

합성 Calcium Sulfoaluminate계 시멘트 수화물의 Trichloroethylene (TCE) 제거능

하민규* · 고르파데 프라빈** · 김정주*** · 박주양****

Min-Gyu Ha*, Praveen A. Ghorpade**, Jeong-Joo Kim***, Joo-Yang Park****

Trichloroethylene (TCE) Removal Capacity of Synthesized Calcium Sulfoaluminate Minerals in Hydrated Cement-based Materials

ABSTRACT

Portland cement used as binding material in combination of ferrous iron for reductive dechlorination of chlorinated organics is already widely studied topic by several researchers. However there is no clear evidence about the component solely responsible in cement for trichloroethylene (TCE) dechlorination. Many researchers suspect that the ettringite, monosulfate phases associated with hydration of cement are responsible active agents for TCE dechlorination. This study deals with synthesizing different pure crystalline minerals like ettringite and monosulfate phases of cement hydration and check individual phase's TCE dechlorinating capacity in combination with ferrous iron. The results indicated that the synthesized minerals showed no reduction capacity for TCE. The findings in the present study is significant as it shows that ettringite and monosulfate phases which were suspected minerals by previous researchers for TCE dechlorination are not reactive. Hence it is suspected that some other mineral or mineral form in cement phase could be responsible for TCE degradation.

Key words : Monosulfate, Ettringite, Cement, Ferrous iron, Trichloroethylene

초록

고화제로 사용되는 포틀랜드 시멘트와 2가철을 이용하여 염소계 유기화합물을 탈염소화 시키는 기술은 많은 연구로부터 알려져 왔다. 하지만 TCE (trichloroethylene)의 탈염소화에 관계하는 명확한 유효물질 및 기작 규명은 요원한 상태이다. 많은 연구에서 ettringite와 monosulfate와 같은 시멘트 수화물질이 TCE의 탈염소화 반응에 관여할 가능성을 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 TCE의 탈염소화 반응에 유효물질로 예상 되어왔던 ettringite와 monosulfate를 별도로 합성하여, TCE 제거 실험을 수행함으로써 기존 시멘트/2가철을 사용한 TCE 분해제거에 관계하는 명확한 유효물질 및 기작을 규명 하고자 하였다. 실험결과, Fe^{3+} 및 Al^{3+} 로 구성된 ettringite, monosulfate 합성에 성공하였고, 이후 2가철을 첨가하여 TCE 분해실험에서 합성물의 분해능을 확인하였지만 뚜렷한 제거가 나타나지 않았다. 이는 기존문헌의 예상과는 상반된 결과를 나타냈으며, 실험결과를 통해 시멘트/2가철을 사용한 TCE 제거 실험의 분해기작을 예상할 수 있었다. 예상 되는 분해기작으로는 ettringite 및 monosulfate 외의 시멘트 수화물에 의한 것과 C_3A 외의 시멘트 클링커 화합물 그리고 시멘트 내 trace metal에 의한 영향일 것으로 추측하였다.

검색어 : 모노설페이트, 에트린자이트, 시멘트, 2가철, 트리클로로에틸렌

* 정희원 · 한양대학교 건설환경공학과 석사과정 (waithmg@gmail.com)

