

시멘트와 Fe(II)을 이용한 환원성 탈염소화반응의 유효반응성분 규명

김홍석¹ · 이유정² · 김하얀¹ · 황인성^{1*}

¹부산대학교 환경공학과, ²한국전기연구원

Identification of Active Agents for Reductive Dechlorination in Cement/Fe(II) Systems

Hong-Seok Kim¹ · Yu-Jung Lee² · Ha-Yan Kim¹ · Inseong Hwang^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, Pusan National University

²Korea Electrotechnology Research Institute

ABSTRACT

Experimental study was conducted to identify the active agent for reductive dechlorination of TCE in cement/Fe(II) systems. Several potential materials-hematite (α -Fe₂O₃), lepidocrocite (γ -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂)-that are cement components or parts of cement hydrates were tested if they could act as reducing agents by conducting TCE degradation experiments. From the initial degradation experiments, hematite was selected as a potential active agent. The pseudo-first-order degradation rate constant ($k = 0.637 \text{ day}^{-1}$) for the system containing 200 mM Fe(II), hematite and CaO was close to that ($k = 0.645 \text{ day}^{-1}$) obtained from the system containing cement and 200 mM Fe(II). CaO, which was originally added to simulate pH of the cement/Fe(II) system, was found to play an important role in degradation reactions. The reactivity of the hematite/CaO/Fe(II) system initially increased with increase of CaO dosage. However, the tendency declined in the higher CaO dosage region, implying a saturation type of behavior. The SEM analysis revealed that the hexagonal plane-shaped crystals were formed during the reaction with increasing degradation efficiency, which was brought about by increasing the CaO dosage. It was suspected that the crystals could be portlandite or green rust (SO₄) or Friedel's salt. The XRD analysis of the same sample identified the peaks of hematite, magnetite/maghemite, green rust (SO₄). Either instrumental analysis predicted the presence of the green rust (SO₄). Therefore, the green rust (SO₄) would potentially be a reactive agent for reductive dechlorination in cement/Fe(II) systems.

Keywords : Reductive dechlorination, cement, Fe(II), hematite, TCE, green rust (SO₄)

요 약 문

본 연구는 시멘트/Fe(II) 시스템에서 TCE의 환원성 탈염소화에 관여하는 유효반응성분을 규명하기 위하여 수행되었다. 먼저 시멘트 자체에 존재하거나 혹은 그 수화물에 존재하는 성분을 다량 함유하고 있는 hematite(α -Fe₂O₃), lepidocrocite(γ -FeOOH), akaganeite(β -FeOOH), ettringite(Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂)를 대상으로 TCE 분해실험을 수행하여 이러한 물질이 시멘트/Fe(II) 시스템에서 탈염소반응에 관여할 수 있는지 고찰한 결과, hematite가 잠재적 유효반응성분으로 선정되었다. 각 시스템의 반응속도상수를 비교해 본 결과 200 mM Fe(II)에 hematite와 CaO를 1:4(몰비)로 주입한 시스템($k = 0.637 \text{ day}^{-1}$)이 기존의 cement와 Fe(II)을 이용한 경우($k = 0.645 \text{ day}^{-1}$)와 가장 비슷한 동력학적 분해경향을 보인다는 것을 알 수 있었다. 처음에 pH 조절이 주목적으로 주입되었던 CaO 역시 분해반응에서 중요한 역할을 담당하는 것으로 나타났는데, CaO 첨가량이 증가할수록 hematite/CaO/Fe(II) 시스템의 분해능은 증가하다가 CaO 양이 일정 수준에 다다르면 증가세가 둔화되는 경향을 보여 주었다. SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석을 통해서 hematite/CaO/Fe(II) 시스템 내에서 분해능이 커질수록 육각형 판상의 결정이 새롭게 형성된다는 것을

*Corresponding author : ihwang@pusan.ac.kr

원고접수일 : 2006. 7. 31 게재승인일 : 2006. 11. 6

질의 및 토의 : 2007. 2. 28 까지

확인 할 수 있었으며 이 결정은 portlandite, green rust(SO_4), Friedel's salt 등일 가능성이 높은 것으로 판단되었다. 그리고 동일 시료의 XRD(X-Ray Diffraction) 분석을 통해서 hematite, magnetite/maghemite, green rust(SO_4)의 존재를 확인할 수 있었다. SEM 및 XRD 분석에서 공통적으로 나타나는 green rust(SO_4)가 유효반응성분일 가능성이 높다고 판단되었다.

주제어 : 환원성 탈염소화, 시멘트, Fe(II), hematite, TCE, green rust(SO_4)

1. 서 론

최근의 국내오염 우려지역 조사결과에 따르면 대표적인 염소계 유기용제인 TCE(trichloroethylene)와 PCE(perchloroethylene)가 전체 지하수 수질기준 초과빈도의 각각 36%와 16%를 차지하고 있으며, 매년 그 발생량이 증가하고 있는 것으로 나타났다(환경부, 2004). 그 중 탈지와 세정력이 탁월하여 다량으로 제조되어 여러 용도로 사용되고 있는 TCE(trichloroethylene)는 발암성 물질이며, 난분해성 DNAPL(Dense Non Aqueous Phase Liquids) 물질이다. TCE와 같은 DNAPL 물질은 비중이 물보다 크고 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 토양이나 지하수에 노출되면 중력에 의해 아래로 이동하여 장기간에 걸쳐 용해되어 환경 및 인체에 심각한 영향을 끼치는 오염원으로 작용한다(환경부, 2003).

