

## 자연광석을 이용한 염소계 지방족 탄화수소 혼합물 변환 특성

손봉한 · 김남희\* · 홍광표\* · 윤준기\*\* · 이채영\*\*\* · 김 영\* · 권수열†

한국방송통신대학교 환경보건학과

\*고려대학교 환경시스템공학과

\*\*삼성물산 기술연구소

\*\*\*수원대학교 토목공학과

## Transformation Characteristics of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbon (CAH) Mixtures by Natural Ores

Bong-han Son · Nam-hee Kim\* · Kwang-pyo Hong\* · Jun-ki Yun\*\* · Chae-young Lee\*\*\* · Young Kim\* · Soo-young Kwon†

Department of Environmental Health, Korea National Open University

\*Department of Environmental Engineering, Korea University

\*\*Samsung Corporation Reserch Institute of Technology

\*\*\*Department of Civil Engineering, Suwon University

(Received 23 August 2007, Accepted 14 September 2007)

### Abstract

This study screened three natural ores (iron, manganese, and zinc), two types of slags, and two elemental metals (elemental iron and zinc) to evaluate transformation characteristics of CAH mixtures [e.g. Carbontetrachloride (CT), 1,1,1-Trichloroethane (1,1,1-TCA), and Perchloroethene (PCE)]. To select an effective metal medium to treat the CAH mixtures, we measured transformation capacities (CAH mass ultimately transformed/mass of metal added) and the degree of dechlorination. We also considered economical efficiency of the metal media by comparing the value, CAH mass ultimately transformed divided by the price of metal medium added. A simplified mathematical model adapting CAH transformation capacity, first-order transformation kinetics, and available mass of metal transforming CAH was developed and used for estimating CAH transformation rate coefficient and longevity of the metal medium. CAH transformation capacity for elemental iron and elemental zinc were 4258~7129 and 4215~6330  $\mu\text{g CAH transformed/g metal added}$ , respectively, which are a factor of 80~200 higher than slags and natural ores. They also showed a factor of 1.1 to 2.2 greater degree of dechlorination than the others. Among natural ores and slags, Zinc ore showed the highest transformation capacity, 47~53  $\mu\text{g CAH transformed/g metal added}$ . Although zinc ore have smaller transformation capacity than elemental metals, economical efficiency of zinc ore is a factor of 10~20 greater than elemental metals tested. Consequently, zinc ore would be more economical medium than the others tested in this study. We estimated the pseudo first-order transformation rate of zinc ore was in the order of  $\text{CT} > 1,1,1\text{-TCA} > \text{PCE}$ .

**keywords** : Carbontetrachloride, Dechlorination, Kinetics, Natural ores containing zero-valent metal, Perchloroethylene, 1,1,1-Trichloroethane

### 1. 서론

산업의 고도화 결과 자연 상태에서는 존재하지 않는 많은 유기 용매들이 다량으로 생산되고, 사용량이 증가하면서 부적절한 관리나 각종 사고 등에 의한 토양 및 지하수 오염문제가 크게 대두되고 있다. Carbontetrachloride(CT), Chloroform(CF), Perchloroethylen(PCE), Trichloroethylene(TCE), 1,1,1-Trichloroethane(1,1,1-TCA)등으로 대표되는 염

소계 지방족 탄화수소 혼합물(Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons: CAHs)은 금속, 전자공업 등의 제조공정에서 그리스제거, 금속표면 마무리, 반응도체 등의 전자부품 세척용으로 유기 용매를 많이 사용한다. 또한 가정이나 공장의 드라이클리닝 용제로도 사용된다. 현재 국내에서 사용되고 있는 유기용제의 종류는 1,500여종 정도로 매우 다양하며 사용량도 매년 크게 증가하고 있다(환경부, 2004). CAHs는 대부분 난분해성물질들이며, 암을 유발할 가능성이 있는 독성물질이어서 환경적 측면이나 공중보건측면에서 매우 중요한 물질이다(WHO, 1993). 우리나라의 경우 현재 TCE 혹은 PCE 지하수 오염은 조사를 하고 있으나 기타 CF 등의 Chlorinated

\* To whom correspondence should be addressed.  
sykwon@knou.ac.kr

Methanes(CMs), 1,1,1-TCA 등의 Chlorinated Ethanes(CAs) 혹은 PCE, TCE를 제외한 Chlorinated Ethenes(CEs)들에 의한 오염은 조사되고 있지 않아 CAHs 혼합물의 오염도를 알 수 없다. 미국의 경우 CAH로 오염된 지하수는 단일 CAH로 오염된 경우보다 다종의 CAH로 오염된 것으로 보고되고 있다(US EPA, 1998). 따라서 미국에서 밝혀진 CAH 오염원들이 우리나라에서도 비슷하게 존재하고 있다는 현실을 고려하면 우리나라 지하수도 CAH 혼합물로 존재할 가능성이 높다고 사료된다. 따라서 TCE와 PCE 뿐만 아니라 그 외의 CAHs(CMs와 CAs) 혹은 CAH 혼합물에 의한 오염문제를 해결하기 위한 처리공정개발에 대한 연구가 필요한 시점이라고 하겠다.

CAH는 자연적으로는 분해가 거의 이루어지지 않으나 수용상태에서 Fe, Zn, Al이 포함된 금속과 접촉할 경우 탈염소화 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다(Archer et al., 1977). 수소분자와 염소분자가 서로 치환하는 hydrogenolysis와 2개의 염소분자를 제거하는 reductive elimination ( $\alpha, \beta$ )이 주된 반응이나, 제거하려는 유기용매나 반응금속의 종류 등에 따라 복잡한 반응경로를 따르기 때문에 생성물이나 부산물이 매우 다양한 것으로 알려져 있다(Arnold et al., 1998, 1999; Haggblom et al., 2003). 또한 주된 탈염소화 반응은 금속표면에서 이루어지므로 비표면적이 클수록 제거 속도가 증가하며, 표면 layer, 갈라진 틈이나 패인 부분에서 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다(Gaspar et al., 2002; Matheson et al., 1994). 한편 영가금속들이 수분과 탄소를 포함한 유기물질과 함께 존재하면 탄소에 의하여 노출된 금속표면이 활성화되어 보다 빠르게 탈염소화 반응이 일어나고, 또한 반응 지속시간을 증가시키는 것으로 알려져 있다. 즉, 노출된 시간이 길고, 사용된 금속의 비표면적이 클수록 탈염소화 반응속도는 증가하는 것으로 보고되고 있다(Johnson et al., 1998; Miehr et al., 2004).

CMs인 CT는 영가철과 영가아연에 의하여 효율적으로 분해되며 최종부산물로  $CH_4$ 를 생성하는 것으로 보고되고 있으며(Boronina et al., 1995; Matheson et al., 1994), 금속의 크기를 작게 하여 비표면적을 크게 할수록 분해속도가 증가되고 CT → Chloroform(CF) → Dichloromethane(DCM) → Methyl Chloride(MC) →  $CH_4$ 로 단계적 환원반응을 걸쳐 완전히 탈염소화하는 것으로 보고되고 있다(Scherer et al., 1997). CEs인 PCE는 TCE → [1,2-trans-, cis-dichloroethylen(DCE isomers)] → Vinyl Chloride(VC) → ethylene과 같은 단계적인 환원 반응경로를 거쳐 탈염소화하는 것으로 알려져 있다(Arnold et al., 2000; Orth et al., 1996). PCE와 TCE의 금속표면으로의 흡착은 한계가 있으며, 두 물질 사이에는 흡착에 대한 경쟁은 없는 것으로 보고(Burris et al., 1995)되어지나, TCE의 중간 부산물인 cis-DCE와 trans-DCE에서의 흡착은 친수성이 좋을수록 흡착이 잘 일어나는 것으로 보고되고 있다(Allen-King et al., 1997). CAs인 1,1,1-TCA는 1,1-Dichloroethane(1,1-DCA) 혹은 1,2-Dichloroethane(1,2-DCA)로 분해되어 ethane을 최종 생성물로 생성하며, 금속 표면의 활성화 정도를 높일수록 분해속

도가 빨라지나, pH등의 다른 조건에 의하여 분해정도가 달라지는 것으로 보고되고 있다(Agrawal et al., 2002). 영가철과 영가아연을 이용한 CMs, CEs 및 CAs의 분해속도 비교 시 CT > 1,1,1-TCA > PCE > CF > TCE 순으로 크며, pH가 높을수록 분해속도가 감소하는 것으로 보고되고 있다(Chen et al., 2001; Johnson et al., 1996).

