

시멘트 구성성분을 이용한 시멘트/Fe(II)의 TCE 환원성 탈염소화 반응의 유효반응 성분 규명

정유연 · 김홍석 · 황인성*

부산대학교 환경공학과

Identification of Active Agents for Reductive Dechlorination Reactions in Cement/Fe (II) Systems by Using Cement Components

Yu-Yeon Jeong · Hong-Seok Kim · Inseong Hwang*

Department of Environmental Engineering, Pusan National University

ABSTRACT

Experimental studies were conducted to identify the active agents for reductive dechlorination of TCE in cement/Fe(II) systems focusing on cement components such as CaO, Fe₂O₃, and Al₂O₃. A hematite that was used to simulate an Fe₂O₃ component in cement was found to have degradation efficiencies ($k = 0.641 \text{ day}^{-1}$) equivalent to that of cement/Fe(II) systems in the presence of CaO/Fe(II), only when it contained an aluminum impurity(Al₂O₃). When the effect of Al₂O₃ content of hematite/CaO/Al₂O₃/Fe(II) system was tested, the mole ratio of Al₂O₃ to CaO affected the rate of TCE degradation with an optimum ratio around 1 : 10 that resulted in a rate constant of 0.895 day^{-1} . In the SEM images of hematite/CaO/Al₂O₃/Fe(II) systems, acicular crystals were also found that were also observed in cement/Fe(II) systems. Thus it was suspected that these crystals were reactive reductants and that they might be goethite or ettringite that are known to have acicular structures. An EDS element map analysis revealed that these crystals were not goethite crystals. A subsequent experiment that tested reactivities of compounds formed during the ettringite synthesis showed that ettringite and minerals associated with ettringite formation are not reactive reductants. These observations conclude that a mineral containing CaO and Al₂O₃ with a acicular structure could be a major reactive reductant of cement/Fe(II) systems.

Key words : Reductive dechlorination, Hematite, Calcium oxide(CaO), Aluminium oxide(Al₂O₃), TCE, Acicular crystal

요 약 문

본 연구는 시멘트 구성성분 중 CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃를 중심으로 하여 시멘트/Fe(II) 시스템에서 TCE의 환원성 탈염소화에 관여하는 유효반응성분을 규명하기 위하여 수행되었다. Al₂O₃를 함유하는 것으로 밝혀진 hematite(Fe₂O₃)를 포함하는 hematite/CaO/Fe(II) 시스템에서 시멘트/Fe(II) 시스템과 유사한 TCE 분해능이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Hematite/CaO/Al₂O₃/Fe(II) 시스템에서 Al₂O₃의 첨가량의 영향을 알아보는 실험을 수행한 결과 Al₂O₃ : CaO의 비율이 1:10을 유지한 시스템에서 최고의 분해능($k = 0.895 \text{ day}^{-1}$)을 보이는 것으로 보아 1 : 10이 최적의 반응비율인 것을 알 수 있었다. SEM 분석 결과 시멘트/Fe(II) 시스템에서 나타났던 막대결정을 hematite/CaO/Al₂O₃/Fe(II) 시스템에서도 관찰할 수 있었다. 이러한 막대결정을 TCE 분해의 유효성분으로 추정하고 막대나 침상 결정으로 알려진 goethite와 ettringite를 유효성분 후보군으로 판단하였다. EDS element map을 살펴본 결과, 막대 결정은 Ca를 주성분으로 하고 있었기 때문에 Fe 성분을 다량 함유하고 있는 goethite를 배제하였다. 추가적으로 시멘트 수화반응 중 ettringite가 생성되는 과정을 재연한 실험 결과, ettringite가 생성되는 반응 중 혹은 생성 후에도 TCE 분해능이 발현

*Corresponding author : ihwang@pusan.ac.kr

원고접수일 : 2008. 1. 11 게재승인일 : 2008. 2. 18

질의 및 토의 : 2008. 4. 30 까지

되지 않았다. 이러한 결과를 바탕으로 하여 시멘트/Fe(II) 시스템의 유효반응성분은 CaO와 Al_2O_3 를 주성분으로 하는 막대모양의 결정일 것으로 판단된다.

주제어 : 환원성 탈염소화, Hematite, CaO, Al_2O_3 , TCE, 막대결정

1. 서 론

세계적으로 물 부족이 큰 문제로 다루어지면서 우리나라도 수자원 중 이용률이 3%에 지나지 않는 지하수의 이용이 무엇보다도 중요시 되고 있다(건설교통부, 수자원공사, 2006). 하지만 2006년 환경부 통계연감에 나타난 지하수 수질기준 초과현황을 살펴보면 1,460개 지점을 측정 한 결과 총 86개소에서 수질 기준을 초과하였다. 특히 이 중 16개소에서는 염소계 유기용제인 TCE(Trichloroethylene)가 검출되었다(환경부, 2006).

TCE는 지하수 오염을 유발하는 대표적인 물질이며, 금속세정 등 여러 용도로 사용되고 있지만 발암성 물질일 뿐만 아니라 독성이 강해서 환경 및 인체에 심각한 영향을 끼치는 오염원으로 작용한다. 그리고 비중이 물보다 크고 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 토양이나 지하수에 노출되면 중력에 의해 아래로 이동하여 장기간에 걸쳐 용해되므로 그 장기적인 독성이 문제시 되고 있다. 하지만 오염의 가시적 확인이 어려우며, 토양의 복잡한 구조로 인해 오염측정과 정화 처리에 어려움이 크다.