여러 연구를 통하여 이런 염소계 유기용제를 제어하는 기술이 적용되어 왔으며 그 중 시멘트/Fe(II) 시스템을 이용한 환원처리 기술이 최근에 소개되었다(Hwang and Batchelor, 2000). 이 기술은 기존 고형화산정화 기술에 의한 중금속 안정화 공정과 오염물 분해공정을 결합한 기술로서, 첨가제로 쓰이는 2가철이 고화재로 쓰이는 시멘트와 반응할 경우 0가철과 대등한 환원력을 발휘할 수 있는 물질로 변환되어 토양내 PCE, TCE를 acetylene 또는 ethylene으로 완전히 환원시킬 수 있음이 밝혀진 바 있다(Hwang and Batchelor, 2001). 시멘트/Fe(II) 시스템에서 시멘트는 구하기가 쉽고 경제적이며 단시간에 경화된다는 장점이 있으며(환경부, 1998), Fe(II)은 이미 염소계 화합물의 탈염소화 반응이나 중금속으로 오염된 폐수처리를 위한 환원제로도 연구된 결과가 있어 그 환원능이 입증된 바 있다(김정배, 2000; Butler and Kim, 2001; Charlet et al., 1998; Hwang et al., 2002; Hwang and Batchelor, 2002; Hwang and Batchelor, 2000; Kim et al., 2002).

이처럼 경제성과 반응성이 입증된 환원성 분해시스템이지만 분해 메커니즘은 아직 명확하게 규명된 것이 없는 상태이다. 시멘트는 크게 alite($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$, tricalcium silicate), belite($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$, dicalcium silicate), aluminate($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$, tricalcium aluminate),

ferrite($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$, tetracalcium aluminoferrite)의 4대 성분으로 이루어져 있으며 그 외에도 MgO , SO_2 , K_2O , Na_2O , CO_2 등의 물질도 포함되어 있다. 또한 이러한 시멘트가 수화반응을 일으킬 경우에는 더욱 복잡한 물질들이 생성된다. 이렇게 복잡한 구성성분을 가진 시멘트이기 때문에 그 시멘트와 Fe(II)을 이용한 탈염소화 반응의 유효성분과 메커니즘을 규명하는 것은 쉽지 않은 편이다. 다만, 시멘트에 포함되어 있는 성분들을 이용한 오염물질의 분해에 관한 몇 가지 연구가 보고된 바 있으며 이를 기반으로 하여 유효반응성분과 반응메커니즘에 대한 가설을 세우고 연구를 진행하였다.

먼저, Fe(II)이 hematite 등의 Fe(III) oxide와 공존할 경우 수화물을 형성하여 염소계 방향족 화합물을 비교적 빠른 속도로 환원분해 시킨다는 연구결과가 발표된 적이 있으며(Elsner et al., 2004) 이와 함께 수용액 상태로 첨가된 Fe(II)이 Fe(III) oxide와 반응할 경우 Fe(III)의 표면에 흡착되어 Fe(II)-Fe(III) 수화물을 형성한다는 연구결과(Jeon et al., 2003)와 수용액상태의 Fe(II)에 비해 고형물과 같이 존재하거나 고형물의 형태로 존재할 경우 염소계 방향족 화합물에 대한 분해능이 월등히 높아진다는 연구결과(Stumm et al., 1992)를 종합적으로 생각해 보면 액상으로 첨가된 Fe(II)가 Fe(III)와 반응하여 생성된 Fe(II)-Fe(III) 수화물에 의해서 염소계 방향족 화합물이 분해된다는 가설을 생각해 볼 수 있다. 또한 양이온층과 그 interlayer에 음이온 및 물이 전기적 균형을 이루고 있는 Layered Double Hydroxides(LDHs) 구조를 지닌 green rust 계열의 화합물이 탈염소화 반응을 포함한 여러 반응에 긍정적 영향을 미친다는 내용을 관련 연구 중 알게 되었으며, 시멘트 수화물 내에도 LDHs 계열의 물질이 다량 존재한다는 사실도 알게 되었다(Taylor, 1997). 전술한 Fe(III) oxide와 LDHs는 모두 시멘트가 자체적으로 함유하고 있거나 시멘트 수화물에 포함되어 있는 성분이다.

본 연구는 Fe(II)가 시멘트 수화물 내 존재하는 Fe(III) oxide 또는 LDHs와 반응한 후 분해반응을 수행한다는 가설을 바탕으로 하여 대표적인 염소계 유기용제인 TCE가 시멘트/Fe(II) 시스템에 의해서 분해되는 메커니즘을 밝히고 그 유효반응성분을 규명하는 것을 목적으로 하여 진행

되었다.

본 연구를 위하여 먼저 시멘트 자체 혹은 그 수화물에 존재하는 성분을 다량 함유한 몇 가지 mineral을 대상으로 하여 Fe(II)과의 반응에 의한 TCE 분해반응을 고찰하였다. 먼저 Hematite(α -Fe₂O₃), lepidocrocite(γ -FeOOH), akaganeite(β -FeOOH), ettringite(Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂)의 4가지 mineral을 사용하여 동일한 조건에서 TCE 분해능 및 분해 특성이 기존의 시멘트/Fe(II) 시스템과 비슷한 시스템을 선별하였다. 그리고, 이 시스템에 대한 XRD 및 SEM 분석도 실시하여 시멘트/Fe(II)에 의한 탈염소화반응의 유효반응성분을 규명하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 쓰인 4가지 mineral중 lepidocrocite, akaganeite, ettringite는 합성하여 사용하였으며 hematite(Bayferrox 110M, 95%, SiO₂, Al₂O₃ 2~4%)는 구입하여 사용하였다. TCE(99%, HPLC stabilized, Acros Organics)는 Hexane (99%, HPLC grade, J.T. Baker)으로 추출하여 분석하였으며 기타 분석 및 mineral 제조에 사용된 시약은 다음과 같다. Fe₂SO₄·7H₂O(HPLC grade, Kanto Chemical), FeCl₂·4H₂O(HPLC grade, Kanto Chemical), NaOH(HPLC grade, Junsei), Al₂(SO₄)₃·18H₂O(HPLC grade, Acros Organics), FeCl₃·6H₂O(HPLC grade, Kanto Chemical), Ammonium carbonate(HPLC grade, Kanto Chemical), KOH(HPLC grade, Junsei), CaCO₃(HPLC grade, Junsei), CaO(HPLC grade, Junsei), Methanol(99%, HPLC grade, J.T. Baker), Ethyl alcohol(HPLC grade, J.T. Baker)

