

## Mechanism of Removal of Cr(VI) Ions from Solution by Borosilicate Glasses Containing Alkaline Earth Oxides

Il Hee Back, Hyung Bong Lim, and Cheol Young Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received April 13, 2011; Revised May 6, 2011; Accepted May 9, 2011)

### 알칼리토 금속산화물이 함유된 붕규산염계 유리를 이용한 용액 중 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거 기구

백일희 · 임형봉 · 김철영<sup>†</sup>

인하대학교 신소재공학부

(2011년 4월 13일 접수 ; 2011년 5월 6일 수정 ; 2011년 5월 9일 승인)

#### ABSTRACT

The hexavalent chromium ions in wastewater are highly toxic chemicals even at low concentrations. It causes serious diseases, such as cancer, skin disease, digestive trouble et. al. In this study, Cr<sup>6+</sup> ions were removed by using borosilicate glasses. Various glasses system with different compositions were prepared and then reacted in a solution containing Cr<sup>6+</sup> ions. After the reaction, the concentration of the Cr<sup>6+</sup> ions remained in the solution was measured by ICP-OES. The reacted surface of the glasses was also analyzed by using a XRD, SEM, and EDS. When Na<sub>2</sub>O-RO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RO=MgO, CaO, SrO, BaO) glasses were reacted with a solution containing Cr<sup>6+</sup> ions, the optimum removal efficiency of Cr<sup>6+</sup> ions was observed in the BaO glass. Ba<sup>2+</sup> ions leached out of these glasses combine with Cr<sup>6+</sup> ions in a solution to form BaCrO<sub>4</sub> crystals on the glass surface. In this manner, the Cr<sup>6+</sup> ions can be removed from the solution. It is conceivable that Ba<sup>2+</sup> ions are reacted with Cr<sup>6+</sup> ions in a solution immediately after leaching out of the glasses. The pH of the solution for optimum removal of Cr<sup>6+</sup> ions were 3.0~5.0.

**Key words :** Hexavalent chromium, Wastewater, Borosilicate glass, Removal Efficiency, Leaching

#### 1. 서 론

도금공장, 제련업 등 다양한 분야의 공업용 폐수에는 인체에 매우 유해한 중금속 물질인 Cr<sup>6+</sup> 이온이 다량으로 존재하고 있다.<sup>1,2)</sup> Cr<sup>6+</sup> 이온이 피부와 접촉하면 피부 손상을 일으키고 인체 내로 흡입되면 흡입부에 염증을 발생시키고 장시간 노출될 경우 각종 암의 원인이 되는 것으로 알려져 있다.<sup>3-5)</sup> 이처럼 Cr<sup>6+</sup> 이온은 인체에 치명적이기 때문에 국내외적으로 배출 허용 기준을 엄격히 규제하고 있다. 따라서 폐수중의 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거를 위해 많은 연구들이 진행되고 있고, 현재 주로 사용되는 방법으로는 화학적 환원/침전, 이온교환, 흡착 방법 등이 있다.<sup>6-8)</sup> 그러나 이들 방법은 너무 많은 약품을 사용하거나 많은 양의 슬러지를 발생 시키고, 이온교환 방법처럼 고가의 처리비용이 드는 단점이 있다.

유리의 화학적 특성중의 하나로 유리를 용액과 반응시키면 유리로부터 여러 이온들이 용액 속으로 용출되고, 유리 표면에는 SiO<sub>2</sub>의 함량이 높고 열역학적으로 불안정한 실리카 겔층이 형성된다. 이 때 용액속의 이온들이 유리 표면에 결정으로 석출되는 현상이 일어나는데 이런 현상을 이용하면 생체유리처럼 유리를 생체이식용 재료로 이용할 수 있다.<sup>9,10)</sup>

최근 이러한 유리의 특성을 이용하여 폐수 속에 존재하는 유해 이온을 제거하는 방법이 소개된 바 있다.<sup>1-14)</sup> 특수 조성의 유리를 유해이온이 존재하는 용액과 반응시키면 유해 이온을 포함한 결정을 유리 표면에 형성함으로써 유해 이온을 제거하는 방법이다. 연못이나 바다의 부영양화를 억제하기 위해 용액으로부터 P<sup>5+</sup> 이온을 제거하여야 하는데 만일 Ca를 포함한 유리를 이들 용액과 반응시키면 유리 표면에 수산화아파타이트 (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>)가 형성되면서 용액의 P<sup>5+</sup> 이온이 제거된다. 반대로 스케일 방지 등을 위해 용액으로부터 Ca<sup>2+</sup> 이온을 제거하려면 P<sup>5+</sup> 이온이 포함된 유리를 용액과 반응시켜 같은 방법으로 유리 표면에 수산화아파타이트를 형성시켜 용액으