본 연구의 최종적인 목표는 고농도 염소계 지방족 혼합물로 오염된 지역에 적용 가능한 *in situ* 화학적·생물학적 병합처리공정 설계이다. 1차적으로 고농도의 CAH 혼합물을 영가 금속을 이용한 탈염소화 환원 공정으로 단시간에 저 농도로 저감시킨 후, 2차적으로 생물 복원 공정인 aerobic cometabolism을 이용하여 지하수 수질기준이하로 저감시키고자 하는 것이다. 본 연구는 최종목표 수행을 위한 첫 단계로, 공정개발에 필요한 수학적 모델과 설계인자 및 최적의 금속매체의 선정 등을 위해 회분식 반응조 실험을 수행하였다. 즉 본 연구에서는 화학적 반응조에 충전할 최적 금속 매체를 도출하기 위하여, 고순도 영가철, 고순도 영가아연, 철광석, 아연 광석, 고로 슬래그, 차수재용 슬래그, 망간 광석을 이용하여 금속매체의 CAH 분해능( $\mu\text{g}$  CAH 변환량/g 매체 주입량) 및 CAH의 탈염소화율(%)을 도출하고, 매체 단가 당 CAH 변환량을 포함한 경제성 등을 검토하여 CAHs 혼합물 처리에 최적인 금속매체를 선정하였다. 또한 회분식 반응조에서 선정된 금속매체를 이용하여 각각의 CAH 농도별 속도계수 도출 실험을 수행하여 수학적 제거모델 수립 및 각 CAH별 대표 속도상수를 도출하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 회분식 반응조 실험장치 및 방법

본 연구에서는 회분식 반응조 실험을 Table 1과 같이 수행하여 고순도 영가철(300 mesh, Showa), 철광석(100 mesh, 포스코), 고로 슬래그(100 mesh, 포스코), 차수재용 슬래그(100 mesh, 삼윤 ELC), 아연 광석(100 mesh, 고려아연), 고순도 영가아연(325 mesh, Hayashi), 망간광석(100 mesh, 한합산업)등의 자연광석 및 영가 금속의 산화·환원 반응으로 단일 CAH[PCE, CT, 1,1,1-TCA]와 혼합 CAHs [CT+PCE, CT+1,1,1-TCA, PCE+1,1,1-TCA, CT+PCE+1,1,1-TCA]의 분해능(CAH 변환량/금속매체 주입량) 및 탈염소화율(dechlorination, %)을 도출하였다. 또한 위의 사용된 금속의 경제성(g CAH 제거량/g 매체 단가)을 고려하여 CAHs 처리에 가장 효과적인 금속을 선정하였다. 한편 선정된 금속 매체를 대상으로 수학적 제거속도계수 산정을 위한 회분식 반응조 실험을 수행하였다.

회분식 반응조는 금속매체를 앞서 언급된 크기로 체가름을 하여 주입하였고, TCE로 오염된 대수층에서 채취한 지하수를 이용하여 제작하였다. 각각의 CAH는 30~50 ppm이 되도록 주입하였고, 금속 매체 주입량은 화학양론식 상 각 CAH가 완전 탈염소하면서 약 60~80% 제거되는데 필요한 매체량을 산정하여 주입하였다. 슬래그 등의 정제되지

Table 1. Matrix of batch reactors

Metal	Injection compound of CAH							TriPLICATE
	CT	PCE	1,1,1-TCA	CT, PCE	PCE,1,1,1-TCA	CT,1,1,1-TCA	CT,PCE, 1,1,1-TCA	
High quality Iron (0)	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Triplicate
High quality Zinc (0)	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Triplicate
Manganese ore	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Triplicate
Iron ore	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Triplicate
Furnace slag	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Triplicate
Drainage slag	Y	Y	Y	-	-	-	-	Triplicate
Zinc ore	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Triplicate
Control	X	X	X	X	X	X	X	Triplicate

\* Y : Injection of Metal + CAH

\* X : Injection of CAH

않은 매체는 일반적으로 보고(권 등, 1997)되는 금속함량을 고려하여 주입하였다. 실험에 사용된 지하수 내 미생물을 제거하기 위하여 0.2  $\mu\text{m}$  filter-paper로 지하수를 여과한 후 질소가스로 포기하여 용존산소와 TCE를 제거하였다. 준비된 지하수 20 mL를 28 mL의 Septa와 알루미늄 캡을 이용하여 밀봉한 serum bottle에 주입한 후 상기한 각 금속 매체를 일정량 주입하였다. 여과를 제외한 모든 작업은 질소가스로 채워진 혐기성 glove box(COY INC, USA)에서 수행하였다. 제작한 회분식 반응조는 shaking incubator(20°C, 150 rpm)에서 보관하였다. CAH와 염소이온의 농도는 CAH 주입 후, 1일 및 5일 배양 후의 농도를 측정하였다. 1일 및 5일 후에 측정된 CAH의 농도 차가 10% 미만이면 실험을 완료하였으며, 그 차가 10% 이상이면 6일 경과 후 CAH와 염소이온의 농도를 측정하여 이전 농도와 비교하여 실험종료 여부를 판단하였다.

모든 CAHs 농도는 회분식 반응조에서 가스시료를 채취하여 측정하였다. 또한 CAHs는 휘발성이 강하므로 회분식 반응조 실험을 수행하기 위해서는 앞서 언급한 Septa와 알루미늄 Cap으로 밀봉하여, headspace상의 농도를 측정할 후 Henry's Law를 적용하여 농도를 산출하였다.

CAHs 분석은 micro-Electron Capture Detector(u-ECD)가 장착된 Gas Chromatography(GC, HP 6890N, USA)에 GS-GASPRO(60 m  $\times$  0.032 mm) 컬럼을 사용하여 분석하였다. 분석조건은 다음과 같다. 유입부의 온도를 200°C로, 검출부의 온도는 230°C로 유지시키고, 오븐은 초기에 40°C로 5분간 유지시킨 후 10°C/min로 220°C까지 증가시키고 5분간 유지하도록 하였다. 탈염소화율(%) 산출을 위한 염소이온의 농도는 Ion Chromatography(IC, DIONEX, USA)에 IonPac AS14A 컬럼을 이용하여 정성 및 정량 분석하였다.

## 2.2. 용출실험

본 연구에 사용한 금속매체의 염소이온 용출특성을 조사하였다. 이는 금속매체를 이용하여 CAHs 처리 시, CAH 탈염소화여부를 판단하기 위해서는 실험기간동안 발생하는 염소이온 양을 분석하는 것이 필요하다. 따라서 정확한 환원 반응만에 의한 염소이온 생성량 측정을 위해서는 실험에 사용한 금속매체 자체의 염소이온 용출특성을 도출할

필요가 있다. 특히 슬래그의 경우에는 물과 접촉 시 상당한 양의 염소이온 용출된다는 보고가 있다(권 등, 1997). 용출실험은 기타 조건은 2.1절의 회분식 반응조 실험장치 및 방법과 동일하게 하여 CAHs를 주입하지 않고, 지하수와 금속매체만을 주입한 후 5일이 지난 후 염소이온 농도를 분석하는 방법으로 수행하였다.

## 2.3. 속도계수 산출을 위한 회분식 반응조 실험 방법 및 수학적 모델

CAHs 변환에 따른 속도계수를 산출하기 위하여, 일정량 금속매체를 주입하고 CAHs의 액상 농도를 변화시켜가며 회분식 실험을 수행하였다. 기타 회분식 반응조의 실험조건은 2.1절의 회분식 반응조 실험장치 및 방법과 동일하게 하였다. 이때 사용한 금속매체는 금속매체 선정을 위한 회분식 반응조 실험에서 CAHs 분해능과 경제성을 비교하여 효율이 우수하다고 판단된 아연 광석을 사용하였다.