** 한양대학교 건설환경공학과 박사과정 (praveenghorpade1@gmail.com)

*** 한양대학교 건설환경공학과 박사과정 (jjkim@poscoenc.com)

**** 정희원 · 교신저자 · 한양대학교 건설환경공학과 교수 (Corresponding Author · Hanyang University · jooypark@hanyang.ac.kr)

Received January 29 2013, Revised March 25 2013, Accepted May 16 2013

1. 서론

Trichloroethylene (TCE)은 chlorinated ethylene계열의 물질로서 자연계로 유출시 환경에 심각한 악영향을 끼칠 수 있기 때문에 이를 방지하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다(Henschler 등, 1976; Rhomberg 등, 2000; Fuller 등, 1997). 그 중에서도 고형화/안정화(solidification/stabilization; S/S) 기술은 오염된 토양지하수 내의 TCE를 비롯한 염소계 유기화합물질을 제거하기 위한 목적으로 가장 널리 적용되는 기술 중 하나이다(Kovalick 등, 1992). 특히 시멘트와 2가철을 이용한 분해성 고형화/안정화(degradative S/S) 기술은 시멘트의 수화(hydration)에 의해 고정화된 오염물질이 시멘트 수화물과 2가철의 반응으로 생성되는 화합물에 의해 ethylene이나 ethane 등으로 환원적 탈염소화(reductive dechlorination) 처리되므로 더욱 효과적이다(Hwang 등, 2000, 2005; Jung 등, 2008). 그러나 시멘트의 수화반응은 매우 복잡할 뿐만 아니라 시멘트에 포함된 여러 가지 광물에 의해 다양한 수화물이 복합적으로 생성되므로(Taylor, 1997) TCE의 탈염소화에 관계하는 명확한 유효물질 및 기작의 규명은 아직 요원한 상태이다. Hwang 등(2008)은 hematite/2가철 시스템과 시멘트/2가철 시스템의 비교실험을 통해 green rust가 TCE 분해반응에 관련이 있을 수 있다고 추측하였다. 또한 Ko 등(2007)은 시멘트/2가철 시스템을 이용한 tetrachloroethylene (PCE)의 분해성 고형화/안정화 연구에서 기존 시멘트 수화물 중 monosulfate와 구조 및 형태가 유사한 물질을 발견하여 주요한 유효물질로 추측된다고 보고하였다. Bachelor 등(2000, 2008)은 Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} 로 구성된 광물로부터 생성된 시멘트 수화물이 TCE의 탈염소화 반응에 관여할 가능성을 보고한 바 있다. Ettringite와 monosulfate는 Al^{3+} 과 SO_4^{2-} 를 구성하고 있는 대표 시멘트 수화물로서, TCE의 분해반응에 유효물질로 추측되기도 하였다.

Ettringite와 monosulfate는 calcium sulfoaluminate계 시멘트 수화물로서 각각 Ca^{2+}/Al^{3+} 의 main column이 SO_4^{2-} 에 의해 결합된 육각기둥구조와 Ca^{2+}/Al^{3+} 의 main layer 사이에 SO_4^{2-} 의 interlayer가 존재하는 육각판상구조를 지니고 있다(Cavani, 1991). 이 광물들은 내부의 SO_4^{2-} 음이온이 외부의 음이온과 쉽게 치환되어 높은 이온교환능을 나타낼 뿐만 아니라 내부의 Al^{3+} 양이온도 외부의 양이온과 치환 가능한 성질을 지니고 있어(Woo 등, 2011; Choi 등, 2012) 시멘트 기반 고형화/안정화 처리시 중금속 및 음이온성 오염물질의 고정화에 크게 기여하는 것으로 알려져 있다(Sposito, 1986, 1994). 특히 내부의 Al^{3+} 가 Fe^{3+} 로 치환된 상태의 ettringite와 monosulfate는 일반적인 시멘트 수화물에서도 흔히 관찰되는 형태로서 그 광물구조나 화학적 성질은 치환 이전과 큰 차이가

없는 것으로 알려져 있다(Taylor, 1997; Baur 등, 2004). Ko 등(2007)은 TCE의 분해성 고형화/안정화 실험 후 잔류고형물 내에서 Al^{3+} 및 Fe^{3+} 와 결합된 형태의 monosulfate를 발견하고 이것이 TCE 분해반응에 밀접한 관련이 있을 가능성을 보고한 바 있다.

상기 언급된 여러 연구문헌들을 종합할 때, ettringite와 monosulfate는 시멘트/2가철 시스템을 이용한 TCE 환원분해 반응의 중심적 역할을 담당할 것으로 추측되는 가장 유력한 후보물질 중 하나이다. 그럼에도 불구하고 이 광물들이 TCE의 환원분해반응에 참여하는 물리화학적 기작이나 2가철과의 반응에 따른 2차 생성물질 및 그 작용 여부 등은 거의 알려진 바 없다. 특히 ettringite 및 monosulfate의 반응성을 명확히 살펴보기 위해서는 다른 시멘트 수화물이 공존하지 않거나 그 영향이 최대한 억제된 환경에서의 실험이 필수적이나, 시멘트 내 함유된 수많은 화합물에 의해 이는 현실적으로 매우 어려운 실정이다. 그러므로 순수한 ettringite 및 monosulfate를 합성하여 실험하는 방안이 유일한 대안이라 할 수 있으나 이와 같은 접근방법의 연구는 거의 전무한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 순수한 ettringite 및 monosulfate를 별도로 합성하고 이를 이용한 TCE 분해실험을 실시하여 상기 물질들의 TCE 분해능을 확인하고 분해기작을 규명하는 것을 목적으로 하였다. 이를 위하여 3가 양이온으로서 Al^{3+} 를 함유한 Al-ettringite 및 Al-monosulfate와 Fe^{3+} 를 함유한 Fe-ettringite 및 Fe-monosulfate를 합성하는 한편, 상기 합성물질들과 2가철을 이용한 TCE 분해제거 슬러리 실험을 수행하였다. 각 물질의 합성방법은 기존 연구문헌들의 합성방법을 일부 변경하여 ettringite 및 monosulfate를 합성하였으며(Baur 등, 2004; Clark 등, 1999), Scanning electron microscope (SEM)과 Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) 및 X-ray diffraction (XRD) 분석을 통해 합성된 물질의 특성 규명과 반응 전·후 변화 등을 고찰하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 시약 및 실험재료