<sup>†</sup>Corresponding author : Cheol Young Kim  
E-mail : cheolkim@inha.ac.kr  
Tel : +82-32-860-7525 Fax : +82-32-862-0129

**Table 1.** Glass Composition for This Study

	(Mole%)						
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SrO	BaO	Na <sub>2</sub> O
Mg20B	35	20	22.5	-	-	-	22.5
Ca20B	35	20	-	22.5	-	-	22.5
Sr20B	35	20	-	-	22.5	-	22.5
Ba20B	35	20	-	-	-	22.5	22.5

로부터 Ca<sup>2+</sup> 이온을 제거할 수 있다. 비슷한 방법으로 용액중 중금속 이온인 Pb<sup>2+</sup> 이온을 제거하는 방법도 발표된 바 있다.

따라서 본 연구에서는 BaO가 포함된 붕규산염계 유리를 Cr<sup>6+</sup> 이온이 존재하는 용액과 반응시켜 유리표면에 Cr<sup>6+</sup> 이온을 포함한 결정물 형성을 형성함으로써 용액으로부터 이들 이온을 제거하는 방법에 대해 연구하였다. 이때 반응 후 유리의 표면을 분석하여 유리를 이용한 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거에 대한 기구를 구명하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 유리의 용융 및 시편의 제작

용액 중에 존재하는 Cr<sup>6+</sup> 이온을 제거하기 위하여 알칼리토 금속 산화물(MgO, CaO, SrO, BaO)을 포함하는 붕규산염계 유리를 Table 1의 조성으로 제조하였다.

이들 유리는 일급 시약을 사용하여 100 g 배치 기준으로 칭량하고 Gyro-blender를 이용하여 30분간 혼합하였다. 혼합된 배치는 백금 도가니에 넣고 1200°C에서 2시간 동안 용융하였다. 유리 용융물은 흑연 몰드에 부어서 급냉시켰고, 보다 균질한 유리를 얻기 위하여 이 유리를 분쇄하고 같은 조건에서 2차 용융을 실시하였다. 2차 용융이 끝난 유리 용융물은 다시 흑연몰드에 부어 유리막대를 얻고 유리 내의 잔류응력을 제거하기 위하여 450°C에서 2시간 동안 서냉하였다. 서냉된 유리는 벌크시편과 분말시편으로 각각 준비하였다. 벌크시편은 다이아몬드 절단기를 이용하여 일정한 크기로 절단하고 600번 연마사포를 이용하여 연마한 후 일정한 크기(10×10×2 mm)가 되도록 준비하였다. 분말시편은 벌크 유리를 알루미늄 유발에 분쇄한 후 체거름을 하여 평균입도가 80 μm가 되도록 준비하였다.

### 2.2. 반응 용액의 제조 및 용액 반응 실험

실험에 사용된 Cr<sup>6+</sup> 반응용액은 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 시약을 각각 증류수에 적당한 비율로 희석하여 제조하였다. 반응용액의 초기 pH는 HCl과 NaOH를 이용하여 조절하였다.

이온제거 실험은 동적반응과 정적반응으로 실시되었다. 동적반응의 경우 벌크시편은 폴리에틸렌 용기에 28 ml의 반응용액을 넣고 교반기(shaker)를 사용하여 120 rpm으로

회전시키며 반응시켰다. 반응 후 용액은 거름종이(ADVENTEC, No. 5C(1 μm))를 통과 시켜 거른 후 용액의 잔류 이온 농도를 측정하였고, 반응을 마친 벌크 시편은 표면 분석을 실시하였다. 분말시편은 50 ml의 반응용액에 분말을 1 g 넣고 Gyro-blender를 이용하여 반응시켰다. 반응을 마친 후 흡인여과장치(Aspirator)를 이용하여 용액을 빠르게 거른 후 잔류 이온 농도를 측정하였다. 벌크 시편의 정적반응은 같은 조건으로 다른 움직임 없이 이루어졌고 모든 반응은 30°C에서 실시하였다.

### 2.3. 용액 반응 후 유리 시편의 표면분석

#### 2.3.1. 박막 X선 회절 분석

용액 반응 후 유리 표면에 생성된 결정상을 분석하기 위하여 박막 X선 회절 분석기(Philips ; PW3719)를 이용하였다. 측정조건은 가속전압 40 kV, 입사 비임각(incident beam angle) 1.0°, Cu target, 주사속도는 0.05/sec으로 하였고 2θ의 범위는 10-80°로 하였다.