2.2. Mineral 합성

Lepidocrocite(γ -FeOOH) 합성은 기존의 연구방법(Antony et al., 2005)에 따라 Nanopure water 100 mL를 200 mL의 glass beaker에 담아서 stirrer에 올린 후 pH를 지속적으로 측정할 준비를 하였다. Beaker에 4 g FeCl₂·4H₂O를 첨가한 후, 500 rpm으로 교반하면서 1 M NaOH를 지속적으로 넣어 주어 pH를 6.3-6.5의 범위로 유지하였다. 시간이 경과하면서 색이 dark green에서 orange색으로 변하는 것을 확인 할 수가 있었으며, pH가 낮아지지 않고 안정되면 반응이 끝난 것이므로 filtration 하여 자연 건조하였다.

Akaganeite(β -FeOOH)는 기존 연구자의 합성방법(Bakoyannakis et al., 2003)을 참고하여 상온에서 2 L 크기의

beaker에 0.1 M FeCl₃ 수용액 500 mL를 넣은 다음 0.1 M NaOH를 약 3시간 동안 천천히 첨가하여 pH를 10부근으로 상승시켰다. 반응하는 동안 약 200 rpm으로 교반하고 반응 후 갈색의 침전물을 확인 할 수 있었다. 침전물은 Na 이온을 제거하기 위해 증류수로 수차례 세척한 후 자연 건조하였다.

Ettringite(Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂)의 제조는 기존의 연구방법(Baur et al., 2004)에 따라 먼저 4°C에서 bottle에 1 M Al₂(SO₄)₃·18H₂O 수용액 300 mL를 3 M CaO 수용액의 slurry 300 mL에 첨가하여 하루 동안 약 200 rpm으로 교반하였다. 그리고 한 달 동안 room temperature에서 보관 후 증류수로 세 번 씻어주었다. 세척 후 고형물은 0.45 μ m nylon filter로 filtering시키고 filter cake는 자연 건조하였다.

각각의 mineral은 XRD를 통해 합성을 확인하였다.

2.3. 실험방법

약 24 mL 용량의 borosilicate 재질의 clear vial을 희분식 슬러리 실험의 반응조로 사용하였으며, 휘발성이 강한 TCE의 장시간 교반에 의한 손실을 최소화하기 위해 기존의 vial septum에 lead foil tape와 teflon film을 이용하여 3중으로 sealing하였다. 반응조의 S/L ratio가 0.1이 되도록 하였으며, 반응조 중 control은 탈이온수와 TCE만으로 구성하였으며 control은 duplicate sample, 매질과 TCE 수용액으로 구성된 반응시료는 triplicate sample로 제작하였다. 반응조 및 추출과정에서 발생하는 headspace는 그 영향을 무시할 수 있을 정도로 최소화하여 실험하였다. TCE의 주입은 stock solution을 만들어 각각의 샘플에 gas-tight syringe를 사용하여 주입하였다. 초기 TCE농도는 0.25 mm로 고정하였고 mineral/CaO/Fe(II) 시스템에서 첨가한 Fe(II)의 경우 200 mM을 주입하였으며 CaO는 1.223 g, 4가지 mineral들은 각각 mineral : CaO의 몰비가 1 : 4가 되도록 첨가하였다. 반응물질 중 CaO는 초기연구(Hwang and Batchelor, 2000)의 경우 높은 pH를 유지시키기 위한 base material로 첨가되었지만 최근의 연구(강완협, 2006)에서는 CaO가 분해반응에서 일정한 역할을 하는 것으로 나타났다. 반응조에 TCE를 주입한 후 rotator를 이용하여 8 rpm의 속도로 교반하였으며, 샘플링 시에는 3분간 1500 rpm의 속도로 원심분리한 후 상등액 5 mL를 취해 hexane으로 추출 후 GC vial에 옮겨 GC를 이용하여 분석하였다.

TCE 분석에는 FID(Flame Ionization Detector)가 장착된 Gas Chromato-graph(Younglin M600D, Korea)를 이

용하였다. Injector의 온도 260°C, detector의 온도 290°C, column의 온도 57°C에서 등온 유지하였으며, carrier gas의 flow는 2 mL/min, split ratio는 3:1로 하였다. 또한, GC column은 HP-VOC(Agilent, 0.5 mm × 30 m)를 사용하였으며, pH는 Orion사의 model 420과 9159BN 전극을 사용하여 샘플링 후 즉시 측정하였다.

