

## 시멘트/Fe(II) 및 hematite/Fe(II) 시스템의 TCE 분해반응 시 Ca 성분의 영향

김홍석<sup>1</sup> · 황경엽<sup>1</sup> · 안준영<sup>1</sup> · 이주영<sup>2</sup> · 황인성<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 사회환경시스템공학부, <sup>2</sup>부산광역시 서구청 환경위생과

## Effects of Calcium on TCE Degradation Reaction in Cement/Fe(II) and Hematite/Fe(II) Systems

Hong-Seok Kim<sup>1</sup> · Kyung-Yup Hwang<sup>1</sup> · Jun-Young Ahn<sup>1</sup> · Jou-Young Yi<sup>2</sup> · Inseong Hwang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Civil & Environmental Engineering, Pusan National University

<sup>2</sup>Environment and Sanitation Division, Seogu Office, Busan Metropolitan City

### ABSTRACT

Reactive reductants of cement/Fe(II) systems in dechlorinating chlorinated hydrocarbons have not been identified. The previous studies showed that a hematite/CaO/Fe(II) system had TCE degradation characteristics similar to those of cement/Fe(II) systems with regard to degradation kinetics and that lime (CaO) plays an important role in enhancing the reactivity for TCE dechlorination. The current study shows identified the formation of gypsum (CaSO<sub>4</sub>) in the hematite/CaO/FeSO<sub>4</sub> system through the XRD analysis. The amounts of the gypsum increased with increment of the initial CaO dose. However, when CaO in the hematite/CaO/FeSO<sub>4</sub> system was replaced with gypsum, TCE degradation was not observed. Ca-removed Portland cement extracts (CPCX) in combination with FeSO<sub>4</sub>(CPCX/FeSO<sub>4</sub>) showed no TCE degradation. On the other hands, the Portland cement extracts (PCX) in the presence of FeSO<sub>4</sub>(PCX/FeSO<sub>4</sub>) and CPCX/CaO/FeSO<sub>4</sub> systems degraded 0.2 mM TCE within 5 days, indicating that CaO also played an important role dechlorination reactions in the systems. The pseudo-first-order rate constants (k) of the CPCX/CaO/FeSO<sub>4</sub> systems were 0.20, 0.24, and 0.72 day<sup>-1</sup>, when the CaO dosages were 25, 50 and 75 g/L, respectively. The XRD analyses showed identified the common peaks having the d-values of 3.02, 2.27, and 1.87 in the reaction systems that showed TCE degradation. However, it was not possible to clearly identify the crystalline minerals having the three peaks from the references in JCPDS cards. This study reveals that the reactive agents in the cement/Fe(II) and the hematite/Fe(II) systems are likely to be those containing CaO and Fe(II).

**Keywords :** Cement, Hematite, Fe(II), CaO, TCE, Reductive dechlorination

### 1. 서 론

우리나라 2008년 지하수 오염우려지역 총1,450개 조사 시료 중 초과시료 140개의 초과항목(150) 중 일반세균(51개), 질산성질소(36개), TCE(29개)의 세 항목이 77%를 차지하였다. 그 중 TCE는 섬유, 금속 세정제 등으로 사용되는 물질로서 공간 등을 비롯한 도시지역에서 주로 초과되며, 최근 5년간 초과항목의 전체 비율로 보면 TCE는 19.7%에 해당 된다(환경부, 2008). 산업화의 결과로 자연

계로 유입되는 유기화합물인 TCE는 난분해성 DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquids) 물질이어서 자연 생태계에 오래 잔류하여 생태계파괴를 초래할 뿐 아니라 인간과 접하게 되면 공중 보건에도 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 특히 이들 물질들은 토양 오염 및 지하수 오염의 주원인 물질로 이들에 관한 철저한 관리가 필요하다(환경부, 2008).

여러 연구를 통하여 이런 염소계 유기용제를 제어하는 기술이 개발, 적용되어 왔으며 그 중 시멘트/Fe(II) 시스템

\*Corresponding author : ihwang@pusan.ac.kr

원고접수일 : 2011. 1. 6 심사일 : 2011. 1. 6 게재승인일 : 2011. 2. 25  
질의 및 토의 : 2011. 4. 30 까지

을 이용한 환원처리 기술이 소개된 바 있다(Hwang and Batchelor, 2000). 기존의 고형화/안정화 공정은 유기물이 함유된 토양 및 폐기물을 처리할 경우 유기오염물질을 물리적으로 고정화시켜 유해성을 그대로 유지하며 용출의 가능성 또한 높아서 안정된 처리법이라고 볼 수 없는 반면, 시멘트와 Fe(II)을 이용한 분해성 고형화/안정화 공정은 오염된 토양 및 폐기물을 고형화시켜 오염 물질의 유출을 차단함과 동시에 내부에서 오염 물질의 분해를 유도하여 유해물질이 없는 친환경적인 고화제를 만들 수 있다고 평가받고 있다(김정배, 2000; 환경부, 1998; Hwang and Batchelor, 2001). 시멘트/Fe(II) 시스템에서 시멘트는 구하기가 쉽고 경제적이며 단시간에 경화된다는 장점이 있으며, Fe(II)은 이미 염소계 화합물의 탈염소화 반응이나 중금속으로 오염된 폐수처리를 위한 환원제로도 연구된 결과가 있어 그 환원능이 입증되었다(Butler and Kim, 2001; Charlet et al., 1998; Hwang and Batchelor, 2000; Hwang et al., 2002; Hwang and Batchelor, 2002; Kim et al., 2008).