#### 2.3.2. 주사전자 현미경 관찰 및 에너지 분산 스펙트럼 분석

반응을 마친 유리의 표면에 형성된 결정상의 형태, 미세구조 변화 및 구성 성분을 분석하기 위하여 주사전자 현미경(Hitachi ; X-4200)과 에너지 분산 스펙트럼(EDAX) 분석을 실시하였다. 이때 시편 표면은 Sputter를 이용하여 Pt 코팅하였으며 가속전압을 20 kV로 하여 관찰하였다.

### 2.4. 용액 내의 이온 농도 측정

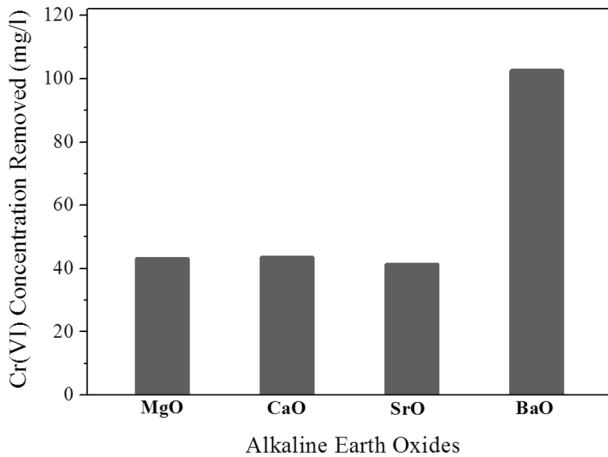
반응 후 용액 속에 존재하는 이온의 농도는 유도결합 플라즈마(ICP-OES, PerkinElmer)를 이용하여 측정하였다. 크롬 이온 제거 반응 후에는 반응 용액을 1/10로 희석한 후 용액 속에 잔존하는 Cr<sup>6+</sup> 이온과 유리에서 용출된 이온 중 Ba<sup>2+</sup> 이온의 농도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 유리 조성에서 2가 알칼리토 산화물에 따른 영향

이전의 연구결과들로부터<sup>11,12,14</sup>) 미루어 볼 때 유리를 이용하여 용액 중에 존재하는 유해이온을 제거하기 위해서는 유리 조성내의 특징이온이 유리로부터 용액으로 용출되고 이들 이온이 용액 속에 있는 유해이온과 만나 결정을 유리 표면에 형성하여야 한다.

Cr<sup>6+</sup> 이온과 결정을 잘 형성하여 용액으로부터 Cr<sup>6+</sup> 이온을 잘 제거할 수 있는 유리 조성을 찾고자 Table 1과 같이 유리 조성내의 2가 알칼리 토금속 산화물을 MgO, CaO, SrO, BaO로 다르게 하여 유리를 제조하였다. 제조한 유리를 분말시편으로 준비하고 1g을 Cr<sup>6+</sup> 이온이 100 ppm 포함된 용액과 1분동안 동적반응을 시킨 후 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.



**Fig. 1.** Concentration of Cr<sup>6+</sup> ion removed from the solution after reaction with glass powders containing four different alkaline earth oxides.

**Table 2.** Solubility Product Constants for Chromate Crystals

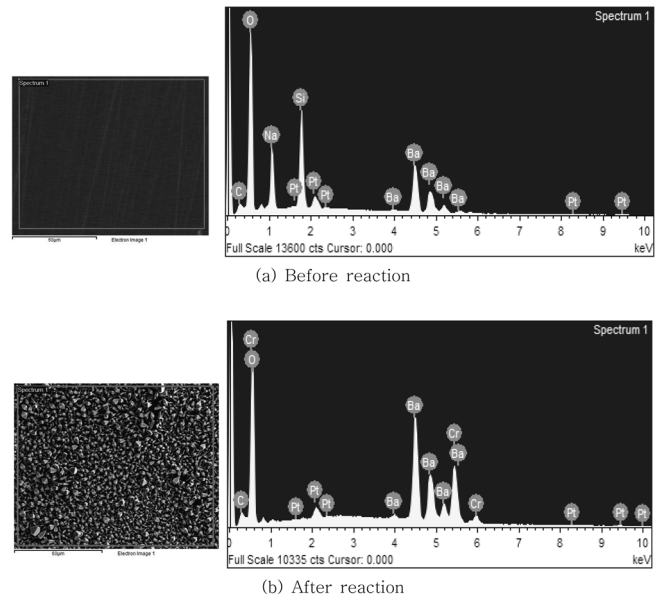
Chromate Crystal	MgCrO <sub>4</sub>	CaCrO <sub>4</sub>	SrCrO <sub>4</sub>	BaCrO <sub>4</sub>
Solubility Product (K <sub>sp</sub> , 25°C)	Soluble in Water	7.1×10 <sup>-4</sup>	2.2×10 <sup>-5</sup>	2.2×10 <sup>-10</sup>