반응물질의 미세형상분석에는 SEM-EDS(Hitachi S-4800, Japan)를 사용하였다. 반응물질의 표면을 osmium으로 코팅하여 전도성을 부여한 다음 SEM으로 표면형상을 관찰하였으며, 가속전압은 5 kV에서 측정배율 10,000배로 측정하였다. 또한, 시료의 구성성분 분석을 위해 XRD(Rigaku D/Max-IIA, Japan)를 이용하였으며 10~80 2θ 범위에서 측정 후 JCPDS card의 3 strongest lines를 비교하여 시료의 구성성분을 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 철 산화물/Fe(II) 및 시멘트 수화물/Fe(II)의 TCE 분해특성

본 연구에서 수행한 실험들은 기본적으로 mineral/CaO/Fe(II) 시스템을 바탕으로 하고 있다. 이는 CaO첨가가 분해능 향상에 큰 영향을 미친다는 기존의 연구 결과(강완협, 2006)에 따라 기본적인 mineral/Fe(II) 시스템에 CaO를 추가한 것이다. 시멘트내의 유효성분을 규명하는 연구이므로 우선 시멘트내의 성분을 다량 함유하거나 시멘트 수화반응 후의 수화물중 Fe(II)와 반응했을 때 환원력을 가질 것이라고 예상되는 mineral을 선별하여 실험을 수행하였다. 후보군으로 선정된 lepidocrocite, hematite, akaganeite, ettringite를 앞에서 언급한 mineral/CaO/Fe(II) 시스템에 적용하여 TCE 분해 실험을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 1과 같다. 실선으로 표시된 부분은 Excel program의 nonlinear regression method를 이용하여 구한 반응속도상수(k)를 적용하여 일차분해반응(pseudo-first-order degradation)을 묘사한 결과이며 hematite/CaO/Fe(II) 시스템에 의한 TCE 분해를 잘 대표하는 것으로 나타났다. Fig. 1에 나타나듯이, hematite 시스템에서는 약 5일 후 0.25 mM의 TCE가 완전분해되고 있지만 나머지 3가지 mineral은 약간의 반응성만을 보이고 있다. Hematite/CaO/Fe(II) 시스템과 기존의 시멘트/Fe(II) 시스템의 반응속도상수(k)를 비교해 보면 0.637 day⁻¹와 0.645 day⁻¹로 비슷한 동력학적 분해경향을 보임을 알 수 있다. 앞서 제시 하였던 Fe(II)-Fe(III) 수화물에 의한 분해가설이 옳다면 이번 실험결과는 다음과 같이 설명 가능할 것으로 보인다.

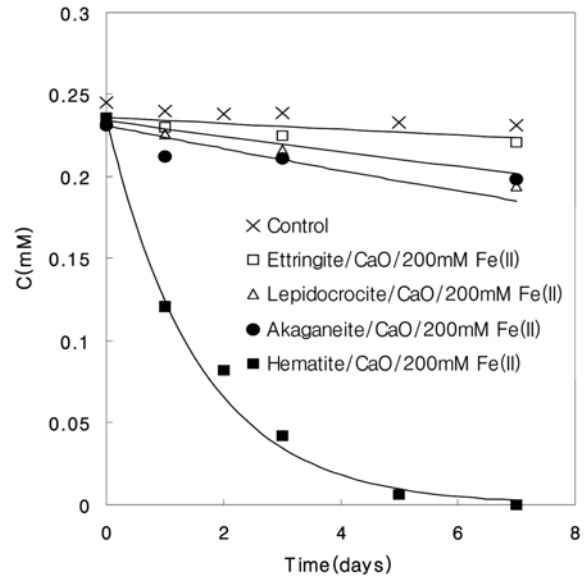


Fig. 1. Degradation of TCE in various systems containing Fe(II) and Fe(III) oxides (hematite, lepidocrocite, and akaganeite) or a cement hydroxide (ettringite).

함유 성분상으로 볼 때 Fe(III)이 ettringite에는 존재하는 않고 akaganeite와 lepidocrocite에는 한 분자당 1몰 존재하는 반면 hematite에는 2몰 존재하고 있기 때문에 Fe(III)의 양이 현저하게 많은 hematite가 보다 많은 Fe(III)-Fe(II)의 산화물을 형성하고 이로 인해 분해능이 커졌다는 추론이 가능하다. 하지만 이런 가정은 추가 실험을 통하여 확인해야 할 것이다. 두 시스템의 분해경향이 비슷하다는 점에서 hematite/CaO/Fe(II) 시스템을 유효반응성분으로 가정하고 그 분해능과 반응성분을 규명하기 위한 추가적인 실험을 수행하였다.

3.2. CaO 첨가량이 TCE분해 및 반응성분에 미치는 영향

CaO의 첨가가 분해능 향상을 가져오기는 하지만 그 양적인 변화가 분해반응에 미치는 영향은 아직 보고된 바가 없다. Hematite 1몰과 반응하는 CaO 양에 변화를 주어서 CaO 첨가가 TCE 분해능 및 반응성분의 형상에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다. Hematite 1몰과 반응하는 CaO의 몰비를 각각 0.2, 0.5, 1, 2, 2.8, 4로 변화를 주었으며 그 분해능에 대한 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그리고 CaO 첨가량과 분해능과의 상관관계를 알아보기 위해 CaO 첨가량과 반응속도상수(k)의 관계를 식 (1)의 간단한 saturation model을 적용하여 그 결과를 Fig. 3에 표시하였다.

$$R = \frac{V_{\max}[CaO]}{K_m + [CaO]} \quad (1)$$

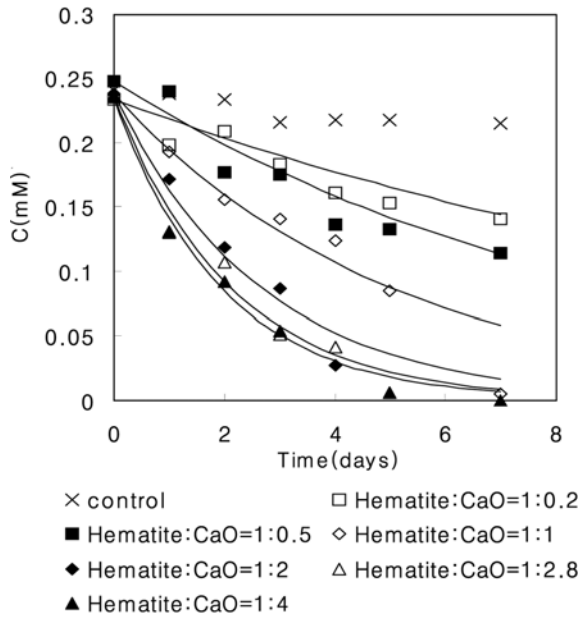


Fig. 2. The effect of CaO content on TCE degradation kinetics in hematite/CaO/Fe(II) systems.