본 실험에 사용된 TCE (99.5%, Sigma Aldrich)는 메탄올(99.9%, HPLC grade, Fisher Scientific)에 용해시켜 사용하였으며, 2가철은 Ferrous Sulfate, heptahydrate (99.5%, heptahydrate, Acros Organics)를 증류수에 용해하여 주입하였다. Fe-monosulfate 합성을 위해 탄산칼슘(99%, Sigma Aldrich), Calcium sulfate dehydrate (99%, Sigma Aldrich), 수산화알루미늄(99%, Sigma Aldrich), 산화칼슘(extrapure, Daejung Chemicals), Hematite (99.9%, α - Fe_2O_3 , high purity Chemicals), 황산제2철(97%, Sigma Aldrich)를 사용하여 합성 하였으며, Fe-ettringite 실험

시 pH 조절을 위해 KOH (Duksan pure chemicals)를 첨가하였으며, TCE의 추출용매로는 헥산(99%, HPLC grade)을 사용 하였다.

2.2 Ettringite, monosulfate의 합성

2.2.1 Al-ettringite의 합성

Al-ettringite는 석고와 C₃A를 수화시켜 합성하였다. C₃A를 합성하기 위해 탄산칼슘과 Al(OH)₃·H₂O를 3:2의 비율로 균일하게 혼합 시킨 후 전기로를 사용하여 1,300℃에서 72시간 동안 가열하였다. 가열 도중 화합물을 분쇄하고 다시 가열함으로써 합성물이 균일하게 혼합되도록 하였다(Clark 등, 1999). 합성된 C₃A를 석고와 1:1.2 비율로 혼합 시킨 후(Christensen 등, 2004), 고액비 10으로 상온에서 수화반응 시켰다. 모든 합성은 폴리에틸렌 병을 사용하여 대기 중 CO₂로 부터의 오염을 피하도록 하였고, 온도는 60℃ 이하로 유지하여 36시간 동안 혼합하였다. 합성 시 가열을 통해 ettringite 형성시간을 단축 시켰으며, 합성된 물질을 냉각하여 결정체 형성을 촉진시켰다(Taylor, 1997). 합성된 물질에 아세톤을 주입하여 반응을 중지 시킨 후(Clark 등, 1999), 질소 상태의 anaerobic chamber에서 Whatman filter No.2를 사용하여 여과 후 실온 건조 하였다.

2.2.2 Al-monosulfate의 합성

Al-monosulfate 합성에는 C₃A와 석고의 비율을 1:1로 하였고, 온도는 80℃에서 90℃로 36시간동안 점차적으로 가열 하였다. 온도를 70℃ 이상으로 유지함으로 ettringite 결정이 monosulfate로 전환 되도록 하였고(Taylor 등, 1997, 2001; Famy 등, 2002), 혼합되는 석고의 양을 감소시켜 monosulfate를 직접적으로 형성하도록 하였고(Christensen 등, 2004), 온도를 높여 일반적인 시멘트 수화반응을 통한 monosulfate 형성보다 시간을 단축 시켰다(Brown 등, 1993).

2.2.3 Fe-ettringite의 합성

Fe-ettringite의 합성방법은 Goril Moschner의 방법을 채택하여 수행하였다(Moschner 등, 2008). 합성은 Fe₂(SO₄)₃·5.3H₂O 0.039M과 CaO 0.016M, KOH 0.0229M을 고액비 20으로 유지하여 합성 하였으며 7일간의 수화반응 후 얻어진 ettringite를 실험에 사용하였다. Vacuum filtration을 사용하여 여과시킨 후 anaerobic chamber에서 실온 건조하였다.

2.2.4 Fe-monosulfate의 합성

Fe-monosulfate 합성을 위해 탄산칼슘과 hematite를 2:1 비율로 적절히 섞은 후 1,000℃에서 2시간 동안 가열하여 calcium ferrite를 만들었다(Jeon 등, 2010). 이 후 calcium ferrite와 석고를

1:1.5의 비율로 섞은 후 고액비를 10으로 물을 첨가하여 수화반응 시켰다. 혼합물은 폴리에틸렌 병을 사용하여 80℃에서 36시간동안 가열하였으며, anaerobic chamber에서 실온 건조 하였다.

