

Cement/Fe(II) 시스템내의 Cr(VI)의 환원특성 Reduction Characteristics of Hexavalent Chromium in Cement/Fe(II) Systems

강희석, 서진권, 황인성*, 박주양
한양대학교 토목공학과 *(주)이엔쓰리
e-mail : kamiko@ihanyang.ac.kr

요 약 문

다양한 산업활동에 의하여 발생하는 6가 크롬 (Cr(VI))은 대표적인 토양 및 지하수 오염물질이다. Cr(VI)은 3가크롬(Cr(III))로의 환원에 의한 침전반응으로 이동성이 저하된다고 알려져 있다. 본 연구에서는 기존의 고형화/안정화 공정에 환원·분해 반응을 추가한 2가철 기반 분해성 고형화/안정화(Degradative Solidification/Stabilization)공정에 의한 Cr(VI) 처리 특성을 고찰하였다. 회분식 실험결과 cement/Fe(II) system내에 Cr(VI)은 환원반응 뿐만 아니라 cement에 의한 침전에 의해서도 제거됨이 밝혀졌다. Cr(VI)의 제거속도는 Fe(II)의 반응당량에 비례하는 것으로 보여진 반면, cement/solution ratio에 따른 Cr(VI) 제거동역학의 차이는 그다지 크지 않았다.

Key Words : Cr(VI), 환원, 침전, Degradative Solidification/Stabilization, Cement, Fe(II)

1.서론

발전, 염색, 피혁가공 등의 산업활동으로 발생하는 크롬은 대표적인 토양 및 지하수 오염물질이다. 부적절한 처리 및 폐기를 통해 배출되는 크롬은 자연계 내에서 대부분 3가와 6가의 2가지 형태로 존재하며, 이 중 Cr(VI)은 Cr(III)에 비해 독성이 매우 강하고 이동성(mobility)이 커서 환경위해성이 훨씬 크다. 토양 내 Cr(VI)의 처리에는 cement를 이용한 고형화/안정화(Solidification/Stabilization)기법이 쓰일 수 있는데, 이 경우 고화제로 쓰이는 cement는 내부 pH가 높아 중금속을 수산화물의 형태로 침전시켜 안정화키는 역할을 한다. 그러나, 이러한 전통적 고형화/안정화 공정에 의한 처리는 Cr(VI)을 Cr(III)로 환원시켜 영구적으로 무해화 시키는 기능을 수행하지 못하는 단점이 있다. 이를 극복할 수 있는 공정으로는 기존의 고형화/안정화 공정에 환원·분해공정을 추가한 분해성 고형화/안정화(Degradative Solidification/Stabilization) 공정이 있다.¹⁾ 2가철 기반의 고형화/안정화공정은 cement 외의 첨가제로 Fe(II)을 주입하는 기법으로, 토양 내 Cr(VI)을 다음 반응에 의해서 안정화시킬 수 있다.



본 연구의 목적은 분해성 고형화/안정화 공정의 Cr(VI) 처리에의 적용 가능성을 시험하고, Cr(VI)이 cement/Fe(II) 시스템 내에서 제거되는 동역학적 특성을 고찰하는 것이다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서는 회분식 슬러리 반응조로 1000ml 용량의 glass filtering 플라스크를 사용하였고, 공기중 산소와 Fe(II)의 환원반응을 최소화하기 위하여 실리콘 재질의 마개로 반응조 입구를 밀봉하고 지속적으로 N₂ gas를 주입하여 혐기성상태를 유지하였다. 슬러리의 cement/solution ratio(W/W)는 7.5%, 5%로 변화시켰다. Cement는 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 1시간 탈산소를 거친 증류수(Deoxidized Deionized Water)로 제조한 Cr(VI)을 반응기 내의 초기농도가 50 mg/l가 되도록 주입하였으며 Fe(II) 주입량은 644 mg/l, 164 mg/l, 100 mg/l로 변화시키면서 실험하였다. Cement/Fe(II) 시스템에 의한 Cr(VI) 제거특성을 고찰하기 전에 cement에 의한 Cr(VI) 제거 정도를 시험하였다. Stirrer를 이용하여 반응기를 충분히 교반하였고 실험에 사용된 모든 rubber 튜브는 산소투과도가 거의 없는 제품을 사용하였다. 샘플링시 45 μ m membrane syringe filter를 사용하여 필터링을 실시하였으며, Cr(VI)의 농도는 흡광광도법(Diphenylcarbazide method)으로 즉시 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