시멘트/Fe(II) 시스템의 반응성은 확인되었으나 시멘트는 자체적으로 Ca, Si, Al, Fe, Mg 등의 물질을 포함하는 산화물들로 구성되어 있으며, 수화반응 시 C-S-H 화합물, calcium hydroxide, ettringite 등이 추가적으로 생성되어 더욱 복잡한 구성성분을 가지게 되기 때문에(Taylor, 1997) 시멘트와 Fe(II)을 이용한 탈염소화 반응의 유효성분과 오염물질에 대한 환원 메커니즘이 명확하게 규명되지 않은 상황이다. 하지만, 시멘트에 포함되어 있는 성분들 및 철 산화물을 이용한 오염물질의 분해에 관한 몇 가지 연구(Casanova et al., 2010; Handler et al., 2009; Kim et al., 2008)가 보고된 바 있으며 이를 기반으로 하여 유효반응성분과 반응 메커니즘에 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 CaO가 추가된 hematite/CaO/Fe(II) 시스템은 TCE에 대한 반응성뿐만 아니라 12 이상의 높은 pH를 가지는 특이성까지 시멘트/Fe(II) 시스템과 유사한 것을 기존의 연구에서 확인하였으며 CaO의 첨가량을 증가시킬 경우 TCE에 대한 분해능이 증가하는 점 또한 확인하였다(Kim et al., 2008). 이처럼 hematite/CaO/Fe(II) 시스템은 시멘트/Fe(II) 시스템과 가장 유사한 특성을 가지고 있기 때문에 시멘트/Fe(II) 시스템의 유효반응성분을 밝히는데 기본적인 반응시스템

으로 연구할 가치가 충분함을 확인할 수 있었다. 하지만, CaO 성분이 추가되면서 pH 상승뿐만 아니라 반응성의 증가가 확인되었으나 이러한 CaO 성분의 추가로 인해 나타나는 시스템 내부의 성분변화에 대해서는 밝혀진 바 없으며, Ca 성분의 역할에 대한 연구가 시멘트/Fe(II) 시스템의 유효반응성분 및 환원 메커니즘을 규명하는데 중요한 역할을 할 것으로 예상된다.

또한, 시멘트를 산용액으로 용해시켜 추출한 물질인 시멘트 추출물(Portland cement extract)인 PCX를 이용하여 시멘트에 포함되어 있는 각 물질의 영향을 평가한 연구도 수행되었다(Ko and Batchelor, 2007). 이러한 시멘트 추출물(PCX)을 이용할 경우, 이온상태로 용해시킨 각 구성성분을 침전물의 형태로 제거하는 등의 방법으로 시멘트 내에 존재하는 단일 구성성분에 대한 영향을 평가할 수 있다는 장점이 있는 것으로 판단되어 hematite/Fe(II) 시스템에서 큰 영향을 미치는 것으로 알려진 Ca 단일성분의 영향을 규명하는 연구에 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 CaO의 첨가량 증가에 따른 hematite/Fe(II) 시스템 내 분해능 증가 확인뿐만 아니라 해당 시스템 내에서 새롭게 생성되는 성분에 대한 기기분석은 이루어진 바 없기 때문에, 우선적으로 XRD(X-ray diffraction) 분석을 통해 CaO의 첨가량이 증가할수록 hematite/Fe(II) 시스템 내에서 나타나는 구성성분의 변화를 통해 어떠한 물질이 새롭게 생성되거나 소멸되는지 확인하였으며, 시멘트 추출물/Fe(II) 시스템에서도 CaO의 첨가가 TCE에 대한 반응성과 구성성분에 어떠한 영향을 미치는지 평가하였다. 그리고 hematite/Fe(II) 시스템과 시멘트 추출물/Fe(II) 시스템에 CaO가 첨가되었을 때 공통적으로 생성되는 물질을 XRD 분석을 통해 확인하였으며, 이를 TCE 분해에 대한 유효성분의 후보군으로 지목하여 최종적으로 시멘트/Fe(II) 시스템에 의한 탈염소화반응의 유효반응성분을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 재료

Hematite, 시멘트 및 Fe(II)을 이용한 TCE 분해실험에 사용한 시약은 다음과 같다. Trichloroethylene(TCE)(99%, Acros Organics), hexane(99%, HPLC grade, J.T Baker), Ferrous sulfate heptahydrate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (99+%, Kanto Chemical), Calcium oxide(CaO)(97%, Kanto Chemical), KOH(Cica reagent, Kanto Chemical). Bayferrox 110M hematite(Bayer, 96~97%,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4%), 시멘트 추

출물(PCX) 제조에는 HCl(99%, HPLC grade, J.T. Baker), Sodium carbonate( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )(HPLC grade, Junsei)이 사용되었다.

실험에 사용된 시멘트는 쌍용 시멘트사의 portland cement type I 이며 시멘트의 각 구성원소의 함유율을 CaO와  $\text{SiO}_2$ 가 대부분을 차지하고 있으며  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 함유되어 있는 것을 시멘트와 함께 제공된 성분분석표에서 확인하였다. 10%(w/v) 시멘트 추출물인 PCX (Portland Cement Extract)를 만들기 위해서 시멘트를 2.2N HCl에 첨가한 후 24시간 이상을 교반시킨다. 교반을 한 용액을 6,000 rpm 속도로 5분 원심분리하여 그 상등액을 거름종이로 거른다. 걸러진 용액이 시멘트 추출물 PCX로서 시멘트성분과 거의 같은 성분을 가지도 있다는 것도 확인하였다(Ko, 2005). PCX에서 Ca 성분을 제거하기 위해 과량의  $\text{NaCO}_3$ 를 첨가하여 Ca 성분을  $\text{CaCO}_3$ 로 침전제거 하였다. 2시간 동안 교반 후에 원심분리하여 거름종이로 거른 후 얻어진 용액이 CPCX이다(Ko, 2005). 합성한 PCX와 CPCX의 Ca 함유량을 확인하기 위해 ICP 분석을 의뢰한 결과 각각 20,113 및 0.4 mg/kg로 확인되어 CPCX에서는 99.9% 이상의 Ca 성분이 제거되었음을 확인할 수 있었다.