2.3 회분식 슬러리 실험

TCE 실험은 봉규산유리 재질의 약 24mL(23.4 ± 0.13mL) 용량의 vial을 사용하였고 마개 septum에 lead foil tape와 teflon film을 부착하여 TCE의 휘발을 최소화 하였다. 샘플의 준비는 상온 상태 (22 ± 0.5℃)에서 수행하였고, 반응 시료는 triplicate sample로 제작하였으며, 대조표본(control)을 함께 사용하였다. 슬러리 샘플에는 적당량의 반응매질과 수용액 비를 0.10으로 주입하고 2가철을 100mM 주입하였다. Vial은 headspace를 최소화 시켜 사용 하였고, NaOH 용액을 주입하여 pH를 12~12.5로 유지하였다. TCE 주입 시, 회전식 모터를 사용하여 8rpm으로 교반하였다. 샘플분석 시, 원심분리 하여 고체와 액체로 분리시킨 뒤 상등부에서 50μL 샘플을 1000μL 헥산에 주입하였다. 그 후 5분 동안 회전식 모터에서 혼합하여 일정 시간 실온에서 안정화 시킨 후 GC를 이용하여 분석하였다.

2.4 분석방법

TCE 분석은 전자포획검출기를 포함한 GC (Shimadzu GC-17A, Japan)를 사용하였다. 컬럼은 HP-5 (30m × 0.250mm × 0.25μm, Agilent tech)를 사용하였으며, 추출용 용제로 헥산을 사용하였고, split ratio는 50:1로 하였다. GC 분석조건은 injector 250℃, detector 280℃, oven 60℃에서 3분간 유지시킨 후, 150℃까지 15℃/min으로 5분간 승온 하였으며, 고순도 질소를 1.5mL/min으로 유지하였다. 합성물의 분석에 사용된 XRD 분석 장비는 D/Max Rint 2000 (Rigaku, Japan)을 사용하였고, 사용된 X선은 40 kV, 100mA에서 발생된 Cu Kα (λ= 1.54056)선으로, 2θ의 측정범위는 4-90°, 측정 속도는 5°min⁻¹의 조건으로 분석하였다. 각 시료의 측정된 결과 값을 JCPDS를 사용하여 데이터를 비교하였고, 합성물 결정의 구조 분석을 위해 sputter coater (BAL-TEC/SCD 005)를 사용하여 백금 코팅 후 SEM (Carl Zeiss SUPRA 55VP field-emission scanning electron microscope)을 사용하여 분석 하였다.

3. 결과

3.1 합성된 Ettringite, monosulfate의 분석

상기의 방법으로 Al³⁺와 Fe³⁺으로 구성된 ettringite와 monosulfate를 합성하였으며 합성물질의 SEM, EDX 결과를 Fig. 1에 나타내었고, XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1(a)에서 나타난 Al-ettringite의 이미지에서 다수의 육각 기둥형태의 결정이 균일하게

