

시멘트/Fe(II) 시스템에서의 TCE 분해 기작

이윤모 · 강완협 · 최원호 · 황인성* · 박주양†

한양대학교 토목공학과 · *부산대학교 환경공학과

(2007년 4월 2일 접수, 2007년 6월 26일 채택)

Degradation Mechanisms of TCE in Cement/Fe(II) Systems

Yun Mo Lee · Wan Hyup Kang · Won Ho Choi · In Sung Hwang* · Joo Yang Park†

Department of Civil Engineering, Hanyang University · *Department of Civil and Environmental engineering, Pusan National University

ABSTRACT : This study investigated the dechlorination mechanisms of TCE by Fe(II) associated with cement. Batch slurry experiments were performed to investigate the behaviors of selected ions; Fe(II), Fe(III), Ca^{2+} , SO_4^{2-} in cement/Fe(II) system. The kinetic experiments of TCE in cement/Fe(II) systems showed that injected Fe(II) was mostly sorbed on cement within 0.5 day and 90% of injected 200 mM sulfate was sorbed on cement within 0.5 day when $[TCE]_0 = 0.25$ mM and $[Fe(II)]_0 = 200$ mM. The kinetic experiments of TCE in hematite/CaO/Fe(II) systems were conducted for simulation of cement/Fe(II) system. Calcium oxide that is one of the major components in cement hydration reactions or has a reactivity in limited conditions. Hematite assumed the ferric iron oxide component of cement. The reactivities observed in hematite/CaO/Fe(II) system were comparable to those reported for cement/Fe(II) systems containing similar molar amounts of Fe(II). The behavior of Fe(II) and SO_4^{2-} sorbed on solid phase at an early stage of reaction in hematite/CaO/Fe(II) system was similar to that of cement/Fe(II) system. Ferric ion was released from hematite at an early period of reaction at low pH. The experimental evidence of kinetic test using hematite/CaO/Fe(II) system implies that the reactive reductant is a mixed-valent Fe(II)-Fe(III) mineral, which may be similar to green rust. Fe(II) sorbed on cement can be converted to new mineral phase having a reactivity such as Fe(II)-Fe(III) (hydr)oxides in cement/Fe(II) systems.

Key Words : Cement, Fe(II), TCE, Dechlorination, Fe(II)-Fe(III) (Hydr)Oxides

요약 : 본 연구는 시멘트/Fe(II) 시스템의 TCE 분해 기작에 관한 것이다. 회분식 슬러리 실험을 통해 시멘트/Fe(II) 시스템 내에서 선별된 이온들의 거동을 조사하였다. 시멘트/Fe(II) 시스템에서 주입된 Fe(II)은 반응시간 12시간 이내에 대부분 고체상으로 흡착되었으며 Fe(II)와 함께 주입된 sulfate 역시 12시간 이내에 90% 정도 고체상으로 이동하였다. 시멘트/Fe(II) 시스템의 Fe(II)-Fe(III) (수)산화물 형성을 모사한 적철석/CaO/Fe(II) 시스템의 TCE 분해능 실험결과 시멘트/Fe(II)에 상응하는 분해속도를 보였다. 칼슘산화물은 시멘트 수화물의 주요 구성성분의 하나로서 시멘트 내에 60% 정도 함유되어 있으며 제한된 조건에서 반응성을 갖는 것으로 알려져 있다. 적철석은 시멘트에 포함되어 있는 철산화물을 모의한 것으로 선별실험을 통해 결정하였다. 적철석/CaO/Fe(II) 시스템 내에서의 Fe(II)과 sulfate의 초기 거동은 시멘트/Fe(II) 시스템과 거의 유사하게 나타났다. 적철석/CaO/Fe(II) 시스템을 이용한 TCE 분해 kinetic 실험결과와 선별된 이온들인 Fe(II)과 SO_4^{2-} 의 초기 거동으로 볼 때 시스템 내에서 green rust와 같은 Fe(II)-Fe(III) 혼합 광물이 형성되는 것으로 판단된다. 따라서 시멘트/Fe(II) 시스템의 TCE 분해는 시멘트에 흡착된 Fe(II)이 반응성을 갖는 Fe(II)-Fe(III) (수)산화물로의 변환을 통한 기작을 갖는 것으로 판단된다.

