大 韓 土 木 學 會 論 文 集
第28卷 第1B號 · 2008年 1月
pp. 149 ~ 152

FeO/Fe(II) 시스템에서 TCE의 제거 특성

Characteristics of the TCE removal in FeO/Fe(II) System

성동준* · 이윤모** · 최원호*** · 박주양****
Sung, Dong Jun · Lee, Yun Mo · Choi, Won Ho · Park Joo yang

Abstract

The reaction between iron oxide and ferrous iron is known to be the adsorption of ferrous iron onto the oxide surfaces that produces Fe(II)-Fe(III) (hydr)oxides and ferrous oxide oxidized to ferric ion which is the reducing agent of the target compounds. In our investigations on DS/S using ferrous modified steel slag, the results did not follow the trends. FeO and Fe(II), the major component of steel slag, were used to investigate the degradation of TCE. Degradation did not take place for the first and suddenly degraded after awhile. Degradation of TCE in this system was unexpected because Fe(II)-Fe(III) (hydr)oxides could not be produced in absence of ferric oxide. In this study, the characteristics of FeO/Fe(II) system as a reducing agent were observed through the degradation of TCE, measuring byproducts of TCE and the concentration of Fe(II) and Fe(III). Adsorption of ferrous ion on FeO was observed and the generation of byproducts of TCE showed the degradation of TCE by reduction in the system is obvious. However it did not correspond with the typical reducing mechanisms. Future research on this system needs to be continued to find out whether new species are generated or any unknown mineral oxides are produced in the system that acted in the degradation of TCE.

Keywords : *Fe(II), FeO, TCE, Reduction*

요 지

철의 환원 특성에 관한 연구는 이미 널리 수행되었으며 특히 미네랄과 2가철의 반응 메커니즘은 2가철의 흡착이나 바운드를 통해 Fe(II)-Fe(III) (hydr)oxides를 생성하여 2가철이 3가철로 산화됨으로써 물질을 환원시키는 것으로 받아들여지고 있다. 그러나 2가철로 개질된 재강슬래그를 이용한 DS/S 실험과정에서 이러한 메커니즘으로 설명하기 힘든 현상을 발견하였다. 재강슬래그의 주요 성분중의 하나인 FeO와 Fe(II)만을 이용하여 TCE의 분해과정을 실험해 본 결과 초기 TCE의 분해가 이루어지지 않다가 급속히 분해되는 현상을 보였으며 이러한 시스템에서 TCE의 분해는 예상치 못한 결과였다. FeO/Fe(II) 시스템은 3가철이 존재하지 않기 때문에 기존의 Fe(II)-Fe(III) (hydr)oxides를 형성하는 환원 메커니즘으로는 설명할 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 TCE의 분해실험과 분해 부산물의 측정, 2가철과 3가철을 확인함으로써 FeO/Fe(II) 시스템의 환원특성을 확인해 보고자 하였다. 실험 결과 2가철이 FeO에 흡착 또는 바운드 되는 것을 확인 할 수 는 있었으나 기존의 메커니즘으로 설명하기에는 부족한 부분이 있었다. 분해부산물들을 통해 환원으로 인한 TCE의 분해는 의심의 여지가 없었으나 FeO/Fe(II) 시스템이 새로운 species를 형성하는지, 혹은 FeO에 Fe(II)가 흡착 또는 바운드 되어 이제껏 알려지지 않은 형태의 새로운 미네랄 상을 형성하는지는 좀 더 상세한 연구가 필요하다.

핵심용어 : 2가철, 산화철, 트리클로로에틸렌, 환원

1. 서 론

제강슬래그는 분해성 고형화/안정화 시스템에서 시멘트를 대체할 수 있는 경제적인 산업부산물로서 Fe(II)로 개질시킨 슬래그는 시멘트/Fe(II) 시스템(Kang, 2006, Hwang 등, 2001, 2005)보다 큰 유기용제 분해능을 갖는다. 하지만 슬래그는 그 자체로 복잡한 조성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 다양한 시멘트 수화물의 형성으로 인해 반응 메커니즘에 관한 연구가 매우 어려운 실정이다. 제강슬래그의 조성은 시멘트와 매우 유사하나 시멘트에 비해 Iron oxide가 다량 함유되어 있는 것이 특징이다. 수용액상의 Fe(II)이 조합된 산화철의 반응성은 널리 알려진 연구결과이다(Cui, 1996; White, 1996; Liger, 1999; Lee 등, 2002). 본 연구는 제강슬래그/Fe(II) 시스템의 반응 메커니즘을 규명 하던 중 제강슬래그 내 존재하는 산화철의 영향을 알아보기 위하여 실시한 FeO/Fe(II) 시스템의 TCE 분해 실험 결과의 특이성을 바탕으로

