

## ZanF를 이용한 카드뮴(Cd)과 6가 크롬(Cr(VI))의 동시제거

이승학 · 이광현 · 명동일 · 박준범

서울대학교 지구환경시스템공학부 (e-mail : carisma@snu.ac.kr )

### <요약문>

Natural zeolites have exhibited high sorption capacity for inorganic cations including heavy metals and ammonium. Moreover, they were proven to be effective for environmental applications such as permeable barriers for controlling the spread of cation-contaminated groundwater. However zeolites have little or no affinity for anionic species like chromium, as they possess a net negative structural charge. To achieve the simultaneous sorption for anionic contaminants, surfactant-modified zeolite (SMZ) has been employed as the possible sorbents. Current study focuses on simultaneous removal of heavy metals having different ionic form in aqueous solution, cadmium ( $Cd^{2+}$ ) and chromium ( $CrO_4^{2-}$ ), using newly developed materials, ZanF. ZanF, a potential alternative to SMZ, was derived from zeolite modified by Fe(II) chloride followed by reduction with sodium borohydride. Batch experiments were performed to estimate the removal efficiency of ZanF at different conditions. Under different pH ranging from 2 to 6, removal efficiency was investigated. And  $Cd^{2+}$  removal efficiency was estimated by varying background concentration of  $CrO_4^{2-}$ , and vice versa. With the test results, ZanF was expected to be a possible reactive materials alternative to SMZ in permeable reactive barriers (PRBs) for treating the contaminated groundwater with cationic and anionic heavy metals.

**Key word** : ZanF, Cadmium, Chromium(VI), Simultaneous Removal, PRBs

### 1. 서론

오염 지하수 정화기법 중, 반응벽체(Permeable Reactive Barriers, PRBs) 기법은 최근 세계적으로 가장 큰 관심을 모으고 있는 기술 중 하나이다. 반응벽체 기술의 적용에 있어 가장 중요한 사항은 지하수내 오염물질의 특성을 고려하여 적절한 반응성을 가지는 충전물질(reactive materials)을 선택하는 일이다. 지금까지 연구된 벽체 내 반응물질 중, 천연 제올라이트는 취득이 용이하고 가격이 저렴하여, 암모늄이나 중금속과 같은 양이온성 오염물질의 정화에 그 적용성을 인정받아왔다. 하지만 표면에 음전하를 띠는 제올라이트의 특성 때문에, 지하수상에서 음이온의 형태로 존재하는 6가 크롬( $CrO_4^{2-}$ ) 등에는 반응성이 없는 것으로 알려져 왔다. 기존 연구에서는 이러한 제올라이트의 한계를 극복하기 위해 계면활성제로 처리한 제올라이트 (surfactant modified zeolite, SMZ)가 사용되었다.

본 연구에서는 SMZ에 대한 대체물질로, 제올라이트에 영가 철을 결합한 ZanF라는 물질을 개발하여

양이온성 중금속의 하나인 카드뮴( $Cd^{2+}$ )과 음이온성 중금속의 하나인 6가 크롬( $CrO_4^{2-}$ )을 동시에 포함하는 오염용액을 처리하는 실험을 수행하고, 그 제거 기작을 확인하였다. 또한 용액의 pH를 2-6으로 변화시키며 ZanF의 두 오염물질에 대한 제거효율을 검토하였고, 각 오염물질( $Cd^{2+}$  또는  $CrO_4^{2-}$ )의 배경농도가 다른 오염물질의 제거효율에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 본 론

본 실험에 사용된 ZanF는 다음의 과정을 통해 제작되었다. 제올라이트를 2가 철이 포함된 용액(ferrous chloride solution,  $FeCl_2$  solution)내에서 24시간 교반하여, 제올라이트의 높은 이온교환능(약 110 meq/100g)을 통해, 2가 철( $Fe^{2+}$ )이 제올라이트의 구조 내로 흡수되도록 유도하였다. 이후, 이온교환된 제올라이트를 탈이온수(deionized water)를 이용해 수 회 세척하여 제올라이트 표면에 잔존하는 2가 철 용액을 세척하였다. 다음으로, 제올라이트 내에 포함된 2가 철을 영가로 환원하기 위해 환원제(sodium borohydride,  $NaBH_4$ )를 포함한 용액에서 30분 이상 교반한 후, 철의 부식을 최소화하기 위해 진공건조로에서 건조하였다.

제작된 ZanF를 이용해 카드뮴과 6가 크롬의 제거 양상을 각각 확인하였다. 그림 1은 ZanF 제작 단계에 사용된 물질을 이용한 카드뮴 제거 결과, 그림 2는 6가 크롬의 제거 결과(초기농도 약 25 ppm)를 보여준다.