주제어 : 시멘트, 2가철, 삼염화에틸렌, 탈염소화, Fe(II)-Fe(III) (수)산화물

1. 서론

최근 연구에 의하면 토양 내에 존재하는 철산화물에 Fe(II)을 조합시켜 염소계 유기화합물을 환원 처리하는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2)} 2가철은 수용상태보다 고체 상태로 존재하거나, 고체에 표면부착된 상태로 존재할 때 우수한 반응성을 갖는 것으로 알려져 있다.³⁾ 표면부착된 Fe(II)의 반응성은 단일 혹은 다중 활성 Fe(II) 표면착물로 성공적으로 모델화 되거나,^{4,5)} 광물의 정성분석^{6,7)}을 통해 증명되었다. Jeon

et al.^{8,9)}은 적철석에 흡착된 Fe(II)의 불완전한 recovery는 철산화물과 수용액상의 Fe(II)의 반응이 강력한 흡착 사이트에서 발생한 흡착이나 보다 안정한 광물상으로 전환되는 반응 기작을 통해 설명하였다.

시멘트 환경에서의 Fe(II)의 반응성은 이전 연구와 마찬가지로 고체 상으로 존재할 때 반응성을 갖을 것으로 예상된다. 그러나 시멘트의 복잡한 구성성분과 수화특성으로 인해 이전의 Fe(II)의 반응성을 증명하기 위한 방법으로는 반응 기작을 설명하기엔 어려움이 있다.¹⁰⁾ Hwang and Batchelor¹¹⁾는 시멘트내에 존재하는 3가철 산화물에 의한 Fe(III) source와 주입된 Fe(II) 그리고 시멘트 수화시 알칼리 환경 조성을 근거로 Fe(II)-Fe(III) (수)산화물 형성을 가장 가능성 있는 시

† Corresponding author
E-mail: jooyoungpark@hanyang.ac.kr
Tel: 02-2220-0411 Fax: 02-2293-9977

멘트/Fe(II) 시스템의 TCE 분해 기작으로 제안하였다.^{11~13)} 그러나 시멘트/Fe(II) 시스템에서의 Fe(II)-Fe(III) (수)산화물의 형성에 관한 증명은 체계적으로 이뤄지지 않았다. 이에 본 연구에서는 위의 가설을 증명하고 또한 새로운 변수에 대한 논의를 하고자 하였으며, 세부목적은 다음과 같다. 첫째, Fe(II)-Fe(III) (수)산화물의 형성을 모의한 철산화물/CaO/Fe(II) 시스템의 TCE 분해 kinetic 결과를 시멘트/Fe(II)의 결과와 비교 분석하였다. 둘째, 시스템내의 선별된 이온(Fe(II), Fe(III), Ca²⁺, SO₄²⁻)과 pH의 시간에 따른 농도 변화를 통해 이온들의 상변화, 새로운 광물의 형성 등 다양한 경우의 수에 대해 고찰하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 시멘트는 쌍용 시멘트사의 보통 포틀랜드 시멘트(Type I)를 사용하였고 Fe(II)은 ferrous sulfate(99.5%, Acros Organics)를 용해하여 주입하였다. TCE(99.5%, Aldrich)는 메탄올(99.9% HPLC grade, Fisher Scientific)에 용해시켜 사용하였으며 TCE 추출 용매로 Hexane(99.9% HPLC grade, Fisher Scientific)을 사용하였다. 적철석/CaO/Fe(II) 실험에는 CaO(98%, SHOWA)와 적철석(α -Fe₂O₃, Bayferrox 110)를 사용하였다. Table 1은 본 실험에서 사용된 보통 포틀랜드 시멘트의 화학 조성표이다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 회분식 슬러리 실험

