

6가 크롬과 유기탄소와의 반응에 따른 광물학적 지구화학적 변화

Mineralogical and Geochemical Changes During the Reaction of Cr(VI) with Organic Carbon

김 영 규(Yeongkyoo Kim)^{1*} · 박 영 규(Young-Gyu Park)²

¹경북대학교 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

²한국해양과학기술원 해양순환기후연구본부

(Ocean Circulation and Climate Research Division, Korea Institute of Ocean Science and Technology, Ansan, Gyeonggi-do 426-744, Korea)

요약 : 유기탄소와 Cr(VI)와의 반응을 연구하여 위하여 컬럼 실험을 실시하였다. 컬럼 실험은 거름토의 유기탄소와 수용액 속의 Cr(VI)와의 반응 후 시간별로 채취한 컬럼의 유출수와 반응 후 컬럼에 남은 고체물질에 대하여 화학분석과 SEM 관찰을 실시하였다. 컬럼에 공급된 Cr(VI)은 초기 유출수에서는 검출되지 않다가 약 8 PV (pore volume) 후 급격한 농도 증가를 보이며 공급수의 농도(20 mg/kg)까지 높아져 본 실험 조건에서 초기에 유기탄소와 Cr(VI)과의 반응에 의하여 일정 기간 동안 제거됨을 보인다. 전반적으로 유출수에서 측정된 양이온과 음이온의 농도는 PO₄를 제외하고 초기에 증가하였다가 시간이 지나면서 감소하는 경향을 보인다. 대부분의 이온들이 공급수에는 검출되지 않았거나 매우 낮은 농도임을 감안하면 이 이온들은 주로 유기탄소에서 유출된 것으로 판단된다. SEM 관찰결과 Cr은 유기탄소 표면에 Fe와 함께 공침되었음을 보이고 일부 침전물에 Mn, Ni, Co 등과 같은 금속들이 함께 함유되어있음을 보여준다. 이는 유기탄소 표면의 환원환경에서 Cr(VI)가 환원이 되어 Cr(OH)₃로 침전되면서 Fe(OH)₃와 같이 공침하였음을 보여주며 Fe의 존재가 Cr의 침전에 있어서 매우 중요함을 지시한다. 추후 용해성 Fe와 Mn과 같은 원소들이 더 이상 용출되지 않으면 Cr(VI)는 더 이상 침전 반응으로 제거되지 않는다. 다른 이온들과 달리 PO₄의 경우 초기 유출수에서 감소를 보이고 추후에 농도가 증가하는데 이는 유기탄소에 포함되어 있던 PO₄가 유출된 후에 Cr과 Fe의 침전물에 효과적으로 흡착이 되고 침전물이 더 이상 생성되지 않게 되면 원래 유기탄소로부터 용해되어 나온 PO₄의 농도로 회귀되어 일정한 값을 보이는 것으로 생각된다.

주요어 : Cr(VI), 컬럼 실험, 유기탄소, Fe(OH)₃, 공침

ABSTRACT: A column experiment was carried out to study the reaction of Cr(VI) with organic carbon. Chemical analysis for the effluent collected at different times after the reaction of Cr(VI) with organic carbon in compost and SEM observation for the solid samples remaining after the reaction were conducted. Cr(VI) supplied to the column was not detected in the effluent from column at initial stage, but the concentration of Cr(VI) increased abruptly and maintained the initial supplied concentration (20 mg/kg), indicating that Cr(VI) was effectively removed from the solution at the first state.