회분식 반응조에 주입한 CAHs(PCE, CT, 1,1,1-TCA)는 각각의 CAH의 액상농도가 각각 30, 50, 100 ppm이 되게 변화시켜 실험하였다. 한편 아연 광석의 주입량은 제 2.1절에서의 실험결과를 토대로 하여 주입 농도에 따라 CAH의 80~100%가 제거 가능하다고 판단(손, 2007)되는 5 g을 일괄적으로 주입하였다. 시료 채취는 CAH 제거가 빠른 초기에는 1, 20, 40, 60분으로 하였다. 그 후에는 120, 180, 240, 300분에 기체 시료를 채취하여 분석함으로써 지속적으로 CAH 변화를 관찰하여 분해 반응의 진행여부를 판단하였다. CAH 분석을 위한 기체 시료는 gas tight syringe(Hamilton, USA)를 이용하여 가스 상태에서 30  $\mu\text{L}$ 씩 채취하여 분석하였다.

회분식 반응조에서의 금속매체를 이용한 CAH 변환 수학적 모델은 분해 시 영향을 주는 인자로 금속 주입량(Scherer et al., 2001)과 주된 반응은 반응성이 있는 한정된 표면에서 일어나는 것(Farrell et al., 2000b)을 고려하여 다음과 같이 수립하였다.

$$M = C_L V_L + C_G V_G + C_S m_S \quad (1)$$

여기서 M은 회분식 반응조 내의 총 CAH의 질량이다.

액상에서의 CAH의 농도( $\text{mmol/L}_{\text{water}}$ )는  $C_L$ 이고, 가스상태에서의 CAH의 농도( $\text{mmol/L}_{\text{gas}}$ )는  $C_G$ 이고, 고체상태에서의 CAH의 농도( $\text{mmol/g}_{\text{solid}}$ )는  $C_S$ 이다. 액상의 부피( $L_{\text{water}}$ )는  $V_L$ 이고, 가스상태의 부피( $L_{\text{gas}}$ )는  $V_G$ 이고, 고체상태의 질량( $g_{\text{solid}}$ )은  $m_s$ 이다. 이때 시간에 따른 회분식 반응조 내 CAH 질량의 변화를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\frac{dM}{dt} = V_L \frac{dC_L}{dt} + V_G \frac{dC_G}{dt} + m_s \frac{dC_S}{dt} \quad (2)$$

위의 식 (2)를 CAH 변환 반응이 이루어지는 액상에서의 시간에 따른 CAHs 양 변화 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\frac{dM}{dt} = V_L \frac{dC_L}{dt} = -k_{SA} C_L m_{SA} V_L \quad (3)$$

여기서,  $m_{SA}$ 는 전체 매체 중 CAH와 반응성이 있는 매체의 양 CAH( $g_{SA}$ )이고,  $k_{SA}$ 는 일차반응 계수( $1/g_{SA}/\text{min}$ )이다.

매체에 흡착된 양이 적다고 가정하면, 다음과 같은 식이 된다

$$M = C_L V_L + C_G V_G \quad (4)$$

가스상태에서의 농도는 헨리의 법칙을 따른다고 가정하면, 가스 상태에서의 농도는 액상에서의 농도와 헨리상수를 통해 변환시킬 수 있다.

$$C_G = H_{CC} C_L \quad (5)$$

여기서  $H_{CC}$ : dimensionless Henry's law constant(-)이다. 위의 식 (5)을 식 (4)에 대입하면 식 (6)과 같이 표현되고, 식 (6)을 액상의 농도로 표현하면 식 (7)과 같다.

$$M = C_L V_L + C_L H_{CC} V_G \quad (6)$$

$$C_L = \frac{M}{V_L + H_{CC} V_G} \quad (7)$$

위의 식 (7)을 시간에 따른 질량 변환 식은 식 (3)에 대입을 하면, 다음과 같다.

$$\frac{dM}{dt} = -k_{SA} m_{SA} \frac{M}{V_L + H_{CC} V_G} V_L \quad (8)$$

또한 주입한 금속매체에서의 CAH의 제거는 매체 전체에서 일어나는 것이 아니라 활성화된 특정부분에서 일어나게 된다. 따라서 제거 가능한 CAH의 양(capacity)은 제한적이고, CAH 변환양에 비례하여  $m_{SA}$ , 즉 CAH와 반응성이 있는 매체의 양은 감소한다.  $m_{SA}$ 는 시간의 함수이다(식 (9)).

$$\frac{dm_{SA}}{dt} = m_{SA} - \frac{1}{T_C} (M_0 - M) \quad (9)$$

여기서  $T_C$ 는 매체가 제거 가능한 CAH의 양(mass of CAH ultimately/initial mass of solid actively transforming CAH,  $\text{mmol/g}_{SA}$ )이고,  $M_0$ 는 초기 CAH의 양( $\text{mmol}$ )이고,  $M$ 은 시간에 따른 CAH의 변환량( $\text{mmol}$ )이다.

또한, 최적 속도 상수 도출을 위하여 실제 실험결과와 위의 모델{식 (8), (9)}을 속도상수 도출 프로그램인 stella(isee systems Inc. USA)의 Runge-Kutta 4<sup>th</sup> eq.을 이용하여 산출한 결과를 비교하였는데, 이때 stiffness는 없는 것으로 가정하였다. 실제 실험결과와 stella에서 수립한 모델을 통하여 나온 결과와의 오차를 Gaussian distribution이라 가정하고(Taylor, 1982), 각 농도별 최소  $\sigma$ (오차값)에서의 분해 속도계수를 산술 평균하여 각 CAH별 최적 분해 속도계수를 도출하였다.

### 2.4. 탈염소화율 산정

전자 수용체인 CAH는 영가 금속매체가 방출하는 전자를 받아들여 탈염소화 환원반응이 발생한다. 이때 CAH의 염소이온이 떨어져 나오게 되고 반응조 내의 염소 이온 양은 증가하게 된다. 염소이온 양의 증가는 금속매체에 의한 CAH의 무기물화(mineralization)척도가 된다. 즉 염소이온 양의 변화는 CAH 변환으로 생성되는 부산물, 즉 염소이온을 함유하는 유기물의 잔존량을 간접적으로 산출할 수 있는 척도라 할 수 있다. 또한 탈염소화 반응 여부를 확인할 수 있는 지표가 된다. CAH 탈염소화율은 다음의 식들을 이용하여 산출하였다.

$$\begin{aligned} (\text{초기 염소 몰 양}) &= \text{지하수의 염소이온 몰 양} \\ &+ \text{주입 CAH로 존재하는 염소원자 몰 양} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} (\text{실험종료 후 염소 몰 양}) &= \text{지하수의 염소이온 몰 양} \\ &+ \text{CAH 완전탈염소화 변환으로 생성된 염소이온 몰 양} \\ &+ \text{잔류 CAH로 존재하는 염소원자 몰 양} \\ &+ \text{CAH 분해 부산물로 존재하는 염소원자 몰 양} \\ &+ \text{주입매체에서 용출된 염소이온 몰양} \end{aligned} \quad (11)$$

$$(\text{초기 염소 몰 양}) = (\text{실험종료 후 염소 몰 양}) \quad (12)$$

탈염소화율(%)은 다음과 같이 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{탈염소화율(\%)} &= \\ &\frac{\text{염소이온 생성량 (mmol)}}{\text{CAH 제거량(mmol)} \times \{4(\text{CT, PCE}) \text{ or } 3(1,1,1-\text{TCA})\}} \times 100 \end{aligned} \quad (13)$$

실험을 통하여 도출한 CAH 변환량 및 염소이온 증가량과 위의 식을 이용하여 CAH의 탈염소화율을 산출하였다. 예를 들어 CT( $\text{CCl}_4$ ) 1 mole이 변화되어 염소이온 3 mole이 생성된 경우 탈염소화율은 75%가 된다.

