

Cr(VI)으로 오염된 부지의 안정화 기술에 의한 정화 타당성 연구

윤근석¹ · 유종찬¹ · 고성환² · 심명호² · 조명현^{1,3} · 백기태^{1*}

¹전북대학교 환경공학과 및 토양환경연구센터, ²에코필, ³한국환경산업기술원

Feasibility Study on Stabilization Technique of Cr(VI)-contaminated Site

Geun Seok Yoon¹ · Jong Chan Yoo¹ · Sung-Hwan Ko² · Myung-Ho Shim²
Myung-Hyun Cho^{1,3} · Kitae Baek^{1*}

¹Department of Environmental Engineering and Soil Environment Research Center, Chonbuk National University

²Ecophile Co. Ltd.

³Korea Environment Industry and Technology Institute

ABSTRACT

In this study, a remedial investigation using reductive stabilization was conducted to treat Cr(VI)-contaminated soil. The influences of various operational parameters, including reaction time and the mass of ferrous iron, were also evaluated. The study site was contaminated with a large amount of Cr(III) and Cr(VI), and the selected treatment method was to stabilize Cr(VI) with ferrous iron, which reduced Cr(VI) to Cr(III) and stabilized the chromium, although a greater mass of ferrous iron than the stoichiometric amount was required to stabilize the Cr(VI). However, some Cr(III) re-oxidized to Cr(VI) during the drying process, and addition of a strong reducing agent was required to maintain reducing conditions. With this reducing agent, the treated soil met the required regulatory standard, and the mass of Cr(III) re-oxidized to Cr(VI) was significantly reduced, compared to the use of only Fe(II) as a reducing agent.

Key words : Remediation, Chromium, Reduction, Re-oxidation

1. 서 론

산업활동이 활발해지면서 다양한 형태의 중금속이 산업에 사용되어 왔고, 이로 인한 환경오염이 증가하면서 중금속을 처리하기 위한 연구들이 진행되어 왔다(Jarup, 2003). 여러 환경 매체 중 중금속에 의한 토양오염은 심각한 사회문제가 되고 있다(Ryu et al., 2011; Kim et al., 2012). 토양이 중금속으로 오염되면 농작물에 흡수되어 먹이사슬을 통해 인체로 유입될 수 있으며(Kachenko and Singh, 2006), 비산먼지의 형태로 공기 중으로 확산될 수 있고, 지하수로 용출되어 지하수 및 지표수까지 오염시켜 인체 건강에 심각한 영향을 미칠 수 있다(Mulligan et al., 2001; Ryu et al., 2011). 중금속으로 인한 토양오염은 지속성이 크며, 정화하는데 막대한 비용과 시간이 소모된다(Sun et al., 2001; Mulligan and Wang, 2006).

따라서 중금속으로 오염된 토양을 효과적으로 정화하기 위한 기술도 지속적으로 발전되어 왔다(Abumaizar and Smith, 1999). 이들 정화기술은 오염된 토양에서 중금속을 분리하는 기술과 중금속 용출을 억제하는 고정화/안정화 기술로 나눌 수 있다(Kachenko and Singh, 2006; Wuana and Okieimen, 2011). 중금속을 토양으로부터 분리하는 기술은 토양에 흡착되어 있는 중금속을 환원제 및 세척제로 탈착시키며(Hwang et al., 2015), 고정화/안정화 기술은 이동성을 가지는 중금속을 산화환원 반응을 통해 이동성이나 독성을 낮추거나 석회나 시멘트와 같은 고화제로 고화시켜 중금속의 용출을 억제하는 방법이다.