## 2.2. TCE의 회분식 분해 실험

약 24 mL 용량의 borosilicate 재질의 vial을 회분식 슬러리 실험의 반응조로 사용하였으며, 휘발성이 강한 TCE를 장시간의 교반에 의한 손실을 최소화하고, Fe(II)의 산화를 막기 위해 반응조 마개에 납 테이프와 테프론 필름을 3중으로 부착하였다(Hwang and Batchelor, 2000). 각 반응조는 중복실험을 위해 두개의 반응조를 준비하였으며 대조군은 3차 종류수와 TCE만으로 구성하였고, 슬러리 반응매질과 수용액의 중량비가 0.1이 되도록 하였으며 기상공간의 영향을 최소화하기 위해 반응슬러리로 반응조를 채웠다. TCE의 주입은 methanolic stock solution을 만들어 각각의 반응조에 gas-tight syringe를 사용하여 빠르게 주입하고 캡을 닫는 방식으로 진행하였으며 초기 TCE의 농도는 0.25 mM이 되도록 하였다. CaO의 경우 시멘트/Fe(II) 시스템이 가지는 pH 12를 유지하기 위해 1.22 g을 첨가하였다. Fe(II)의 경우 일괄적으로 200 mM을 주입하였다. 반응조의 교반은 회전교반기를 이용하여 상하왕복 8 rpm의 속도로 진행하였다.

TCE의 액상 분석을 위한 샘플링 시에는 3분간 1500 rpm의 속도로 원심분리한 후 상등액 약 7 mL를 취해 hexane(HPLC grade, fisher scientific)으로 추출하였다.

**Table 1.** Various reactive systems for TCE degradation

Reactive systems		CaO concentration (g/L)	pH
Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) systems	Hematite/ $\text{FeSO}_4$	–	2.5
	Hematite/ $\text{CaO}/\text{FeSO}_4$	51.6	12.2
	Hematite/ $\text{CaO}/\text{FeCl}_2$	51.6	12.2
	Hematite/gypsum/ $\text{FeSO}_4$	–	12.0
Cement extract systems	Cement/ $\text{FeSO}_4$	–	12.3
	PCX/ $\text{FeSO}_4$	–	2.5
	CPCX/ $\text{FeSO}_4$	–	2.3
	CPCX/ $\text{CaO}/\text{FeSO}_4$	51.6	12.3
	CPCX/ $\text{KOH}/\text{FeSO}_4$	–	12.1

추출한 hexane은 GC vial에 옮겨 담아 GC 분석을 시행하였다. 또한 Matlab 프로그램(version 7.1, The Mathworks, Inc.)을 이용하여 반응속도상수(k)를 분석하였다. 또한 실험에서 TCE 분해능 및 구성성분의 변화를 살펴보기 위해 여러 가지 물질을 혼합하여 반응 시스템을 구성하였으며, 그 종류 및 반응조의 특성을 Table 1에 정리하였다.

## 2.3. 기기분석

TCE 분석에는 FID(Flame Ionization Detector)가 장착된 Gas Chromato-graph(Younglin M600D, Korea)를 이용하였다. Injector의 온도 260°C, detector의 온도 290°C, column의 온도 57°C에서 등은 유지하였으며, carrier gas의 flow는 2 mL/min, split ratio는 3:1로 하였다. 또한, GC column은 HP-VOC(Agilent, 0.5 mm × 30 m)를 사용하였다.

Ca 성분의 분석을 위해서 부산대학교 공동실험실습관에 유도결합플라즈마 질량분광계(ICP-MS, ELAN DRC-e) 분석을 의뢰하여 결과값을 얻었으며 또한, 시료의 구성성분 분석을 위해 XRD(Rigaku D/Max-IIA, Japan)를 이용하였으며 10~80 2 $\theta$  범위에서 측정 후 JCPDS card의 세 가지 큰 강도의 피크를 비교하여 시료의 구성성분을 확인하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. Hematite/Fe(II) 시스템에 대한 CaO의 영향

Hematite/Fe(II) 시스템은 CaO가 추가적으로 주입될 경우, TCE에 대한 분해능 및 pH가 증가하는 등 시멘트/Fe(II) 시스템과 유사한 특성을 보이고 있다(Kang., 2006; Kim et al., 2008). 하지만 CaO 첨가량 증가 시 분해능