*Corresponding author: +82-53-950-5360, E-mail: ygkim@knu.ac.kr

In general, the concentrations of cations and anions with the exception of PO_4 increased and decreased again. Considering that most of these ions were not detected or showed very low concentration, these ions are considered to originate from the organic carbon in the column. SEM observation showed that Cr was coprecipitated with Fe on the surface of organic carbon with small amount of other metals such as Mn, Ni, and Co. This indicated that on the reduction condition on the organic carbon, Cr(VI) was reduced to $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and coprecipitated with $\text{Fe}(\text{OH})_3$, and that Fe is very important in the precipitation of Cr. After the soluble Fe and Mn are not dissolved any more, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ is not precipitated. Different from other ions, the concentrations of PO_4 decreased and increased, which was thought to be the result of the release of PO_4 from organic carbon and sorption on the precipitates. After the maximum sorption on the precipitates and no further release of Fe, the concentration of PO_4 returns to its original value measured for the ones released from the organic carbon.

Key words : Cr(VI), column experiment, organic carbon, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, coprecipitation

서 론

자연 상태에서 Cr은 -2부터 +6까지 다양한 산화 상태로 존재한다. 그중에서 Cr(III)과 Cr(VI)이 인간의 활동에 의하여 자연환경으로 유출되는 주요 종들이다. 이들은 산화환원 전위(Eh)와 pH 값에 따라서 서로 다른 상태로 존재하고 환원환경에서 Cr(III)이 가장 안정한 종이다(Mohan and Pittman Jr, 2006; Chon *et al.*, 2008). 만일 pH 값이 3.0보다 낮으면 Cr(VI)가 안정하고 3.5보다 큰 경우 CrOH_2^+ , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$, 그리고 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 과 같은 수산화 종으로 존재한다. 이 중 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 은 비정질의 침전물의 안정된 고체로 존재한다. 그러나 부식성이 있는 Cr(VI) 종은 용해성이 높고 세포벽을 투과할 수 있어서 훨씬 더 독성이 높다. 또한 Cr(VI)는 발암물질로 간주된다. 지하수는 전기도금, 금속처리, 자성테이프, 안료, 가죽 태닝, 목재방부, 화학제품, 전자제품, 축매 등과 같은 다양한 기원의 Cr에 의하여 오염될 수 있다(Kimbrough *et al.*, 1999). 따라서 Cr(VI)의 제거는 지하수를 포함한 환경정화에 있어서 매우 중요하다.

투수성 반응벽체(permeable reactive barriers, PRBs)는 다양한 반응성 물질을 포함하며 지하수의 Cr(VI)를 처리하기 위하여 개발되었다. 이러한 Cr(VI)와 PRB와의 반응에는 환원, 흡착, 침전 등이 있다(Chirwa and Wang, 1997; Mohan and Pittman Jr., 2006; Jeon *et al.*, 2008; Boni and Scaffoni, 2009). 영가철(zero-valent iron, Fe^0)은 PRB 재료로서 일반적으로 연구되어지는 재료 중 하나로서 Cr(VI)를 Cr(III)로 환원시키는데 사용된다((Puls *et al.*, 1999; Zhaohui *et al.*, 1999; Jeon *et al.*, 2007, 2008).

기존 연구에 의하면 Cr(VI)는 Cr-Fe 수산화물의 고용체와 순수한 고체상의 수산화물로 침전된다. 다른 물질로는 레드머드(red mud), 점토, 보크사이트, 마그헤마이트(maghemite)의 나노입자 등이 또한 폐수에서 Cr(VI)를 효과적으로 제거시키는 것이 증명되었다(Pradhan *et al.*, 1999; Erdem *et al.*, 2004; Tel *et al.*, 2004; Hu *et al.*, 2005; Potgieter *et al.*, 2006).

일반적으로 이러한 물질들은 고가인 경우가 있고 따라서 대체제의 필요성이 제기되기도 한다. 식물에서 유래된 폐기물의 경우 비용이 낮기 때문에 역시 Cr(VI)의 흡착제로 많이 연구되었는데 가능성 있는 물질로 바가스(bagasse), 버겍질, 버겍질 탄소, 헤이즐넛 탄소 등이 연구되었다(Sharma and Forster, 1995; Cimino *et al.*, 2000; Rao *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2003; Acar and Malcok, 2004; Bishnoi *et al.*, 2004; Kobya, 2004; Garg *et al.*, 2007). 이들 연구에 의하면 이들은 효과적인 흡착제의 역할을 하는 것으로 알려졌다. 이러한 물질들의 장점은 값이 싸고 환경에 유해한 물질처리를 하지 않아도 된다는 장점이 있다.