Ba 이온을 포함한 유리는 1분만에 Cr<sup>6+</sup> 이온 100 ppm을 모두 제거하였고, Mg, Ca 그리고 Sr 이온을 각각 포함한 유리는 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거율이 약 40%로 비슷하게 낮게 나타났다. 용액중 Cr<sup>6+</sup> 이온을 제거하기 위해서는 유리로부터 용출된 이온과 Cr<sup>6+</sup> 이온이 크롬 화합물 결정을 잘 형성하여야 하는데 결정 형성은 그 결정의 용해도곱 상수와 관련이 있다. 즉, 결정의 용해도곱 상수가 크면 그 결정은 물 속에서 잘 용해되어 결정 석출이 어렵고, 반대로 용해도곱 상수가 작은 결정은 결정 석출이 용이하게 된다. 유리에 존재하는 2가 양이온과 용액중 Cr<sup>6+</sup> 이온이 화합물을 만들 때 이들 결정의 용해도곱 상수를 Table 2에 나타내었다.<sup>15)</sup>

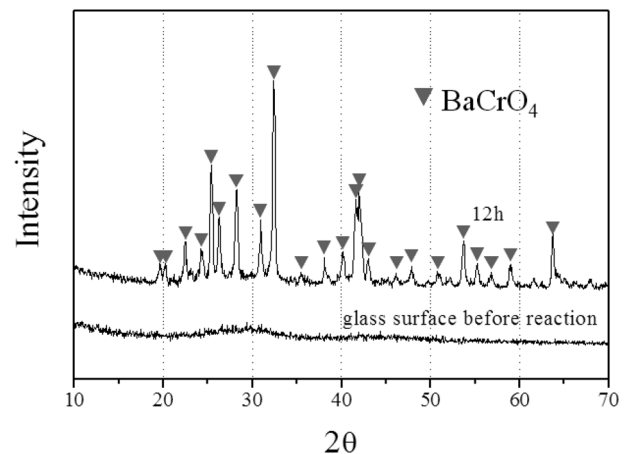
Table 2를 보면 Ba 이온을 포함한 BaCrO<sub>4</sub> 결정의 용해도곱 상수가 Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 그리고 Sr<sup>2+</sup> 이온을 포함한 크롬 화합물의 용해도곱 상수에 비해 훨씬 낮은 것을 알 수 있다. 그러므로 BaO 유리에서 용출된 Ba 이온이 Cr<sup>6+</sup> 이온과 결정을 더 잘 형성하여 다른 유리를 사용하였을 때 보다 용액으로부터 더 많은 양의 Cr<sup>6+</sup> 이온을 제거할 수 있게 된다. 따라서 이후 실험에서는 BaO를 포함하는 조성의 유리를 사용하였다.

**3.2. BaO가 포함된 봉규산염 유리의 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거 기구**

BaO가 포함된 봉규산염 유리의 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거 반응 기구를 확인하기 위하여 반응을 하기 전 벌크유리와 반응을



**Fig. 2.** SEM micrograph and EDS result for BaO glass surface before and after reaction with a solution containing Cr<sup>6+</sup> ions.



**Fig. 3.** Thin film XRD patterns for BaO glass surface reacted with a solution containing Cr<sup>6+</sup> ions.

마친 벌크유리의 표면을 분석해 보았다. BaO 유리를 벌크 시편(시편크기 : 10×10×2 mm)으로 준비해서 유리 표면을 EDS로 측정하였고 (Fig. 2-a), 이 유리를 100 ppm의 Cr<sup>6+</sup> 이온을 포함한 용액에 넣고 교반기에서 12시간 반응시킨 후 유리표면을 EDS와 XRD 분석을 실시하여 그 결과를 각각 Fig. 2(b)와 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2를 보면 반응 전 유리 표면에는 아무런 결정이 보이지 않고, EDS 측정 결과 BaO 유리에 존재하는 Si, Na, Ba 이온의 함량이 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 3의 XRD 분석결과를 보아도 반응 전 시편에서는 특징적 피크가 없는 비정질의 형태를 나타내고

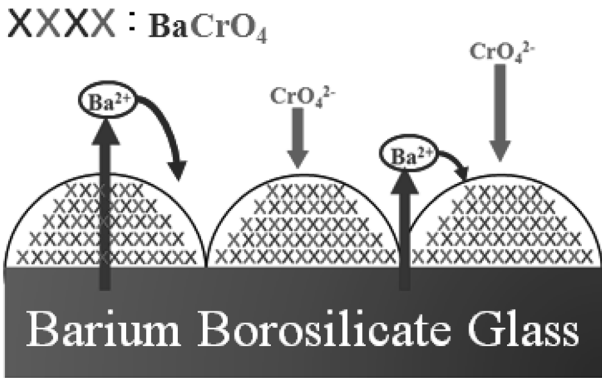


Fig. 4. Schematic diagram for the mechanism of Cr<sup>6+</sup> ion removal.