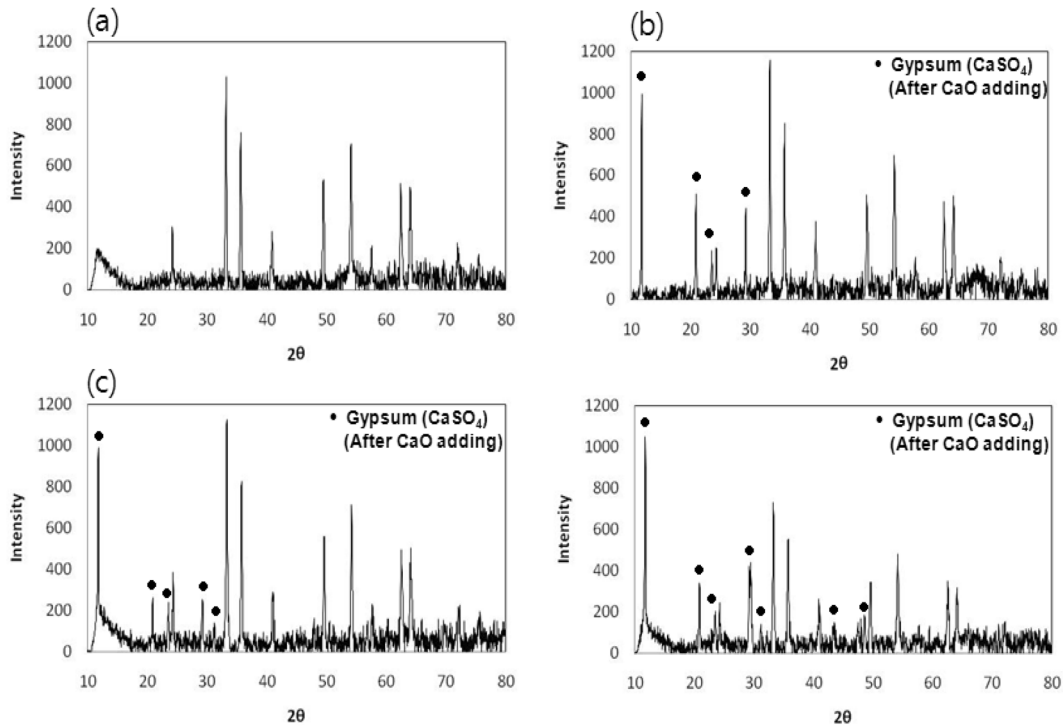


Fig. 1. XRD results of the hematite/FeSO<sub>4</sub> systems with different CaO doses ((a) CaO 0, (b) CaO 25, (c) CaO 50, (d) CaO 75 g/L).

증가를 확인하였을 뿐 해당 시스템 내에서 새롭게 생성되는 성분에 대한 분석 및 고찰은 이루어진 바 없기 때문에 본 연구에서는 우선적으로 XRD분석을 통해 CaO의 첨가량이 증가하면서 hematite/Fe(II) 시스템 내에서 나타나는 구성성분의 변화를 살펴보았다.

Hematite/Fe(II) 시스템에 CaO 첨가량을 각각 0, 25, 50 and 75 g/L로 달리하여 첨가한 후 24시간 동안 반응시켜 반응 후 생성되는 물질에 대한 XRD 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards) 카드의 정보를 이용하여 XRD 피크를 분석한 결과 CaO가 첨가될수록 새롭게 생성되는 물질이 있는 것으로 확인되었으며 이 물질은 석고(gypsum, CaSO<sub>4</sub>)인 것으로 확인되었다. JCPDS 카드의 reference상의 석고(gypsum)의 피크와 비교해 본 결과, CaO 첨가량이 증가되면서 Fig. 1에 나타난 바와 같이 석고(gypsum)의 피크가 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 석고는 시멘트의 수화 반응에 관여하는 물질로서 현재까지는 오염물질의 분해반응에 대한 연구결과가 보고된 바 없는 물질이다. 하지만, CaO 첨가량이 증가되면서 석고(gypsum)의 생성이 증가되고 이와 동시에 TCE에 대한 분해능이 증가되는 것으로 미루어보아 석고의 생성이 반응성에 영향을 미칠 것으로 예상하고 추가

적인 실험을 통해 석고의 TCE에 대한 분해능을 평가해 보고자 하였다.

### 3.2. Hematite/Fe(II) 시스템에 대한 석고(gypsum)의 영향

앞선 실험결과를 바탕으로 hematite/Fe(II) 시스템에서 석고(gypsum)의 영향을 알아보기 위하여 hematite/gypsum/FeSO<sub>4</sub>와 hematite/CaO/FeCl<sub>2</sub>의 두 가지 반응 시스템을 이용하여 TCE의 분해 실험을 수행하였다. CaO를 대신하여 석고(gypsum)를 주입하여 반응조를 한 가지 구성하였으며, 석고(gypsum)의 분자식이 CaSO<sub>4</sub>인 것으로 보아 hematite/CaO/Fe(II) 반응조에서는 CaO의 Ca와 Fe(II) 주입을 위해 첨가한 FeSO<sub>4</sub>에서 SO<sub>4</sub>가 반응하여 석고(gypsum)가 생성된 것으로 판단되므로 이의 비교를 위해 FeSO<sub>4</sub>가 아닌 FeCl<sub>2</sub>를 주입하여 hematite/CaO/FeCl<sub>2</sub>반응조를 구성하여 TCE 분해능을 평가하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 석고(gypsum)의 첨가로 인해 TCE 분해가 일어날 것이라는 예상과는 다르게 hematite/gypsum/FeSO<sub>4</sub> 반응조에서는 거의 TCE 분해가 일어나지 않았다. 하지만, 석고(gypsum)의 생성이 일어나지 않을 것으로 예상되는 hematite/CaO/FeCl<sub>2</sub>의 반응조에서는 상당한 수준의 TCE 분해가 일어난 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 석고의 직접적인 주입

로 인해 TCE 분해가 발생하는 것을 아닌 것으로 확인되었으며, 석고가 생성되는 과정 혹은 또 다른 물질들의 결합으로 인해 환원능이 발현되는 것으로 예측된다.

각각의 반응조에 첨가한 물질과 TCE 분해능의 발현여부를 고찰해 보면 hematite와 Fe(II)이 공통적으로 포함되

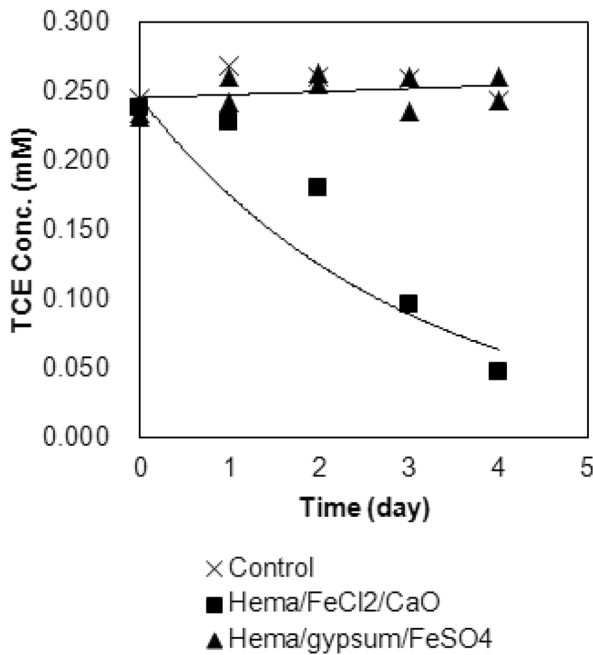


Fig. 2. Degradation kinetics of TCE in hematite/gypsum/Fe(II) and hematite/CaO/FeCl<sub>2</sub> systems.