토양의 유기물(부식토)은 Cr의 배출을 줄이는데 중요한 역할을 하는 것으로 알려졌다(Banks *et al.*, 2006). Boni and Scaffoni (2009)는 컬럼 실험을 통하여 부식토를 기반으로 한 생반응벽체의 효용성을 시험하였으며 폐수에서 효율적으로 Cr(VI)가 제거됨을 보여주었다.

본 연구의 목적은 부식토를 이용한 Cr(VI)의 제거를 컬럼 실험을 통하여 연구하고 부식토를 기반으로 한 PRB와 Cr(VI)와의 반응에서 일어나는 광물학적 지구화학적 변화를 알기 위한 것이다. 본

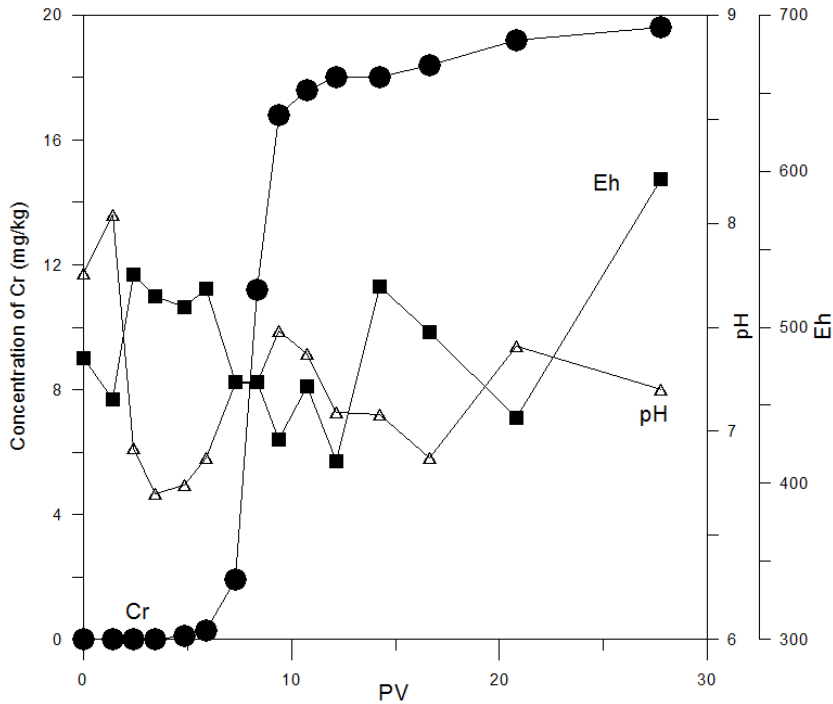


Fig. 1. The concentrations of Cr(VI) and the measured values of pH and Eh for the effluents collected from the column.

연구를 위하여 매립지의 부식토를 유기물로 사용한 컬럼 실험이 80일 동안 수행되었으며 이들에 대한 광물학적 지구화학적 방법이 수행되었다.