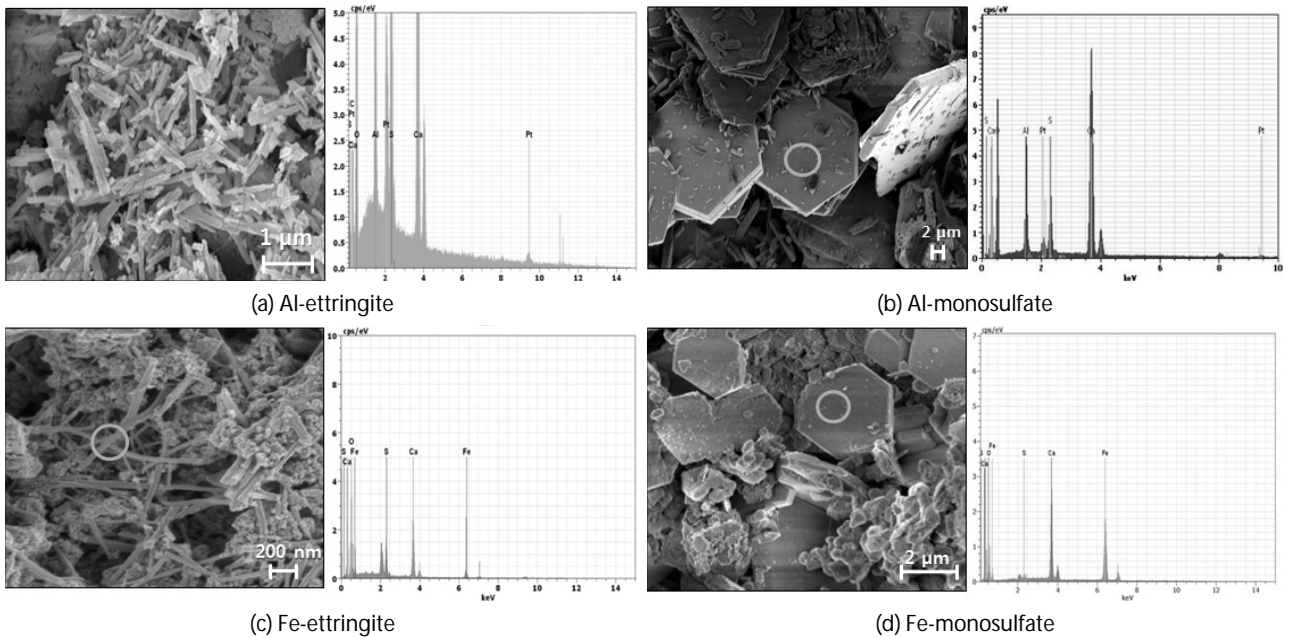


Fig. 1. The SEM and EDX results of the various systems

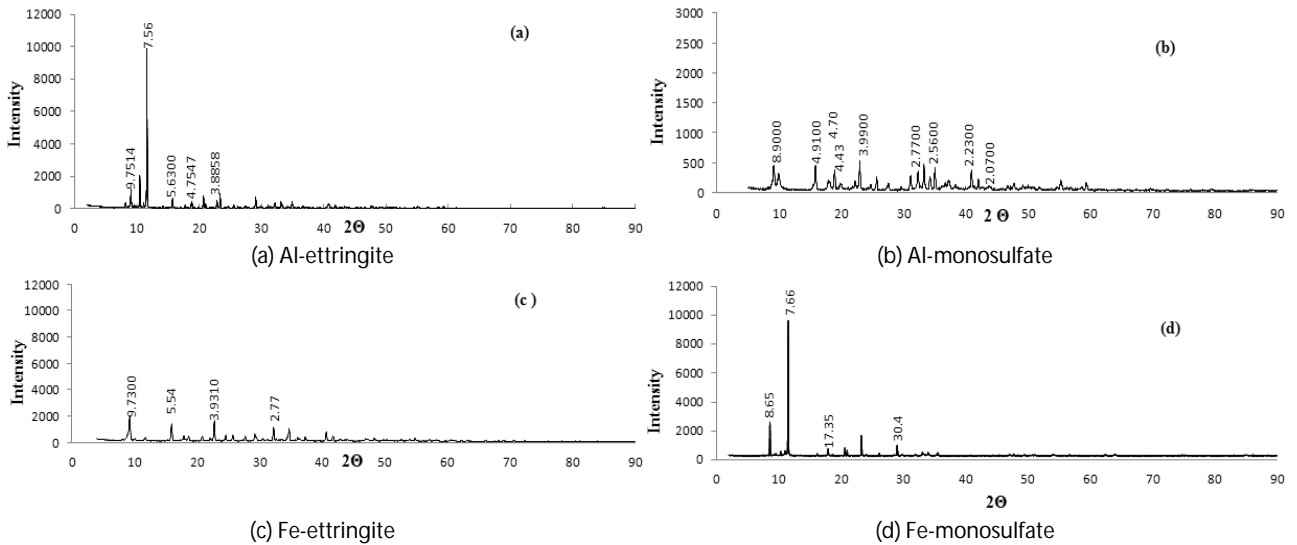


Fig. 2. The XRD results of various systems

존재하였고, 결정의 평균적 크기는 $1.2\mu\text{m}$ 로 나타났다. EDX를 사용하여 결정표면을 분석한 결과 Al, S, O, Ca의 구성 성분을 확인하였으며, 이는 Al-ettringite의 구성 성분과 일치 하였다. Fig. 2(a)에서 나타난 Al-ettringite의 XRD 결과에서 9.75, 5.63, 4.75, 3.88 $^{\circ}$ 에서 피크가 관측 되었는데, 이는 Al-ettringite에 대한 데이터와 일치하였다(JCPDS 720646). 가장 큰 피크를 나타낸 7.56 $^{\circ}$ 은 tricalcium aluminate의 데이터와 일치 하였으며(JCPDS 320150), 이것은 반응하지 않은 C_3A 일 것으로 판단된다.

Fig. 1(b)에서 나타난 Al-monosulfate의 SEM 이미지에서 육각 판상구조의 monosulfate의 결정과 일부 육각기둥형태의 ettringite의 결정이 관측되었고, EDX를 사용하여 Al, S, O, Ca의 주요 성분을 확인하였다. 일반적으로 monosulfate와 ettringite는 비슷한 형태지만 결정 크기와 같은 차이가 있는데, Al-monosulfate의 결정 크기는 평균적으로 $19\mu\text{m}$ 이며 두께는 $0.7\mu\text{m}$ 로 일반적인 monosulfate의 결정크기를 나타냈다(Choi 등, 2012). Fig. 2(b)에서 나타난 XRD 결과에서 8.9, 4.91, 3.99, 2.77, 2.56, 2.23, 2.07

A°에서 피크가 관측되었는데, 이는 Al-monosulfate의 데이터와 일치하였다(JCPDS 450158). XRD 결과에서 C₃A를 나타내는 피크(7.56A°)가 나타나지 않은 것은 Al-monosulfate 반응 시 C₃A의 완전한 반응을 나타낸 것으로 판단된다. 4.70, 4.43A°에서 관측된 피크는 SEM 이미지에서 나타났던 일부 ettringite를 나타내며 Al-ettringite의 데이터와 일치하였다(JCPDS 720646).