는 상황에서는 CaO의 첨가 여부가 TCE 분해를 결정하는 중요한 요소인 것으로 확인되었다. 그래서 CaO 첨가 유무를 달리하여 4가지 반응조를 구성하고 각각의 반응조에 대해 XRD 분석을 수행하여 CaO 첨가 시 어떠한 구성성분의 변화가 나타나는지 살펴보았다. 4가지 반응조와 각각의 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었는데 TCE 분해가 나타나지 않은 반응조로 hematite/FeSO<sub>4</sub>(Fig. 3 (a)), hematite/gypsum/FeSO<sub>4</sub>(Fig. 3 (c))의 두 가지를 준비하였고, 분해가 나타난 반응조는 hematite/CaO/FeSO<sub>4</sub> (Fig. 3 (b)), hematite/CaO/FeCl<sub>2</sub>(Fig. 3 (d)) 두 가지를 준비하였다. Hematite는 공통적으로 첨가되었으며, CaO와 2가철 성분이 주입된 반응조에서 공통적으로 TCE 분해능이 발현되는 것으로 확인되었다. 피크를 비교해 본 결과 주요피크는 모든 반응조에서 나타나고 있었지만, TCE 분해가 나타난 반응조들에서만 검출되는 피크가 몇 가지 있다는 것을 확인할 수 있었다. 총 세 가지 피크가 검출되었는데 각 피크의 d value는 3.02, 1.87, 2.27 이었으며 이들 피크가 주요 피크는 아니었지만 CaO의 첨가량이 증가할수록 생성되는 양이 증가하며 석고(gypsum)의 피크는 아닌 것으로 확인되었기 때문에 TCE 분해에 영향을 미치는 물질일 가능성이 있는 것으로 예측된다. 하지만, JCPDS 카드와 비교결과, 아직 그러한 피크를 가지는 물질이 무엇인지는 아직 확실하게 규명할 수 없었다.

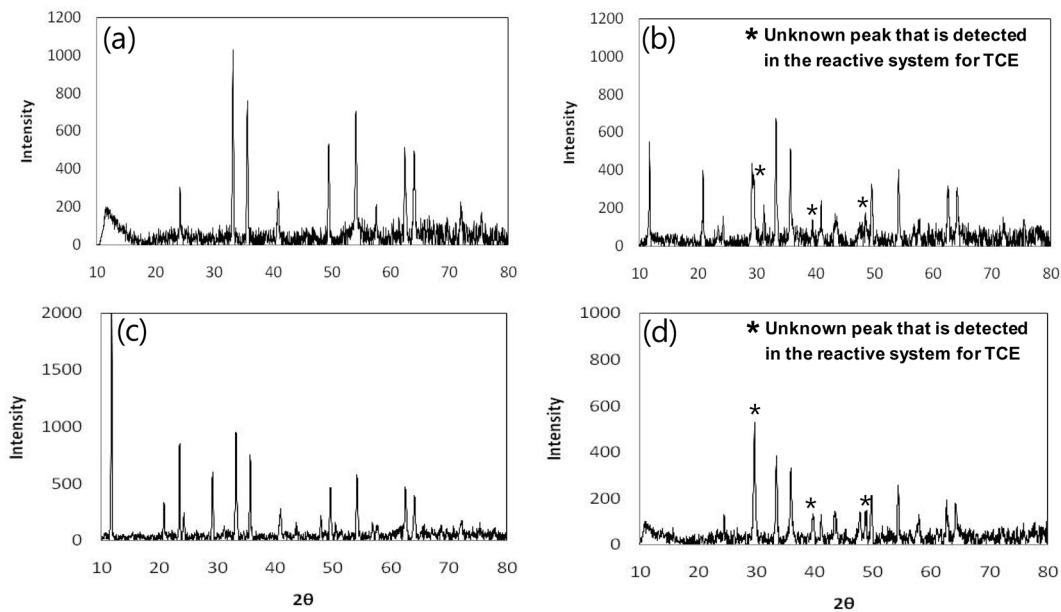


Fig. 3. Unknown peaks detected in the systems that are reactive for TCE degradation ((a) hematite/FeSO<sub>4</sub>, (b) hematite/CaO/FeSO<sub>4</sub>, (c) hematite/gypsum/FeSO<sub>4</sub>, (d) hematite/CaO/FeCl<sub>2</sub>).