있다. 하지만 12시간 반응 후에는 XRD 결과에서 BaCrO<sub>4</sub>의 결정 피크가 나타난 것을 볼 수 있고, SEM과 EDS 분석결과를 보아도 Ba<sup>2+</sup>와 Cr<sup>6+</sup> 이온을 포함한 BaCrO<sub>4</sub> 결정이 유리 표면 위에 형성된 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)에서는 유리의 주성분인 Si가 보이지 않는 것으로 보아 유리 표면에 완전히 BaCrO<sub>4</sub> 결정으로 덮여있는 것을 알 수 있다.

이와 같은 결과를 기초로 BaO를 포함한 붕규산염 유리의 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거 기구 모식도를 Fig. 4에 나타내었다. BaO를 포함한 붕규산염 유리는 Cr<sup>6+</sup> 이온이 포함된 용액과 반응하면, 유리로부터 빠져 나온 Ba<sup>2+</sup> 이온과 용액속의 Cr<sup>6+</sup> 이온이 만나서 유리 표면에 BaCrO<sub>4</sub> 결정을 형성함으로써 용액으로부터 Cr<sup>6+</sup> 이온을 제거할 수 있다.

생체유리나 인 이온 제거 유리를 생체유사용액이나 인산 용액과 반응 시키면 유리 구조의 Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 이온 등이 용액의 H<sup>+</sup> 이온과 치환되고, 용출된 Ca<sup>2+</sup> 이온이 용액중 P<sup>5+</sup> 이온과 만나서 유리표면에 수산화 아파타이트(Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) 결정을 석출하게된다.<sup>9,13)</sup> 이때 새로생긴 결정층 밑에는 Si 함량이 높은 비정질의 silica rich 층이 형성된다.

BaO 유리로 Cr<sup>6+</sup> 이온을 제거할 때에도 이러한 silica rich 층이 형성되는지 알아보기 위하여 BaCrO<sub>4</sub> 결정이 형성되었던 BaO 유리를 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 3시간 정도 담구어 BaCrO<sub>4</sub> 결정을 녹여낸 후 EDS를 측정하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5를 보면 Si 이온의 함량이 높게 나타나긴 하지만 BaO 유리에 포함되어 있는 Ba<sup>2+</sup> 이온과 Na<sup>+</sup> 이온도 많이 남아있는 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 2(a)의 모유리 조성과 비슷하여 BaO 유리를 Cr<sup>6+</sup> 용액과 반응시켰을 때 silica rich 층은 형성되지 않고 Si, Na 이온 등이 모두 용출되는 유리의 완전붕괴 (total dissolution) 현상이 일어나며 그 위에 BaCrO<sub>4</sub> 결정이 형성되는 것으로 생각된다. SEM의 유리표면도 silica-rich 층의 형태가 아니고 일반 유리의 부식표면을 나타내고 있다.

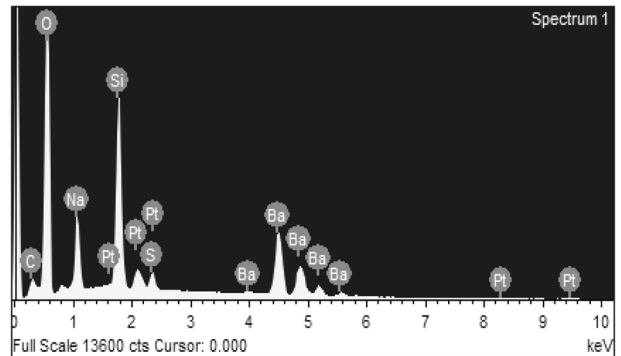
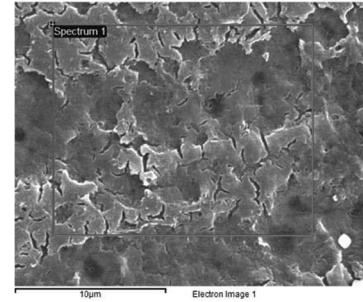


Fig. 5. SEM micrograph and EDS result for of BaO glass surface reacted with a solution containing Cr<sup>6+</sup> ions.