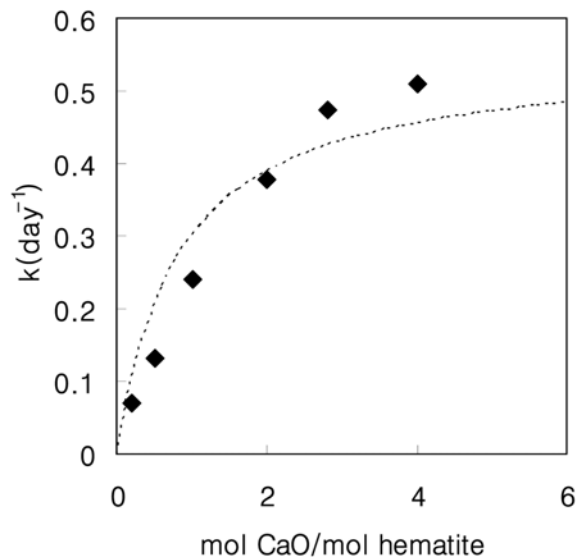


Fig. 3. The effect of CaO content on pseudo-first-order rate constants of TCE degradation in the hematite/CaO/Fe(II) system. The dotted line represents the saturation model fit.

Fig. 2, 3에 보여지는 바와 같이 CaO 첨가량이 증가할수록 분해능 역시 커짐을 확인할 수 있으며 CaO의 첨가량이 지속적으로 증가하여도 그 분해능이 증가하는 정도는 완만해지는 것으로 보아 그 관계는 saturation model이 일정정도 설명하고 있는 것으로 보인다. 또한, CaO 첨가량이 증가할수록 pH역시 상승하는 현상을 확인할 수 있었다. 이는 CaO 첨가로 인한 반응조내의 OH기가 증가하기 때문이며 pH가 높아질수록 TCE가 잘 분해된다는

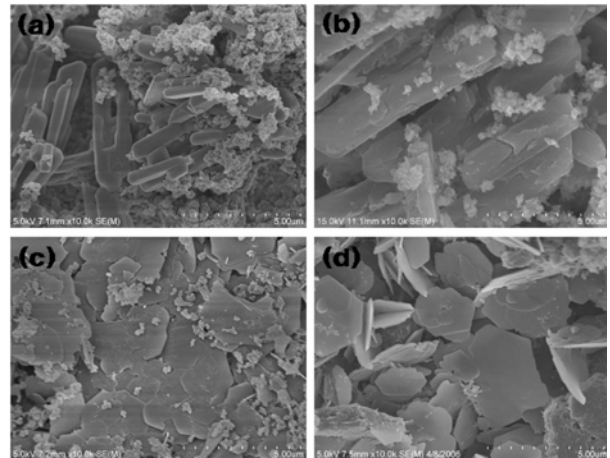


Fig. 4. The SEM images of the mixtures with various mole ratios of CaO : hematite. 1 : 0.2 (a), 1 : 1 (b), 1 : 2 (c), and 1 : 2.8 (d).

기존의 연구 결과(Danielsen and Hayes, 2004)를 반영하고 있다. 이에 따라 TCE 분해가 CaO의 구성성분의 영향인지 CaO 첨가로 인한 단순 pH상승의 영향인지를 규명할 필요가 있다고 판단되어 이를 위한 다음 실험을 수행하였다.

SEM 분석을 통해 살펴본 CaO 첨가량 변화에 따른 반응성분의 형상변화를 Fig. 4에 나타내었다. 각 시료에서 시간에 따른 형상변화는 찾아보기 힘들었으며 첨가량에 따른 형상변화는 육안으로 쉽게 확인할 수 있을 정도로 확연함을 알 수 있었다. CaO 첨가량이 증가할수록 막대모양의 결정보다는 육각형 판상의 결정이 현저하게 증가함을 볼 수 있다. 이러한 막대모양과 육각형 판상의 결정은 반응 전 각각의 물질에서는 볼 수 없었던 것으로서 hematite/CaO/Fe(II) 시스템의 반응에 의해 형성된 새로운 성분이라고 보여진다. 따라서 가장 분해능이 뛰어난 시료에서 주로 나타나는 육각형 판상의 결정을 유효성분이라고 가정하고 문헌고찰 및 성분분석을 추가적으로 수행하였다.