여러 연구를 통하여 이런 염소계 유기용제를 제어하는 기술이 적용되어 왔으며 최근에 시멘트/Fe(II) 시스템을 이용한 분해성 고형화/안정화 처리 기술이 소개되었다(Hwang and Batchelor, 2000). 이 처리 기술을 이용한 공정은 오염된 토양 및 폐기물을 고형화시켜 오염 물질의 유출을 차단함과 동시에 내부에서 오염 물질의 분해를 유도하여 궁극적으로 유해물질이 없는 친환경적인 고화체를 만들 수 있다(환경부, 1998). 이러한 분해성 고형화/안정화 공법에 반응매질로 사용되는 시멘트/Fe(II) 시스템은 액상으로 주입된 Fe(II)이 시멘트 성분과 반응하여 강력한 환원성분을 생성하고 이를 통해 TCE 등의 유기염소계 오염물질의 탈염소화반응을 일으키는 등 뛰어난 분해 능력과 경제적 이점을 가졌지만(Hwang and Batchelor, 2001) 시멘트의 복잡한 구성성분과 수화반응 시 생성되는 더욱 복잡한 물질들 때문에 아직 염소계 유기용제 분해에 관한 메커니즘이 명확하게 규명되지 않았다. 그리고 Fe(II)은 이미 염소계 화합물의 탈염소화 반응이나 중금속으로 오염된 폐수처리를 위한 환원제로도 사용된 연구결과가 있어 그 환원능이 입증된 바 있다(김정배, 2000; Hwang et al., 2002; Hwang and Batchelor, 2002; Hwang and

Batchelor, 2000; Kim et al., 2002; Butler and Kim, 2001; Charlet et al., 1998). 이를 기반으로 Fe(II)가 시멘트 수화물 내 존재하는 Fe(III) oxide 또는 시멘트 mineral과 반응한 후 분해반응을 수행한다는 가설을(Elsner et al., 2004, Jeon et al., 2003) 바탕으로 하여 대표적인 염소계 유기용제인 TCE가 시멘트/Fe(II) 시스템에 의해서 분해되는 메커니즘을 밝히고 그 유효반응성분을 규명하도록 연구를 진행하였다. 이를 통해 시멘트/Fe(II)를 이용한 환원시스템의 유효반응성분을 밝혀낸다면 유효성분을 강화한 환원시스템을 개발하여 오염된 토양의 정화에 효율적으로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 시멘트/Fe(II) 시스템의 TCE 분해에 미치는 시멘트 구성성분을 추정하고 선행연구에서 유효반응 시스템으로 추정되는 hematite/Fe(II)시스템에 TCE분해에 영향을 미친다고 추정되는 시멘트 성분을 첨가하여 TCE 분해 경향을 살펴보았다. 그리고 가장 효과적인 시스템을 선별하여 SEM-EDS 분석을 실시하고 유효반응성분 후보군의 검증 실험을 통해 시멘트/Fe(II)에 의한 탈염소화반응의 유효반응성분을 규명하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 쓰인 합성 hematite(Fe_2O_3), tricalcium aluminate ($(CaO)_3Al_2O_3$, C₃A), ettringite($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}$), mono-sulfate($Ca_4Al_2SO_4(OH)_{12}$)는 합성하여 사용하였으며 Bayferrox hematite(Bayferrox 110M, 95%, SiO_2 , Al_2O_3 2~4%, Bayer)와 Kanto hematite(HPLC grade, Kanto chemical)는 구입하여 사용하였다. TCE 분석 및 mineral 제조에 사용된 시약은 다음과 같다. TCE(99%, HPLC, Acros Organics), Hexane (99%, HPLC grade, J.T. Baker) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (99+%, Kanto Chemical), CaO(97%, Kanto Chemical), KOH(Cica reagent, Kanto Chemical), Aluminium oxide (Al_2O_3)(guaranteed reagent), $CaCO_3$ (99+%, Kanto Chemical), Ethyl Alcohol(HPLC grade, J.T. Baker), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (98%, Samchum), $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (HPLC grade, Acros organics), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98.5%, Samchum), $NaHCO_3$ (98.5%, Samchum).

2.2. Mineral 합성

Hematite 합성 방법은 다음과 같다. 90°C에서 1시간 정도 데워진 증류수 500 mL에 40 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 녹이고 90°C에서 예열시켜 준비한 300 mL/M KOH를 넣고 여기에 90°C로 예열시켜 준비한 NaHCO_3 도 첨가한다. 잘 섞은 후 90°C의 oven에서 48시간 동안 데운다. 48시간이 지나면 증류수로 3번 정도 세척하고 펌프를 이용하여 수분을 제거한 후 1~2일 정도 자연건조를 시킨다(Cornell and Schwertmann, 1996).

C_3A 의 제조방법은 다음과 같다. 순수한 CaCO_3 , Al_2O_3 를 준비하여 각각 질량비로 3 : 1로 준비한다. 준비된 것을 1,000°C에서 2시간동안 태워서 생석회 형태가 되도록 한다. 열을 식힌 후, 순수한 에탄올에서 완전 균일해지게 하기 위해서 부순다. 그 후 1350°C에서 3시간 동안 열을 가한다. 이와 같은 방법을 수차례 반복한다(Radwan and Heikal, 2005).

Ettringite($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$)의 제조는 기존의 연구방법(Baur et al., 2004)에 따라 먼저 4°C에서 bottle에 1 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 수용액 300 mL를 3 M CaO 수용액의 슬러리 300 mL에 첨가하여 하루 동안 약 200 rpm으로 교반하였다. 그리고 한 달 동안 실온에서 보관 후 증류수로 세 번 세척 후 고형물은 0.45 μm nylon filter로 filtering시키고 filter cake는 자연 건조하였다.