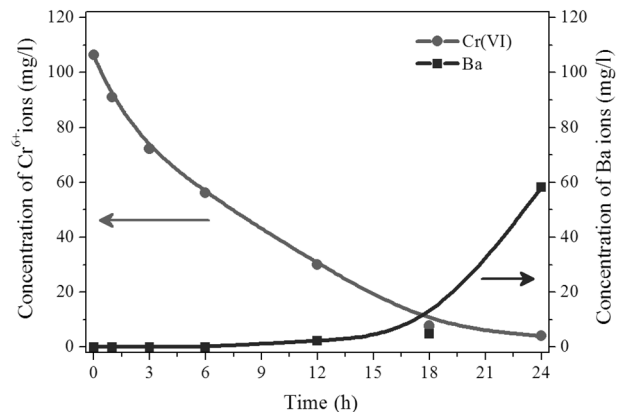


Fig. 6. Concentration of Cr<sup>6+</sup> and Ba<sup>2+</sup> ions in the solution after reaction with BaO bulk glass for various times.

### 3.3. 반응 시간에 따른 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거

반응 시간에 따른 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거를 알아보기 위하여 BaO 유리를 별크 시편(시편크기 : 10×10×2 mm)으로 준비하고 Cr<sup>6+</sup> 이온이 100 ppm이고 pH가 4.6인 반응용액 28 ml와 시간을 달리하여 반응시킨 후 용액속에 남은 Cr<sup>6+</sup> 와 Ba<sup>2+</sup> 이온의 농도를 ICP-OES로 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에 나타난 것과 같이 반응 시간이 증가함에 따라 용액내에 잔존하는 Cr<sup>6+</sup> 이온의 농도는 감소하였다. 6시간 반응 동안 약 50 ppm의 Cr<sup>6+</sup> 이온이 제거되었고, 24시간 반응 한 후에는 100 ppm의 Cr<sup>6+</sup> 이온이 거의 모두 제

거되었다. 한편, 잔존하는  $Ba^{2+}$  이온의 농도를 보면 초기 반응 12시간까지는  $Ba^{2+}$  이온이 용액 내에 거의 존재하지 않았지만 반응 18시간 이후부터는 용액 내  $Ba^{2+}$  이온이 증가함을 알 수 있다.

앞에서 언급한 것과 같이 용액중의  $Cr^{6+}$  이온은 유리로부터 빠져나온 Ba 이온과 만나 유리 표면에  $BaCrO_4$  결정을 형성하면서 용액으로부터 제거된다. 반응 시간이 길어짐에 따라 유리로부터 Ba 이온이 지속적으로 공급되고, 공급된  $Ba^{2+}$  이온은 용액중  $Cr^{6+}$  이온을 만나  $BaCrO_4$  결정을 형성하기 때문에 용액내의  $Ba^{2+}$  이온 농도는 거의 0에 가깝다. 이에 따라 용액 속에 남아있는  $Cr^{6+}$  이온은 계속 감소하였다. 100 ppm의  $Cr^{6+}$  이온이 다 제거된 후에도  $Ba^{2+}$  이온은 유리로부터 계속 용출되기 때문에 18시간 반응 후 반응 용액 중  $Ba^{2+}$  이온은 갑자기 증가하게 되었다. 이 결과에서 알 수 있듯이  $Ba^{2+}$  이온의 공급량이 많아지면  $Cr^{6+}$  이온 제거량도 증가하므로 유리로부터 용액으로의  $Ba^{2+}$  이온의 공급량이  $Cr^{6+}$  이온 제거에 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

### 3.4. 반응 용액의 초기 pH 영향

용액의 초기 pH가  $Cr^{6+}$  이온 제거에 어떤 영향을 주는 지 알아보기 위해 용액의 초기 pH를 변화시키며 실험을 진행하였다. BaO 유리의 벌크 시편을 반응 용액의 초기 pH를 1-9로 조절한 100 ppm  $Cr^{6+}$  용액 28 ml과 12시간 반응 시킨 후 제거된  $Cr^{6+}$  이온의 양을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서  $Cr^{6+}$  이온 제거는 반응 용액의 pH가 3에서 5사이인 경우에 제거가 가장 잘 되었고, pH가 1로 너무 낮거나 9로 높은 영역에서는 제거량이 50% 이하로 낮았다. 일반적으로 산성 영역에서는 용액내 H 이온과 유리구조내 Na 이온의 이온교환이 잘 이루어져서 유리가 열린 구조가 되고 따라서 Ba 이온이 용액내로 더 쉽게 용출된다.<sup>16)</sup> 반대로 pH가 높은 경우에는 Ba 이온이 용액으로 쉽게 공급이 되지 못하고  $BaCrO_4$  결정 형성이 어려워져서  $Cr^{6+}$  이온의 제거량이 감소하게 된다.