3.3. CaO 존재가 TCE분해 및 반응성분에 미치는 영향

앞선 실험에서 나타난 바와 같이 TCE 분해가 CaO의 영향인지 단순 pH의 영향인지를 명확하게 밝히기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. CaO를 첨가하지 않고 KOH를 이용하여 pH를 앞서 수행한 결과와 같은 수준인 12로 조절하여 TCE 분해실험을 수행하였다. CaO는 고형물로 분류되어 첨가하였고 KOH는 증류수에 용해시킨 후 수용액의 상태로 첨가했기 때문에 양적인 변화는 있었지만 전체반응의 고액비는 0.1을 그대로 유지하였다. 분해능 실험 결과는 Fig. 5와 같이 CaO를 첨가한 시료의 분해능이 더

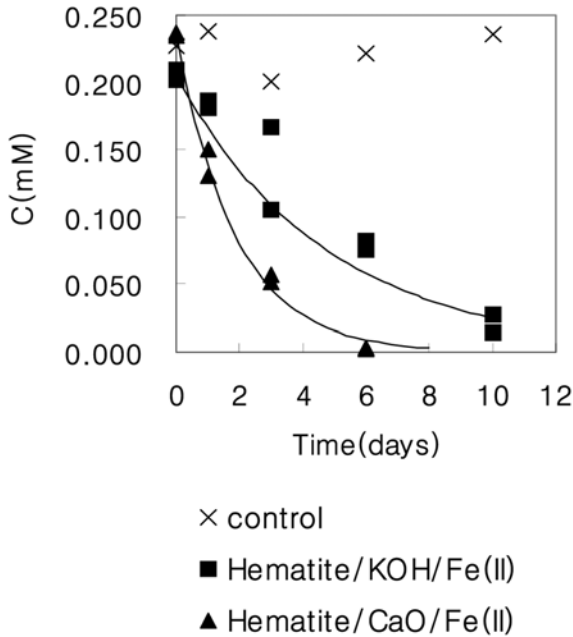


Fig. 5. The effect of CaO addition on TCE degradation kinetics in hematite/Fe(II) system(pH value of each system is 12).

뛰어났으며 반응속도상수(k)를 비교해본 결과 CaO를 첨가했을 경우의 k값이 0.637 day⁻¹인데 반해 KOH를 사용하여 pH를 조절한 경우의 k값은 0.210 day⁻¹로 CaO를 사용했을 때에 비해 33% 정도의 효율을 보이는 것으로 나타났다. 이는 CaO를 사용했을 경우 pH이외에 다른 요소가 TCE 분해에 영향을 미치는 것을 반증하는 결과라고 볼 수 있다. 이어서 수행한 SEM 결과에서도 CaO를 첨가한 실험에서 나타났던 막대모양과 육각형 판상의 결정은 나타나지 않고 반응 전후의 형상변화가 거의 없이 점 형태의 결정만을 확인할 수 있었다(Fig. 6). 이같은 내용은 앞선 실험결과에서도 언급했던 육각형 판상의 결정이 TCE 분해에 큰 영향을 미치는 요소라는 점을 뒷받침하는 결과라고 해석할 수 있을 것으로 보인다.

3.4. 반응속도상수(k)를 통한 분해능비교

일련의 연구에서 수행하였던 모든 시스템에 대한 TCE 분해 반응속도상수(k)를 Fig. 7에 나타내었으며 시멘트/Fe(II)의 반응속도상수와도 비교해 보았다. 기본 반응매질인 mineral의 종류에 따른 실험과 CaO첨가량에 차이를 두어 실험했던 각각의 시스템들을 비교해 본 결과 hematite:CaO의 몰비가 1:4이며 200 mM Fe(II)을 첨가한 hematite/CaO/Fe(II) 시스템이 가장 뛰어난 분해능을 보였으며 그 반응속도상수 k값은 0.637 day⁻¹였다. 기존의 시멘트/Fe(II) 시스템 관련 연구에서 나타난 시멘트/Fe(II)

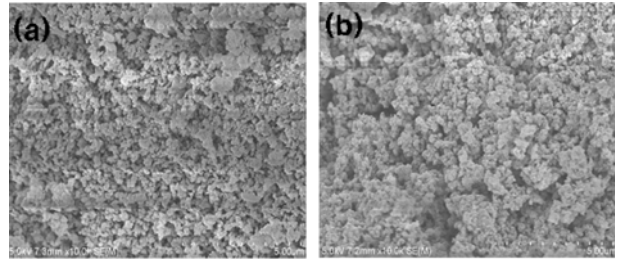


Fig. 6. The SEM images of the hematite/Fe(II) systems after 1 day (a) and 6 days (b) of incubation (pH fixed at 12 using KOH instead of CaO).

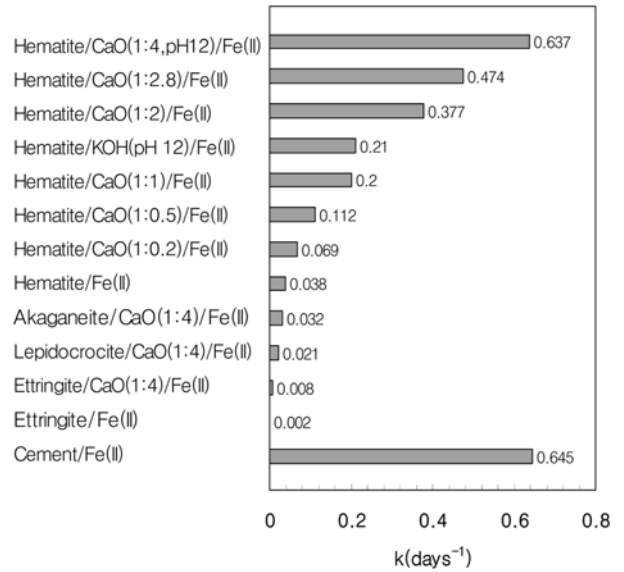


Fig. 7. The pseudo-first-order rate constants from the current study and the cement/Fe(II) system ([Fe(II)]₀ = 200 mM).