*한양대학교 토목공학과 석사과정 (E-mail : aurasdj@hanyang.ac.kr)
**한양대학교 토목공학과 석사 (E-mail : thirdhand@hanyang.ac.kr)
***정회원 · 한양대학교 토목공학과 박사과정 (E-mail : wonhochoi@hanyang.ac.kr)
****정회원 · 교신저자 · 한양대학교 토목공학과 부교수 (E-mail : jooypark@hanyang.ac.kr)

시작되었다. 2가철로 개질 된 재강슬래그 시스템에서 TCE를 분해하는 유효성분을 규명하기 위하여 슬래그의 주요 성분 중 하나인 FeO만을 2가철과 반응시켰을 때 초기에는 아무런 분해반응도 일어나지 않았다. 그러나 일정시간 즉 2가철로 개질된 슬래그의 TCE 분해 시간을 지나서 급속하게 TCE가 분해되는 것을 확인 할 수 있었다. FeO의 관용명은 Wustite로 비화학양론적 조성을 갖고 있으며 엄밀한 화학식은 Fe1-xO로서 P-type의 산화물이다. FeO가 함유하고 있는 철의 형태는 2가철이 대부분이며 3가철의 함유량은 지극히 낮다고 할 수 있다. 이렇게 2가철만이 존재한다고 가정할 수 있는 상태에서 초기에 분해가 전혀 일어나지 않다가 시간의 경과 후 갑작스럽게 분해되는 현상을 단순히 반응시간의 지연으로만 파악하기에는 이 시스템이 갖고 있는 특성과 기존의 TCE 환원 메커니즘을 고려해 볼 때 어려운 부분이 있었다. 이러한 현상을 설명하기 위하여 FeO/Fe(II) 시스템에 의한 TCE 분해 시 생성되는 분해 부산물을 측정함으로서 분해특성을 확인하고 또한, FeO/Fe(II) 시스템에서의 Fe(II), Fe(III)의 농도변화를 분석하여 시스템 내에서 일어나는 메커니즘을 예측하고자 하였다. 이러한 현상은 이제껏 받아들여져 왔던 메커니즘 외에 다른 메커니즘의 가능성을 시사하며 환원메커니즘의 이해에 있어 다양한 접근을 고려해 볼 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

TCE(99.5%, Aldrich)는 methanol(99.9% HPLC grade, Fisher Scientific)에 용해시켜 사용하였으며 TCE 추출 용매로 hexane(99.9% HPLC grade, Fisher Scientific)을 사용하였다. FeO/Fe(II) 시스템을 이용한 실험에서는 FeO(Hanawa chemical pure)와 $FeSO_4$(99.5%, Acros Organics)를 용해시켜 주입하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 회분식 슬러리 실험

슬러리 실험의 반응조는 borosilicate 재질의 24 mL 용량의 vial을 사용하였고, TCE의 휘발과 Fe(II) 산화에 의한 영향을 최소화하기 위하여 vial 마개의 septum에 lead foil tape와 teflon film를 부착하였다. 반응조에는 Fe(II) 수용액 200 mM과 매질을 0.1의 비로 주입하고 gas-tight syringe를 이용하여 TCE를 주입한다. 샘플은 8 rpm의 속도로 tumbler에서 연속적으로 교반시킨다. 샘플링 시에는 3분간 1500 rpm의 속도로 원심 분리한 샘플의 상등액을 취하여 수용액상의 TCE와 분해부산물(아세틸렌, 에틸렌, 에탄)을 측정하고 선별된 이온인 Fe(II), Fe(III)를 분석한 후 pH를 측정하였다.