Monosulfate 합성은 4°C의 차가운 온도에서 $\text{CaO}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 섞고, bottle안의 물과 용액의 비가 12가 되면 중단한다. 이 슬러리를 실온에서 보관(건조)하는데 그에 앞서 4°C에서 48시간 동안 200 rpm으로 rotary shaker로 교반한다. 고형물은 원심분리(10 min, 9000 rpm)로 분리하며 물위의 부유물을 세 번 씻어준다. 고체는 유리깔때기에 걸러준다. 물이 완전히 흡입되면 아세톤을 깔때기에 채우고, 고체와 섞고 흡입을 그만둔다. 이 과정을 3회 반복한다(Baur et al., 2004).

합성한 mineral을 검증하기 위해 XRD(Rigaku D/Max-IIA, Japan)를 이용하였으며 10~80 2 θ 범위에서 측정된 후 JCPDS card의 3 strongest lines를 비교하여 mineral을 확인하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 회분식 반응 실험

약 24 mL 용량의 borosilicate 재질의 clear vial을 회분식 슬러리 실험의 반응조로 사용하였으며, 휘발성이 강한 TCE의 장시간 교반에 의한 손실을 최소화하기 위해 기존의 vial septum에 lead foil tape와 teflon film을 이

용하여 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, hematite : CaO의 몰비가 1 : 4가 되도록 첨가하였다. pH를 12.5로 유지시키기 위해 6 N KOH를 첨가하였다. 반응조에 TCE를 주입한 후 end-over-end 교반기를 이용하여 8 rpm의 속도로 교반하였으며, 샘플링 시에는 3분간 1,500 rpm의 속도로 원심분리한 후 상등액 5 mL를 취해 헥산으로 추출 후 GC vial에 옮겨 GC를 이용하여 분석하였다.

2.3.2. TCE 분석

TCE 분석에는 FID(Flame Ionization Detector)가 장착된 Gas Chromatograph(Younglin M600D, Korea)를 이용하였다. 주입구의 온도는 260°C, 검출기의 온도는 290°C, 컬럼의 온도는 57°C에서 등온 유지하였으며, 이동상 가스는 질소를 사용하였으며, 유량은 2 mL/min, split ratio는 3 : 1로 하였다. 또한, GC 컬럼은 HP-VOC(Agilent, 0.5 mm \times 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.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 종류별 Hematite/CaO/Fe(II) 시스템의 TCE 분해 특성

Hematite/CaO/Fe(II) 조합은 시멘트에 가장 많이 존재하는 CaO와 시멘트 내에 존재하는 iron oxide(Fe_2O_3)을 모사한 것으로 Hwang과 Batchelor(2000)에 의해 제안된 시멘트/Fe(II) 시스템의 유효성분 가설인 Fe(II)-Fe(III) hydroxide 형성이 최적화 되도록 구성된 시스템이다. 선행 연구(Kang, 2006; 김홍석 등, 2006)에 의하면 여러 종류

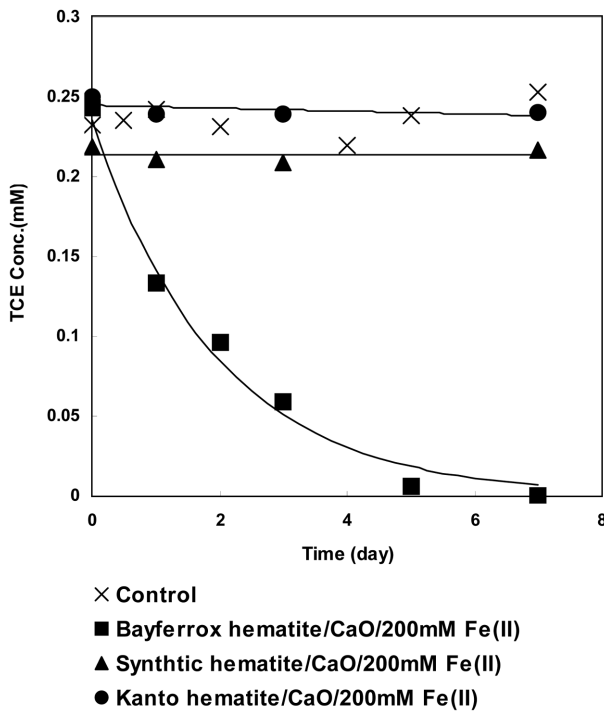


Fig. 1. Degradation of TCE in various hematites/CaO/Fe(II) systems.

의 시멘트 mineral/CaO/Fe(II) 시스템 중 hematite/Fe(II) 시스템이 CaO 첨가로 인해 TCE 분해능 향상이 크게 나타났다. 이를 바탕으로 3종류의 hematite/Fe(II) 시스템과 CaO를 첨가한 실험을 시행하였다. 그 결과 Kanto hematite($k = 0.0029 \text{ day}^{-1}$)와 합성 hematite($k = 0.0031 \text{ day}^{-1}$)는 거의 분해능을 가지지 못하였으나 선행연구에서 사용된 Bayferrox hematite만이 분해능($k = 0.641 \text{ day}^{-1}$)을 보였다(Fig. 1). 이는 선행연구의 Hematite/CaO/Fe(II) 시스템 1차 반응속도 상수 0.637 day^{-1} (김홍석 등, 2006)과 유사하며 시멘트 시스템의 1차 반응속도 상수 0.645 day^{-1} 과도 거의 일치한다(김홍석 등, 2006). Kanto hematite와 합성 hematite에 CaO 첨가가 TCE 분해에 대해 영향을 미치지 못했지만 Bayferrox hematite에서는 확연하게 TCE 분해가 일어나는 점은 Bayferrox hematite에 대한 고찰의 필요성을 제기하였다. 고찰 결과 Bayferrox hematite(Al_2O_3 4% 함유)는 다른 종류의 hematite와 다르게 시멘트의 구성 성분 중 하나인 Al_2O_3 를 함유하고 있는 것이 관찰되었다. 이를 바탕으로 Al_2O_3 가 TCE 분해에 어떠한 영향을 미친다고 판단되어 추가적인 실험을 수행하였다.