본 연구에서는 여러 중금속 중에서 크롬에 초점을 맞추었다. 크롬은 주로 산업단지의 도금공장, 피혁공장, 섬유공장 등에서 생성되고, 자연에는 Cr(III)와 Cr(VI)로 존재하며, Cr(III)은 Cr(VI)에 비해 비교적 안정적이고, 용해도

*Corresponding author : kbaek@jbnu.ac.kr

Received : 2017. 4. 26 Reviewed : 2017. 5. 8 Accepted : 2017. 7. 12

Discussion until : 2017. 10. 31

및 이동성이 낮다. 하지만 Cr(III)은 Cr(VI)으로 산화될 수 있으며(Kim et al., 2010b), 이 Cr(VI)은 1급 발암물질이고, 용해도가 크며, 이동성과 독성이 높다(Fendorf, 1995; James, 1996). 이러한 Cr(VI)의 특성으로 인해, Cr(VI)으로 오염된 토양의 처리는 꾸준히 주목을 받고 있다(Fu et al., 2017). 여러 기술 중에서 Cr(VI)으로 오염된 토양을 처리하는 일반적인 방법은 Cr(VI)을 Cr(III)으로 환원시켜 독성을 감소시키고, 안정화하여 처리하는 것이다.

본 연구에서는 중국 충칭의 실제 Cr(VI) 오염부지에 대해 환원에 의한 안정화 기술의 적용 가능성을 평가하였다. 다량의 Cr(III)과 Cr(VI)으로 오염되어 있기 때문에 실험실 규모의 환원 실험을 통해 효과적으로 Cr(VI)을 우려기준 이하로 낮추는 것을 목표로 하고, 안정화를 통하여 Cr(III)의 재산화를 방지하는 것에 목적을 두었다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험대상 토양분석 방법

본 연구에서 사용된 토양은 중국 충칭의 화학공장으로 사용되었던 부지에서 채취하였고, 토양은 균질성을 확보하기 0.075 mm 이하로 체 분리하여 실험에 사용하였다. 함수율은 105°C에서 15시간 동안 건조하여 건조 전후의 무게 변화를 통해 측정하였으며, 토양의 입도분포는 습식 선별을 통해 분석하였다. 토양의 유기물은 ASTM D2974-71방법으로 440°C 회화로에서 24시간 동안 가열 전후의 무게 변화를 통해 측정하였고, pH는 토양오염공정시험기준 (Korean Standard Test Method; KSTM ED-07302)에 따라 토양과 증류수를 1:5로 섞어주어 상온에서 1시간 동안 방치 후 pH-meter(pH-250L, Istek)로 측정하였다. 토양의 중금속 총 함량 분석은 염산과 질산으로 왕수추출을 하여(Chen and Ma, 2001), ICP-OES(729-ES, Agilent, USA)로 측정하였으며, 토양 내 중금속 결합 형태는 다단계 연속추출방법(SM&T)을 사용하였다(Rauret et al., 1999; Bacon and Davidson, 2008). SM&T는

토양 내 중금속의 형태를 4단계로 분류하여, 이온교환형태(F1), 철/망간 산화물 형태(F2), 유기물/황화물과 결합한 형태(F3), 잔류태(F4)로 나누어 F1에서 F4로 갈수록 토양과 강하게 결합하고 있음을 의미한다(Table 1). Cr(VI) 분석은 토양오염공정시험기준(ES 07408.1)에 따라 시료 0.5 g에 90~95°C로 가열된 분해용액(NaOH+Na₂CO₃) 50 mL를 넣고, 여기에 무수염화마그네슘 0.4 g과 0.1 M 인산완충용액 0.5 mL를 넣어 가열식 자력교반기를 이용하여 90~95°C를 유지시키며 60분간 교반시킨 후 0.45 μm 막 여과지로 여과하여 pH를 7.5 ± 0.5로 맞추어 diphenyl carbazide 방법을 통해 UV spectrophotometer(HS3300, Humas, Korea)로 분석하였다(Kim et al., 2011).

