

합성된 결정질 및 비결정질 철 산화물에 의한 6가 크롬의 거동특성

이상연^{1)*} · 이상우²⁾ · 지성현¹⁾ · 이상훈¹⁾

1. 서 론

크롬은 자연수나 토양 환경 내에서 대부분 3가나 6가 상태로 존재한다. 6가 크롬의 경우 CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , CrO_7^{2-} 의 형태로 약산성이나 염기성을 띤 일반 토양에서는 강하게 흡착되지 않아 높은 이동성을 지닌다(Yassi and Nieboer, 1988). 크롬을 포함한 중금속 제거에는 화학적 침전, 멤브레인 필터, 이온교환, 흡착처리 기술 등이 있으며, 이 중 흡착 기술은 크롬의 제거에 매우 효과적이므로 다방면에 적용된다(Agarwal *et al.*, 2006). 철 산화물은 미세공극 구조로 인해 넓은 비표면적을 지니며, 중금속에 대한 높은 친화력을 가진 표면전하의 특성을 가지고 있어 이에 대한 많은 연구들이 활발히 진행되었다.(Heijman *et al.*, 1999; Simpson *et al.*, 1998).

본 연구에서는 비결정질과 결정질 철 산화물을 합성하여 철 산화물의 특성을 조사하였다. 그리고 6가 크롬의 흡착 과정을 살펴보면서 6가 크롬의 거동특성을 규명하고자 하였다. 이 때 다양한 환경조건하에서의 철산화물에 의한 크롬의 흡착특성 변화를 위하여 pH의 변화, 음이온의 존재에 따른 경쟁 흡착, 유기물 존재에 의한 6가 크롬의 흡착특성 변화를 조사하였다.

2. 연구방법

2.1. 철산화물의 합성

비결정질 철산화물은 FeCl_3 (2.0 M, 100mL)와 NaOH (6M, 100mL)를 혼합하여 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gel을 제조한 후 상온에서 방냉한 뒤 수차례 세척하여 합성하였다. 결정질 철산화물은 비결정질 철산화물과 동일한 방법으로 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gel을 제조하여 100 ± 1 °C에서 8일간 숙성하여 합성하였다. 각 철산화물은 X-ray diffraction analysis (XRD, Rigaku Co., D/MAX-3C)를 이용하여 철산화물의 형태를 조사하였다.

2.2. 철산화물의 크롬 흡착특성

2.2.1. 철산화물의 결정형태에 따른 크롬 흡착특성

철산화물의 투입량에 따른 크롬의 제거량을 알아보기 위하여 각각의 철산화물을 0.25, 0.5, 1.25, 2.5, 5g에 크롬용액(0.25mM, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)을 500mL씩 넣고 초기 pH를 6.5 ± 0.5 로 조정하여 실험을 수행하였다. 이 때 투입된 철산화물에 의한 pH의 변화를 최소화하기 위하여 pH controller와 정량펌프를 이용하여 초기 pH를 유지시켰으며, 반응 12시간 후 10mL의 용액을 채수한 후 0.45 μm 필터로 여과한 후 분석하였다.

2.2.2. pH 변화에 따른 크롬의 흡착특성

pH 변화에 따른 철산화물에 의한 크롬의 제거량과 반응속도를 알아보기 위하여 pH를 각각 3, 5, 7, 9, 11로 조정하고 비결정질 철산화물 0.5g에 0.25mM 크롬용액을 500 mL씩 넣어

주요어 : 6가 크롬, 철 산화물, 비결정질, 결정질, 흡착, 경쟁 반응

1) 가톨릭대학교 생명공학부 환경공학전공(slee@catholic.ac.kr)

2) 충북대학교 환경공학과(lswenv@hanmail.net)

실험을 수행하였다. pH의 변화를 최소화하기 위하여 pH controller와 정량펌프를 이용하여 초기 pH를 유지시키면서 교반시켰다.