3.2. TCE 분해에 미치는 Al_2O_3 의 영향

각 hematite/Fe(II) 시스템에 Al_2O_3 만 첨가하여 TCE

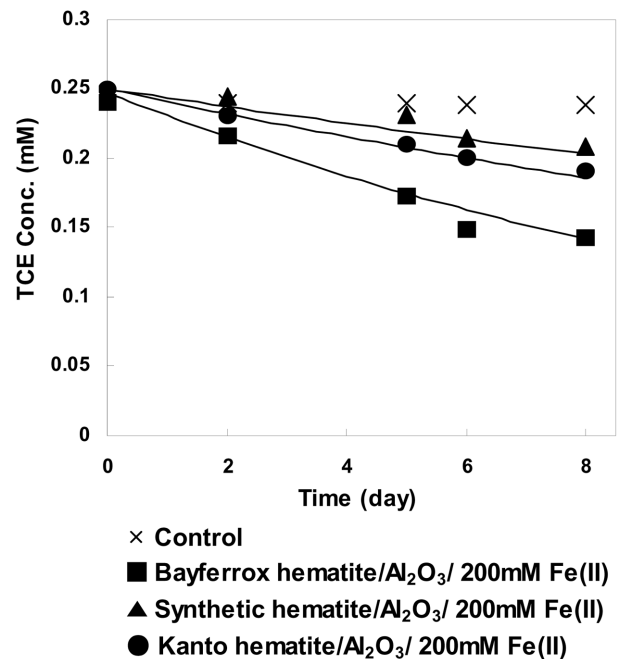


Fig. 2. Degradation of TCE in various hematites/ Al_2O_3 /Fe(II) systems.

분해에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보았다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 Kanto hematite와 합성 hematite에서 Al_2O_3 를 첨가한 결과와 CaO 첨가 분해실험의 1차 반응속도 상수와 비교한 결과 약 약간의 분해능 향상을 보였다. 반면에 Bayferrox hematite의 분해능($k = 0.071 \text{ day}^{-1}$)은 오히려 감소 경향을 보였다. 이를 통해 Bayferrox hematite에 함유되어 있는 Al_2O_3 와 CaO이 일정량 반응하여 분해능을 발현하는 것으로 판단되며 이는 CaO만이 분해에 영향을 미치는 것이 아니라 Al_2O_3 와 공존할 때 TCE 분해능의 추가적인 증가가 가능할 것으로 예상되었다.

3.3. TCE 분해에 미치는 CaO와 Al_2O_3 의 영향

CaO와 Al_2O_3 가 동시에 존재할 경우 TCE 분해가 향상된다는 가정을 검증하기 위해 hematite/Fe(II) 시스템에 CaO와 Al_2O_3 를 동시에 첨가하는 실험을 시행하였다. 그 결과(Fig. 3) 각 hematite가 향상된 분해능을 보여 Kanto hematite와 합성 hematite의 1차 반응속도 상수는 첨가하지 않은 경우 보다 약 30배 증가하였다. 특히 Bayferrox hematite/CaO/ Al_2O_3 /Fe(II) 시스템($k = 0.895 \text{ day}^{-1}$)의 분해능은 시멘트/Fe(II) 시스템($k = 0.645 \text{ day}^{-1}$)과 Bayferrox hematite/CaO/Fe(II) ($k = 0.637 \text{ day}^{-1}$) 시스템보다 높았다. 분해특성을 살펴 본 결과 hematite/CaO/ Al_2O_3 /Fe(II) 시스템이 TCE 분해에 있어 매우 최적화되어 있는 시스템임을

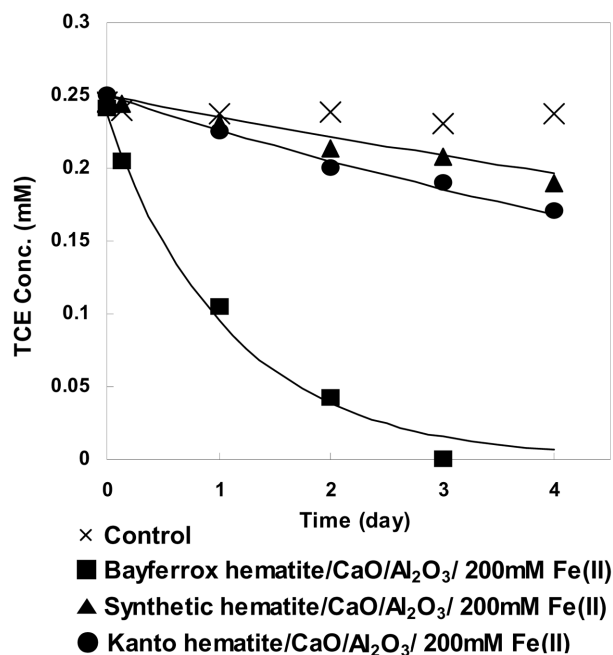


Fig. 3. Degradation of TCE in various hematites/CaO/Al₂O₃/Fe(II) systems.

