 두께이하의 반응벽체가 건설될 수 있음을 알 수 있다.

주물사에 포함된 유기탄소에 의한 TCE의 이동저지 효과는 Fig. 16에 잘 나타나있다. 침투속도가 0.01 m/d 일 때 TOC가 1%에서 2%로 증가함에 따라 평형에 도달하기 위한 시간은 20년에서 39년으로 증가함을 알 수 있다. 만약 어떠한 저지효과도 없는 경우에는 TCE가 평형에 도달하는 데 걸리는 시간은 약 1년이 된다. 주물사에 의해 야기된 TCE 흡착은 자연적으로 존재하는 미생물에 의한 TCE 분해를 촉진함으로써 실제보다 더 낮은 농도의 TCE가 검출될 수 있을 것이다.

## 5. 결론

주물사는 TCE에 대해 높은 흡착능을 보여주었고 흡착곡선은 평형 농도가 1mg/L 이상일 경우 linear model로 해석과 예측이 가능하였다. 낮은 농도의 경우 linear model로 예측한 결과에 비해 훨씬 흡착능이 크리라 예상이 된다. 또한 column 실험으로부터 구한 partition coefficient값이 batch 실험보다 크기 때문에 batch 실험 결과를 이용하여 예측시 안전측의 설계가 되리라 예상된다.

First-order rate constant의 경우 batch 실험의 경우 주물사와 상업용 철이 비슷한 값을 나타내었으나 컬럼 실험

의 경우 주물사가 거의 6배나 높은 결과를 나타내었다. 본 실험 결과 주물사가 일반 상업용 철에 비해 훨씬 효과가 좋음이 밝혀졌다.

반응벽체 설계에서 알 수 있듯이 일반적 현장에서 볼 수 있는 침투속도와 TCE의 농도에서 1m 두께의 반응벽체를 설계하기 위해 필요한 철의 양은 침투속도 0.1 m/day하에서도 3%를 넘어가지 않았다. 이는 주물사에 자연적으로 포함된 철의 양과 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

따라서, 주물공장에서 발생하는 주물사를 반응벽체의 매체로 쓸 경우 철과 TOC를 첨가할 필요 없이 바로 현장에 투입할 수 있으리라 사료된다.

## 감사의 글

본 연구에 재정적 지원을 해준 위스콘신 환경부에 감사드리고 6년간 지도를 해주신 벤슨 교수에게 감사를 드립니다.

## 참고 문헌

1. Abichou, T., Benson, C., and Edil, T. (2000), Foundry Green Sands as Hydraulic Barriers: Laboratory Study, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 126(12), 1174-1183.
2. Arnold, W. and Roberts, A. (1998), Pathways of Chlorinated Ethene and Chlorinated Acetylene Reaction with Zn(0), *Environmental Science and Technology*, 32(19), 3017-3025.
3. Bear, J. (1972), *Dynamics of Fluids in Porous Media*, American Elsevier Publishing Co., New York, N.Y.
4. Benner, S., Blowes, D., and Ptacek, C. (1997), A Full-Scale Porous Reactive Wall for Prevention of Acid Mine Drainage, *Ground Water Monitoring and Remediation*, 17(3), 99-107.
5. Blowes, D., Ptacek, C., Cherry, J., Gillham, R., and Robertson, W. (1995), Passive Remediation of Groundwater Using In Situ Treatment Curtains, *Geoenvironment 2000: Characterization, Containment, Remediation, and Performance in Environmental Geotechnics (2)*, Daniel, D. and Acar, Y. (Eds.), ASCE, GSP 46, 1588-1607.
6. Chiou, C., Kile, D., and Rutherford, D. (2000), Sorption of Selected Organic Compounds from Water to a Peat Soil and Its Humic Acid and Humin Fractions: Potential Sources of the Sorption Nonlinearity, *Environmental Science and Technology*, 34(7), 1254-1258.
7. Eykholt, G. and Davenport, D. (1998), Dechlorination of the Chloroacetanilide Herbicides Alachlor and Metolachlor by Iron Metal, *Environmental Science and Technology*, 32(10), 1482-1487.
8. Francis, A. and Dodge, C. (1998), Remediation of Soils and Wastes Contaminated with Uranium and Toxic Metals, *Environmental Science and Technology*, 32(24), 3923-3998.
9. Gu, B., Liang, L., Cameron, P., West, O., and Korte, N. (1997), Degradation of Trichloroethylene (TCE) and Polychlorinated Bi-