슬러리 실험의 반응조는 borosilicate 재질의 24 mL 용량의 바이알을 사용하였고, TCE의 휘발과 Fe(II) 산화에 의한 영향을 최소화하기 위하여 바이알 마개의 septum에 lead foil tape와 테프론 필름을 부착하였다. 반응조에는 매질과 Fe(II) 수용액을 0.1의 비로 주입하고 gas-tight syringe를 이용하여 TCE를 주입한다. 시료는 8 rpm의 속도로 교반기에서 연속적으로 교반시킨다. 시료채취시에는 3분간 1,500 rpm의 속도로 원심 분리한 시료의 상등액을 취하여 수용액상의 TCE, iron(Fe(II), Fe(III)), sulfate(SO₄²⁻), calcium(Ca²⁺)을 분석하고 마지막으로 pH를 측정하였다.

2.2.2. 분석 방법

TCE의 정량 분석은 GC-ECD(GC-17A, Shimadzu, Japan)를 이용하였다. GC-ECD에 사용된 칼럼은 capillary 칼럼(30 m × 0.25 mm i.d., Alltech)을 사용하였고 split ratio는 10 : 1, 이

Table 1. Chemical composition of the portland cement(type I)

Cement source	Oxide						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Loss on ignition
Ssangyong cement (wt %)	61.6	21.7	5.7	3.2	2.8	2.2	1.3

동상 가스의 유량은 3.2 mL/min을 유지시켰다. 온도 조건은 칼럼 오븐 내부 온도를 100℃에서 1분간 유지, 150℃까지 분당 10℃씩 승온시킨 후, 150℃에서 2분간 유지시켰다. 그리고 시료주입부는 250℃, 검출부는 280℃로 분석 조건을 맞추었다. Iron은 Ferrozine method¹⁴⁾에 따라 UV-VIS Spectrometer(Shimadzu UV mini, Japan)를 이용하여 수용액상의 Fe(II), Fe(III)을 분석하였다. SO₄²⁻는 IC 전용 syringe filter (0.45 μm PVDF)로 여과 분리한 후 Ion Chromatography (9100 system)로 분석하였다. IC의 detector와 칼럼은 Waters 432 conductivity detector, Waters IC-pak Anion column(4.6 mm × 75 mm, Younglin, Korea)을 사용하였다. Ca²⁺은 시료를 질산으로 pH 2 이하로 전처리 후 Atomic Absorption Spectrometer(Vario 6, Analytik jena Korea)로 분석하였으며, pH 측정은 오리온사의 685 모델을 사용하였다.

3. 실험 결과

3.1. 철산화물/CaO/Fe(II) 시스템

3.1.1. CaO 주입에 의한 영향

Fe(II)aq은 철산화물에 표면부착된 유기화합물에 대한 강력한 환원능을 갖는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 사용된 포틀랜드 시멘트는 3.2%의 Fe(III) oxide를 포함하고 있기 때문에 시멘트내에 존재하는 Fe(III) oxide와 주입된 Fe(II)에 의한 반응은 시멘트/Fe(II) 시스템의 주요 TCE 분해 기작중 하나로 예상할 수 있다.

철산화물/CaO/Fe(II) 시스템은 시멘트의 성분을 철산화물과 CaO로 가정하여 시멘트/Fe(II) 시스템을 모의한 것이다. CaO는 시멘트 수화반응으로 생성되는 침전물의 주요성분중의 하나이며 제한된 조건에서 반응성을 갖기도 한다.^{10,15)}