### 2.5. 구성 성분 및 비표면적 조사

금속매체의 순도는 CAH와 반응할 수 있는 금속의 양을

가늠하는 중요한 지표이다. 본 연구에 사용된 각각의 금속 매체 순도를 파악하기 위한 구성성분 분석은 한국기초과학 연구소에서 X-선을 이용하여 각 원소가 나타내는 고유한 에너지의 파장을 분광계로 분리하여 강도를 측정하는 X-ray Fluorescence(XRF)와 충북대학교에서 고주파유도코일을 이용하여 방출되는 발광선 및 발광강도를 측정하는 Inductively Coupled Plasma(ICP, thermo jarrel ash, polyscan61E, USA)로 하였다. 한편 금속매체의 비표면적을 전남대학교 정밀화학센터에서 물리흡착 및 화학흡착 현상을 이용한 BET 방법(Brunauer, Emmett, Teller method)으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 금속매체 염소이온 용출 특성 조사

금속매체 자체의 염소이온 용출 실험결과는 Table 2와 같다. 철광석의 경우 1 g당 0.006 mmol의 염소이온이 용출되었고, 고로 슬래그와 차수재용 슬래그의 경우 철광석에 비해 각각 50배, 30배의 염소이온이 용출되는 것으로 나타났다. 따라서 금속매체에 의한 CAH 탈염소화 회분식 실험

시 CAH 탈염소화 환원반응으로만 형성된 염소 이온양은 금속매체 단위 무게 당 용출되는 염소 이온양을 고려하여, CAH 탈염소화 환원 실험에서 측정된 염소이온 생성량에서 금속매체 자체에서 용출되는 염소이온의 양을 제하여 산출하였다. 한편 고순도 영가철, 고순도 영가아연, 아연 광석, 망간 광석의 경우는 기초실험결과 염소이온이 용출되지 않는 것으로 나타났다.

#### 3.2. 구성 성분 조사 결과

Table 3에서 보는 바와 같이 금속매체의 구성 성분 분석 결과에 다소 차이가 있지만 산술평균으로 살펴보면 고순도 영가철은 Fe 75%, 고순도 영가아연은 Zn 85%로 대상 금속의 순도가 높았고, 망간 광석, 아연 광석, 철광석은 각각 62%, 64%, 54%로 그 순도가 고순도 영가철과 고순도 영가아연 보다는 낮지만 비교적 높은 곳으로 나타났다. 한편 고로 슬래그, 차수재용 슬래그의 철의 순도는 각각 0.56%, 0.66%로 그 순도가 매우 낮은 것으로 나타났다. 이상의 금속매체의 구성성분 분석 결과를 통해 볼 때 차수재용 슬래그와 고로 슬래그를 이용한 CAH 환원반응은 크지 않을 것

**Table 2.** Quantity of chloride ion released per metal mass (average ± 95% confidence interval)

Metal	Initial (mmol)	After 5 days (mmol)	Mass of chloride creation (mmol)	Mass of chloride creation/Injection mass of metal (mmol/g)
Furnace slag	1.60±0.17	3.11±0.47	1.51±0.32	0.302
Iron ore	0.21±0.01	0.25±0.01	0.03±0.01	0.006
Drainage slag	0.81±0.21	1.86±0.34	1.06±0.30	0.211

**Table 3.** Chemical composition of metals used in this study

Element	High quality Iron(0)		High quality Zinc(0)		Manganese ore		Iron ore		Furnace slag		Drainage slag		Zinc ore
	'1	'2	'1	'2	'1	'2	'1	'2	'1	'2	'1	'2	'2
MgO	-	-	-	-	0.01	0.10	-	0.03	0.01	2.13	2.52	2.80	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.03	0.02	0.05	2.64	4.20	0.21	1.50	0.64	0.15	7.47	12.90	0.15
SiO <sub>2</sub>	4.06	0.02	0.06	0.06	6.84	-	0.66	0.21	3.33	0.05	28.99	0.11	0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.28	0.12	0.09	-	0.16	0.04	0.15	0.02	0.19	-	0.11	0.02	-
SO <sub>3</sub>	0.12	-	-	-	0.02	-	-	-	0.62	-	4.57	-	-
ZnO	-	0.02	<b>95.37</b>	<b>73.90</b>	-	0.01	-	-	0.02	-	-	-	<b>64</b>
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	1.89	1.70	-	0.02	0.23	0.38	0.50	0.45	0.03
CaO	-	-	-	-	0.25	0.08	-	-	14.77	19.6	42.47	10.90	0.03
TiO <sub>2</sub>	0.01	-	-	-	0.28	-	0.09	-	0.32	-	0.73	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	0.82	0.42	-	-	<b>57.63</b>	<b>65.40</b>	-	0.01	0.01	0.14	0.01	0.20	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>85.90</b>	<b>63.0</b>	-	-	5.98	3.00	<b>48.70</b>	<b>59.10</b>	<b>0.56</b>	-	<b>1.12</b>	<b>0.20</b>	4.97
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	0.03	-	-
CuO	0.16	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.18
MoO <sub>3</sub>	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CdO	-	-	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	0.40	-	-	-	0.14	-	-	-	-
PbO	-	-	0.08	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-
Cd	-	-	-	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	0.48

※ '1 : Korea Basic Science Institute (XRF); '2 : Chungbuk National University (ICP); unit : wt%

으로 사료된다.

Table 4에서 보는 바와 같이 본 연구에 사용된 금속의 비표면적 분석결과 철광석이 98.6 m<sup>2</sup>/g로 가장 높게 나왔고, 망간 광석도 20.8 m<sup>2</sup>/g로 높게 나타났다. 이에 비해 고로 슬래그, 고순도 영가철, 아연 광석, 차수재용 슬래그 순으로 비표면적이 작게 나타났다.

**Table 4.** Surface area of metals

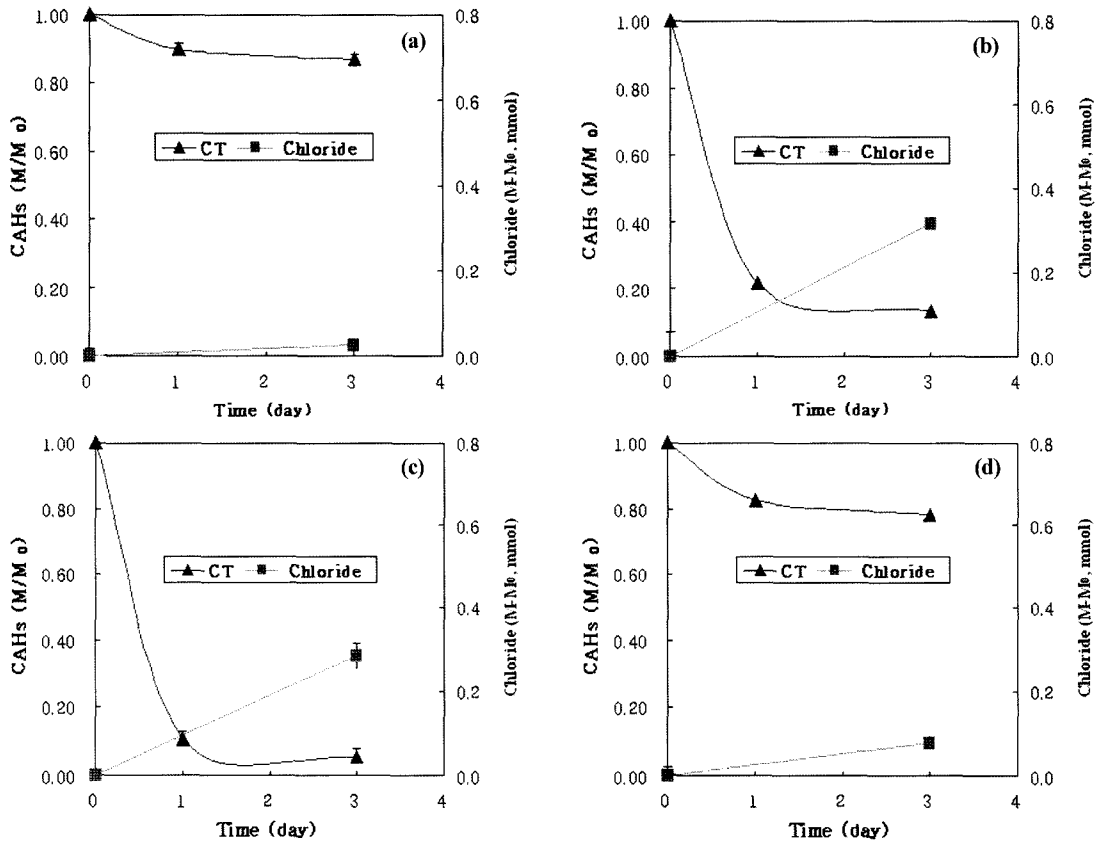
	Surface area of BET (m <sup>2</sup> /g)	Error scope
High quality Iron (0)	2.55	0.9963
Iron ore	98.6	0.9999
Furnace slag	3.44	0.9999
Drainage slag	1.21	0.9691
High quality zinc (0)	0.08	0.9842
Zinc ore	2.19	0.9983
Manganese ore	20.8	0.9999