2.2. 안정화

토양에서 Cr(VI)의 환원 효율은 토양의 환원 처리 후 토양에 존재하는 Cr(VI)을 토양오염공정시험기준에 따라 분석하여 평가하였다. 환원제로는 Cr(VI)의 환원에 널리 사용되는 Fe(II)과 S₂O₄²⁻를 사용하였고(Fendorf and Li, 1996; Kim et al., 2016), 실제 현장에 적용하기 위해 고액비와 반응시간을 고려하며 이를 변수로 하여 실험하였다(Lee et al., 2004) (Table 2). 또한 이론적으로 Fe(II)과 Cr(VI)은 몰 비율은 1:3으로 반응한다고 알려져 있으나(Fendorf and Li, 1996), 본 연구에서는 수중의 용존산소의 환원에 소모되는 Fe(II)를 고려하여 이론적 몰 비율의 2배 이상을 첨가하여 실험을 진행하였다(Morgan and Lahav, 2007). 환원된 토양에서 Cr(VI)의 용출 가능성은 산성(pH2), 중성(pH7), 염기성(pH10) 수용액과의 교반을 통해 Cr(VI)의 용출 정도로 평가하였다. 또한 용출 완료 후 토양에서의 Cr(VI)의 함량을 다시 한번 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 토양의 특성

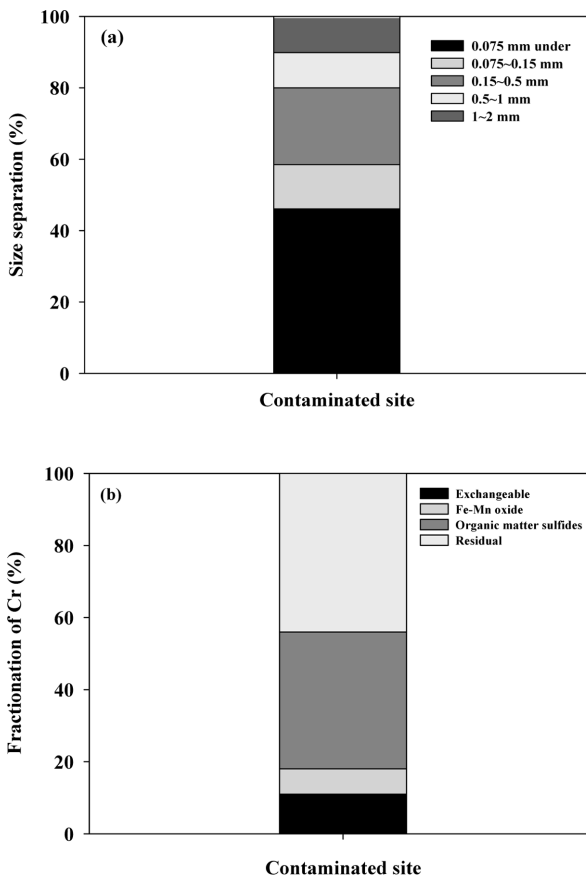
본 연구에 사용된 토양은 약 pH 9의 강알칼리성 토양이며, 유기물함량은 5.2wt%였다. 토양의 총 Cr 농도는

Table 1. Experimental conditions required to conduct Standards, Measurements and Testing Programme (SM&T) (Rauret et al., 1999; Bacon and Davidson, 2008)

Step	Fraction	Extraction solution
1	Soluble and exchangeable (F1)	0.11 M acetic acid
2	Fe-Mn oxides (F2)	0.5 M Hydroxylamine hydrochloride
3	Organic matter sulfides (F3)	1 M Ammonium acetate
4	Residual (F4)	Aqua regia (HCl:HNO ₃ = 3:1)

Table 2. Experimental conditions for reduction of Cr(VI) (Molar ratio = concentration (moles) of Cr(VI) divided by concentration (moles) of reducing agents, S/L ratio = (g)Solid/ (ml) Liquid) and Reduction efficiency by reducing agents

Reducing agent	S/L ratio	Molar ratio	Reaction time (h)	Reduction efficiency (%)
Fe ²⁺	1 : 0.6	1 : 6	8	59.3 ± 0.16
		1 : 6	12	54.5 ± 0.6
		1 : 10	24	68.9 ± 0.75
	1 : 1	1 : 15	12	79 ± 0.3
		1 : 20	12	99 ± 1.1
		1 : 30	12	100 ± 1.3
S ₂ O ₄ ²⁻	1 : 1	1 : 15	12	100 ± 0.83

**Fig. 1.** (a) Soil particle-size distribution at chromium-contaminated site, (b) Standards, Measurements and Testing Programme (SM&T) fractionation of total chromium in soil.