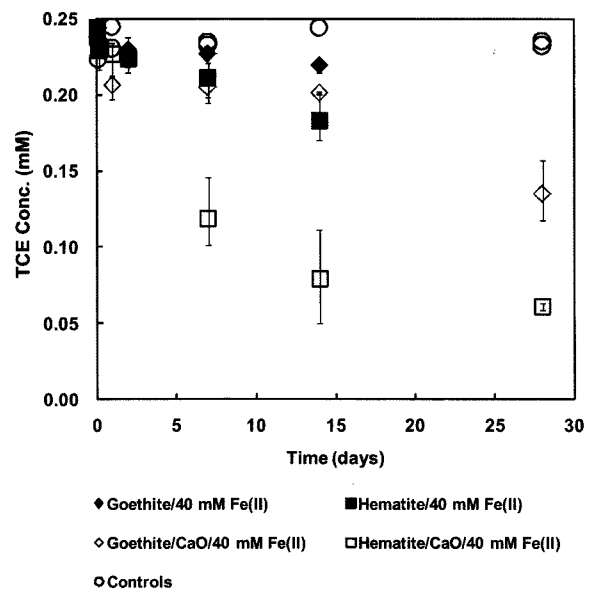


Fig. 1. Effect of addition of CaO in iron oxide mineral/Fe(II) systems.

Fig. 1은 철산화물/Fe(II)과 철산화물/CaO/Fe(II) 시스템의 시간에 따른 TCE 분해경향을 나타낸 것이다. 철산화물은 침철석과 적철석으로 모의하였으며 pH에 의한 영향을 배제하기 위하여 NaOH를 이용하여 pH 12 이상으로 유지하였다. 철산화물/Fe(II) 시스템에 의한 TCE 분해는 유사 1계 모델로 가정하였을 때 침철석/Fe(II) 시스템의 분해속도 상수 k 가 0.0052 d^{-1} , 적철석/Fe(II) 시스템은 0.0180 d^{-1} 로 적철석이 보다 우수한 분해능을 보였으나 두 시스템 모두 시멘트/Fe(II) 시스템에 비해 훨씬 낮은 반응성을 나타내었다. 시멘트의 주성분인 CaO 주입결과 적철석/CaO/Fe(II) 시스템 0.0716 d^{-1} , 침철석/CaO/Fe(II) 시스템은 0.0165 d^{-1} 로 철산화물/Fe(II) 시스템과 비교하여 3배 이상 분해속도가 증가하였다. 칼슘 산화물 첨가로 인한 TCE 분해능 증진 효과는 pH 버퍼로서의 역할 이외에 분해 사이트를 제공하거나 촉매로서의 역할을 수행하는 것으로 판단된다.

3.1.2. Fe(II) 주입량에 따른 TCE 분해능

철산화물/Fe(II) 시스템의 CaO 첨가에 따른 분해속도의 증가는 시멘트/Fe(II)이 타 시스템에 비해 우수한 분해능을 갖는 이유라고 추정할 수 있다. 이에 본 연구에서는 가장 우수한 반응성을 보인 적철석/CaO/Fe(II) 시스템을 이용하여 Fe(II) 주입량에 따른 kinetic을 시멘트/Fe(II) 시스템과 비교 고찰하였다. 적철석/CaO/Fe(II) 조합은 시멘트에 가장 많이 존재하는 oxide인 CaO와 시멘트 내에 존재하는 Fe(III)을 모의한 것으로 Hwang and Batchelor¹¹⁾에 의해 제안된 시멘트/Fe(II) 시스템의 유효성분 가설인 Fe(II)-Fe(III) (수)산화물 형성에 최적화 되어 구성된 시스템이다.

Fig. 2는 Fe(II) 주입량에 따른 적철석/CaO/Fe(II) 시스템의 TCE 분해경향을 나타낸 것이다. 적철석/CaO/Fe(II) 시스템은 주입된 Fe(II)량이 증가함에 따라 보다 높은 TCE 분해 효율을 보였다. 분해속도가 가장 빠른 400 mM의 Fe(II)이 주입된 경우 TCE는 5일안에 99% 이상 분해되었으며 100 mM의 Fe(II)이 주입된 경우에도 20일안에 99% 이상 분해되었다. Fe(II)이 주입되지 않은 CaO/적철석에서는 TCE 분해가 일어나지 않았다. 컨트롤 시료(물+TCE)의 TCE 농도는 반응시간 동안 초기 농도를 계속 유지함으로써 본 반응조에서 TCE 제거기작은 환원반응 이외에 다른 요소는 없는 것을 증명하였다.