**3.3. 회분식 반응조 CAH 변환**

**3.3.1. 단일 CAH 변환**

Fig. 1는 고순도 영가철, 고순도 영가아연, 철광석, 고로 슬래그, 차수재용 슬래그, 망간 광석, 아연 광석을 주입한 회분식 반응조에서의 CT 제거율과 염소이온양 변화를 나타내고 있다. 금속매체를 주입하지 않은 회분식 반응조(대조군)에서는 3일간 CT양 변화는 10% 미만이었으며, 탈염소

화율은 5%였다[Fig. 1(a)]. 이 결과로 금속매체를 주입하지 않고 지하수만을 주입하는 경우 CT 변환은 미미한 것으로 사료된다. 고순도 영가철과 고순도 영가아연을 0.1 g 주입한 회분식 반응조에서는 3일 이내에 각각 85%, 90%의 CT 변환율을 보였고, 탈염소화율은 각각 39%와 35%였다. 아연 광석[Fig. 1(h)]의 경우는 약 60%의 CT 변환율과 염소이온양의 증가를 나타내었다. 이 결과로 CT가 금속과 반응하여 변환하는 것을 확인할 수 있었으며 고순도 영가 아연의 제거율은 Boronina 등(1995)의 결과와 비슷하였고, 아연 광석의 경우는 제거율이 다소 떨어지나 금속의 순도와 주입량 및 경제성을 고려하면 효율적인 매체로 사료된다. 한편, 염소이온 양의 증가한 결과를 고려할 때 CT가 탈염소화 환원반응으로 변환되었음(Matheson et al., 1994; Johnson et al., 1998; Farrell et al., 2000a)을 확인할 수 있었다. 반면에 철광석[Fig. 1(d)], 고로 슬래그[Fig. 1(b)], 차수재용 슬래그[Fig. 1(f)], 망간 광석[Fig. 1(g)]를 주입한 회분식 반응조에서는 3일간 15% 이하의 낮은 CT 제거율을 보였으나, 탈염소화 환원반응에 의한 염소이온 양의 증가는 확인할 수 있었다. 그러나 고로 슬래그, 차수재용 슬래그, 망간 광석을 주입한 회분식 반응조에서의 탈염소화율은 15~34%로 나타났다. Fig. 1에서의 염소이온 생성량은 금속매체 자체에서 용출되는 용출량을 배제시킨 순수한 환원탈염소화 반응에 의한 값을 사용하였다. PCE와 1,1,1-TCA의 실험결과(손, 2007)도 CT와 유사하게 나타났다.



**Fig. 1.** CT transformation histories and the amount of chloride ion released [Control (a), 0.1 g High quality Iron(0) (b), 0.1 g High quality Zinc(0) (c), 0.5 g Iron ore (d), 0.5 g Furnace slag (e), 0.5 g Drainage slag (f), 0.5 g Zinc ore (g), 5 g Manganese ore (h)].

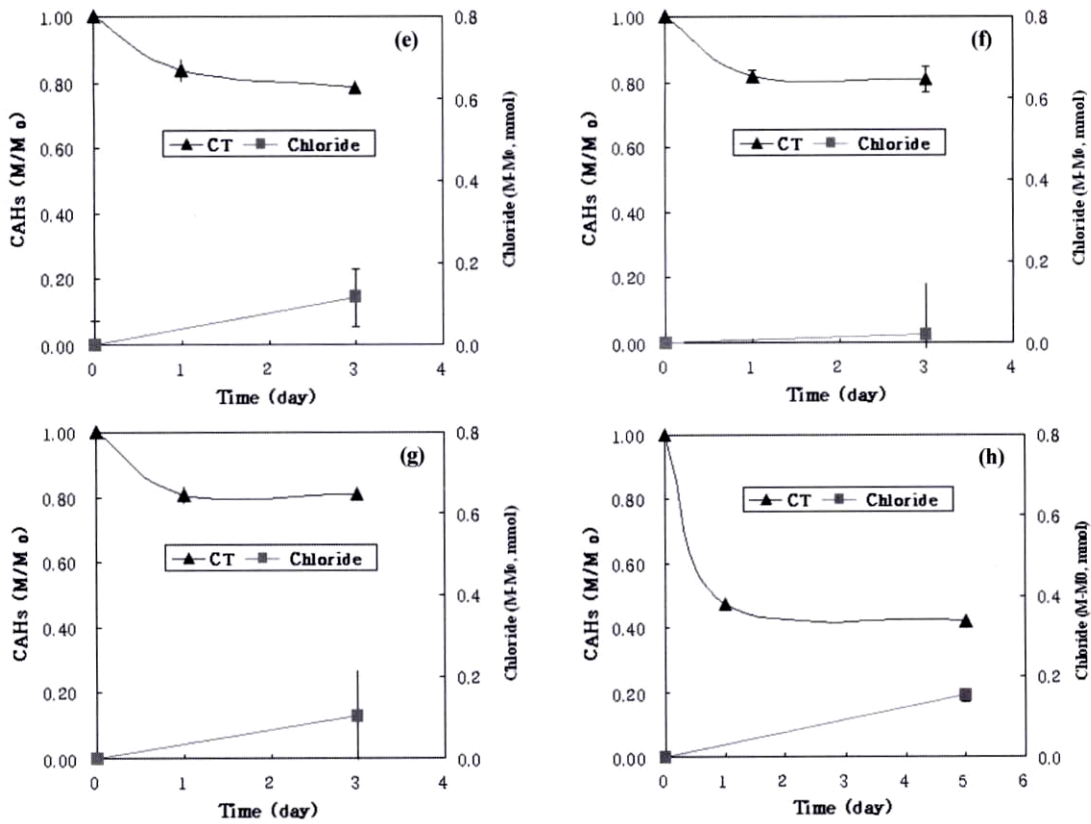


Fig. 1. CT transformation histories and the amount of chloride ion released [Control (a), 0.1 g High quality Iron(0) (b), 0.1 g High quality Zinc(0) (c), 0.5 g Iron ore (d), 0.5 g Furnace slag (e), 0.5 g Drainage slag (f), 0.5 g Zinc ore (g), 5 g Manganese ore (h)] (Continued).

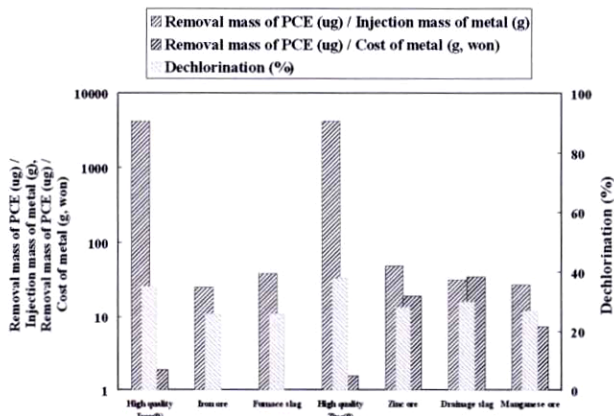


Fig. 2. PCE transformation capacity, total PCE mass transformed per price of metal, and dechlorination percentage.