2.2.2 분석방법

TCE의 정량 분석은 GC-ECD(GC-17A, Shimadzu, Japan)를 이용하였다. 아세틸렌, 에틸렌, 에탄은 기체상 분석을 위하여 샘플링 용액의 상등액 중 10 mL를 24 mL vial에 취한 후에 쉐이커에서 200 rpm속도로 5분간 교반한 후, 액체상과 기체상이 평형이 이루어지도록 5시간 동안 방치하였다. 분석시에는 액체상과 기체상이 평형이 이루어진 시료에 대하여 헤드 스페이스상의 기체를 gas-tight syringe로 취하여 GC-FID (M600D, Younglin, Korea)로 분석하였다. 기체상의 농도는 Henry's law을 적용하여 계산하였다(Gossett, 1987). Iron은 Ferrozine method에 따라 UV-VIS Spectrometer (Shimadzu UV mini, Japan)를 이용하여 수용액상의 Fe(II), Fe(III)을 분석하였다. pH는 Orion사의 685 model을 사용하여 측정하였다. 컨트롤은 TCE의 강한 휘발성으로 인한 손실을 확인하기 위해 물과 TCE만을 주입하여 비교하였다.

3. 결 과

3.1 FeO/Fe(II) 시스템에 의한 TCE 분해 특성

본 연구에서는 FeO의 TCE 분해 메커니즘을 확인하기 위하여 FeO와 수용액상의 Fe(II)을 이용한 TCE 분해능 실험을 실시하였다. 그림 1은 FeO/200 mM Fe(II) 시스템에 의한 TCE 농도변화를 나타낸 것이다. TCE 초기농도는 0.25 mM이고 S/L 비는 0.1로 하여 수행하였다. FeO/Fe(II) 시스템에 의한 TCE 분해는 일반적인 환원 분해 경향과는 전혀 다르게 일정시간 이후 갑작스럽게 분해가 일어나는 경향을 보였다. 일반적으로 2가철이 주입된 미네랄에서 환원이 일어나는 경우는 3가철을 포함하는 미네랄 표면에 2가철이 바운드 되면서 산화되어 물질을 환원시키는 것으로 알려져 있다(Hofstetter, 2003; Jeon, 2003, 2005). 그 메커니즘에 대한 연구는 이미 널리 수행되었으며 2가철과 3가철이 미네랄 표면에서 Fe(II)-Fe(III) (hydr)oxides을 생성하여 환원능을 갖는 것으로 받아들여지고 있다(Erbs, 1999; Maitheepala, 2004). 그러나 Fe/FeO system에서는 이러한 일반적인 환원능을 가질 수가 없는 것으로 예상되었다. FeO의 경우 앞서 언급한 Fe(II)-Fe(III) (hydr)oxides를 생성할 수 있는 3가철을 함유하고 있지 않을 뿐만 아니라, 또한 전체 시스템에서 3가철 이온이 생성될 수 있는 환경을 가지고 있지 않기 때문이다. 또한 일반적인 분해의 kinetic test에서의 분해 시작 시간 동안에는 아무런 반응도 보이지 않았으며 FeO에 2가철 이온이 표면에 흡착 또는 바운드 되는 것이 관찰되지도