Table 2는 시멘트/Fe(II) 시스템과 적철석/CaO/Fe(II) 시스템의 TCE 분해 경향을 유사 1계 모델로 가정하였을 때 각 시스템의 속도상수를 나타낸 것이다. 두 시스템의 비교 결과 적철석/CaO/Fe(II) 시스템의 TCE 분해속도는 Fe(II) 주입량에 따라 분해능이 증가하는 시멘트/Fe(II) 시스템과 같은 경향을 보였고 분해속도상수 $k(\text{d}^{-1})$ 의 정량적인 비교 결과 적철석/CaO/Fe(II) 시스템이 시멘트/Fe(II) 시스템에 상응하는 TCE 분해능을 가짐을 알 수 있다. 따라서, 시멘트/Fe(II) 시스템의 TCE 분해 주요 기작으로서 시멘트의 구성성분인 칼슘 산화물과 3가철 산화물이 주입된 Fe(II)에 의해 개질되어 반응 부위로 작용할 수 있을 것으로 판단된다.

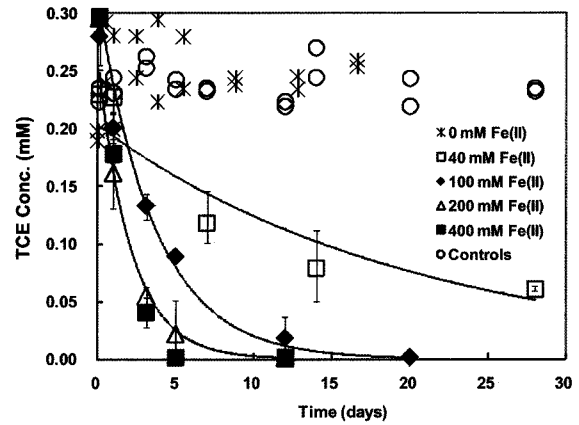


Fig. 2. Kinetics of TCE degradation by the hematite/CaO/Fe(II) systems with the amendment of various concentrations of Fe(II). The error bars are ranges of measured TCE concentrations. Some error bars are smaller than the symbols. Curves represent pseudo-first-order fits.

Table 2. Comparison of pseudo-first-order rate constants obtained from two different systems^{a,b}

Fe(II) dose(mM)	Cement/Fe(II) ^c	hematite/CaO/Fe(II)
	$k(\text{d}^{-1})^d$	$k(\text{d}^{-1})^d$
40	0.28(±5.4%)	0.079(±27.8%)
100	0.47(±4.4%)	0.26(±15.8%)
200	0.73(±25.6%)	0.67(±19.4%)
400	1.2(±9.1%)	0.71(±13.1%)

^aInitial concentrations of TCE was 0.25 mM.

^bMass ratio of solid to solution was 0.1.

^cPseudo-first-order rate constants from the previous study^{3,4)}

^dUncertainties for rate constants represent 95% confidence limits

3.2. Fe(II) and sulfate sorption kinetic

본 연구에서 반응제로 주입된 Fe(II)의 거동은 가장 중요한 변수이다. 기존 연구에서 밝혀졌듯이 Fe(II)은 수용액 상태로 존재할 때 보다 고체상으로 존재할 때 큰 반응성을 갖는 것으로 알려져 있다. 기존의 연구에 의해 밝혀진 반응성을 갖는 Fe(II) 화학종은 철산화물 표면에 흡착되어 표면 착물을 형성하거나^{16,17)} 새로운 광물로 전환되는^{6,18)} 기작을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서, 시멘트/Fe(II)의 TCE 반응 기작 역시 기존에 밝혀진 반응성을 갖는 Fe(II) 화학종의 생성에 의한 것으로 예상할 수 있다. 이에 본 연구에서는 시스템 내에서의 Fe(II)의 화학적인 변화를 알아보려고 시멘트/Fe(II) 시스템과 적철석/CaO/Fe(II) 시스템에 의한 TCE 분해 과정에 수용액상의 Fe(II)와 Fe(III)의 농도변화를 관찰하였다.