11,667.3 mg/kg이었으며, 이 중 Cr(VI)의 농도는 2283.6 mg/kg으로 중국의 Cr(VI) 법적 기준치인 30 mg/kg을 76 배 이상 초과하여 오염되어 있다(Kim et al., 2010a). SM&T에 의한 총 Cr의 결합형태 분석 결과 18%가 이온 교환형태(F1)와 철/망간 산화물결합태(F2)로 존재하고 있으며, 이 결합형태가 Cr(VI)과 연관된 것으로 판단되며, 총 Cr의 18%는 분석된 Cr(VI)의 농도와 비슷하였다(Fig. 1b). 입도분석 결과 0.075 mm 이하의 토양이 49.8%였고

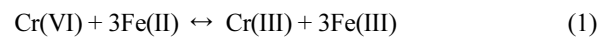
Table 3. Concentration of Cr(VI) according to soil particle size

Size (mm)	Average concentration (mg/kg)
1-2	2160.9 ± 13.4
0.5-1	1935.7 ± 8
0.15-0.5	1374.9 ± 40.5
0.075-0.15	1350.6 ± 5.4
< 0.075	2594.5 ± 5.2

(Fig. 1a), 이 중 Cr(VI)은 입경이 작아지면서 농도가 감소하다가 0.075 mm 미만에서 증가하여 가장 높은 농도를 보이고 있었다(Table 3). 따라서 국내에서 많이 사용되는 입도분리만으로는 처리 효과는 미비할 것으로 판단하였다.

3.2. Fe(II)을 이용한 안정화

입경이 0.075 mm 이하인 토양에서 Cr(VI)의 초기 농도는 2594.5 mg/kg이었으며, Fe(II)를 사용하여 Cr(VI) 모두를 환원하기 위한 Fe(II)의 양을 반응식 (1)을 사용하여 이론적으로 산정하였다(Dossing et al., 2011).



현장에서의 적용성을 고려하여 사용되는 액상의 부피를 최소화하여 1:0.6의 고액비에서 몰비율 (사용되는 Fe(II)의 양)과 환원반응을 위한 시간을 변수로 하여 Cr(VI) 환원 효율을 확인한 결과 Cr(VI) 환원율은 54.5-68.9%였으며 (Table 2), 1 : 0.6의 고액비에서는 12시간 이내에 대기중으로 수분이 모두 증발하였다. 수분의 증발로 인한 환원 반응의 저해와 환원제로 사용한 Fe(II)가 용존 산소나 산화망간에 의해 산화되어 Cr(VI) 환원효율이 낮은 것으로 사료된다. 고액비를 1 : 1로 증가시키고 Fe(II)의 양도 증가시킨 결과 Cr(VI)의 환원 효율은 증가하였다. 결과적으로 Cr(VI) : Fe(II)의 몰비율 1 : 30에서 모든 Cr(VI)이 환원되었다(Table 2). 그러나, Fe(II)로 환원이 완료되어