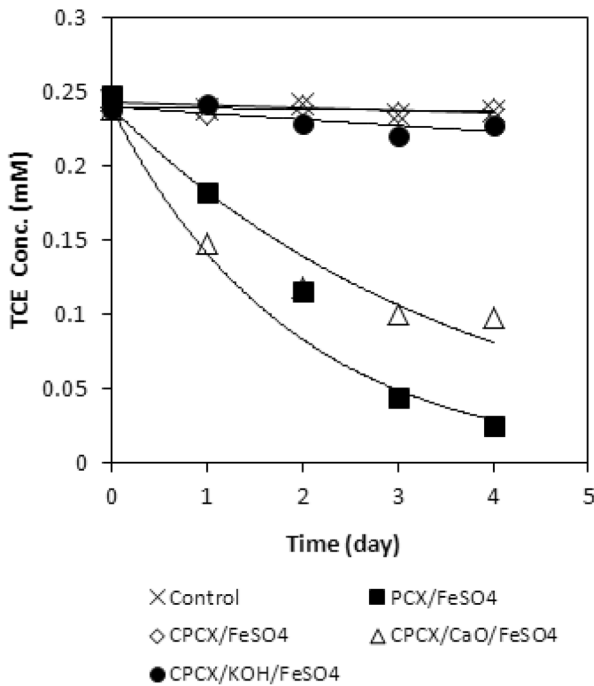


Fig. 4. Degradation kinetics of TCE in various cement extracts (PCX and CPCX) systems.

3.3. 시멘트/Fe(II) 시스템 이용 TCE 분해 시 CaO의 영향

시멘트 구성성분 중 하나이기도 한 CaO가 시멘트/Fe(II) 시스템에서 TCE 분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 시멘트 추출물인 PCX(Portland cement extract)와 PCX에 Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub>를 첨가하여 Ca를 CaCO<sub>3</sub>로 침전시켜 제거한 CPCX(Carbonate-treat Portland cement extract)를 사용하여 실험을 시행하였다. Ca를 함유하고 있는 PCX/Fe(II) 시스템과 Ca를 제거한 CPCX/Fe(II) 시스템을 비교하여 CaO에 의한 TCE 분해특성을 실험하였다.

PCX/FeSO<sub>4</sub>, CPCX/FeSO<sub>4</sub>, CPCX/CaO/FeSO<sub>4</sub>, CPCX/KOH/FeSO<sub>4</sub>의 네 가지 반응조를 구성하여 TCE 분해능을 평가한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 시멘트 성분이 대부분 함유된 PCX를 이용한 반응조에서는 2가철이 추가될 경우 가장 높은 분해반응을 나타냈다. 하지만 PCX에서 Ca 성분을 침전제거하고 2가철을 첨가한 CPCX/FeSO<sub>4</sub> 반응조에서는 TCE 분해능이 전혀 나타나지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 CPCX/FeSO<sub>4</sub> 반응조에 CaO를 추가하여 분해능을 살펴보니 CaO가 추가될 경우 PCX/FeSO<sub>4</sub> 보다는 작지만 상당한 TCE 분해가 일어나는 것을 확인하였다. 이를 통해 시멘트 성분 중에서도 TCE 분해를 위해서는 Ca 성분이 중요한 역할을 한다는 것을 확인할 수 있었다. 분해속도상수 k값은 PCS/FeSO<sub>4</sub>, CPCX/FeSO<sub>4</sub>, CPCX/CaO/FeSO<sub>4</sub>, CPCX/KOH/FeSO<sub>4</sub>의

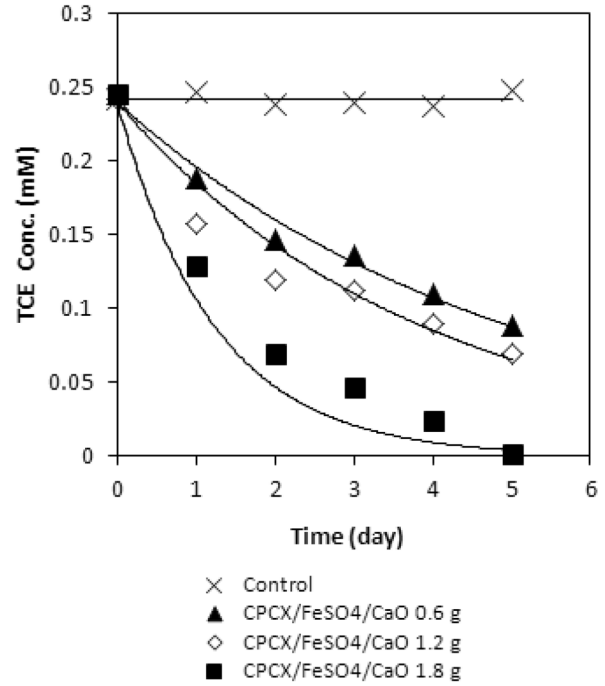


Fig. 5. Degradation kinetics of TCE in CPCX/CaO/FeSO<sub>4</sub> systems in various CaO contents.

시스템에서 각각 0.48, 0.01, 0.26, 0.01 day<sup>-1</sup>을 나타내고 있었으며 hematite/Fe(II) 시스템에서 나타나는 CaO의 중요성이 시멘트/Fe(II) 시스템에서 다시 한 번 입증되었다고 판단된다.

PCX는 시멘트를 산용액(HCl)을 이용하여 추출한 물질이기 때문에 기본적으로 그 pH가 2~4 수준으로 나타난다. 이러한 낮은 pH는 시멘트/Fe(II) 시스템의 pH인 12와 크게 차이가 나기 때문에 pH를 조절하여 유사한 조건에서의 영향을 확인할 필요가 있다고 판단된다. 그 때문에 CPCX/FeSO<sub>4</sub> 반응조에 KOH를 주입하여 pH를 12 이상으로 조절하여 TCE 분해를 평가한 결과, 역시 분해반응이 나타나지 않는다는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 종합해 볼 때, 역시 hematite와 시멘트를 기반으로 하여 TCE를 분해하는 반응 시스템에서는 Ca가 가장 중요한 성분인 것을 알 수 있었다.

시멘트 추출물을 이용한 여러 가지 분해능 평가 실험에서도 역시 Ca 성분이 중요하게 작용하고 있다는 점을 확인하였다. 추가적으로 hematite/CaO/Fe(II) 시스템에서 CaO 양이 증가할수록 분해능이 증가하는 경향과의 비교를 위해 CPCX/CaO/Fe(II)에서 CaO를 다르게 첨가할 경우 나타나는 분해능의 상승현상을 평가하였다.