의 반응속도 0.645 day⁻¹와 비교해 볼 때 거의 비슷한 분해경향을 보이고 있다는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 반응속도상수 값은 비슷하지만 여러 가지 화합물이 복잡하게 섞여있는 시멘트에 비해 본 시스템은 hematite (Fe₂O₃), CaO의 성분으로 구성되어있으므로 그 유효성분의 범위가 크게 좁아졌다고 볼 수 있다. 또한 실험에 적용한 TCE의 초기농도인 32 mg/L(0.25 mM)이 약 5일 동안에 0.5 mg/L 이하로 낮아진 것과 TCE 법규 허용치가 8~40 mg/kg임(환경부령 토양오염우려기준)을 감안하면 현장 활용에도 효율성을 가질만한 수준의 시스템이라고 판단된다. 이에 대해서는 실제 오염토양을 이용한 실험을 통해 연구할 계획이다.

3.5. Hematite/CaO/Fe(II) 시스템의 SEM, XRD분석

Hematite/CaO/Fe(II) 시스템에서 동일한 시료를 선정하여 각각 SEM, XRD분석을 시행하였다. 가장 큰 분해능

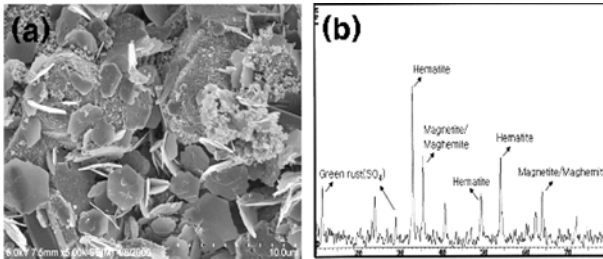


Fig. 8. The SEM (a) and XRD (b) analyses of a hematite/CaO/Fe(II) system(hexagonal-shaped crystals were created during reaction and Green rust(SO₄) peaks were appeared too).

을 가졌던 hematite : CaO 몰비가 1 : 4인 시료를 대상으로 하였으며 그 결과는 Fig. 8에 나타난 바와 같다. 시스템 내에서의 반응과정 중에 육각형 판상의 결정이 생성된 것을 알 수 있었으며 타 연구결과에서 나타난 육각형판상의 SEM 분석결과(Choi, 2005)와 XRD 분석을 통해 다음과 같은 사실을 알 수 있었다. 먼저 반응에 참여한 화학물질들의 성분과 결정 모양을 토대로 생성물질은 portlandite, green rust(SO₄), Friedel's salt 등일 가능성을 가지고 있는 것으로 판단되었다(Ko, 2005). 하지만 반응 시스템 내에서 생성된 육각형 판상 결정의 크기가 3~5 μm인데 비해 portlandite의 경우 그 크기가 최대 100 μm 정도라는 점을 감안하여 그 후보에서 제외되었다(Ko, 2005). 그리고 XRD 분석에서 나타난 피크를 통해 성분물질을 분석해 본 결과, 시료에는 hematite, magnetite/maghemite, green rust(SO₄)등이 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. Magnetite/maghemite의 경우 reference상의 피크가 거의 유사해 구분이 쉽지 않은 관계로 기존에 수행된 다른 연구에서와 같이 magnetite/maghemite로 표시하였다(Kanel et al., 2005). Green rust(SO₄)의 존재는 XRD결과상에서 2개의 피크가 일치함을 보였는데 좀 더 정밀한 분석이 필요하다고 판단된다. 차후 Mossbauer Spectroscopy, XRF등의 방법으로 2, 3가철에 대한 존재 비등과 같은 정밀한 분석이 필요할 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 시멘트/Fe(II) 시스템에서 TCE 분해에 주된 영향을 미치는 유효반응성분 규명을 위하여 시멘트 수화물내에 존재하는 여러 종류의 mineral을 이용하여 TCE 분해실험을 수행하였고 그에 따른 SEM/XRD 분석 결과를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 기존의 시멘트/Fe(II) 시스템과 가장 유사한 TCE 분해 특성을 지닌 mineral 선별을 위한 kinetic 실험을 수

행한 결과 hematite/CaO/Fe(II) 시스템이 선정되었다. 이 시스템은 0.25 mM의 TCE를 약 5일 동안에 99% 이상 분해시켰다. 또한 시스템의 반응속도상수 k 값은 0.637 day⁻¹이며 이 값은 시멘트/Fe(II) 시스템의 k 값인 0.645 day⁻¹와 유사하므로 그 동력학적 특성은 두 시스템이 비슷한 경향을 보이고 있는 것을 확인하고 잠재적인 유효반응 시스템으로 예측을 해 볼 수 있었다.

2) CaO첨가량이 TCE 분해능과 반응성분의 형상에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위해 수행한 실험결과에서 CaO첨가량과 분해능은 saturation model 식을 비교적 만족하고 있음을 확인할 수 있었으며, SEM 분석결과 CaO가 증가하고 분해능이 우수할수록 반응조 내에서 반응 전에는 볼 수 없었던 육각형 판상의 결정이 생성되고 그 양 또한 증가한다는 것을 확인할 수 있었다.

3) CaO 존재의 영향을 알아보기 위해 CaO 대신 KOH를 이용하여 pH를 12까지 높이고 실험을 수행하였으며, 그 결과의 k 값을 CaO를 첨가했던 실험과 비교해보니 약 30% 정도의 효율을 보였다. 또한 SEM 분석에서는 특별한 결정의 생성이나 변화를 찾아 볼 수 없었다. 이를 토대로 하여 CaO를 첨가할 경우 pH 증가외에 TCE 분해에 영향을 미치는 요소는 반응 중 생성되는 육각형 판상의 결정이라고 판단하였으며 이는 보다 더 큰 영향을 미치는 것으로 보인다.