단일 CAH변환 실험결과로 PCE의 분해능, 탈염소화율과 경제성을 비교한 도표는 Fig. 2와 같다. 단일 CT, PCE 및 1,1,1-TCA 처리실험결과 단일 CAH 분해능(single CAH transformation capacity: TC)은 고순도 영가철은 4258~7129( $\mu\text{g}$  CAH 제거량/g 주입매체), 고순도 영가아연은 4215~6330( $\mu\text{g}$  CAH 제거량/g 주입매체)으로 고순도 영가철의 분해능이 더 좋은 것으로 나타났다. 이는 기타 매질과 비교 시 CAH 분해능이 80~200배 정도 큰 값이다. 기타 매체의 분해능은 25~53( $\mu\text{g}$  CAH 제거량/g 주입매체)으

로 나타났고, 이 중에서는 아연 광석이 47~53( $\mu\text{g}$  CAH 제거량/g 주입매체)로 높게 나타났다. 한편 CAHs의 분해 여부와 진행정도를 파악하고자 염소이온을 측정하였고, 물질수지식으로 탈염소화율(dechlorination)을 산출하였다. 탈염소화율 비교 시 고순도 영가철과 영가아연이 35~47%로 다른 매체보다 약 1.1~2.2배 정도 높게 나타났다. 아연 광석의 경우는 고순도 영가철과 영가아연을 제외한 다른 매체와 비교 시 분해능은 1.1~2배였다. 또한 경제성 분석을 위해 각 금속의 g CAH 제거량/g 가격(원)을 계산하여 보았는데, 고순도 영가철과 영가아연보다 기타 금속매체가 약 10~20배정도 우수한 것으로 나타났다. CT와 1,1,1-TCA 결과도 비슷한 양상을 보였다(손, 2007). 한편 차수재용 슬래그의 경우는 시간이 지남에 따라 수용액 상태에서 매체가 뭉쳐지는 현상이 일어나 현장에서의 적용 가능성이 없는 것으로 판단하여 혼합 주입 실험에서는 수행하지 않았다. 참고로 고순도 영가철, 고순도 영가아연, 차수재용 슬래그, 망간 광석 및 아연 광석의 kg당 가격은 각각 17,000원, 14,000원, 100원, 450원, 700원이었으며, 철광석 및 고로 슬래그는 구입처의 대외비로 단가를 확인할 수 없었다.

3.3.2. 혼합 CAHs 실험결과

두 가지 CAH를 혼합한 경우와 세 가지 CAH를 혼합한 경우의 실험결과 각 CAH의 분해량은 각 물질간의 경쟁에 의하여(Burris et al., 1995; Tratnyek et al., 2001) 단일 CAH

**Table 5.** CAH transformation efficiency, dechlorination percentage, transformation capacity, total CAH mass transformed per metal mass added, and total CAH mass transformed per price of metal when CT and 1,1,1-TCA are mixed together (average  $\pm$  95% confidence interval)

Metal	Injection of CT +1,1,1-TCA				
	CT conversion rate (%)	1,1,1-TCA conversion rate (%)	CT+1,1,1-TCA dechlorination (%)	Removal mass of CAHs(ug) / Injection mass of metal(g)	Removal mass of CAHs(ug) / Cost of metal (g, won)
Control	16.9 $\pm$ 1.16	19.4 $\pm$ 3.3	4 $\pm$ 4.9		
High quality iron(0)	81.4 $\pm$ 12.6	72.7 $\pm$ 17.8	37 $\pm$ 7.2	9108	4.16
High quality zinc(0)	48.9 $\pm$ 4.8	49.0 $\pm$ 3.7	21 $\pm$ 3.6	6574	2.57
Iron ore	42.6 $\pm$ 2.0	45.1 $\pm$ 2.5	15 $\pm$ 2.0	39	-
Furnace slag	42.9 $\pm$ 3.1	46.3 $\pm$ 3.4	15 $\pm$ 19	55	-
Zinc ore	52.3 $\pm$ 2.1	54.8 $\pm$ 5.4	19 $\pm$ 6.9	68	36
Manganese ore	39.3 $\pm$ 3.5	40.4 $\pm$ 7.3	13 $\pm$ 2.7	65	39

변환 실험에서 도출된 분해량의 30~90%로 모두 감소하는 경향을 보였다. Table 5는 회분식 반응조에서의 CT와 1,1,1-TCA를 혼합 주입한 후, 각 CAH와 염소이온 양의 변화를 나타내고 있다. 고순도 영가철을 주입한 회분식 반응조에서는 5일 이내에 81%의 CT 변환율과 73%의 1,1,1-TCA 변환율을 보였고, 37%의 탈염소화율을 보였다. 고순도 영가아연을 주입한 회분식 반응조에서는 고순도 영가철과 비교하여 변환율에 다소 차이가 있으나, 5일 이내에 49%의 CT 변환율과 49%의 1,1,1-TCA 변환율을 보였고, 21%의 탈염소화율을 보였다. 아연 광석의 경우는 CT와 1,1,1-TCA는 각각 52%와 55%의 변환율을 보였고, 19%의 탈염소화율을 보였다. 한편 철광석, 고로 슬래그, 망간 광석을 주입한 회분식 반응조에서는 5일간 45% 이하의 CT 제거율과 46% 이하의 1,1,1-TCA 제거율을 보였고, 13~15%의 탈염소화율을 보였다. 염소이온 양의 증가는 회분식 반응조에 주입한 모든 매체에서 CT와 1,1,1-TCA가 금속매체와 반응하여 변환된 것을 나타내고 있다. CT와 1,1,1-TCA 혼합 주입한 실험결과 아연 광석이 제거율과 염소이온 양이 증가하고 있다는 점을 고려하면 고순도 영가철과 고순도 영가아연을 제외한 기타 매체 중에서는 우수한 매체로 판단된다. 전체 CAHs 분해능은 고순도 영가철이 기타 매체보다 약 130~200배 높았다. 매체 가격과 CAH 변화량을

고려하는 경우 아연 광석이 고순도 영가철과 영가아연 보다 약 7~20배 높게 나타났다. 기타 두 가지 물질을 혼합한 실험 결과 또한 비슷한 결과를 보였다(손, 2007).

CT, PCE 및 1,1,1-TCA를 모두 혼합 주입 하여 각 CAH 변화 실험을 한 결과는 Table 6에서 보는 바와 같다. 고순도 영가철과 영가아연은 40~70%의 높은 제거효율을 보였고, 16~33%의 탈염소화율을 보였다. 아연 광석의 경우는 약 40~50% 이상의 CAHs 변환율을 보였고, 8%의 탈염소화율을 보였다. 한편 고순도 영가철과 영가아연 및 아연 광석을 제외한 매체도 25~40%의 CAHs 변환율과 9~16%의 탈염소화율을 보였다. CAHs 변환과 염소이온 양의 증가로 CT, PCE와 1,1,1-TCA를 모두 혼합하여 주입한 경우에도 CT, PCE와 1,1,1-TCA가 Fe와 Zn와 반응하여 변환하는 것을 확인할 수 있었다. 단일 혹은 두가지 CAHs 혼합 주입 시와 같이 아연 광석이 고순도 영가철과 고순도 영가아연을 제외한 기타 매체와 비교 시 분해능 면에서 우수한 것으로 사료된다. 다만 본 연구에서는 확인하지 못했지만 아연 광석의 경우 아연이온의 형태로 유출될 가능성이 있으므로 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 하겠다.

이상으로 세 가지 CAH 주입 시는 단일 CAH와 두가지 CAHs 주입 시보다 분해능이 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 환원하고자 하는 물질의 증가로 경쟁관계가 심화되어

**Table 6.** CAH transformation efficiency, dechlorination percentage, transformation capacity, total CAH mass transformed per metal mass added, and total CAH mass transformed per price of metal when three CAHs are mixed together (average  $\pm$  95% confidence interval)

Metal	Injection of CT + PCE +1,1,1-TCA					Removal mass of CAHs(ug) / Injection mass of metal (g)	Removal mass of CAHs(ug) / Cost of metal (g, won)
	CT Conversion rate (%)	PCE Conversion rate (%)	1,1,1-TCA Conversion rate (%)	CT + PCE + 1,1,1-TCA dechlorination (%)			
Control	10.8 $\pm$ 1.1	12.3 $\pm$ 4.6	9.5 $\pm$ 1.3	1 $\pm$ 1.1			
High quality iron(0)	77.4 $\pm$ 14.8	58.9 $\pm$ 6.3	69.6 $\pm$ 16.4	33 $\pm$ 3.5	14,619	6.88	
High quality zinc(0)	44.0 $\pm$ 7.4	51.1 $\pm$ 7.2	41.2 $\pm$ 8.2	16 $\pm$ 4.2	9,251	4.73	
Iron ore	33.6 $\pm$ 0.9	50.1 $\pm$ 2.9	29.7 $\pm$ 3.3	12 $\pm$ 1.9	35	-	
Furnace slag	37.3 $\pm$ 6.3	46.5 $\pm$ 6.1	42.5 $\pm$ 6.5	9 $\pm$ 12.9	51	-	
Zinc ore	45.2 $\pm$ 3.2	39.5 $\pm$ 3.3	43.9 $\pm$ 3.4	8 $\pm$ 0.7	51	43	
Manganese ore	36.6 $\pm$ 3.3	45.8 $\pm$ 2.9	33.1 $\pm$ 3.2	16 $\pm$ 0.7	50	47	



서 분해능의 감소의 정도가 증가된 것으로 사료된다. 또한 세가지 CAH 혼합 시 각 물질 변환율은 금속매체에 따라 다소 상이하나 Janda 등(2004)의 결과와 비슷하게 CT, 1,1,1-TCA > PCE 순으로 크게 나타났다.

