

# 칼럼실험을 통한 Fe-loaded zeolite의 Cd & Cr(VI) 동시제거 반응성 평가

## Simultaneous Removal of Cd & Cr(VI) by Fe-loaded zeolite in Column System

이아라 · 이승학 · 박준범  
서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부  
e-mail : deepsea2@snu.ac.kr

### 요약문

Laboratory column experiments for simultaneous removal of Cd and Cr(VI) are conducted using newly developed material, referred to as Fe-loaded zeolite, which has both reduction ability of iron and ion exchange ability of zeolite. Breakthrough curves were obtained from each column experiment, and described with advection-dispersion equation. Apparent parameters including  $K_{app}$  and  $D_{app}$  were newly introduced for effectively describing the Cr(VI) breakthrough curve.  $K_{app}$  decreased with increasing initial contaminant concentration and with decreasing flow rates. Whereas,  $D_{app}$  were not significantly affected by initial contaminant concentration or flow rate.

keywords : Fe-loaded zeolite, simultaneous removal, Cd & Cr(VI), column experiment

### 1. 서론

기존의 연구에서 이승학 등 (2005)은 환원능과 흡착능을 동시에 가지는 반응물질인 Fe-loaded zeolite를 개발해 질산성 질소와 암모늄 부산물의 동시제거, 6가 크롬과 납의 동시제거에 대한 반응성을 평가한 바 있다. 본 연구에서는 칼럼실험을 통해 유동상(flow-through condition)에서 Fe-loaded zeolite의 Cd와 Cr(VI)의 동시제거에 대한 효과를 파악하고, 이를 통해 반응벽체 내 반응물질로의 적용성을 평가하고자 하였다. 이를 위해 각 조건의 칼럼실험에서 오염물질 파과곡선을 관찰하고 이에 오염물질 이동 방정식을 적용한 뒤, 각 곡선의 분배계수와 분산계수를 비교함으로써 오염물질의 초기 농도와 주입속도가 반응물질의 제거 거동에 미치는 효과를 평가하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험방법 및 결과 해석

Fe-loaded zeolite는 이승학 등 (2004)이 사용한 방법으로 제작하였다. 본 실험에서는 내경 4 cm×길이 40 cm의 원통형 유리 칼럼을 사용하였고, 칼럼 시스템의 개요도는 Fig. 1과 같다.

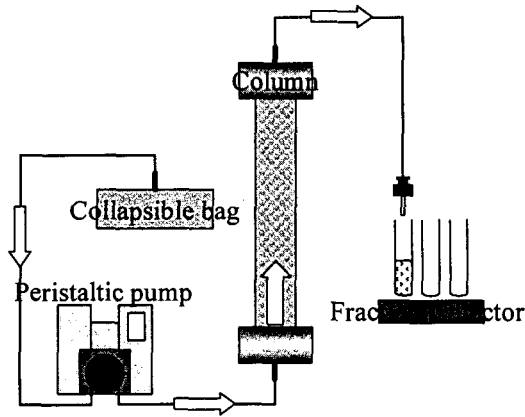


Fig.1. Conceptual diagram of column experiment setup

본 실험에서는 적절한 실험기간 내에 오염물질의 파과곡선을 관찰하기 위해 Fe-loaded zeolite를 주문진사와 무게비 20 : 80으로 섞어 사용하였다. 실험에 사용된 침투수는 모두  $\text{CaCl}_2$  0.09 mM,  $\text{NaHCO}_3$  0.08 mM로 묘사한 지하수를 바탕액으로 하였다. 칼럼실험은 지하수를 이용한 포화, 100 mg/L의 chloride ( $\text{Cl}^-$ )를 이용한 트레이서 테스트, 오염액 주입의 순으로 진행하였다. 이때, 칼럼내의 간극비와 침투유속은 트레이서 테스트 결과에 근거해 산출하였다. 각 칼럼실험의 조건들은 Table 2에 제시하였다.