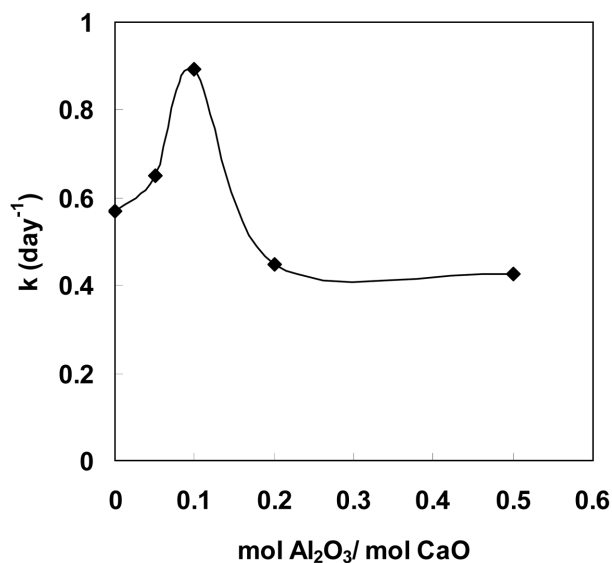


Fig. 4. The effect of Al₂O₃ content on TCE degradation kinetics in hematite/CaO/Fe(II) systems.

알 수 있다. 이와 같은 실험 결과로 미루어 볼 때 시멘트/Fe(II) 시스템은 hematite/CaO/Al₂O₃/Fe(II) 조합과 유사한 유효성분을 가질 것으로 판단된다.

Hematite와 CaO의 비율에 따라 다른 분해능을 보인다는 선행 연구(김홍석 등, 2006)를 바탕으로 Al₂O₃와 CaO의 비율이 TCE 분해능에 어떤 영향을 미치는지 알아

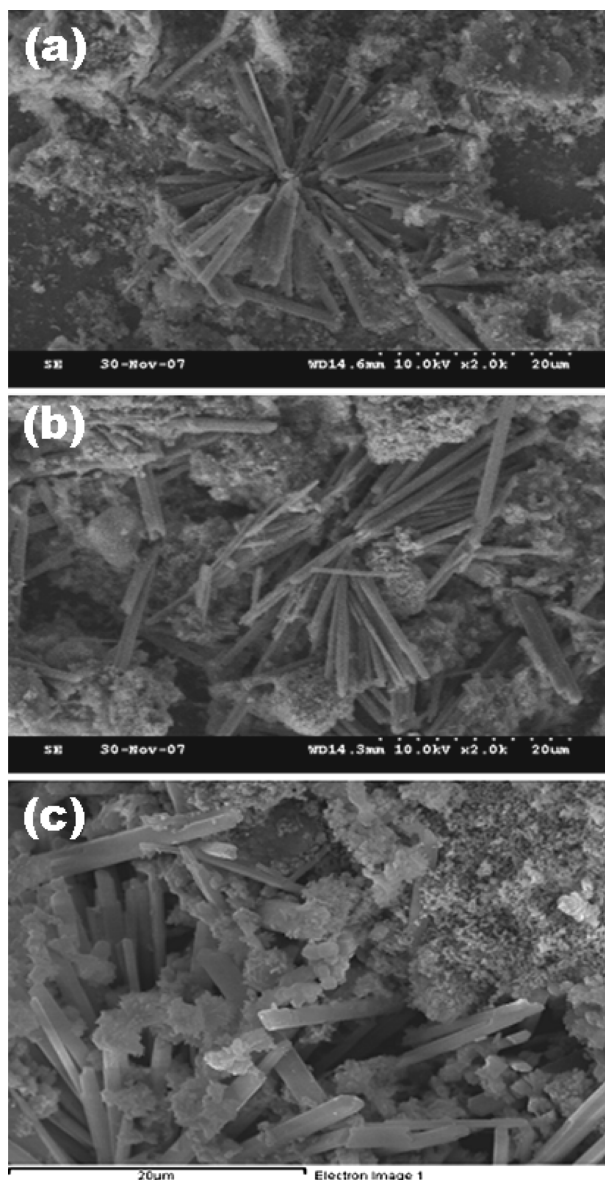


Fig. 5. SEM image of hematite/CaO/Al₂O₃/Fe(II) systems ((a) Al₂O₃ : CaO = 1:2, (b) Al₂O₃ : CaO = 1:5, (c) Al₂O₃ : CaO = 1:10).

보았다. 주입되는 CaO 첨가량을 고정하고 Al₂O₃의 주입량만 변화시켜 Al₂O₃와 CaO의 몰비를 각각 0.5 : 10, 1 : 10, 2 : 10, 5 : 10으로 시행하였다. 분해능을 평가한 결과(Fig. 4) 1 : 10 비율의 분해능($k = 0.895 \text{ day}^{-1}$)이 Al₂O₃의 주입량을 증가한 2 : 10, 5 : 10와 감소한 0.5 : 10의 분해능보다 높게 나타났다. 이는 Al₂O₃와 CaO가 특정 비율로 반응 할 때 TCE 분해를 증가시키는 것으로 판단된다. 그리고 각 비율에 해당하는 시료를 SEM 분석을 통해 관찰하였다. 분석 결과 Fig. 5에 나타난 바와 같이 SEM 분석에서는 비율에 상관없이 막대결정을 이루는 비슷한