Fig. 3은 시멘트/Fe(II)과 적철석/CaO/Fe(II) 시스템에서의 시간에 따른 Fe(II), Fe(III)의 농도와 pH 변화를 나타낸 것이다. 시멘트/Fe(II) 시스템에서 주입된 Fe(II)은 0.5 day 내에 대부분 고체상으로 이동하였다. 적철석/CaO/Fe(II) 시스템에서의 Fe(II)의 변화 역시 시멘트/Fe(II)에서와 마찬가지로 고체상으로 빠르게 sorption되는 거동을 보였다. Fe(III)은 초

기 Fe(II)의 주입으로 낮은 pH 영역에서 1~3 mM의 Fe(III)이 용출되어졌으나 pH가 알칼리 영역까지 증가함에 따라 수용액상에 거의 존재하지 않았다. Fe(II) 주입 없이 시멘트와 적철석/CaO만 존재할 때는 pH 12 이상을 유지하였고 주입된 Fe(II)이 없기 때문에 Fe(II), Fe(III) 모두 검출한계 이하로 나타났다. 실험결과에 따르면 타 연구와 마찬가지로 Fe(II)은 솔리드와 조합되어 반응성을 갖는 것을 알 수 있다. 이제 중요한 것은 솔리드에 흡착된 Fe(II)이 어떤 화학종으로 변환되어 반응성을 갖느냐 하는 문제이다. 반응 초기 Fe(II)의 고체상으로의 이동과 Fe(III)의 용출은 Hwang and Batchelor¹¹⁾에 의해 제안된 Fe(II)-Fe(III) (수)산화물의 형성이 본 실험결과에 의해서도 가장 가능성 있는 가설임을 알 수 있다.

Fig. 4는 시멘트/Fe(II)과 적철석/CaO/Fe(II) 시스템의 TCE 분해 과정에 수용액상의 SO₄²⁻의 농도 변화를 시간에 따라 나타낸 것이다. 황산 제1철로 주입된 200 mM의 SO₄²⁻이온은 반응시간 0.5일 이내에 90%가 고체상으로 이동하는 경향을 보였다. Fe(II)의 반응초기 거동과 유사한 모습을 보임으로써 sulfate 역시 반응초기 유효성분 구성에 있어 참여 가능한 이온임을 알 수 있다.

시멘트/Fe(II)과 적철석/CaO/Fe(II) 시스템에서의 Fe(II), SO₄²⁻의 sorption kinetic 결과를 정리해 보면 시스템에 수용액상으로 주입된 Fe(II)과 SO₄²⁻가 반응 초기 고체상으로 빠르게 이동하여 Fe(III)과 반응하여 TCE 분해능을 갖는 형태로 변형된다고 판단된다. Fe(II)과 Fe(III)이 조합되고 SO₄²⁻가 참여하는 반응은 GR_{SO4}(Fe^{II}₄Fe^{III}₂(OH)₁₂SO₄ · yH₂O)의 구성과 매

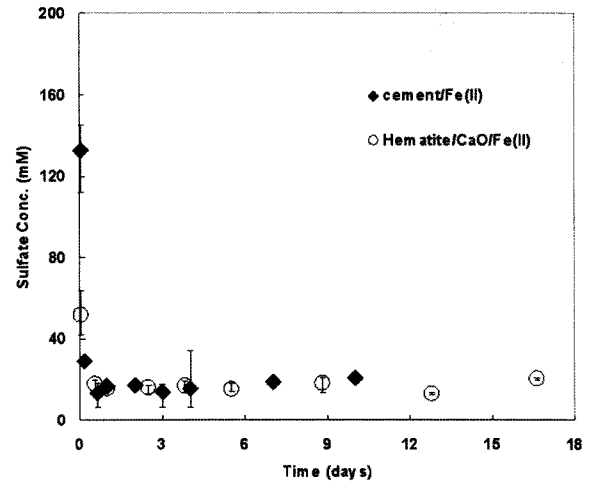


Fig. 4. Sulfate sorption kinetics. Experimental conditions : solid = 2.24 g/22.4 mL water(S/L = 0.1), [SO₄²⁻] = 200 mM, TCE Conc. = 0.25 mM.