그러나 pH가 1인 경우에는 생성된  $BaCrO_4$  결정이 다시 용해되어  $Cr^{6+}$  이온 제거가 잘 되지 않는 것으로 생각된다. 그것을 확인해 보기 위해  $BaCrO_4$  결정을 가지고 pH에 따른 결정 용해 실험을 실시하였다. 앞에서 진행한 실험들에서 벌크유리 표면에 생성된  $BaCrO_4$  결정을 긁어내어 따로 준비하였다. pH를 1, 2, 5로 조절한 증류수 10 ml에 따로 모아둔  $BaCrO_4$  결정을 0.1 g 씩 넣어 1분간 반응을 한 후 거름종이에 통과시키고 용액내의  $Cr^{6+}$  이온과 Ba 이온을 측정하여 Fig. 8에 나타내었다.

pH가 1인 용액에서는  $BaCrO_4$  결정이 다 녹아서 용액 안에  $Cr^{6+}$  이온과  $Ba^{2+}$  이온의 농도가 높게 측정되었다. 그러나 pH가 2인 용액에서는 두 이온의 농도가 pH 1보다 감소하였고, pH 5에서는  $Cr^{6+}$  이온과 Ba 이온이 둘 다

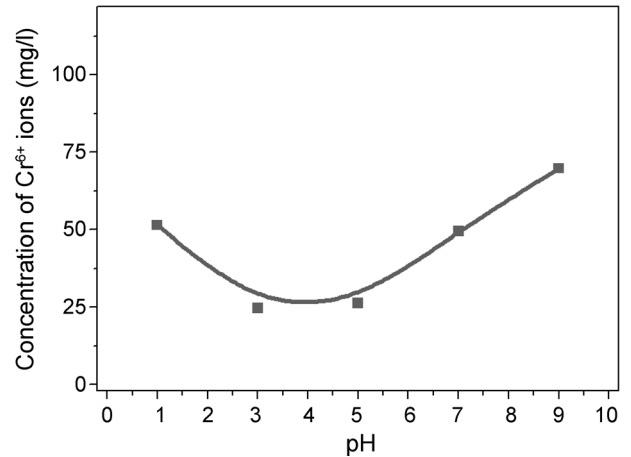


Fig. 7. Concentration of  $Cr^{6+}$  ion after reaction with various initial pH of the solution.

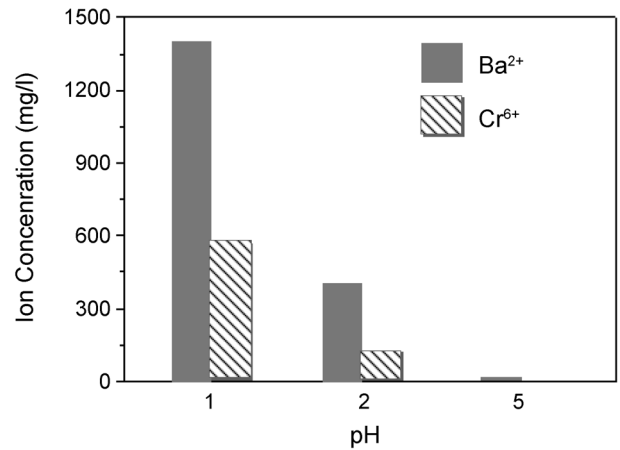


Fig. 8. Concentration of  $Cr^{6+}$  and  $Ba^{2+}$  ions after dissolving  $BaCrO_4$  crystal in a solution with various pHs.

용액 내에 거의 존재하지 않았다. 이 결과로부터 pH가 너무 낮은 경우에는  $BaCrO_4$  결정이 형성되어도 용액내로 다시 용해되어  $Cr^{6+}$  제거가 어렵고 따라서 pH가 3에서 5 사이 일 때  $Cr^{6+}$  이온 제거가 가장 잘 된다고 생각한다.