3.4. 변환 속도계수 산출

상기 회분식 반응조 실험을 통해 CAHs의 분해능과 경제성 등을 고려하여 본 연구를 위한 최적 금속매체로 아연 광석을 선정하였으며, 아연 광석(100 mesh, 한창산업)을 대상

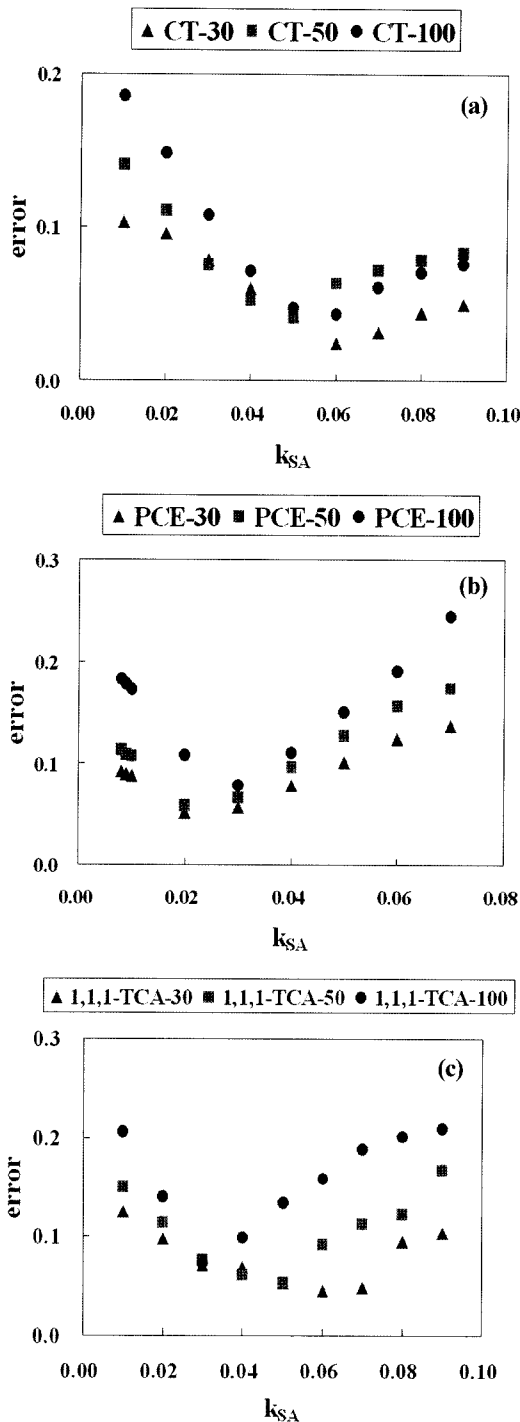


Fig. 3. Error values at different  $k_{SA}$  values ((a) CT, (b) PCE, (c) 1,1,1-TCA).

Table 7. Pseudo first-order transformation rate coefficient (average  $\pm$  95% confidence interval)

	CT	PCE	1,1,1-TCA
$\bar{6}$	0.04 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0.02	0.06 $\pm$ 0.02
$k_{SA}$ (1/ $g_{SA}$ /min)	0.057 $\pm$ 0.007	0.023 $\pm$ 0.007	0.047 $\pm$ 0.017

으로 CAH 변환 수학적 모델 수립에 필요한 속도계수 산정을 위한 회분식 실험을 수행하였다. 아연 광석을 대상으로 CAH 변환 수학적 모델 수립에 필요한 속도계수 산정을 위한 회분식 반응조 실험을 수행한 결과 CT의 경우 30 ppm 주입 시에는 주입 후 60분 후에는 모두 제거되었고, 50 ppm일 때는 180분 후에, 100 ppm일 때는 300분 후에는 모든 CT가 제거되었다. PCE의 경우는 30, 50 및 100 ppm 주입 시 60~90%의 제거능을 보여 CT에 비하여 상대적으로 제거능이 떨어지는 것으로 나타났다. 마지막으로 1,1,1-TCA의 경우는 30, 50 및 100 ppm 주입 시 모두 CT에 비하여 상대적으로 떨어지나, PCE보다는 우수한 제거능을 보였고, 주입 후 300분 후에는 거의 모든 1,1,1-TCA가 제거되었다.

한편, 각 CAH 농도별 실험 결과와 stella를 통한 이론적 결과와의 오차를 나타낸 그래프는 Fig. 3과 같다. 또한 Table 7은 각 CAH의 주입 농도를 달리하여 얻은 최적 분해 속도계수이다. CT의 경우는 CAH의 액상농도를 30 ppm과 100 ppm이 되도록 주입하였을 경우가 CAH의 액상농도를 50 ppm이 되도록 주입한 경우를 포함하여 다른 CAH를 주입한 경우보다 분해 속도계수가 가장 크게 나타났다. PCE의 경우는 CAH의 액상농도를 100 ppm이 되도록 주입한 경우가 30, 50 ppm이 되도록 주입한 경우보다 분해 속도계수가 높았으나, 1,1,1-TCA의 경우는 CAH의 액상농도를 높게 주입할수록 분해 속도계수가 감소하는 것으로 나타났다. PCE를 제외한 경우는 전체적으로 매우 빠른 분해 속도를 나타내었다. PCE는 CT와 1,1,1-TCA에 비해 약 1/3~3/4배 낮은 분해 속도계수를 나타내었다. 전체적인 분해 속도계수는 CT > 1,1,1-TCA > PCE 순으로 크게 나타났다.

Fig. 4는 Table 7에서 구한 농도를 대표하는 최적 분해 속도계수를 이용한 이론적 결과를 실제 농도별 실험 결과를 비교하여 나타내었다. 실제 실험결과를 R로 표시하고, 이론적 실험결과를 T로 표현하였다. CT, PCE 및 1,1,1-TCA 모두 이론적 실험결과와 실제 실험결과간의 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 각 CAH의 대표 최적 분해 속도계수로 활용될 수 있을 것으로 판단된다. 이는 고농도로 오염된 지역에서의 각 CAH의 제거 속도 및 복원시간을 산출하는데 유용하게 활용될 것으로 사료된다.