CaO의 첨가량을 각 25, 50, 75 g/L로 증가시켜 TCE에 대한 분해능을 평가하였는데 아래 Fig. 5에 나타난 바와

같이 CaO의 첨가량이 증가할수록 TCE 분해능이 커진다는 것을 확인할 수 있다. 분해속도상수  $k_{obs}$ 를 계산해본 결과, 25, 50, 75 g/L의 CaO를 첨가한 반응조의  $k$  값은 각각 0.20, 0.24, 0.72 hr<sup>-1</sup>로 나타났다. CaO와  $k$ 값이 정비례하지는 않는다는 것을 알 수 있었다. 하지만 시멘트 추출물을 이용한 반응에서 역시 Ca 성분이 TCE 분해에 중요한 역할을 한다는 것을 다시 한 번 확인하였다.

#### 3.4. 시멘트 추출물/Fe(II) 시스템의 성분변화

앞서 TCE에 대한 반응성을 평가한 반응조 중 TCE에 대한 분해능을 확인할 수 있었던 PCX/FeSO<sub>4</sub> 및 CPCX/CaO/FeSO<sub>4</sub>의 두 가지 반응조와 시멘트/FeSO<sub>4</sub> 반응조를 추가하여 시멘트 성분을 가지고 있으면서 TCE에 대한 분해능도 나타내는 반응조에 대한 XRD 분석을 수행하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 위 세가지 반응조의 XRD 결과를 살펴보면, 피크의 분포형태는 시멘트/FeSO<sub>4</sub> 시스템과 PCX/FeSO<sub>4</sub> 시스템 이 유사한 피크 형상을 보이는 것처럼 보였으나 실제 분석결과값인 d-value(Å) 값에 대해 나타나는 피크의 강도(intensity, I/I<sub>0</sub>)를 수치로 비교해본 Table 2의 결과는 오히려 시멘트/FeSO<sub>4</sub>와 CPCX/CaO/FeSO<sub>4</sub> 시스템이 더욱 비슷한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. XRD 결과비교시에는 피크강도의 크기 순서로 큰 3가지의 피크를 비교하는 방법이 주로 사용되고 있다. 이러한 기준을 적용하여 판단해보면 시멘트/FeSO<sub>4</sub>와 CPCX/CaO/FeSO<sub>4</sub> 시스템에서는 3가지 큰 강도를 가지는 피크의 d-value(Å)가 3.02, 1.87, 2.27로 동일하지만 PCX/FeSO<sub>4</sub> 시스템의 경우 7.49, 3.04, 4.24로 다른 값을 나타내고 있다. PCX/FeSO<sub>4</sub> 시스템에서도 부분적으로 일치하는 피크가 발견되기도 하지만 현재의 XRD 결과만으로는 PCX/FeSO<sub>4</sub> 시스템에서도 3.02, 1.87, 2.27의 d-value(Å)를 가지는 물질이 존재한다고 확정할 수는 없는 것으로 판단된다.

여기서 특이한 공통점을 발견할 수 있는데, 위의 시멘트/FeSO<sub>4</sub>와 CPCX/CaO/FeSO<sub>4</sub> 시스템에서 발견된 XRD 피크의 d-value(Å) 값인 3.02, 1.87, 2.27은 앞서 CaO가 첨가되었던 hematite/Fe(II) 시스템에서 공통적으로 검출되었던 값이라는 점이다. 다만 hematite/Fe(II) 시스템에서는 소수의 피크로 검출된 반면 시멘트/Fe(II) 시스템에서는 주요 피크로 검출된 차이가 있었다. CaO 외에 고형물이 첨가되지 않은 CPCX/CaO/FeSO<sub>4</sub> 시스템에서 가장 강한 강도로 나타나고 hematite 및 시멘트의 고형물이 첨가될 경우 강도가 줄어드는 것을 고려하면 위의 세 가지 피크는 CaO 성분으로 인해 생성되는 것임은 분명한 것으로 판단

**Table 2.** XRD results (d-value, I/I<sub>0</sub>) in various systems for TCE degradation

Cement/FeSO <sub>4</sub>		PCX/FeSO <sub>4</sub>		CPCX/CaO/FeSO <sub>4</sub>	
d[Å]	I/I <sub>0</sub> [%]	d[Å]	I/I <sub>0</sub> [%]	d[Å]	I/I <sub>0</sub> [%]
7.49	22	7.49	100	7.33	5
7.33	10	4.24	34	5.94	5
6.96	9	3.77	27	3.84	14
6.74	9	3.26	9	3.02	100
6.55	9	3.22	8	2.81	19
5.61	9	3.12	21	2.63	5
5.53	13	3.04	54	2.55	5
4.24	25	2.85	12	2.49	16
3.83	15	2.66	12	2.34	7
3.02	100	2.49	8	2.28	23
2.85	11	2.21	16	2.14	6
2.75	11	2.06	9	2.12	5
2.67	11	2.01	8	2.09	20
2.48	21	1.98	11	1.99	12
2.27	24	1.94	8	1.90	21
2.08	21	1.89	13	1.87	24
2.07	17	1.80	13	1.74	7
2.06	9	1.77	9	1.73	8
1.91	22	1.64	9	1.62	9
1.90	17	1.61	9	1.60	13
1.87	29	1.60	9	1.43	11
1.60	13	1.56	11	1.42	5
1.52	12	1.45	9	1.41	8
1.51	12	1.42	9	1.30	5
1.46	10	1.37	8	1.26	6
1.43	11	1.36	10	1.25	7
1.42	9	1.24	8	1.21	6
1.25	9	1.23	8		