100 ppm의  $Cr^{6+}$  이온을 포함한 용액의 pH를 조절하지 않았을 때 초기 pH는 4.6 정도로 제거가 잘되는 영역이므로 유리를 이용한  $Cr^{6+}$  제거 응용시 100 ppm  $Cr^{6+}$  용액은 pH를 따로 조절하지 않아도 제거가 잘 될 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

$SiO_2$ - $B_2O_3$ -BaO- $Na_2O$  계 붕규산염 유리를 이용하여  $Cr^{6+}$  이온을 제거하였고,  $Cr^{6+}$  이온 제거 기구에 대한 실험결과를 토대로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 다양한 2가 산화물을 포함한 붕규산염 유리중 BaO가 포함된 유리를 사용했을때 용액 중 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거 효율이 가장 높았다.

2. 이들 유리를 용액과 반응시키면 유리로부터 Ba 이온이 용출되고 이 Ba<sup>2+</sup> 이온이 용액 중의 Cr<sup>6+</sup> 이온과 만나 BaCrO<sub>4</sub> 결정을 유리 표면에 형성함으로써 용액 중의 Cr<sup>6+</sup> 이온이 제거되었다.

3. 용액의 초기 pH가 3~5 사이일 때 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거량이 가장 높았다. 이보다 낮은 pH 영역에서는 BaCrO<sub>4</sub> 결정의 용해 때문에, 그리고 이보다 높은 pH 영역에서는 유리의 반응성이 감소하여 Cr<sup>6+</sup> 이온 제거량이 낮았다.

### Acknowledgment

이 논문은 2010년도 정부(교과부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 41306-1).

### REFERENCES

1. K. K. Singh, S. H. Hasanb, M. Talat b, V. K. Singhc, and S. K. Gangwarc, "Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions using Wheat Bran," *Chem. Eng. J.*, **151** 113-21 (2009).
2. Viviane A. Spinelli, Mauro C. M. Laranjeira, and Valfredo T. Favere, "Preparation and Characterization of Quaternary Chitosan Salt: Adsorption Equilibrium of Chromium(VI) ion," *Reactive & Functional Polymers*, **61** 347-52 (2004).
3. Saroj S. Baral, Surendra N. Das, Pradip Rath, and Gautam R. Chaudhury, "Chromium(VI) Removal by Calcined Bauxite," *Biochem. Eng. J.*, **34** 69-75 (2007).
4. Philip Cole and Brad Rodu, "Epidemiologic Studies of Chrome and Cancer Mortality : A Series of Meta-analyses," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **43** 225-31 (2005).
5. T. H. Won, H. D. Kim, P. S. Seo, N. H. Yoon, and S. D. Park, "Short Report : An Occupational Chrome Ulcer," *Kor. J. Dermatol.*, **45** [5] 524-27 (2007).
6. Erhan Demirbas, Mehmet Kobya, Elif Senturk, and Tuncay Ozkan, "Adsorption Kinetics for the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions on the Activated Carbons Prepared from Agricultural Wastes," *Water SA*, **30** [4] 533-39 (2004).
7. M. Nameni, M. R. Alavi Moghadam, and M. Arami, "Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Wheat Bran," *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **5** [2] 161-68 (2008).
8. L. V. A. Gurgel, J. C. P. de Melo, J. C. de Lena, and L. F. Gil, "Adsorption of Chromium (VI) Ion from Aqueous Solution by Succinylated Mercerized Cellulose Functionalized with Quaternary Ammonium Groups," *Bioresource Technolo.*, **100** 3214-20 (2009).
9. C. Y. Kim, A. E. Clark, and L. L. Hench, "Early Stages of Calcium-phosphate Layer Formation in Bioglasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **113** [2-3] 195-202 (1989).
10. L. L. Hench, "Bioceramics : From Concept to Clinic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [7] 1487-510 (1991).
11. J. S. Nam and C. Y. Kim, "Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Removal of Phosphate Ions from an Aqueous Solution in Borosilicate Glasses," *J. Hazard. Mater.*, **172** [2-3] 1013-20 (2009).
12. C. Y. Kim, H. J. Kim, and J. S. Nam, "Removal of Lead Ions from Solution by Phosphosilicate Glass," *J. Hazard. Mater.*, **153** [1-2] 173-78 (2008).
13. J. S. Nam and C. Y. Kim, "Phosphate Ion Removal from a Solution by Soda-lime Borosilicate Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **354** [45-46] 5009-13 (2008).
14. J.-S. Nam, I.-H. Baek, and C. Y. Kim, "Removal of Calcium Ions from Aqueous Solution by Phosphosilicate Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** [1] 124-29 (2011).
15. H. Faghihian and Robert S. Bowman, "Adsorption of Chromate by Clinoptilolite Exchanged with Various Metal Cations," *Water Research*, **39** 1099-104 (2005).
16. M. B. Volf, "Chemical Approach to Glass," pp. 497-507, Elsevier, New York, 1984.