Table 2. Specific conditions of column experiments performed

Initial contaminant concentration variation (Fe-loaded zeolite content 20%, flow rate 1 ml/min)	0.3 mM
	0.5 mM
	0.8 mM
	1 mM
Flow rate (seepage velocity) variation (Fe-loaded zeolite content 20%, initial contaminant concentration 1 mM, Cr(VI) and Cd, respectively)	0.5 ml/min
	0.7 ml/min
	1 ml/min
	1.5 ml/min

본 실험의 결과해석에 사용한, 오염물질의 1차원 이류-확산 방정식은 다음과 같다. (Zhang et al., 2002)

$$\frac{\partial C}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho}{\theta} K_d\right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \mu C \quad (\text{식 1})$$

여기서,  $C$ 는 오염물질의 농도,  $t$ 는 시간,  $\rho$ 는 밀도,  $\theta$ 는 간극률,  $K_d$ 는 지체계수,  $D$ 는 분산계수,  $x$ 는 이동거리,  $v$ 는 침투속도,  $\mu$ 는 반응률 계수를 나타낸다. Zhang 등(2002)은  $K_d$ 와  $\mu$ 가 오염물질 파과곡선의 형상에 미치는 영향이 독립적임을 보고한 바 있다. 즉,  $K_d$ 는 파과곡선의 시작점과 기울기에,  $\mu$ 는 파과곡선의 평형상태 농도값에 각각 영향을 미침을 제시하였다.

## 2.2. 실험결과

Fig.2.와 Fig.3.은 각각 오염물질의 초기농도와 주입속도가 Fe-loaded zeolite의 Cd과 Cr(VI) 제거양상에 미치는 영향을 평가한 결과이다. 이 때 실선은 식 1을 통해 계산된 파과곡선을 나타낸다.

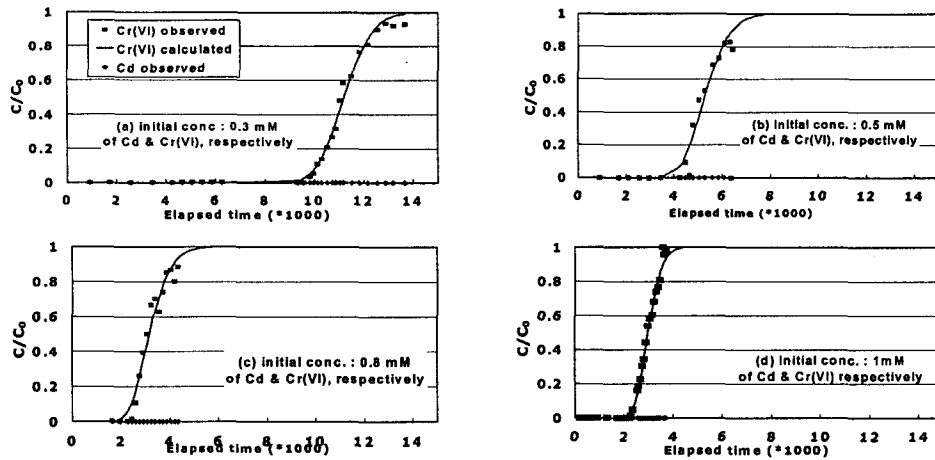


Fig. 2. Contaminant breakthrough curves at initial concentration of (a) 0.3 mM, (b) 0.5 mM, (c) 0.8 mM, (d) 1 mM, Cd & Cr(VI) each.

Cd의 파과는 모든 조건에서 Cr(VI)의 파과가 완료될 때까지 전혀 관찰되지 않았다. 이를 통해 Fe-loaded zeolite의 사용연한 (longevity) 및 피로점 (exhausting point) 등 전반적인 반응효율은 Cd이 아닌 Cr(VI)에 의해 결정되어야 함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 Cr(VI)의 파과곡선을 중심으로 결과해석을 수행하였다.

회분식 실험을 통해 Fe-loaded zeolite의 Cr(VI) 제거는 환원반응에 의한 것임이 확인되었음에도 불구하고, 일반적인 Cr(VI)의 파과곡선은 극히 작은  $\mu$  값과 상대적으로 큰  $K_d$  값을 나타내었다. 이는 Fe-loaded zeolite의 환원능이 시간에 따라 감소하기 때문에 나타난 현상으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는, 관찰된 파과곡선의 형상을 묘사하기 위해 분배계수  $K_d$ 와 분산계수  $D$ 를 사용하였다. 즉, 트레이서 실험을 통해 침투속도를 구하여  $\mu$ 를 0으로 두고, 관찰된 파과곡선과 오차가 최소가 되도록  $K_d$ 와  $D$ 를 결정하여 각 파과곡선의 특성치로 사용하였다. 이들을 비교함으로써 실험변수의 영향을 정량화하고 그 상관관계를 파악함으로써 이후 반응물질의 거동 예측에 적용하고자 하였다. 하지만, 이때  $K_d$ 와  $D$ 는 실제 물리적인 분배계수와 분산계수의 의미를 가지는 값이 아니므로, 각각 겉보기 분배계수, 겉보기 분산계수로 부르기로 하고  $K_{app}$ ,  $D_{app}$ 로 표시하였다. 각 조건에서 계산된  $K_{app}$ 와  $D_{app}$ 값은 Table 3에 나타내었다.