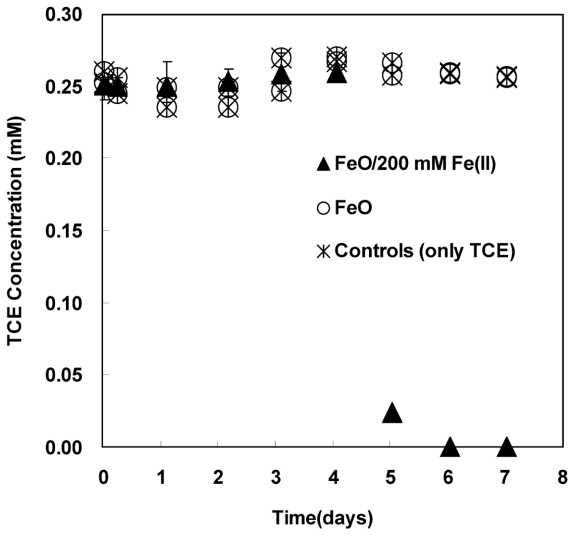

Fig. 1 Concentration of TCE in FeO/Fe(II) system

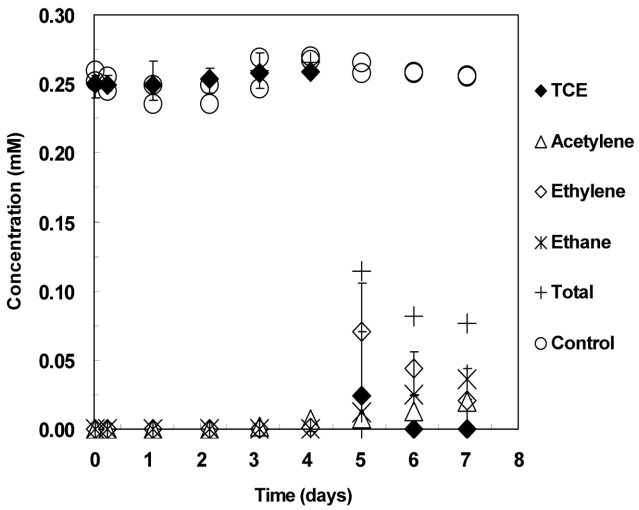

Fig. 2 Concentration of acetylene, ethylene, ethane of TCE byproducts in FeO/Fe(II) system

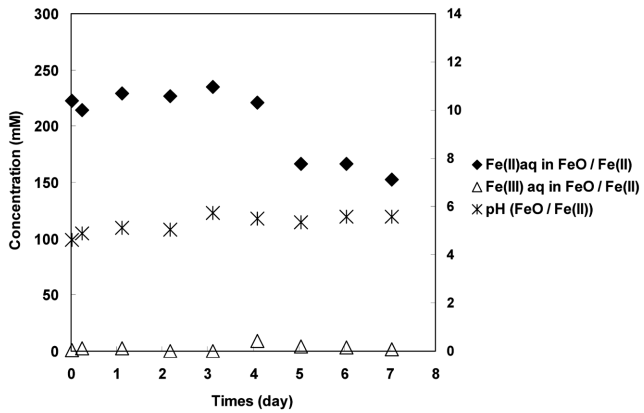

Fig. 3 Concentration and pH of Fe(II), Fe(III) in FeO/Fe(II) system

않았다. 그러나 일정시간이 지난 후 갑작스런 분해가 일어났으며 분해가 일어나는 시점에서 흡착 또는 바운드되는 것을 관찰 할 수 있었다. 그러나 Fe(II)이 주입되지 않은 FeO 시스템에서는 TCE 분해가 전혀 발생하지 않았다. 따라서 주입된 수용액상의 Fe(II)은 FeO와 일정시간 반응 후 반응성을 갖는 화학종 형태로 변환되거나 이제껏 알려지지 않은 새로운 미네랄 상이 형성되는 것으로 판단된다.

3.2 FeO/Fe(II) 시스템에 의한 TCE 분해 부산물

TCE는 제강슬래그 내 구성성분인 FeO와 Fe(II)의 조합으로 매우 빠른 속도로 분해되는 것으로 나타났다. 이에 본 연구에서는 FeO/Fe(II) 시스템에 의한 TCE 분해 부산물을 측정하여 본 시스템의 반응경로 특성을 확인하였다. 그림 2는 FeO/Fe(II) 시스템에서 TCE의 환원성 탈염소화 반응 시 TCE와 분해 부산물의 반응 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 것이다. TCE와 Fe(II)의 초기 농도는 각각 0.25 mM과 200 mM이다. 반응시간 동안 control 시료의 TCE 회수능력으로부터 TCE의 농도 감소가 흡착이나 휘발에 의한 것이 아니라 FeO/Fe(II)에 의한 환원성 탈염소화 반응에 의한 것임을 알 수 있다. 분해 부산물 분석 결과 기존의 DS/S 관련 시스템(시멘트, 슬래그)과 달리 아세틸렌보다 에틸렌과 에탄이 더 높은 농도로 검출되었다. 이는 기존의 시스템보다 훨씬 강력한 분해능을 갖는 유효성분이 구성되었기 때문으로 판단된다. 그러나 TCE의 무해화 가스(아세틸렌, 에틸렌, 에탄)로의 회수율은 약 30%정도로서, 기존에 밝혀진 부산물 이외에 다른 분해부산물로 생성 되었을 것으로 판단된다. 회수율을 낮았지만 이러한 결과는 Fe/FeO 시스템에서 TCE의 분해가 다른 경로가 아닌 환원의 경로를 통해서 분해된다는 것은 확실하며 이러한 결과는 Fe(III)이 존재하지 않는 이 시스템에서 이제껏 알려진 일반적인 환원의 메커니즘으로는 설명이 불가능하다는 것을 알 수 있다.