먼저 cement 자체가 Cr(VI)의 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 cement system 내 주입된 Cr(VI)의 시간에 따른 농도변화를 측정하였다. 반응조 내 cement/solution ratio가 5%이고, Cr(VI) 농도가 50 mg/l인 경우, Fig.1에 나타난 바와 같이 약 48시간이내에 초기 Cr(VI)농도의 95%이상이 제거되는 사실을 확인할 수 있다. 이러한 제거는 Cr(VI)이 시멘트의 다양한 성분과 반응하여 다양한 침전물을 형성하여 이루어지는 것으로 추측된다. Fe(II) 100mg/l를 첨가한 cement/Fe(II) system의 경우, 역시 36시간이내에 Cr(VI) 초기농도의 95%가 제거됨을 알 수 있다.

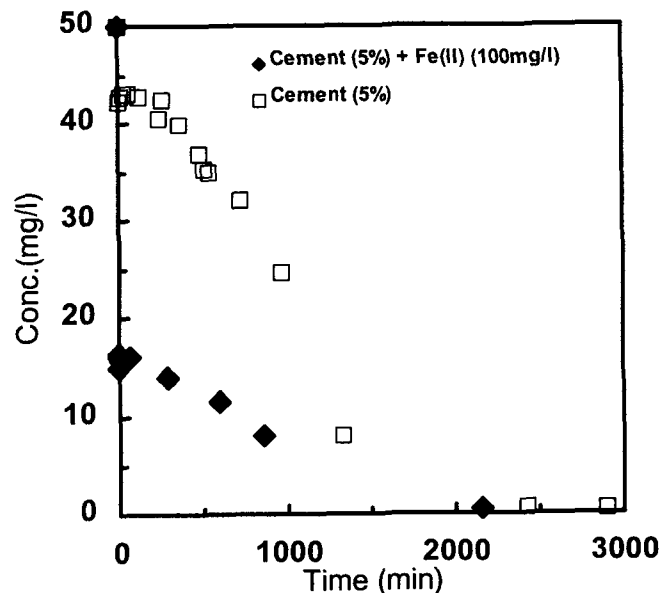


Fig 1. Effects of Cement and Fe(II) on Cr(VI) degradation kinetics.

반면에 제거동역학적인 측면에서는 cement/Fe(II) system이 cement system보다 빠른 제거 속도를 보이며, 특히 반응 초기농도를 비교해 보았을 때 확연한 차이를 볼 수 있다.

Fig. 2는 cement/solution ratio를 5%로 고정시키고, Fe(II)을 100 mg/l, 161.1mg/l, 644.4mg/l의 세 가지로 변화시킨 실험결과를 보여 준다. 이러한 Fe(II) 주입량은 주입된 Cr(VI)을 Cr(III)으로 모두 환원하는데 필요한 양의 각각 0.62배, 1배, 4배에 해당한다. 기존의 연구결과에서 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원은 매우 빠르고, 화학정량적이며, $Fe_xCr_{1-x}(OH)_3$ 와 같은 철수산화물의 형성을 유발한다고 알려져 있다.^{2,3)} Fig. 2는 cement/Fe(II) system에서도, 이러한 연구결과와 유사하게 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 빠른 제거반응을 보여준다. 644.4mg/l Fe(II) 실험의 경우, Cr(VI) 주입 후 1분 이내에 수용액중의 Cr(VI) 농도가 검출한계($\sim 0.05\text{mg/l}$)이하로 떨어지는 것이 발견되었다. 161.1mg/l Fe(II) 실험의 경우도 환원반응의 속도는 매우 빨라서 1시간 내에 대부분의 Cr(VI)이 제거됨을 알 수 있다. 100mg/l Fe(II) 실험의 경우 화학정량 미만을 주입하고도, 36시간 이후 99%이상 제거된 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때 분해성 고형화/안정화 공정이 Cr(VI)에도 적용 가능하며, 당량이하의 Fe(II)으로도, cement/Fe(II) system이 Cr(VI)을 Cr(III)로 환원시킬 수 있음을 알 수 있다.