4) 추가적인 문헌조사와 SEM, XRD분석을 종합한 결과, 3~5 μm의 크기를 가지는 육각형 판상결정이 Green Rust(SO₄) 종류라는 것을 알게 되었다. 그리하여 이를 유효반응성분의 유력한 후보로 보고 차후의 실험에서는 Green Rust(SO₄)를 이용한 분해실험과 Mossbauer Spectroscopy, XRF 등을 통한 보다 정밀한 성분 분석이 필요하다고 판단된다.

사 사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- 김정배, 2000. 황화철을 이용한 할로겐 화합물의 탈염소화 반응에 관한 연구, *J. Nakdongkang Environ. Res. Institute*, 5(1), 19-31.
- 김중호, 강완협, 황인성, 박주양, 2004. Cement/slag/Fe(II)에 의한 TCE 함유 액상폐기물의 분해성 고형화·안정화, *한국폐기물학회지*, 21(5), 456-464.

- 최정윤, Batchelor, B., 2006, High-activity modified green rust에 의한 perchloroethylene 분해, 대한환경공학회 2006춘계학술연구발표회, 대한환경공학회, 킨텍스, p. 193-200.
- 환경부, 2004, 2003 전국 지하수 수질측정망 운영결과.
- 환경부, 2003, 2002 전국 지정 폐기물의 발생 및 처리현황.
- 환경부(조태웅), 1998, 유해폐기물의 안정화/고형화 처리기술.
- Amonette, J.E., Workmanm D.J., Kennedy, D.W., Fruchter, J.S., and Gorby, Y.A., 2000, Dechlorination of carbon tetrachloride by Fe(II) associated with goethite, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(21), 4606-4613.
- Antony, H., Legrand, L., Marecha, L., Perrin, S., Dillmann, Ph., and Chausse, A., 2005, Study of lepidocrocite-FeOOH electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25°C, *Electrochimica Acta*, **51**, 745-753.
- Bakoyannakis, D.N., Deliyanni, E.A., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Nalbandian, L., and Kehagias, Th., 2003, Akaganeite and goethite-type nanocrystals synthesis and characterization, *Microporous and Mesoporous Materials*, **59**, 35-42.
- Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B., and Johnson, C.A., 2004, Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate and calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, **34** 341-348.
- Butler, E.C. and Kim, F.H., 2001, Factors influencing rates and products in the transformation of trichloroethylene by iron sulfide and iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(19), 3884-3891.
- Charlet, L., Silvester, E., and Liger, E., 1998, N-compound reduction and actinide immobilisation in surficial fluid by Fe(II): the surface $\equiv\text{FeIIIOFeIIHO}$ species, as major reductant, *Chemical Geology*, **151**, 85-93Hwang, I. and Batchelor, B., 2001.
- Reductive dechlorination of tetrachloroethylene in soils by Fe(II) based degradative solidification/stabilization, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(18), 3792-3797.
- Cheng, S.F. and Wu, S.E., Feasibility of using metals to remediate water containing TCE, *Chemosphere*, **43**, 1023-1028.
- Choi, J.Y., 2005, Degradation of perchloroethylene and nitrate by high-activity modified green rusts, Ph.D. Dissertation, Texas A&M University, USA, p. 150.
- Danielsen, K.M. and Hayes, K.F., 2004, pH dependence of carbon tetrachloride reductive dechlorination by Magnetite, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4745-4752.
- Glasser, F.P., 1997, Fundamental aspect of cement solidification and stabilisation, *J. Hazard. Mater.*, **52**, 151-170.
- Elsner, M., Schwarzenbach, R., and Haderlein, S., 2004, Reactivity of Fe(II)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 799-807.
- Gregory, V.L. and Martin, R., 1999, Hydrodehalogenation of 1-to 3-carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(11), 1905-1910.
- Hawang, I. and Batchelor, B., 2002, Reductive dechlorination of chlorinated methanes in cement slurries containing Fe(II), *Chemosphere*, **48**(10), 1019-1027.
- Hwang, I., Batchelor, B., Schlautman, M.A., and Wang, R., 2002, Effects of ferrous iron and molecular oxygen on chromium(VI) redox kinetics in the presence of aquifer solids, *J. Hazard. Mater.*, **92**(2), 143-159.
- Hwang, I. and Batchelor, B., 2002 Reductive dechlorination of tetrachloro-ethylene by Fe(II) in cement slurries, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(23), 5017-5022.
- Hwang, I. and Batchelor, B., 2000, Reductive dechlorination of tetrachloroethylene in soils by Fe(II) based degradative solidification/stabilization, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3792-5022.
- Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., and Choi, H.C., 2005, Removal of Arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1291-1298.
- Kang, W.H., Hwang, I., and Park, J.Y., 2003, Kinetic of trichloroethylene degradation by steel converter slag amended with Fe(II), *225th ACS National Meeting*, **43**(1).
- Kang, W.H., 2006, Reductive dechlorination of chlorinated ethylenes using cement and steel slag amended with Fe(II), Ph.D. Dissertation, Hanyang University, Seoul, Korea, p. 186.
- Kim, S.D., Park, K.S., and Gu, M.B., 2002, Toxicity of hexavalent chromium to daphnia magna: influence of reduction reaction by ferrous iron, *J. Hazard. Mater.*, **A93**, 155-164.
- Ko, S.B., 2005, Identification of active agents for tetrachloroethylene degradation in portland cement slurry containing ferrous iron, Ph.D. Dissertation, Texas A&M University, USA, p. 181.
- Loyaux-Lawniczak, Stephaie., 2000, Trapping of Cr by formation of ferrihydrite during the reduction of chromate ions by Fe(II)-Fe(III) hydroxysalt green rusts, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(3), 438-443.
- Mugtikian, R., 1995, A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water, *Water Res.*, **29**(10), 2434-2439.
- Taylor, H.F.W., 1997, Cement chemistry 2nd ed, Thomas telford, London, England.