Fig. 1(c)에서 나타낸 Fe-ettringite의 SEM 이미지에서 막대 형태의 결정이 그물처럼 존재함을 나타내었다. 하지만 Al-ettringite의 SEM 이미지에서 나타난 결정과 달리 선명한 형태를 나타내지 않았는데, 이는 Al³⁺보다 Fe³⁺의 느린 수화 반응과 온도차에 의한 것으로 판단된다(Perkins 등, 1999). EDX를 사용하여 결정 표면을 분석하여 구성 성분을 확인하였고(Fe, S, O, Ca), 결정의 평균 사이즈는 1μm로 나타났다. Fig. 2(c)에 나타낸 XRD 결과에서 9.73, 3.93A°에서 피크를 나타냈으며, 이는 Fe-ettringite의 데이터와 일치하였다(JCPDS 400292). 5.54, 2.77A°에서 나타났던 피크는 calcium sulfate hydrate 데이터와 일치 하며(JCPDS 840962), 이것은 반응되지 않은 석고가 해리되어 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 1(d)에서 나타낸 Fe-monosulfate의 SEM과 EDX 결과에서 육각판상구조의 결정이 관측 되었는데, Al-monosulfate의 SEM 이미지와 달리 결정구조가 선명하게 나타나지 않았다. 이것은 합성물의 구성성분에서 Al³⁺와 Fe³⁺의 반응시간 차이에 인한 것으로 판단되며, 그 외 반응시간, 온도 등은 Al-monosulfate와 유사하였다. EDX를 사용하여 Ca, S, O, Fe의 구성요소를 확인하였고, 결정의 평균 크기는 3.2μm으로 나타났다. Fig. 2(d)에서 나타난 XRD 결과에서 8.65, 17.35, 30.4A°에서 Fe-monosulfate의 데이터와 동일한 피크를 확인하였다(JCPDS 440605). 결과에서 나타난 피크와 JCPDS의 Fe-monosulfate 데이터 값과 비교하여 강도와 간격의 미세하게 차이를 나타냈는데 이것은 사용된 물질의 화학구조와 일부 조건들의 차이로 인한 것으로 판단된다. 7.66A°에서

크게 나타난 피크는 반응하지 않은 calcium ferrite로 확인되었다(JCPDS 720891).

3.2 합성 calcium sulfoaluminate계 시멘트 수화물을 이용한 TCE 제거실험

본 연구에서는 TCE 제거 가능성을 평가하고자 순수 ettringite 및 monosulfate를 합성하여 TCE 제거실험을 수행하였으며, 합성된 각각의 수화물에 2가철을 첨가하여 실험을 수행한 결과를 Table. 1, 2에 나타내었다. 실험 결과, 합성된 Al-ettringite, Al-monosulfate, Fe-ettringite, Fe-monosulfate를 사용했을 때 TCE의 농도 변화가 뚜렷하게 일어나지 않음을 확인하였다. 이것은 ettringite와 monosulfate가 TCE를 제거할 수 있을 것이라는 기존 연구 문헌에서 기대했던 바와는 상반된 결과이다. 따라서 시멘트와 2가철을 사용한 TCE 제거 실험에서 몇 가지의 분해기작을 예측 할 수 있었다.

첫 번째로서, 일반적으로 시멘트에 물을 혼합하면 수화반응에 의해 시멘트 화합물이 용해되고 이후 공침(coprecipitation)으로 인하여 수화물이 형성 된다고 알려져 있다(Taylor, 1997). 본 실험에서는 최종 산물인 ettringite, monosulfate를 먼저 합성하고 수화시킴으로서, 결과적으로 일반적인 시멘트의 수화반응과는 다르게 진행되었다. 하지만 이 경우에는 TCE가 제거되지 않았으므로, 일반적인 시멘트의 수화반응에서 생성 될 수 있는 ettringite및 monosulfate외에 일부 물질에 의해 TCE가 제거될 것으로 판단된다. 예상되는 시멘트 수화물 질로 Ko 등(2007)은 Friedel's salts, green rust와 같은 층상이중수산화물(layered double hydroxides; LDHs)을 보고 하였으며, Kim 등(2008)은 hematite를 이용한 TCE 탈염소화를 보고한 바 있다.

두 번째 가능성으로, 일반적인 시멘트 클링커를 구성하고 있는 화합물은 alite, belite, aluminate, ferrite 상이 있으며, 이들 화합물은 Ca, Al, Fe, Mg, Si, 등의 많은 구성 원소를 함유 하고 있다(Taylor, 1997). 하지만, 본 연구에서는 ettringite, monosulfate의 합성에 C₃A (aluminate)만을 사용하여 TCE 제거 실험에 사용하

Table 1. TCE concentrations in various synthesized ettringite, 100mM Fe(II) dose.