우 유사함을 할 수 있다. GR_{SO4}에 의한 PCE, TCE 등의 염화에틸렌 계열의 물질은 효과적으로 분해되는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 따라서 앞서 가설한 기작의 하나인 Fe(II)-Fe(III) (수)산화물은 본 시스템의 유효성분의 한 축을 구성하는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 시멘트/Fe(II) 시스템에 의한 TCE 분해능과 반응 기작을 규명하기 위해 시멘트와 Fe(II)의 uptake 실험과 주요한 이온들의 거동을 분석함으로써 가능한 유효성분의 변수를 고찰하였다. 또한 시멘트 내에 존재하는 3가철 산화물과 주입된 Fe(II)에 의한 유효성분 구성을 모의한 적철석/CaO/Fe(II) 시스템을 이용하여 TCE 분해 경향과 주요 이온들의 거동 분석을 통해 최종적으로 시멘트/Fe(II) 시스템의 TCE 분해 기작을 제안하고자 하였다. 본 연구의 결론은 다음과 같다.

- 1) 반응제로서 주입된 Fe(II)은 타 연구결과와 마찬가지로 반응초기 고체상으로 이동하여 반응성을 갖는 화학종으로 변환되는 것으로 나타났다.
- 2) 시멘트/Fe(II) 시스템에서 TCE 분해에 있어 분해반응을 일으킬 수 있는 유효성분의 시간에 따른 농도 변화를 고찰해 본 결과 시멘트/Fe(II) 시스템에서의 TCE 분해반응은 반응 초기에 수용액상의 Fe(II)이 시멘트 수화물 표면으로 흡착 또는 침전 반응에 의해 유효성분이 구성되고, SO₄²⁻ 또한 TCE 분해 가능한 유효성분으로 참여하는 것으로 나타났다.
- 3) 시멘트/Fe(II) 시스템을 모의한 적철석/CaO/Fe(II) 시스템에 의한 TCE kinetic 실험결과 TCE 분해속도는 Fe(II) 주입량에 따라 증가하는 경향을 보였으며 시멘트/Fe(II) 시스템에 상응하는 분해능을 보였다. 실험결과 시멘트/Fe(II) 시스템과 상응하는 분해속도를 보였다. 사항을 밝혀냈으며 따라서

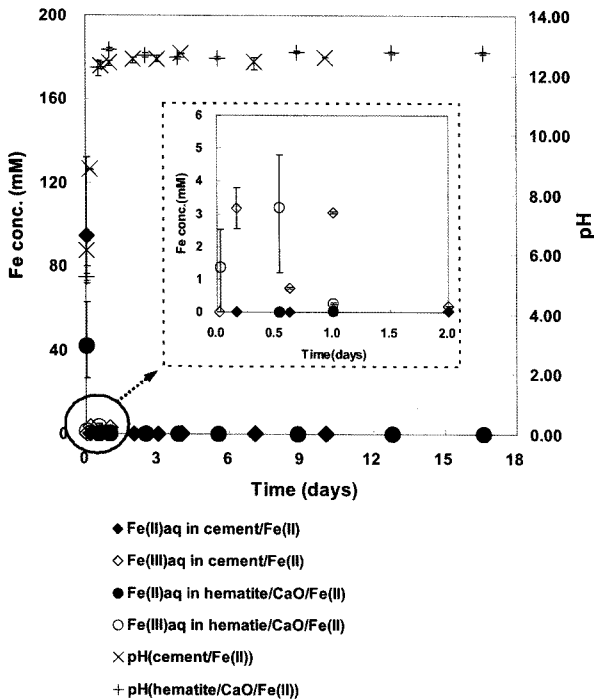


Fig. 3. Fe(II) sorption kinetics. Experimental conditions : solid = 2.24 g/22.4 mL water(S/L = 0.1), [Fe(II)] = 200 mM, TCE Conc. = 0.25 mM. Some error bars are smaller than the symbols.