3.3 FeO/Fe(II) 시스템에서의 Fe(II), Fe(III) 거동

그림 3은 FeO/Fe(II), FeO 시스템에서의 수용액상의 Fe(II), Fe(III) 농도와 pH를 나타낸 것이다. FeO/Fe(II) 시스템에서 Fe(II) 농도는 TCE 분해가 거의 이뤄지지 않는 동안에는 200 mM 이상을 유지하다 TCE 분해가 이뤄지는 시점에서 일정량의 Fe(II)이 고체상인 FeO로 흡착된 후 유지되는 경향을 보였다. Fe(III)은 반응시간 내에 거의 분석되지 않았다. 이 시스템에서 Fe(III)가 생성될 수 있는 물질이 없고 반응의 결과로 2가철이 3가철로 산화되는 환경이 아니기 때문에 메커니즘의 규명을 위해 철의 농도변화를 관찰하였다. FeO/Fe(II) 시스템 내에서 Fe(II)은 TCE가 분해되기 시작하는 시점에 FeO로 흡착되어 유효성분을 구성하는 것으로 판단된다. 그러나 이 유효성분이 일반적으로 알려진 Fe(II)-Fe(III) (hydr)oxides의 형태를 갖고 있다고 말할 수는 없다. 시스템의 pH는 반응시간동안 6 이하의 낮은 pH를 유지하였으며 이는 수용액상의 존재하는 산성 Fe(II) 염의 영향이다. 낮은 pH 영역에서의 FeO/Fe(II)시스템의 TCE 분해 특성은 시멘트와 달리 낮은 pH 영역에서도 분해능을 갖은 슬래그의 특징과 일치한다.

4. 결 론

본 연구에서는 제강슬래그 내 구성 성분인 FeO를 이용하여 TCE 분해능과 그 부산물을 측정함으로써 FeO/Fe(II) 시스템의 TCE 반응 메커니즘에 접근하고자 하였다. 본 연구의 결론은 다음과 같다. 재강슬래그와 Fe(II)를 이용한 TCE의 분해실험과정 중 재강슬래그의 특성적 물질인 FeO가 Fe(II)와 반응하여 TCE를 분해시키는 것을 발견하였다. 이러한 결과는 기존 연구와는 달리 일반적인 Fe(II)와 Fe(III)가 존재하는 환원특성을 보여주었다. 이 시스템은 Fe(III)를 함유하고 있지 않은 FeO만이 존재하며 FeO가 Fe(III)를 발생시키지 못한다는 점을 고려할 때 이러한 결과는 쉽게 설명되어지지 않는다. FeO/Fe(II) 시스템에 의한 TCE 분해 시 무해화 가스로의 회수율은 30%로 분석됐다. 이것은 FeO/Fe 시스템이 일반적으로 알려진 환원과정을 통해 TCE를 분해했음을 확인시켜 준다. 또한 이 실험의 계기가 된 DS/S의 시멘트/Fe(II)와 슬래그/Fe(II) 실험결과에서 보여주는 분해 부산물의 비가 다르며 아세틸렌보다 에틸렌과 에탄이 더 높은 농도로 검출됨으로써 더욱 더 강력한 환원능을 갖는 것으로 예측 가능하다. 따라서 이 시스템이 다른 경로를 통해 TCE를 분해한 것이 아니라면 일반적인 환원메커니즘으로 알려져 있는 Fe(II)-Fe(III) (hydr)oxides의 형성으로 설명되어져