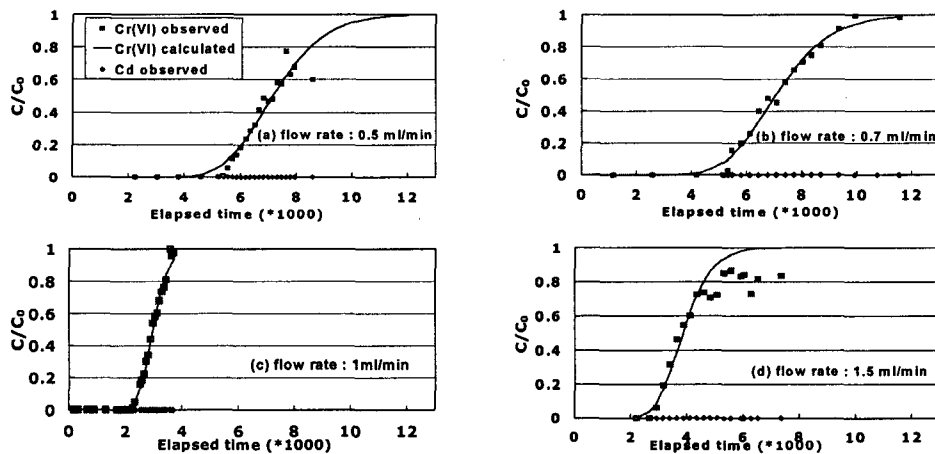


Fig. 3. Cd & Cr(VI) removal at various contaminated solution flow rate as increasing in pore volumes: (a) 0.5 ml/min, (b) 0.7 ml/min, (c) 1 ml/min, (d) 1.5 ml/min.

Table 3.  $D_{app}$  and  $K_{app}$  values determined by analytical fitting of experimental BTC data using advection-dispersion equation.

	Initial concentration variation (mM)				Flow rate variation (ml/min)			
	Fe-loaded zeolite 20%, 1 ml/min				Fe-loaded zeolite 20%, 1 mM			
	0.3	0.5	0.8	1	0.5	0.7	1	1.5
$D_{app} (X 10^{-3})$	0.49	1.7	3.4	1.6	1.5	2.4	1.6	4.8
$K_{app}$	48.81	22.22	12.96	12.16	14.77	21.16	12.16	24.29

### 3. 결론

Fe-loaded zeolite의 Cd 제거능은 일정하게 유지되나, 물질의 환원능은 시간에 따라 다소 감소함을 확인하였다. 하지만, Fe-loaded zeolite는 Cr(VI)에 대해 높은  $K_{app}$  값을 보임으로써 충분한 시간동안 Cr(VI)를 효과적으로 제거함을 알 수 있었다. 이를 통해, Fe-loaded zeolite는 Cd과 Cr(VI)으로 동시에 오염된 지하수 정화에 있어 효과적인 반응벽체 내 반응물질로 사용될 수 있다는 결론을 도출하였다.

### 참고문헌

1. Lee, S., Lee, K., Lee, S. and Park, J., 2005, Nitrate reduction without ammonium release using Fe-loaded zeolite, 한국지하수토양환경학회지, Vol. 10, No. 1, pp.1~5
2. Lee, S., Lee, K. and Park, J., 2004, Pb and Cr(VI) removal using Fe-loaded zeolite, Korea Society of Environmental Engineers, vol. 9, No. 6, pp. 249~255
3. Zhang, P., Tao, X., Li, Z. and Bowman, R. S., 2002, Enhanced perchloroethylene reduction in column systems using surfactant-modified zeolite/zero-valent iron pellets, Environ. Sci. Technol., 36, 3597-3603