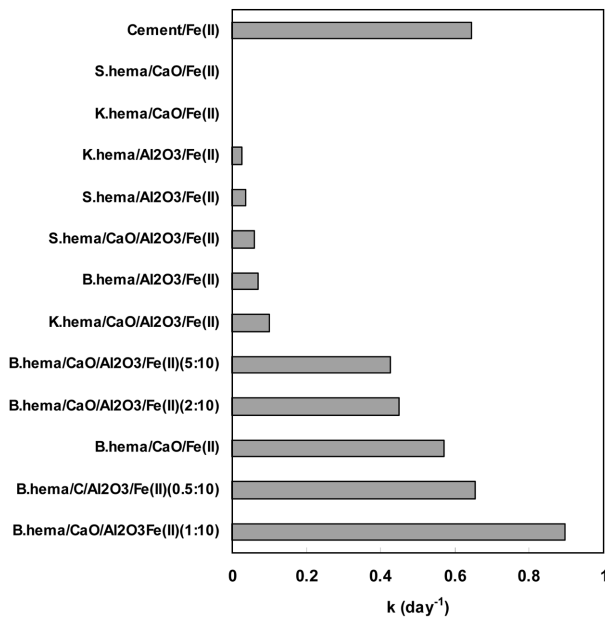


Fig. 6. The pseudo-first-order rate constants of the current study and cement/Fe(II) system (B.hema: Bayferrox hematite, K.hema: Kanto hematite, S.hema: synthetic hematite).

형상을 보였다.

3.4. 반응속도상수(k)를 통한 분해능 비교

앞서 수행한 여러 시스템에 대한 TCE 분해 1차 반응 속도 상수(k)를 Fig. 6에 나타내었으며 시멘트/Fe(II)의 1차 반응속도 상수와 비교하였다. Hematite/CaO/Al₂O₃/Fe(II) 시스템이 다른 시스템들보다 높은 분해능을 보였으며 특히 Al₂O₃와 CaO비율이 1:10일 경우는 시멘트/Fe(II) 시스템($k = 0.645 \text{ day}^{-1}$) 보다도 높은 1차 반응속도상수를 보였다. 이는 여러 가지 화합물을 포함하는 복잡한 시멘트 구성성분 중에서 hematite(Fe₂O₃), Al₂O₃, CaO이 유효반응성분이거나 혹은 유효성분의 생성에 영향을 미친다고 추정되므로 이러한 결과를 바탕으로 하여 유효반응 성분 규명을 위한 추가적인 실험을 수행하였다.

3.5. Hematite/CaO/Al₂O₃/Fe(II) 시스템의 SEM-EDS 분석

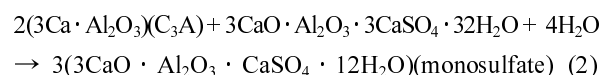
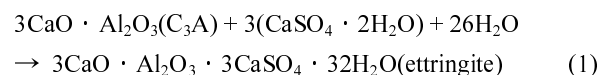
선행연구(김홍석 등, 2006)를 살펴보면 시멘트/Fe(II) 시스템의 SEM분석에서 육각판상 결정보다는 막대모양의 결정이 많이 존재하고 있다. 그리고 CaO 첨가량을 달리한 실험에서도 CaO 첨가량이 증가 할수록 막대결정에서 육각판상 결정으로 변화되는 것을 관찰되었다. 이와 같이 다른 결정이 나타나는 이유에 대해서 판단해보면 일정량의 CaO를 첨가하였을 때 Bayferrox hematite 내 포함되어

있는 일정량의 Al₂O₃와 첨가한 CaO가 반응하여 Fig. 5와 같은 막대 모양의 형상을 띠었지만 과량의 CaO를 첨가하였을 때는 반응 후 남은 CaO에 의해 육각판상 형태로 변형되었다고 판단된다. 그리고 생성된 막대결정에 대해서 고찰해 보면 CaO의 첨가에 따라 TCE의 분해능이 증가하기 시작하는 시점에서 나타난 막대모양의 결정에 대한 문헌고찰을 수행한 결과, 이들 결정은 액상의 Fe(II)가 산화되면서 나타나는 가장 일반적인 형태의 Fe(III) oxide인 goethite일 가능성이 있다. goethite는 침상의 결정형태를 가지고 있지만 Fe(II)가 산화되는 조건에 따라 침, 막대 등 여러 가지 형태의 결정모양을 형성하는 것으로 알려져 있다(Cornell and Schwertmann, 1996). 하지만 시멘트/Fe(II) 시스템을 모사한 hematite/CaO/Al₂O₃/Fe(II) 시스템의 SEM-EDS element map(Fig. 7)에서 막대모양이 존재하는 왼쪽부분과 존재하지 않는 오른쪽부분을 비교해보면 Fe 성분은 상대적으로 오른쪽 부분에 많이 분포하고 있는 것으로 관찰된다. 이는 유효반응 성분으로 추정되는 막대결정이 Fe(III) oxide로 Fe 성분을 다량 함유하고 있는 goethite가 아닐 가능성을 뒷받침하고 있다.

막대결정은 수화 초기에 수십 μm 길이로 생성되는 ettringite의 형상과 매우 흡사하다(Ko, 2005). 하지만 선행연구(김홍석 등, 2006)에서 ettringite는 TCE 분해능이 전혀 없는 것으로 나타났다. 하지만 C₃A의 수화 반응에서 ettringite가 생성되는 과정 중 TCE 분해에 일정한 영향을 미칠 가능성을 생각해 볼 수 있다. 이를 검증하기 위해 다음 연구로 ettringite가 생성되는 시멘트 수화 반응을 재연한 실험을 시행하였다.