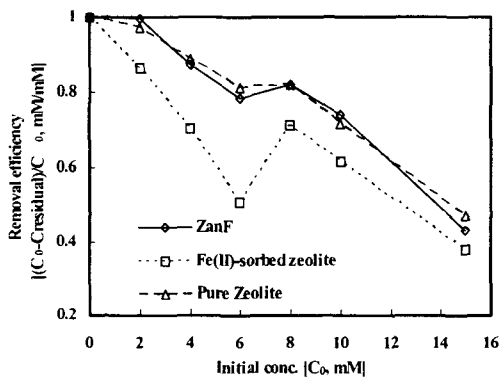


그림 1. ZanF 제작단계의 각 물질을 이용한 카드뮴의 제거

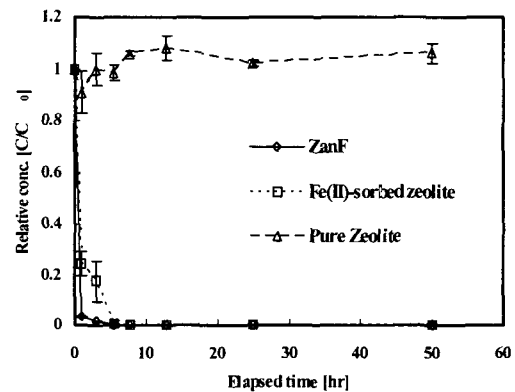


그림 2. ZanF 제작단계의 각 물질을 이용한 6가 크롬의 제거

그림 1에서 알 수 있듯이 ZanF는 카드뮴에 대해 천연제올라이트와 비슷한 제거효율을 보여주고 있지만, 2가 철을 포함한 제올라이트는 이보다 적은 제거효율을 보여줌을 알 수 있다. 이는 ZanF 제작과정 중, 2가 철을 이온교환하는 과정에서 천연 제올라이트의 이온교환능에 손실이 발생했기 때문으로 판단된다. ZanF가 천연제올라이트와 비슷한 카드뮴 제거능을 보인 이유는 환원과정 중 Na-activation이 발생해 ( $NaBH_4$  교반 용액내 고농도의 Na 존재) 이온교환능이 향상되었기 때문으로 판단된다. 6가 크롬의 경우, 천연제올라이트는 6가 크롬에 대해 반응성을 보이지 않은 반면, ZanF와 2가 철을 포함한 제올라이트는 빠른 시간 내에 (<5hr) 6가 크롬을 측정한계 이하로 제거함을 확인할 수 있었다. 이는 제올라이트 내에 포함된 Fe-species의 산화에 의한 6가 크롬의 환원에 의한 것으로 판단되며, ZanF에서 2가 철을 포함한 제올라이트에 비해 빠른 제거율을 보인 이유는 ZanF내에 포함된 철의 산화상태가 영가이기 때문으로 사료된다.

다음으로 카드뮴 1 mM과 6가 크롬 1 mM을 동시에 포함하는 용액을 제작하여 pH를 2, 4, 6으로 변화시킨 후 ZanF의 오염용액에 대한 제거효율을 검토하였다. 그림 3과 4는 각각 각 반응시간 별 반응계 내에 잔존하는 카드뮴의 상대농도와 6가 크롬의 상대농도를 나타낸다.