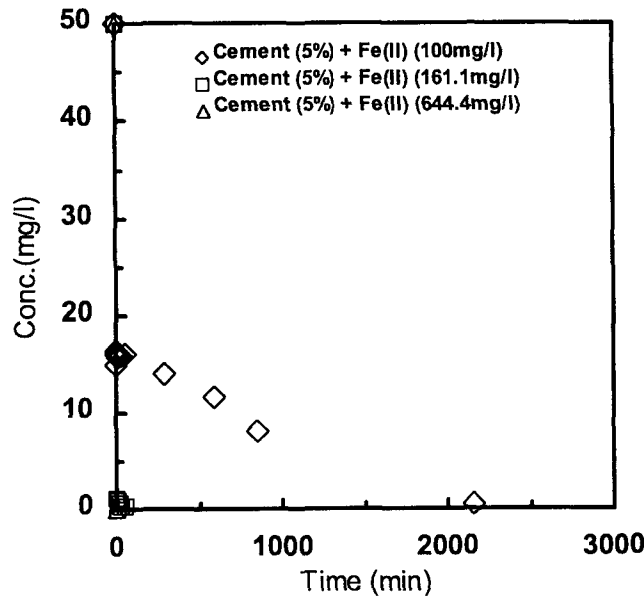


Fig. 2. Effect of Fe(II) dose on Cr(VI) degradation kinetics.

Cement/Fe(II) system 내에서의 Fe(II)의 영향과 더불어 cement의 양이 Cr(VI) 제거에 미치는 영향을 보기 위해 cement/solution ratio를 7.5%, 5%로 변화시켰다. Fig.3 에 나타난 바와 같이, 이러한 두 가지 cement 양의 차이에 의한 제거동역학의 차이는 미미하였다. cement 주입량이 제거동역학에 미치는 영향에 대한 결론을 내리기 위해서는 추가적인 실험이 필요하다고 사료된다.

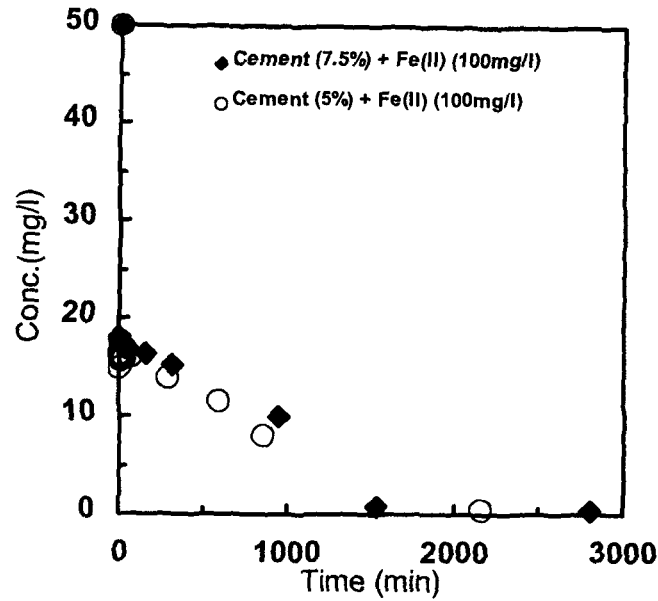


Fig. 3. Effect of cement dose on Cr(VI) degradation kinetics.

Cement와 Fe(II)의 농도가 Cr(VI)의 제거에 미치는 영향을 알아보기 위해 실시한 이번 연구에서 분해성 고형화/안정화가 Cr(VI) 제거를 위한 기법으로 개발될 수 있으며, cement/Fe(II) system 내의 Cr(VI) 제거의 주된 반응은 Fe(II)에 의한 환원과 cement에 의한 침전이고, 이 두 물질의 양이 Cr(VI) 제거율과 제거동역학에 영향을 미침을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

- 1) Hwang, I. and Batchelor, B., "Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Fe(II) in cement slurries", *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5017-5022, 2000.
- 2) Eary, L. E. and Rai, D., *Am. J. Sci.* 289, 972, 1988.
- 3) Schlautman, M. A. and Han, I., *Water Res.* 35 (6), 182, 2001.