3.6. 유효반응 성분 규명을 위한 검증 실험

Ettringite는 시멘트 수화반응 과정에서 생성되는 AFt(aluminoferri-etri)계열의 mineral이다. 아래의 반응식과 같이 시멘트의 구성성분인 C₃A(3CaO · Al₂O₃)와 Portland 시멘트에 함유된 석고(gypsum)과 반응하여 ettringite가 생성되며(식-1) 생성된 ettringite가 다시 C₃A와 반응하여 monosulfate를 생성한다(식-2)(Taylor, 1997).



이미 선행연구에서 ettringite만으로는 분해능이 발현되지 않는 점을 파악하였다. 수화반응에서 생성된 ettringite

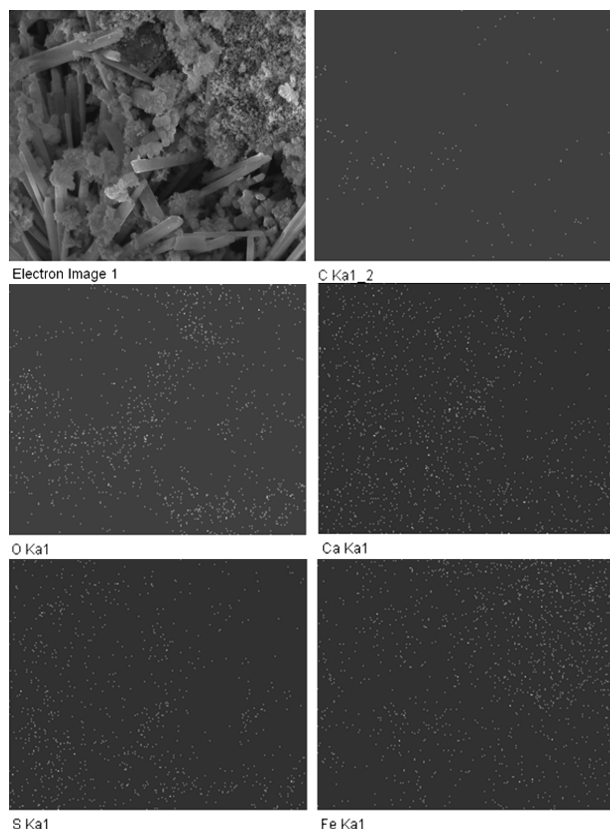


Fig. 7. SEM-EDS element map of hematite/CaO/Al₂O₃/Fe(II) system (Al₂O₃: CaO = 1 : 10).

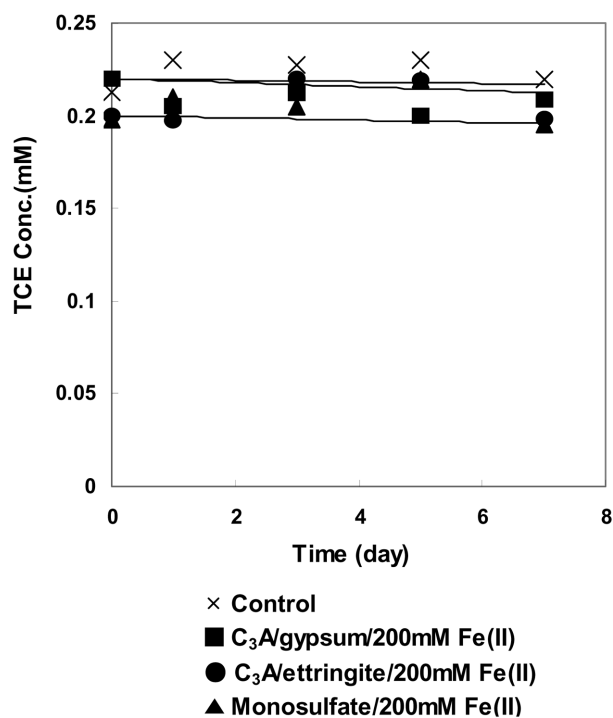


Fig. 8. Degradation of TCE in C₃A/gypsum, C₃A/ettringite and monosulfate system.

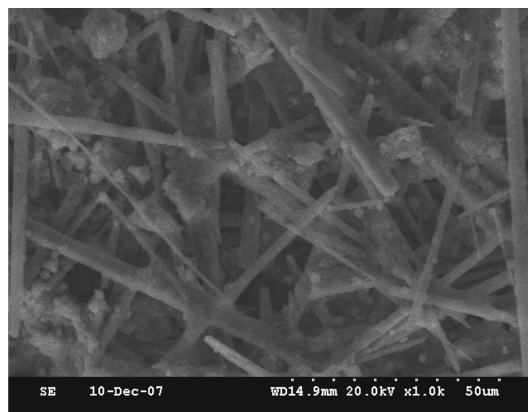


Fig. 9. SEM image of C₃A/gypsum/Fe(II) system.

가 아닌 C₃A와 석고가 반응하여 ettringite를 생성하는 과정에서 환원능이 발현되는지 알아보기 위해 각 반응 과정의 TCE 분해 실험을 시행하였다. 화학양론을 고려하면서 C₃A와 석고, C₃A와 ettringite, monosulfate를 각각 200 mM의 Fe(II)과 반응하였다. 그 결과는 Fig. 8과 같다. 모든 시스템에서 거의 분해능이 관찰되지 않았다.