- phenyl (PCB) by Fe and Fe-Pd Bimetals in the Presence of a Surfactant and a Cosolvent, *Proc., Intl. Containment Technol. Conf.*, U.S. DOE, U.S. EPA, and Dupont Co., 760-766.
10. Johnson, T., Scherer, M., and Tratnyek, P. (1996), Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal, *Environmental Science and Technology*, 30(8), 2634-2640.
  11. Kershaw, D. and Pamucku, S. (1997), Ground Rubber: Reactive Permeable Barrier Sorption Media, *In Situ Remediation of the Geoenvironment*, Evans, J. (Ed.), ASCE, GSP 71, 26-40.
  12. Kim, J. (1996), Retardation of Volatile Organic Compound Movement in Landfills Using Scrap Tires, *Ph.D Dissertation*, Department of Civil and Environment Engineering, University of Wisconsin-Madison.
  13. Koppensteiner, B. (1998), The Degradation of the Herbicides Alachlor and Metolachlor by Iron Metal in Water and Soil Systems, *M.S. Thesis*, Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison.
  14. Lien, H. and Zhang, W. (1999), Transformation of Chlorinated Methanes by Nanoscale Iron Particles, *Journal of Environmental Engineering*, 125(11), 1042-1047.
  15. McMahon, P., Dennehy, K., and Sandstrom, M. (1999), Hydraulic and Geochemical Performance of a Permeable Reactive Barrier Containing Zero-Valent Iron, Denver Federal Center, *Ground Water*, 37(3), 396-404.
  16. Moo-Young, H. and Zimmie, T. (1996), Geotechnical Properties of Paper Mill Sludges for Use in Landfill Covers, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 122(9), 768-775.
  17. Mueller, J., Borchert, S., Klingel, E., Smyth, D., Shikaze, S., Tischuk, M., and Brouman, M. (1997), Integrated Funnel-and-Gate/GZB Product Recovery Technologies for In Situ Management of Creosote NAPL-Impacted Aquifers, *Proc., Intl. Containment Technol. Conf.*, U.S. DOE, U.S. EPA, and Dupont Co., 865-871.
  18. Orth, W. and Gillham, R. (1996), Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution using Fe<sup>0</sup>, *Environmental Science and Technology*, 30(1), 66-71.
  19. Rael, J., Shelton, S., and Dayaye, R. (1995), Permeable Barriers to Remove Benzene: Candidate Media Evaluation, *Journal of Environmental Engineering*, 121(5), 411-415.
  20. Roberts, A., Totten, L., Arnold, W., Burris, D., and Campbell, T. (1996), Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals, *Environmental Science and Technology*, 30(8), 2654-2659.
  21. RUST Environment & Infrastructure. (1995), Phase I Detailed Site Investigation of a Dissolved-Phase Plume, Denver Federal Center, *Report to the Federal Highway Administration*, Denver, Colorado.
  22. Shokes, T. and Möller, G. (1999), Removal of Dissolved Heavy Metals from Acid Rock Drainage Using Iron Metal, *Environmental Science and Technology*, 33(2), 282-287.
  23. Sivavec, T., Mackenzie, P., Horney, D., and Baghel, S. (1997), Redox-Active Media for Permeable Reactive Barriers, *Proc., Intl. Containment Technol. Conf.*, U.S. DOE, U.S. EPA, and Dupont Co., 753-759.
  24. Su, C. and Puls, R. (2001), Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation, *Environmental Science and Technology*, 35(7), 1487-1492.
  25. Tratnyek, P., Johnson, T., Scherer, M., and Eykholt, G. (1997), Remediating Groundwater with Zero-Valent Metals: Chemical Considerations in Barrier Design, *Ground Water Monitoring and Remediation*, 17(4), 108-114.
  26. U.S. EPA (1997), Permeable Reactive Subsurface Barriers for the Interception and Remediation of Chlorinated Hydrocarbons and Chromium(VI) Plumes in Ground Water, National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/F-97/008, Ada, OK.
  27. van Genuchten, M. (1981), Analytical Solutions for Chemical Transport with Simultaneous Adsorption, Zero-Order Production and First-Order Decay, *Journal of Hydrology*, 49, 213-233.
  28. Warren, K., Arnold, R., Bishop, T., Lindholm, L., and Betterton, E. (1995), Kinetics and Mechanisms of Reductive Dehalogenation of Carbon Tetrachloride Using Zero Valent Metals, *Journal of Hazardous Materials*, 41, 217-227.
  29. Weber, E. (1996), Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigation of Reaction Mechanism, *Environmental Science and Technology*, 30(2), 716-719.
  30. Zytner, R. (1992), Adsorption-Desorption of Trichloroethylene in Granular Media, *Water, Air, and Soil Pollution*, 65: 245-255.

(접수일자 2002. 6. 17, 심사완료일 2002. 10. 8)