Sl No.	Mineral Name	Initial Avg. TCE concentration (mg/L)	Avg. Control values in (mg/L)	Final Avg. TCE concentration (mg/L)	Avg. Control values in (mg/L)
1.	Al-ettringite	28.61	31.79	30.45	31.62
2.	Fe-ettringite	29.76	32.92	29.08	32.17

Table 2. TCE concentrations in various synthesized monosulfate, 100mM Fe(II) dose.

Sl No.	Mineral Name	Initial Avg. TCE concentration (mg/L)	Avg. Control values in (mg/L)	Final Avg. TCE concentration (mg/L)	Avg. Control values in (mg/L)
1.	Al-monosulfate	32.30	33.05	28.22	29.10
2.	Fe-monosulfate	29.34	31.79	29.08	31.27

였고, 그 결과 일반적인 시멘트를 사용한 기존의 TCE 제거 실험과는 상반된 결과를 나타내었다. 이는 C₃A외에 시멘트 클링커의 구성 물질이 TCE 제거에 영향을 미치는 것으로 추측되며, Ko 등(2010)등은 시멘트 클링커의 구성 물질인 calcium aluminoferrite (C₄AF)를 이용한 PCE 제거의 가능성을 보고한 바 있다.

마지막 가능성으로, 일반적인 시멘트는 원자재와 제작 공정을 통해 trace metal을 함유하고 있으며 이에 따른 영향이 보고된 바 있다(Gineys, 2011). 하지만 본 실험에서는 순수 ettringite 및 monosulfate를 합성함에 따라 합성물에 trace metal이 함유되지 않았다. 따라서 함유되지 않은 trace metal이 TCE 분해제거에 일부 영향을 미치는 것으로 예상된다. 유사한 사례로 Ko 등(2010)은 PCE 제거실험에서 유해 성분으로 추측된 물질에서 trace metal이 존재함을 보고한바 있으며, Maithreepala 등(2005)은 Cu를 첨가함에 따른 PCE 분해속도 향상을 보고 하였다.

4. 결론

본 연구에서는 기존의 시멘트/2가철을 사용한 TCE 제거실험에서 주요 물질로 추측되었던 monosulfate와 ettringite를 별도로 물질로 합성하였고, 이후 2가철을 첨가하여 TCE 제거 실험을 통해 분해능을 확인하고, 이를 통해 시멘트를 사용한 TCE 분해기작을 규명하고자 하였다. 실험 결과, Fe³⁺와 Al³⁺를 함유한 고순도의 Al-ettringite, Al-monosulfate, Fe-ettringite, Fe-monosulfate 합성에 성공하였고, SEM, EDX 및 XRD를 사용하여 합성된 물질의 특성을 규명 하였다. 이후 2가철을 첨가하여 TCE 제거 실험을 수행하였으나, 뚜렷한 TCE 제거가 일어나지 않았으며 이는 ettringite와 monosulfate가 TCE 제거의 주요 물질일 것이라는 기존 연구문헌의 예상과는 상반된 결과를 나타내었다. 하지만 본 실험결과를 통하여서 추가적인 TCE 제거기작을 예상할 수 있었는데, 첫 번째로 ettringite, monosulfate의 직접적인 반응이 아닌 수화반응을 통한 시멘트 수화물의 형성과정에서 형성되는 물질에 의한 영향, C₃A외에 다른 시멘트 클링커를 구성하는 화합물의 구성 물질에 의한 제거, 마지막으로 시멘트의 원자재와 제작 공정을 통해 존재하는 시멘트 내 trace metal에 의한 영향으로 추측된다. 차후 이를 보완한 추가적인 TCE 제거 실험이 필요하며 이를 통해 합성된 시멘트 수화물을 통한 TCE 제거 기작을 규명할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 핵심연구지원사업(2011-0027581)의 지원을 받아 시행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- 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*, Vol. 34, No. 2, pp. 341-348.
- Bensted, J. and Barnes, P. (2002). *Structure and performance of cements*, Spon press, London and New York.
- Brown, P. W. (1993). "Kinetics of tricalcium aluminate and tetracalcium aluminoferrite hydration in the presence of calcium sulfate." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 76, No. 12, pp. 2971-2976.
- Cavani, F., Trifir, F. and Vaccariò, A. (1991). *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, Properties and Applications*, Elsevier.
- Choi, W. H., Ghorpade, P. A., Kim, K. B., Shin, J. W. and Park, J. Y. (2012). "Properties of synthetic monosulfate as a novel material for arsenic removal." *J. Hazard Mater*, Vol. 227-228, pp. 402-409
- Christensen, A. N., Jensen, T. R. and Hanson, J. C. (2004). "Formation of ettringite, Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26 H₂O, Aft, and monosulfate, Ca₄Al₂O₆(SO₄). 14H₂O, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide: calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction." *Journal of solid state chemistry*, Vol. 177, No. 6, pp. 1944-1951.
- Clark, B. and Brown, P. (1999). "The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: Part I." *Cement and concrete research*, Vol. 29, No. 12, pp. 1943-1948.
- Davis, J. A. and Hayes, K. F. (1986). "Geochemical processes at mineral surfaces: an overview." *Geochemical processes at mineral surfaces*, Vol. 323, No. 2-18.
- Fuller, M. E. and Scow, K. M. (1997). "Impact of trichloroethylene and toluene on nitrogen cycling in soil." *Applied and environmental microbiology*, Vol. 63, No. 10, pp. 4015-4019.
- Gineys, N., Aouad, G., Sorrentino, F. and Damidot, D. (2011). "Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn." *Cement and concrete research*, Vol. 41, No. 11, pp. 1177-1184.
- Henschler, D., Bonse, G. and Greim, H. (1976). "Carcinogenic potential of chlorinated ethylenes tentative molecular rules." *IARC scientific publications*, Vol. 13, pp. 171-175.
- Hwang, I. and Batchelor, B. (2000). "Reductive dechlorination of tetrachloroethylene by Fe (II) in cement slurries." *Environ Sci Technol*, Vol. 34, No. 23, pp. 5017-5022.
- Hwang, I. and Batchelor, B. (2001). "Reductive dechlorination of tetrachloroethylene in soils by Fe (II)-based degradative solidification/stabilization." *Environ Sci Technol*, Vol. 35, No. 18, pp. 3792-3797.
- Hwang, I., Park, H. J., Kang, W. H. and Park, J. Y. (2005). "Reactivity of Fe(II)/cement systems in dechlorinating chlorinated ethylenes." *J. Hazard Mater*, Vol. 118, No. 1, pp. 103-111.
- Jeon, J. W., Jung, S. M. and Sasaki, Y. (2010). "Formation of