4. 결론

금속 매체 선정을 위한 회분식 실험에서 CT, PCE, 1,1,1-TCA 주입 시의 분해능( $\mu$ g CAH 변환량/ g 매체 주입량), 탈염소화율, 매체 단가당 CAH 분해량을 도출하였다. 단일 물질 처리 시 CT와 1,1,1-TCA가 비교적 잘 제거되는 것으로 보이며, PCE는 상대적으로 분해능이 적게 나타났다. 한

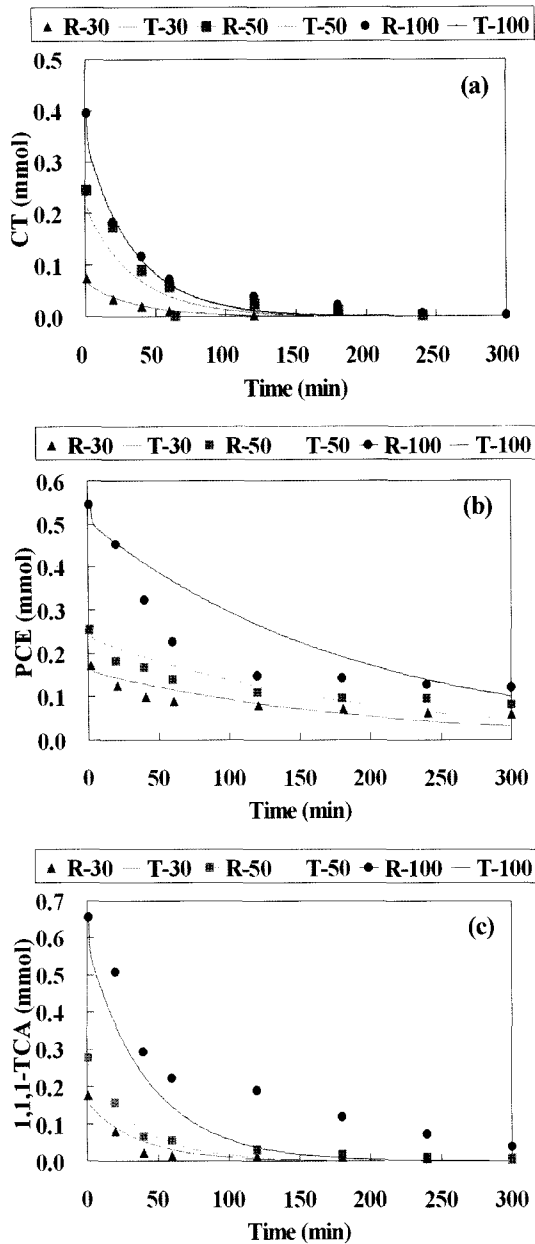


Fig. 4. Model fitting on the experimental data ((a) CT, (b) PCE, (c) 1,1,1-TCA).

편 CAHs 제거를 위한 금속 매체로 고순도 영가철과 고순도 영가아연의 분해능이 우수하였으나 경제성을 고려하면 아연 광석이 양호한 것으로 판단된다. CAHs 혼합처리 시에는 단독처리에 비해 분해능이 감소하는 것으로 나타났다. 매체 및 물질에 따라 상이하나 두 물질 혼합 시에는 단독처리 시의 30~90%, 세 물질 혼합 시에는 단독처리 시의 20~90%정도의 분해능을 보여 주었다. 세 가지 CAH 혼합시 각 물질 변환율은 금속매체에 따라 다소 상이하나 CT, 1,1,1-TCA > PCE 순으로 크게 나타났다. 또한 혼합 CAHs 처리를 위하여 분해능, 처리특성 및 경제성 등을 고려하여 아연 광석을 가장 적합한 금속매체로 선정하였다. 각각의 CAH별 대표 속도상수를 도출하고자 속도상수 도출 프로그램을 통한 이론적 결과와 실제 실험결과의 속도상수에 따른 오차정도를 비교하였다. 각각의 CAH 대표 속도상수는

CT > 1,1,1-TCA > PCE 순으로 나타났다. 한편, 도출된 대표 속도상수를 속도상수 도출 프로그램에 적용시켜 각 농도별 실제 실험결과와 비교 시 매우 유사하게 나타나, 본 연구에서 제안한 CAH 제거 수학적 모델을 통하여 복원기간 및 제거율 산출에 유용하게 활용될 것으로 사료된다.

### 참고문헌

권수열, 최의소, 박후원, 전기로 슬래그를 도로용 골재로 사용하기 위한 연구, 대한토목학회 연구보고서 (1997).  
 손봉한, 영가 금속을 이용한 지하수내 고농도 염소계 지방족 화합물의 단일 또는 혼합 시 제거 특성, 석사학위논문, 고려대학교 (2007).  
 환경부, 2003년 지하수수질측정망 운영결과 보고 (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 Dechlorination of 1,1,1-Trichloroethane by Zero-Valent Iron, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, pp. 4326-4333 (2002).  
 Allen-King, R. M., Halket, R. M. and Burris, D. R., Reductive Transformation and Sorption of cis- And trans-1,2-Dichloroethene in a Metallic Iron-Water System, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **16**(3), pp. 424-429 (1997).  
 Archer, W. L. and Simpson, E. L., Chemical Profile of Polychloroethanes and Polychloroalkenes, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**(2) pp. 158-162 (1977).  
 Arnold, W. A. and Roberts, A. L., Pathways of Chlorinated Ethylene and Ahlorinated Acetylene Reaction with Zn(0), *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp. 3017-3025 (1998).  
 Arnold, W. A. and Roberts, A. L., Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp. 1794-1805 (2000).  
 Arnold, W. A., Ball, W. P. and Roberts, A. L., Polychlorinated Ethane Reaction with Zero-Valent Zinc: Pathways and Rate Control, *Journal of Contaminant Hydrology*, **40**, pp. 183-200 (1999).  
 Boronina, T. and Klabunde, K. J., Destruction of Organohalides in Water Using Metal Particles: Carbon Tetrachloride/Water Reactions with Magnesium, Tin and Zinc, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, pp. 1511-1517 (1995).  
 Burris, D. R., Campbell, T. J. and Manoranjan, V. S., Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, pp. 2850-2855 (1995).  
 Chen, J. L., Al-Abed, S. R., Ryan, J. A. and Li, Z., Effects of pH on Dechlorination of Trichloroethylene by Zero-Valent Iron, *Journal of Hazardous Materials*, **B83**, pp. 243-254 (2001).  
 Farrell, J., Kason, M., Melitas, N. and Li, T., Electrochemical and Column Investigation of Iron-Mediated Reductive Dechlorination of Trichloroethylene and Perchloroethylene, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp. 2549-2556 (2000a).  
 Farrell, J., Kason, M., Melitas, N. and Li, T., Investigation of the Long-Term Performance of Zero-Valent Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene, *Environ. Sci.*

- Technol.*, **34**, pp. 514-521 (2000b).
- Gaspar, D. J., Lea, A. S., Engelhard, M. H. and Bae, D. R., Evidence for Localization of Reaction upon Reduction of  $\text{CCl}_4$  by Granular Iron, *Langmuir*, **18**, pp. 7688-7693 (2002).
- Hagblom, M. M. and Bossert, I. D., *DEHALOGENATION*, Microbial processes and environmental applications, Kluwer academic publication (2003).
- Janda, V., Vasek, P., Bizova, J. and Belohlav, Z., Kinetic models for Volatile chlorinated Hydrocarbons Removal by Zero-Valent Iron, *Chemosphere*, **54**, pp. 917-925 (2004).
- 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, *Journal of Contaminant Hydrology*, **29**, pp. 379-398 (1998).
- Johnson, T. L., Scherer, M. M. and Tratnyek, P. G., Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 2634-2640 (1996).
- Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G., Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, pp. 2045-2053 (1994).
- Miehr, R., Tratnyek, P. G., Bandstra, J. Z., Scherer, M. M., Alowitz, M. J. and Bylaska, E. J., Diversity of Contaminant Reduction Reaction by Zerovalent Iron: Role of the Reductate, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, pp. 139-147 (2004).
- Orth, W. S. and Gillham, R. W., Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using  $\text{Fe}^0$ , *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 66-71 (1996).
- Scherer, M. M., Johnson, K. M., Westall, J. C. and Tratnyek, P. G., Mass Transport Effects on the Kinetics of Nitrobenzene Reduction by Iron Metal, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp. 2804-2811 (2001).
- Scherer, M. M., Westall, J. C., Ziomek-Moroz, M. and Tratnyek, P. G., Kinetics of Carbon Tetrachloride Reduction at Oxide-Free Iron Electrode, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, pp. 2385-2391 (1997).
- Taylor, J. R., An Introduction to Error Analysis, The Study of Uncertainties if Physical Measurements University Science Books5 (1982).
- Tratnyek, P. G., Scherer M. M., Deng, B. and Hu, S., Effects of Natural Organic Matter, Anthropogenic Surfactants and Model Quinones on the Reduction of Contaminants by Zero-Valent Iron, *Wat. Res.*, **35**, pp. 4435-4443 (2001).
- US EPA, *National water Quality Inventory*, Report to Congress (1998).
- WHO, Guidelines for Drinking Water Quality (1993).