2.2.3. 음이온 경쟁 흡착특성

일반적인 중금속과 달리 6가 크롬은 자연환경에서 주로 CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 의 음이온 형태로 존재하므로 흡착기작에 있어 다른 음이온의 영향을 받는다. 따라서 음이온의 존재시 철산화물에 의한 크롬의 흡착특성을 조사하기 위하여 철산화물 0.5g에 HCO_3^- (1mM, NaHCO_3), NO_3^- (1mM, NaNO_3), SO_4^{2-} (1mM, NaSO_4)을 각각 함유한 크롬용액(0.25mM, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)을 500mL를 넣어 pH 6.5±0.5인 조건에서 실험을 수행하였다. 또한 자연계에 다량으로 존재하는 표면에 음전하를 띠는 humic acid에 존재시 철산화물에 대한 크롬의 흡착특성 조사를 위하여 humic acid(1mg as C/L, aldrich Chemical Co.)를 이용하여 음이온 경쟁흡착 실험과 동일조건하에서 실험하였다.

3. 연구 결과

3.1. 철산화물의 합성

철산화물의 XRD분석결과, 결정형태에 따른 비결정질 형태와 goethite와 hematite가 혼합된 형태의 결정질 형태의 철산화물이 합성되었음을 확인하였다. 비결정질 철산화물은 비표면적은 199.0 m^2/g 으로 결정질 철산화물의 비표면적(27.2 m^2/g)에 비하여 약 7.3배 큰 것으로 나타났으며 양이온 흡착 능에서도 48.9mg/100g 와 19.9mg/100g로 약 2.5배 차이가 있는 것으로 나타났다.

3.2. 철산화물의 크롬 흡착 특성

비결정질 철산화물의 경우 초기 투입된 크롬에 대한 흡착량은 약 48.5, 60.2, 82.9, 87.7, 그리고 94.3%로 증가하는 것으로 나타났으며, 결정질 철산화물의 투입량 증가에 따른 크롬의 제거효율은 3.6, 4.5, 6.3, 8.2, 그리고 10.1%로 나타났다(Fig. 1a). 비결정질과 결정질 철산화물에 의한 크롬 흡착 능의 차이는 비표면적이 비결정질 철산화물(199.0 m^2/g)이 결정질 철산화물(27.2 m^2/g)에 비하여 큰 것과 미세공극 구조에 따른 중금속에 대한 높은 친화력에 의한 것으로 판단되어진다.

pH 변화에 따른 실험 결과(Fig. 1b), 비결정질 철산화물은 pH 9와 11에서 매우 낮은 제거효율을 나타내었으나 pH 7 이하에서는 제거효율 (83.2%)이 높아지며 pH 5이하에서는 99%이상의 크롬이 비결정질 철산화물에 의하여 제거되는 것으로 나타났다. 이는 6가 크롬은 일반조건에서 주로 CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 의 음이온 형태로 존재하는 특성을 지니므로 pH에서 철산화물의 표면전하가 양전하를 띠어 높은 흡착 능을 나타내며 pH가 증가함에 따라 철산화물의 표면이 음전하를 띠게 되어 흡착되어지는 양이 감소함을 알 수 있다.

다양한 음이온들의 존재하에서 철산화물에 의한 크롬의 흡착능 변화를 위한 실험결과(Fig.1c), NO_3^- 나 HCO_3^- 가 존재하는 경우 음이온의 상대적 흡착능력이 크롬에 비하여 매우 낮아 6가 크롬의 흡착에 영향을 적게 미치는 것으로 나타났다. 흡착능력이 높은 SO_4^{2-} 가 존재하는 경우 음이온 흡착 경쟁에 의하여 크롬의 흡착에 많은 영향을 나타냄을 알 수 있다. 또한 유기물에 의한 영향을 평가하기 위하여 humic acid를 이용한 크롬 흡착능 실험 (Fig. 1d)에 보여진 바와 같이 humic acid가 존재하는 경우 표면에 음전하를 띠는 유기물질의 특성에 의하여 철산화물에 대한 크롬 흡착에 경쟁하는 물질로 작용하여 크롬의 흡착에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