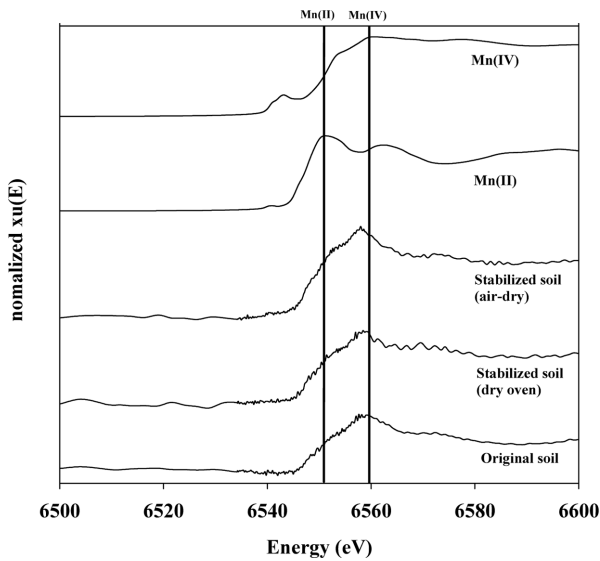


Fig. 2. X-ray absorption near edge structure (XANES) of Mn in contaminated and stabilized soil by Fe(II).

Cr(VI)이 검출되지 않는 토양을 건조 후 분석한 결과 467.7 mg/kg의 Cr(VI)이 검출되었다. 이는 Cr(III)이 Cr(VI)으로 재산화된 것으로 추정되며, 토양 속에 존재하는 산화망간 등이 Cr(III)의 재산화한 것으로 추정된다 (James, 1996; Kozuh et al., 2000; Butler et al., 2015). 본 연구에 사용된 토양의 Mn 농도가 636.4 mg/kg으로 모든 망간이 Mn(IV)으로 존재한다면 Cr(III)과 반응하여 약 410 mg/kg의 Cr(VI)을 생성할 수 있어 Mn(IV)에 의한 영향이 클 것이라고 판단하였다(Kozuh et al., 2000; Kumpiene et al., 2008; Landrot et al., 2010). 토양시료를 대상으로 XANES의 분석을 실시하여 토양 중 Mn(IV)이 존재함을 확인하였다(Fig. 2). 또한 토양 유기물은 Cr(VI)의 환원에 기여하기 때문에 Cr(III)이 재산화를 유발하기는 어려울 것으로 판단하였다(Kumpiene et al., 2008). 따라서 재산화에 관여하는 산화망간과 같은 물질을 토양에서 처리하여 이들 물질에 의한 Cr(III)의 Cr(VI)으로의 재산화를 방지하는 것이 필요하다고 판단하였다.

3.3. Na₂S₂O₄ 환원제를 이용한 안정화

Cr(III)의 재산화를 방지하기 위해 Mn(IV)도 환원시킬 수 있는 강력한 환원력을 가진 Dithionite를 사용하여 Cr(VI)을 환원시켰다(Lambeth and Palmer, 1973). Cr(VI) : Dithionite를 1 : 15의 몰비율로 반응시켜 모든 Cr(VI)이 환원되었음을 확인하였다. 건조 후 Cr(VI) 분석결과에서도 Cr(VI)은 검출되지 않았다. 그러나, 환원처리 후 건조된 토양을 대상으로 산성, 중성, 염기성 수용액에서 7일간

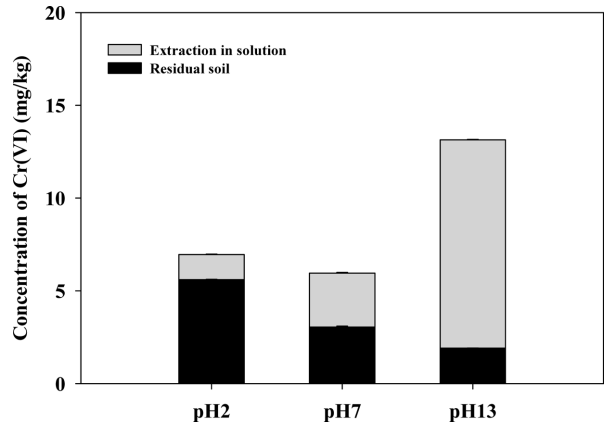


Fig. 3. Amounts of Cr(VI) re-oxidized after stabilization by dithionite.