본 시스템이 시멘트/Fe(II) 시스템의 TCE 분해 유효성분과 매우 근접함을 알 수 있다. 또한 본 시스템의 Fe(II)과 SO_4^{2-} 의 거동이 시멘트/Fe(II)과 일치하였으며 $GRSO_4$ 의 구성 성분으로 작용된다고 판단된다.

4) 시멘트/Fe(II) 시스템은 수용액상의 Fe(II)이 시멘트 수화물중의 Fe(III), SO_4^{2-} 등과 반응하여 $GRSO_4$ 계열의 새로운 Fe(II)-Fe(III) (수)산화물을 형성하여 염소계 유기용제를 효과적으로 분해시키는 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업(2005-083-031-022)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Klausen, J., Trober, S. P., Haderlein, S. B., and Schwarzenbach, R. P., "Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2396~2404(1995).
- Pecher, K., Haderlein, S. B., and Schwarzenbach, R. P., "Reduction of polyhalogenated methanes by surface-bound Fe(II) in aqueous suspensions of iron oxides," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1734~1741(2002).
- Cui, D. and Eroksten, T. E., "Reduction of Pertechetate in Solution by Heterogeneous Electron Transfer from Fe(II)-Containing Geological Material," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2263~2269(1996).
- Klausen, J., Trober, S. P., Haderlein, S. B., and Schwarzenbach, R. P., "Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2396~2404(1995).
- Liger, E., Charlet, L., and Cappellen, P. V., "Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II)," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 2939~2955(1999).
- Pecher, K., Haderlein, S. B., and Schwarzenbach, R. P., "Reduction of polyhalogenated methanes by surface-bound Fe(II) in aqueous suspensions of iron oxides," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1734~1741(2002).
- Elsner, M., Schwarzenbach, R. P., and Haderlein, S. B., "Reactivity of Fe(II)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 799~807(2004).
- Jeon, B. H., Dempsey, B. A., and Burgos, W. D., "Kinetics and mechanisms for reactions of Fe(II) with iron(III) oxides," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3309~3315(2003).
- Jeon, B. H., Dempsey, B. A., Burgos, W. D., and Royer, R. A., "Reactions of ferrous iron with hematite," *Colloids Surface A*, **191**, 41~45(2001).
- Lee, W. and Batchelor, B., "Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 2. Green rust," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 5348~5354(2002).
- Hwang, I. and Batchelor, B., "Reductive dechlorination of tetrachloroethylene by Fe(II) in cement slurries," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 5017~5022(2000).
- Hwang, I. and Batchelor, B., "Reductive dechlorination of tetrachloroethylene in soils by Fe(II) based degradative solidification/stabilization," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3792~3797(2001).
- Hwang, I., Park, H. J., Kang, W. H., and Park, J. Y., "Reactivity of Fe(II)/cement systems in dechlorinating chlorinated ethylenes," *J. Hazard. Mater.*, **118**, 103~111(2005).
- James W. Ball, D. Kirk Nordstrom, R. Blaine McCleskey, and Tanya Bangthanh To, "A new method for the direct determination of dissolved Fe(III) concentration in acid mine waters," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(5), 807~813(1999).
- Taylor, H. F. W., *Cement Chemistry*, 2nd ed., Thomas Telford(1997).
- Hofstetter, T. B., Schwarzenbach, R. P., and Haderlein, S. B., "Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 519~528(2003).
- Erbs, M., Hansen, H. C. B., and Olsen, C. E., "Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron (II) iron(III) hydroxide sulfate(green rust)," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 307~311(1999).
- Maitheepala, R. A. and Doong, R. A., "Synergistic effect of copper ion on the reductive dechlorination of carbon tetrachloride by surface-bound Fe(II) associated with goethite," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 260~268(2004).
- Hall, A., Harrowfield, J., HART, L. J., and McCormick, P., "Mechanochemical Reaction of DDT with Calcium Oxide," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(12), 3401~3407(1996).