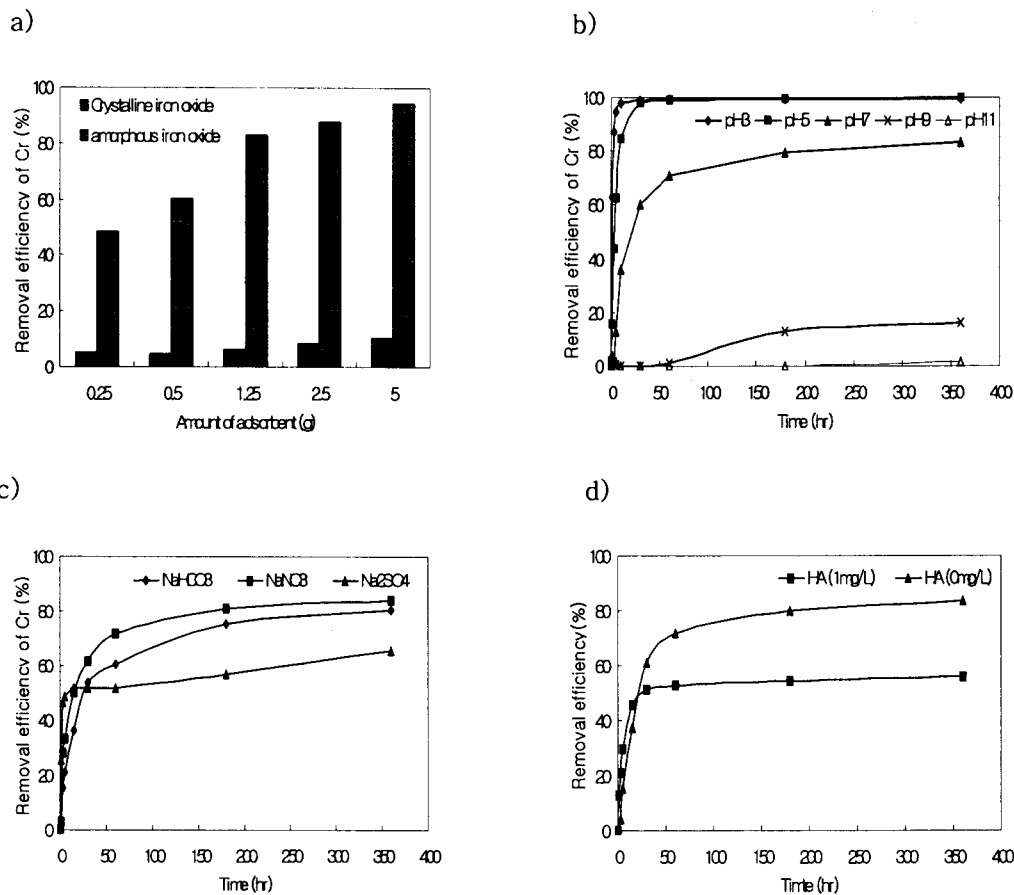


Fig. 1. The removal efficiency of Cr(VI) depending on various surroundings a) the amount of adsorbent, b) the effect of pH variation, c) the effect of anion, and d) the effect of humic acid

4. 결 론

비결정질 철산화물은 결정질 철산화물에 비하여 높은 비표면적과 미세공극 구조를 가지고 있어 상대적으로 흡착이 원활하게 일어남을 확인할 수 있었다. pH 변화에 따른 크롬의 흡착에서 크롬이 자연계 내에서 주로 음이온 상태로 존재하므로 pH가 감소함에 따라 철산화물의 표면이 양전하를 띠게 되어 흡착되어지는 양이 증가하는 것으로 판단되어진다. 또한 다른 음이온이나 유기물이 존재할 경우 크롬은 음전하를 가지고 있기 때문에 경쟁 반응이 일어나며 이는 크롬의 거동에 많은 영향을 나타냄을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- Yassi, A., Nieboer, E., 1988, In Chromium in the natural and human environments, Nriagu, J.O., Nieboer, E., Eds., Wiley and Sons: New York, 20, 443
- Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K., Chaudhari, S., 2006, Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds, Bioresource Technology, 97, 949-956
- Heijman, S.G.J., Paassen, A.M., Meer, W.G.J., Hopman, R., 1999, Adsorptive removal of natural organic matter during drinking water treatment, Wat. Sci. Tech. 40(9), 183-190
- Simpson, T.W., Wen, Q., Yu, N., and Clarke, D.R., 1998, Kinetics of the Amorphous $\rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ Transformations in Aluminum Oxide: Effect of Crystallographic Orientation, J. Am. Ceram. Soc. 81, pp. 61