SEM분석(Fig. 9)을 통해 C₃A와 gypsum이 반응하여 침상결정을 형성한 것을 관찰 할 수 있었다. 이것으로 ettringite의 생성을 확인하였지만 TCE 분해실험에서 거의 분해능이 보이지 않았다. 이 사실은 앞서 제시한 ettringite가 유효성분일 가능성을 뒷받침 하지 못하고 있다. 이로부터 유효반응 성분으로 추정되는 막대결정은 goethite와 ettringite이 아닌 다른 성분의 막대결정이 형성된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 시멘트 성분을 이용하여 시멘트/Fe(II)시스템과 가장 유사한 시스템 조건을 찾기 위해 TCE 분해 동력학과 변수를 통해 TCE 분해에 미치는 영향을 고찰하였고 SEM-EDS 분석을 통해 유효반응 성분을 파악한 후 검증 실험을 실행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Hematite/CaO/Fe(II) 시스템의 TCE 분해 실험에서 Bayferrox hematite만이 TCE 분해가 발현되는 것을 관찰하였다. 다른 hematite와 달리 Bayferrox hematite만이 Al₂O₃ 함유하고 있다는 점을 착안하여 Bayferrox hematite에 함유된 Al₂O₃와 CaO가 반응하여 분해능을 향상시킨 것으로 판단하였다.

2) Bayferrox hematite/CaO/Al₂O₃ 시스템의 TCE분해

실험 시행 결과 가장 높은 분해능이 관찰되었다. 추가적으로 Al_2O_3 첨가량을 증가시킨 실험을 시행한 결과 Al_2O_3/CaO 의 비율이 1:10일 경우 1차 반응속도 상수 $k = 0.895 \text{ day}^{-1}$ 로 가장 높은 효율을 보였다. 이를 통해 일정량의 CaO 와 Al_2O_3 가 반응하여 TCE 분해를 증가시키는 것으로 판단하였다.

3) SEM-EDS 분석을 시행한 결과 막대 모양의 결정을 관찰하였으며 유효성분 후보군으로 정하였다. 막대 결정을 Fe(III) oxide인 goethite와 시멘트 수화반응 중 생성되는 ettringite로 예상하여 EDS element map을 이용해 성분 분석을 시행하였다. 그 결과 막대모양 결정 부분에 Ca 성분은 다량 분포하고 있지만 Fe 성분은 많이 존재하지 않았다. 이를 통해 Fe 성분을 함유하고 있는 goethite보다 함유하지 않는 ettringite일 가능성을 제시하였다. 하지만 문헌조사에서 ettringite가 높은 TCE 분해능을 가지지 못하는 것으로 밝혀져 시멘트 수화반응 중 ettringite가 생성되는 과정에서 TCE 분해가 일어날 가능성을 제시하였다.

4) 유효반응 성분 검증을 위해 ettringite를 생성하는 C_3A 와 석고 반응과 순차적으로 일어나는 반응의 TCE 분해 특성과 SEM 형상을 살펴본 결과 SEM분석을 통해 ettringite 생성을 확인하였지만 ettringite 생성 과정 중의 TCE 분해는 일어나지 않았다. 유효반응 성분으로 추정되는 막대결정은 ettringite와는 다른 물질로 CaO 와 Al_2O_3 를 포함하고 있는 성분인 것으로 판단된다.

사 사

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

참 고 문 헌

- 건설교통부, 2006, 한국수자원공사, 물과 미래.
- 김정배, 2000, 황화철을 이용한 할로젠 화합물의 탈염소화 반응에 관한 연구, *J. Nakdongkang Environ. Res. Institute*, **5**(1), 19-31.
- 김홍석, 이유정, 김하얀, 황인성, 2006, 시멘트와 Fe(II)을 이용한 환원성 탈염소화반응의 유효반응 성분 규명, *한국지하수토양학회지*, **11**(6), 35-42.
- 환경부, 2006, 2006 전국 지하수 수질측정망 운영결과.
- 환경부(조태웅), 1998, 유해폐기물의 안정화/고형화 처리기술.
- Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B., and Johnson, C.A., 2004, Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate and calcium silicate hydrate, *Cement Concrete Res.*, **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**, 3884-3891.
- Charlet, L., Silvester, E., and Liger, E., 1998, N-compound reduction and actinide immobilisation in surficial fluid by Fe(II): the surface $\equiv FeIIIOFeIIIOH$ species, as major reductant, *Chemical Geology*, **151**, 85-93.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 1996, The iron oxides-Structure, properties, reactions occurrence and uses. VCH, London. 492-493.
- 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.
- Hwang, I., Ph. D. Dissertation, 2000, Fe(II) based reductive dechlorination of tetrachloroethylene in soils treated by degradative solidification/stabilization, Texas A&M University.
- Hwang, I. and Batchelor, B., 2000, Reductive dechlorination of tetrachloroethylene 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.
- Hwang, 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.
- Jeon, B.H., Dempsey, B.A., Burgos, W.D., 2003, Kinetics and mechanisms reactions of Fe(II) with iron(III) oxides, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3309-3315.
- Kang, W.H., 2006, Reductive dechlorination of chlorinated ethylenes using cement and steel slag amended with Fe(II), Ph.D. Dissertation, Hanyang University.
- 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., 2005, Identification of active agents for tetrachloroethylene degradation in Portland cement slurry containing ferrous iron, Ph.D. Dissertation, Texas A & M University.
- Radwan, M.M., Heikal, M., 2005, Hydration characteristics of

tricalcium aluminate phase in mixes containing β -hemihydrate and phosphogypsum, *Cement Concrete Research*, **35**, 1601-1608.

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