Cr(VI)의 용출 가능성을 평가하였고, 수용액과 토양에서의 Cr(VI)을 분석한 결과 6-13 mg/kg의 Cr(VI)이 검출되었다 (Fig. 3). 이는 초기 Cr(VI) 농도인 2,594.5 mg/kg을 고려할 때 0.24-0.52%였다. 환원 처리 및 건조 과정에서 재산화가 일어나지 않았으나 용출 시험 과정에서 재산화가 일어난 것으로 추정된다. 따라서 환원제에 의해 Cr(VI)으로 오염된 토양을 안정화 처리하는 경우, Cr(III)의 재산화에 기여할 수 있는 토양 특성을 평가와 파악이 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 Cr(VI)으로 오염된 토양을 정화하기 위해 안정화 실험을 진행하였다. Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원은 효과적이었으나, 건조과정에서 Cr(VI)의 재산화를 확인하였다. 이는 Mn(IV)에 의해 Cr(III)이 Cr(VI)으로 재산화되어 용출되었을 것이라고 판단하였고, Cr(VI)의 환원과 동시에 재산화의 영향을 방지하기 위해 Dithionite를 사용하였다. Dithionite에 의한 처리는 Cr(VI)의 환원율이 100%이었고 뿐만 아니라 건조 후 토양의 재산화도 일어나지 않았으며, 이는 Dithionite가 Mn(IV)도 환원시켜 Cr(III)이 재산화되지 않았을 것으로 판단되었다. 건조된 환원토의 용출실험은 모든 pH에서 기준치 이내로만 Cr(VI)이 용출되어 안정화 된 것을 확인하였다. 본 연구에 사용된 Cr(VI) 오염 토양에 대한 정화 평가는 실제 부지에 적용할 때에 비해 낮은 고액비 실험을 하였다. 따라서 늘어난 고액비와 충분한 반응시간이 지나면 Dithionite를 사용한 Cr(VI)오염 부지의 정화는 효과적으로 처리할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, 환원된 Cr(III)의 재산화 가능성이 존재하기 때문에 이러한 반응

을 야기할 수 있는 토양의 특성에 대한 평가가 필요하다고 판단된다.

사 사

본 연구는 한국연구재단의 일반연구자지원사업의 지원으로 수행되었다(과제번호2015R1D1A1A09060537).