된다. 하지만, CaO가 반응하여 생성가능한 물질 리스트와 JCPDS 카드의 reference 물질들을 비교하여도 해당 피크가 어떤 물질로 인해 나타나는 것인지를 확인할 수 없었다. 지금까지의 연구결과로 미루어 보아 위의 피크를 가지는 물질이 시멘트/Fe(II) 시스템에서 TCE에 대한 환원능을 발현하는 반응성분일 가능성이 가장 크다고 판단되며 보다 명확한 규명을 위해 향후 입자기속기 분석과 같은 고급분석 기술의 적용을 고려하여야 할 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구는 시멘트와 Fe(II) 성분이 반응하여 나타나는 TCE 분해능의 반응기작과 유효반응성분을 규명하기 위한

연구과정에서 알려진 CaO 성분의 역할을 보다 명확하게 규명하기 위하여 진행되었다. Hematite/CaO/Fe(II) 시스템은 시멘트/Fe(II) 시스템을 가장 단순한 조합으로 가장 유사하게 대표할 수 있는 반응 시스템으로 기존의 연구에서 알려졌으며 이 두 시스템에서 CaO가 반응성 및 구성성분의 변화에 미치는 영향에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Hematite/Fe(II) 시스템 내에 CaO를 추가적으로 주입할 경우 반응조 내에 새롭게 생성되는 물질이 있으며 그 물질의 생성으로 인해 hematite/CaO/Fe(II) 시스템에서 TCE 분해능이 증가되는 것으로 판단되어 CaO 첨가량의 증가에 따른 XRD 피크를 분석한 결과 석고(gypsum) 성분이 증가되는 것으로 확인하였다. 그러나, 석고(gypsum)를 직접 주입한 경우 TCE 분해능이 발현되지 않는 것으로 나타나 단순히 CaO 첨가로 인해 생성되는 석고(gypsum)가 TCE 분해반응의 유효반응성분은 아닌 것으로 나타났다.

2) 시멘트 추출물인 PCX와 PCX에서 Ca 성분을 제거한 CPCX를 사용하여 실험을 수행한 결과 PCX/Fe(II) 및 CPCX/Fe(II)에 CaO를 추가 주입한 반응조에서는 TCE 분해가 일어난 반면, Ca 성분을 제거한 CPCX 반응조에서는 TCE 분해능이 나타나지 않는 것으로 보아 시멘트 성분 중에서도 오염물질 TCE 분해를 위해서는 Ca 성분이 중요한 역할을 한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 CPCX/CaO/Fe(II)에서 CaO의 첨가량을 증가시킬 경우, TCE 분해능 역시 증가한다는 사실도 확인할 수 있었다.

3) 시멘트, hematite, 시멘트 추출물이 각각 Fe(II)와 반응한 시스템들의 TCE 분해능을 종합적으로 비교한 결과 Ca 성분이 함유된 반응조에서는 공통적으로 TCE 분해가 일어났으며, 이들 반응조의 XRD 분석결과 CaO 성분이 증가할수록 공통적으로 3.02, 2.27, 1.87의 공통된 피크가 강한 강도로 검출된다는 것을 확인하였다. 하지만, CaO가 반응하여 생성가능한 물질 리스트와 JCPDS 카드의 reference 물질들을 비교하여도 해당 피크가 어떤 물질로 인해 나타나는 것인지를 확인할 수 없었으며 향후 입자가 속기를 이용한 고급분석 기술(예, XANES 분석)을 사용하여 보다 명확하게 규명하여야 할 것으로 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.
- 환경부, 2008, 2007 전국 지하수 수질측정망 운영결과.
- 환경부, 1998, 유해폐기물의 안정화/고형화 처리기술.
- 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**, 3884-3891.
- Casanova, P.L., Cwiertyny, D.M., and Scherer, M.M., 2010, Nano-goethite formation from oxidation of Fe(II) sorbed on aluminum reduction. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 3765-3771.
- Charlet, L., Silvester, E., and Liger, E., 1998, N-compound reduction and actinide immobilization in surficial fluid by Fe(II): the surface  $\equiv\text{FeIIIOFeIIIOH}_0$  species, as major reductant, *Chemical Geology*, **151**, 85-93.
- 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.
- Kim, H.S., Kang, W.H., Kim, M., Park, J.Y., and Hwang, I., 2008, Comparison of Hematite/Fe(II) Systems with Cement/Fe(II) Systems in Reductively Dechlorinating Trichloroethylene, *Chemosphere*, **73**, 813-816.
- Ko, S., 2005, Identification of active agents for tetrachloroethylene degradation in Portland cement slurry containing ferrous iron, Ph.D. Dissertation, Texas A&M University.
- Ko, S. and Batchelor, B., 2007, Identification of active agents for tetrachloroethylene degradation in portland cement slurry containing ferrous iron. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 5824-5832.
- Handler, R.M., Beard, B.L., Johnson, C.M., and Scherer, M.M., 2009, Atom exchange between aqueous Fe(II) and goethite : An Fe isotope tracer study, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1102-1107.
- Hwang, I. and Batchelor, B., 2000, Reductive dechlorination of tetrachloro-ethylene by Fe(II) in cement slurries, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 5017-5022.
- Hwang, I. and Batchelor, B., 2001, Reductive dechlorination of tetrachloroethylene in soils by Fe(II) based degradative solidification/stabilization, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3792-3797.
- 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(IV) redox kinetics in the presence of aquifer solids, *J.*



*Hazard. Mater.*, **92**(2), 143-159.

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 hexava-

lent chromium to daphnia magna: influence of reduction reaction by ferrous iron, *J. Hazard. Mater.*, **A93**, 155-164.

Taylor, H.F.W., 1997, Cement chemistry 2nd ed., Thomas, London, England.