- Calcium Ferrites under Controlled Oxygen Potentials at 1273 K.” *ISIJ international*, Vol. 50, No. 8, pp. 1064-1070.
- Jung, B. and Batchelor, B. (2008). “Analysis of dechlorination kinetics of chlorinated aliphatic hydrocarbons by Fe(II) in cement slurries.” *J. Hazard Mater*, Vol. 152, No. 1, pp. 62-70.
- 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*, Vol. 73, No. 5, pp. 813-819.
- Ko, S. and Batchelor, B. (2007). “Identification of active agents for tetrachloroethylene degradation in Portland cement slurry containing ferrous iron.” *Environ Sci Technol*, Vol. 41, No. 16, pp. 5824-5832.
- Ko, S. and Batchelor, B. (2010). “Effect of cement type on performance of ferrous iron-based degradative solidification and stabilization.” *Environ Engineering Science*, Vol. 27, No. 11, pp. 977-987.
- Kovalick Jr, W. (1992). “Trends in innovative treatment technologies at contaminated sites.” *Water Science & Technology*, Vol. 26, No. 1-2, pp. 99-106.
- Maithreepala, R. A. and Doong, R. A. (2005). “Enhanced dechlorination of chlorinated methanes and ethenes by chloride green rust in the presence of copper(II).” *Environ. Sci. Technol*, Vol. 39, No. 11, pp. 4082-4090.
- Moschner, G., Lothenbach, B., Rose, J., Ulrich, A., Figi, R. and Kretzschmar, R. (2008). “Solubility of Fe-ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$).” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 72, No. 1, pp. 1-18.
- Perkins, R. and Palmer, C. (1999). “Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) AT 5-75 °C.” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, No. 13-14, pp. 1969-1980.
- Rhomberg, L. R. (2000). “Dose-response analyses of the carcinogenic effects of trichloroethylene in experimental animals.” *Environmental Health Perspectives*, Vol. 108(Suppl 2), pp. 343-358.
- Sposito, G. (1994). *Chemical equilibria and kinetics in soils*, Oxford University Press, USA.
- Taylor, H., Famy, C. and Scrivener, K. (2001). “Delayed ettringite formation.” *Cement and concrete research*, Vol. 31, No. 5, pp. 683-693.
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry*, Thomas Telford.
- Woo, M. A., Woo Kim, T., Paek, M. J., Ha, H. W., Choy, J. H. and Hwang, S. J. (2011). “Phosphate-intercalated Ca-Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate.” *Journal of solid state chemistry*, Vol. 184, No. 1, pp. 171-176.