References

- Abumaizar, R.J. and Smith, E.H., 1999, Heavy metal contaminants removal by soil washing, *J. Hazard. Mater.*, **70**, 71-86.
- Bacon, J.R. and Davidson, C.M., 2008, Is there a future for sequential chemical extraction?, *Analyst*, **133**, 25-46.
- Butler, E.C., Chen, L.X., Hansel, C.M., Krumholz, L.R., Madden, A.S.E., and Lan, Y., 2015, Biological versus mineralogical chromium reduction: potential for reoxidation by manganese oxide, *Environ. Sci.-Proc. Imp.*, **17**, 1930-1940.
- Chen, M. and Ma, L.Q., 2001, Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 491-499.
- Dossing, L.N., Dideriksen, K., Stipp, S.L.S., and Frei, R., 2011, Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron: A process of chromium isotope fractionation and its relevance to natural environments, *Chem. Geol.*, **285**, 157-166.
- Fendorf, S.E., 1995, Surface-Reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma*, **67**, 55-71.
- Fendorf, S.E., Li, G.C., 1996, Kinetics of chromate reduction by ferrous iron, *Environ Sci Technol*, **30**, 1614-1617.
- Fu, R.B., Wen, D.D., Xia, X.Q., Zhang, W., and Gu, Y.Y., 2017, Electrokinetic remediation of chromium (Cr)-contaminated soil with citric acid (CA) and polyaspartic acid (PASP) as electrolytes, *Chem. Eng. J.*, **316**, 601-608.
- Hwang, B.R., Kim, E.J., Yang, J.S., and Baek, K., 2015, Extractive and oxidative removal of copper bound to humic acid in soil, *Environ. Sci. Pollut. R.*, **22**, 6077-6085.
- James, B.R., 1996, The challenge of remediating chromium-contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, A248-A251.
- Jarup, L., 2003, Hazards of heavy metal contamination, *Brit. Med. Bull.*, **68**, 167-182.
- Kachenko, A. and Singh, B., 2006, Heavy metals contamination in vegetables grown in urban and metal smelter contaminated sites in Australia, *Water. Air. Soil. Poll.*, **169**, 101-123.
- Kim, E.J., Jeon, E.K., and Baek, K., 2016, Role of reducing agent in extraction of arsenic and heavy metals from soils by use of EDTA, *Chemosphere*, **152**, 274-283.
- Kim, J.-Y., Choi, M.-Z., Kim, J.-H., and Choi, S.-I., 2010a, Field applications study on the validation of remediation technology for Chromium (VI) contaminated soil, *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **15**, 57-65.
- Kim, R.-Y., Jung, G.-B., Sung, J.-K., Lee, J.-Y., Jang, B.-C., Yun, H.-B., Lee, Y.-J., Song, Y.-S., Kim, W.-I., Lee, J.-S., and Ha, S.-K., 2011, <Understanding of a Korean Standard for the Analysis of Hexavalent Chromium in Soil and Interpretation of their Results.pdf>, *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, **44**, 727-733.
- Kim, R.-Y., Sung, J.-K., Lee, J.-Y., Kim, S.-C., Jang, B.-C., Kim, W.-I., and Ok, Y.-S., 2010b, <Chromium Distribution in Korea Soils.pdf>, *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, **43**, 296-303.
- Kim, W.S., Park, G.Y., Kim, D.H., Jung, H.B., Ko, S.H., and Baek, K., 2012, In situ field scale electrokinetic remediation of multi-metals contaminated paddy soil: Influence of electrode configuration, *Electrochim Acta*, **86**, 89-95.
- Kozuh, N., Stupar, J., and Gorenc, B., 2000, Reduction and oxidation processes of chromium in soils, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 112-119.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., and Maurice, C., 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review, *Waste. Manage.*, **28**, 215-225.
- Lambeth, D.O. and Palmer, G., 1973, The kinetics and mechanism of reduction of electron transfer proteins and other compounds of biological interest by dithionite, *J. Biol. Chem.*, **248**, 6095-6103.
- Landrot, G., Ginder-Vogel, M., and Sparks, D.L., 2010, Kinetics of Chromium(III) Oxidation by Manganese(IV) Oxides using Quick Scanning X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (Q-XAFS), *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 143-149.
- Lee, M., Lee, J., Cha, J., and Lee, J., 2004, Remediation design using soil washing and soil improvement method for As contaminated soils and stream deposits around an abandoned mine, *Economic and Environmental Geology*, **37**, 121-131.
- Morgan, B. and Lahav, O., 2007, The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution--basic principles and a simple heuristic description, *Chemosphere*, **68**, 2080-2084.
- Mulligan, C.N. and Wang, S.L., 2006, Remediation of a heavy metal-contaminated soil by a rhamnolipid foam, *Eng. Geol.*, **85**, 75-81.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F., 2001, Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Eng. Geol.*, **60**, 193-207.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., and Quevauviller, P., 1999, Improvement

of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *J. Environ. Monitor.*, **1**, 57-61.

Ryu, B.G., Park, G.Y., Yang, J.W., and Baek, K., 2011, Electrolyte conditioning for electrokinetic remediation of As, Cu, and Pb-contaminated soil, *Sep. Purif. Technol.*, **79**, 170-176.

Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E., and McGrath, S.P., 2001, Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA, *Environ. Pollut.*, **113**, 111-120.

Wuana, R.A. and Okieimen, F.E., 2011, Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation, *ISRN Ecology*, **2011**, 1-20.