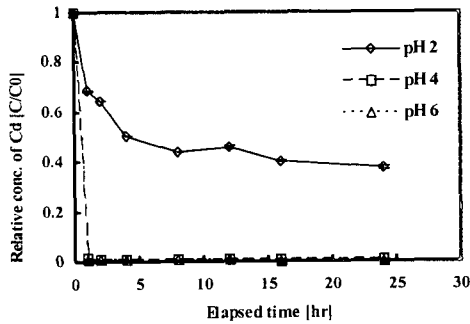


그림 3. 각 pH별 ZanF의 카드뮴과 6가 크롬의 동시제거 중 카드뮴의 농도변화

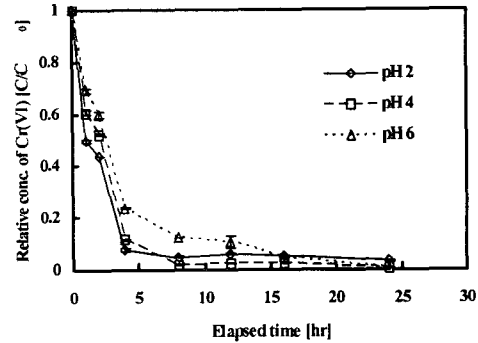


그림 4. 각 pH별 ZanF의 카드뮴과 6가 크롬의 동시제거 중 6가 크롬의 농도변화

카드뮴 제거의 경우, pH 4와 6의 경우는 반응 직후 100%에 가까운 제거율을 보였지만, pH 2인 경우는 반응이 종료된 24시간까지 약 60%의 제거율에 그쳤다. 이는 용액 내 존재하는, 6가로부터 환원된 3가 크롬이 ZanF에 의해 이온교환되어 ZanF의 이온교환능에 감소가 발생하였을 뿐 아니라, 낮은 pH상에서 고농도의 H<sup>+</sup>이온이 카드뮴의 이온교환 반응에 간섭효과를 발휘했기 때문으로 판단된다. 반면 6가 크롬의 제거는 모든 pH에서 비슷한 양상을 보이며 빠른 제거를 보였다. 다만, pH 6인 경우 제거율이 다른 pH 조건에 비해 약간 떨어지는 양상을 확인할 수 있었는데, 이는 상대적으로 높은 pH 조건에 의해 ZanF 표면으로의 hydroxide 침전정도가 증가하고, 이로부터 반응물질의 표면이 상대적으로 빨리 부동태화(passivation)되었기 때문으로 판단된다.

다음 그림 5, 6은 각각 6가 크롬의 주변농도변화에 따른 ZanF의 카드뮴 제거효율과 그 반대로 카드뮴 농도변화에 따른 6가 크롬의 제거효율을 보여주고 있다. 배경농도변화는 각 경우 모두 0, 3, 5 mM로, 제거율을 관찰한 오염물질의 농도는 1 mM (카드뮴의 경우 약 100 ppm, 6가 크롬의 경우 약 50 ppm)이었으며, pH는 조정하지 않았고 그 범위는 6.8 - 7.2 였다.

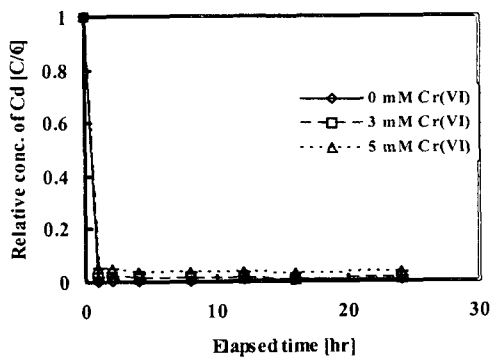


그림 5. 6가 크롬 배경농도에 따른 ZanF의 카드뮴 제거효율

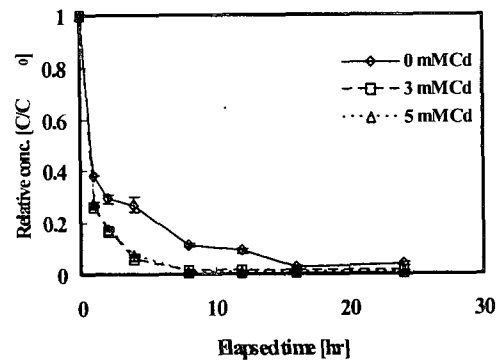


그림 6. 카드뮴 배경농도에 따른 ZanF의 6가 크롬 제거효율

실험결과에서 알 수 있듯이 카드뮴의 제거효율은 주변 6가 크롬의 농도에 관계없이 큰 제거효율을 보여주었다. 하지만, 24시간 반응 후의 최종 제거율을 비교하면 6가 크롬의 배경농도가 커짐에 따라 약간씩 감소함을 알 수 있는데, 이는 6가 크롬의 농도가 높을 수록 크롬을 포함한 hydroxide의 침전이 많아지고, 이로부터 이온교환을 위한 ZanF의 channel이 막히기 때문으로 판단된다. 카드뮴 농도 변화에 의한 6가 크롬 제거율은 카드뮴의 농도가 높은 경우(3, 5 mM-Cd) 더 크게 나타났다. 오염용액 내 6가 크롬만 존재하는 경우 (Cd 농도 0 mM인 경우)보다 주변에 카드뮴이 존재하는 경우, 6가 크롬의 제거효율이 높게 나타났으므로, 주변의 6가 크롬이 카드뮴 제거에 영향을 끼친 것으로 판단되고, 이는 반대의 charge를 가지는 두 오염물의 침전에 의한 제거에 기인한 것으로 판단된다.

### 3. 결론

본 연구를 통해, 새로 개발된 물질인 ZanF가 카드뮴과 6가 크롬을 빠른 속도로 동시제거 할 수 있음을 확인하였다. 이를 통해 ZanF는, 시공상의 편의성과 굴착비용 절감 등의 효과를 제공하며, 다중상 오염물을 포함한 지하수 정화에 있어, 반응벽체 기법의 반응물질로 잠재적 가능성을 가지고 있음을 확인하였다.

### 참고문헌

1. Park, J. B., Lee, S. H., Lee, J. W., and Lee, C. Y., "Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite", *J. of Haz. Mat.*, 95(1-2), 65-79