야 하는데 앞서 Fe분석 결과에서 보듯이 Fe(III)가 존재하지 않는 환경이라는 것이 이러한 설명으로는 결과를 분석하기 어려움을 보여준다. 실험 과정에서 FeO/Fe(II) 시스템에서 주입된 Fe(II)은 TCE가 분해되는 시점에 고체상인 FeO로 일정량 흡착되어 분해능을 갖는 현상이 관찰되었다. 이것은 FeO에 흡착된 Fe(II)이 반응성을 갖는 화학종이나 새로운 미네랄 상으로 변환되어 TCE 분해 메커니즘을 이루는 것으로 설명할 수 있으며 이러한 알려지지 않은 화학종이나 새로운 미네랄 상에 대한 연구는 아직까지 이루어 지지 않고 있는 실정이다. 이 연구를 통해서 기존의 환원메커니즘과는 다른 경로의 환원메커니즘이 발견 될 수 도 있다는 가능성을 확인 할 수 있었다. 향후 연구에서는 중간분해부산물 및 미네랄 상에 대한 XRD, XPS 분석 등을 통해 좀 더 심도 있는 연구를 진행하고자 한다.

참고문헌

Cui, D. and Eriksen, T.E. (1996) Reduction of Pertechnetate in Solution by Heterogineous electron transfer from Fe(II)-containing Geological Material, Environ. Sci. Technol. Vol. 30, No. 7, pp. 2263-2269.

Erbs, M., Hansen, H.C.B., and Olsen, C.E. (1999) Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron(II) iron(III) hydrxide sulfate(green rust), Environ. Sci. Technol. Vol. 33. pp. 307-311.

Gossett, J.M. (1987) Measurement of Henry`s law constants for C1 and C2 chlorinated hydrcarbons. Environ. Sci. Technol. Vol. 21, pp. 202-208.

Hofstetter, T.B., Schwarzenbach, R.P., and Haderlein, S.B. (2003) Reactivity of fe(II) species associated with clay minerals, Environ. Sci. Technol. Vol. 37. pp. 519-528.

Hwang, I. and Batchelor, B. (2001) Reductive dechlorination of tetrachloroethylene in soils by Fe(II) based degradative solidification/stabilization, Environ. Sci. Technol. Vol. 35. pp. 3792-3797.

Hwang, I., Park, J.H., Kang, W.H., and Park, J.Y. (2005) Reactivity of Fe(II)/cement systems in dechlorinating chlorinated ethylenes, Hazard. Mater. Vol. 118. pp. 103-111.

Jeon, B.H., Dempsey B., and Burgos, W. (2003) Kinetics and mechanisms for reactions of fe(II) with iron(III)oxides, Environ. Sci. Technol. Vol. 37, No. 15, pp. 3309-3315.

Jeon, B.H., Dempsey B., Burgos, W., Barnett, M., and Roden, E. (2005) Chemical reduction of U(VI) by Fe(II) at the solid-water interface using natural and synthetic Fe(III) oxides, Environ. Sci. Technol. Vol. 39, No. 15, pp. 5642-5649.

Kang, W.H., Hwang, I., and Park, J.Y. (2006) Dechlorination of trichloroethylene by a steel converter slag amended with Fe(II), Chemosphere 62, pp. 285-293.

Lee, W.J. and Batchelor, B. (2002) Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 1. pyrite and magnetite, Environ. Sci. Technol. Vol. 36, pp. 5147-5154.

Liger, E., Charlet, L., and Van Cappellen, P. (1999) Surface catalysis of uranium(VI)reduction by iron(II), Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 63. pp. 2939-2955.

Maitheepala, R.A. and Doong, R.A .(2004) Synergistic effect of copper ion on the reductive dechlorination of carbon tetrachloride by surface -bound fe(II) associated with goethite, Environ. Sci. Technol. Vol. 38. pp. 260-268.

White, A.F. and Peterson, M.L. (1996) Reduction of aqueous transion metal species on the surfaces of Fe(II)-containing oxides, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 60, No. 20, pp. 3799-3814.

(접수일: 2007.8.27/심사일: 2007.11.1/심사완료일: 2007.11.1)