실험방법

컬럼 실험

본 실험을 위하여 40 cm 길이의 5 cm의 내부 구경을 갖고 있는 Plexiglas™ 컬럼을 사용하였다. 본 컬럼은 물시료를 채취할 수 있도록 실험에 사용된 유기탄소의 경우 캐나다 워털루 매립지에서 채취한 거름토를 사용하였다. 이 거름토를 모래(오타와 석영 모래, 20 메시와 30 메시 사이의 크기)와 부피비로 1 : 10으로 섞었으며 계산된 공극률은 0.425였다. Cr(VI)의 실험을 위하여 K₂CrO₇을 방해석이 포화된 물에 녹여서 20 mg/kg의 Cr(VI)용액을 만들었다. 준비된 Cr(VI) 용액을 Ismatec 사의 멀티 채널 정량펌프(Model 78001-12)를 사용하여 컬럼 위로 용액을 공급하였다. 하나의 공극부피(pore volume, PV)는 약 334 ml에 해당되었으며 용액의 공

급 속도는 13.9 cm/d 또는 0.347 PV/d였다. 컬럼 으로부터 나오는 유출수는 3일 또는 4일 간격으로 채취하였다. 35일이 지난 후 시료 채취 간격은 6, 7, 12, 20일로 간격을 길게 바꾸었다. 총 15개의 유출수가 채취되었다.

분석방법

컬럼 유출수에 포함되어 있는 Cr(VI)는 비색법의 하나인 1,5-diphenylcarbohydrazide complexation 방법을 사용하여 측정하였다(Greenberg *et al.*, 1992; Jeen *et al.*, 2008). 유출수의 물 시료들은 0.45 μm의 필터를 이용하여 시료를 거른 후 Cr(VI) 농도를 측정하거나 다른 양이온과 음이온 분석들을 위하여 냉장고에 보관하였다. Cr(VI)의 경우 시료 채취 직후 측정하였으며 10 mL의 물에 ChromaVer®3 Chromium 가루를 넣어서 보라색이 나오도록 하였다. Cr(VI)의 농도는 HACH (Loveland, CO) DR/210 분광분석기를 이용하여 540 nm의 파장에서 분석하였다. 양이온 시료는 10 mL 시료에 HNO₃ 두 방울을 첨가하였고 음이온 시료의 경우는 5 mL

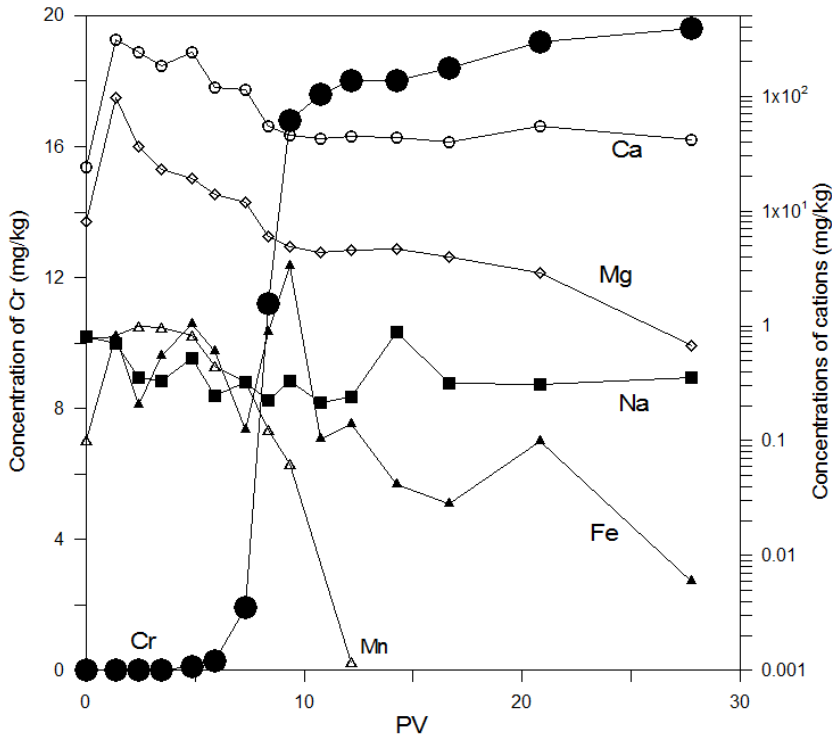


Fig. 2. Comparison of the concentrations of Cr(VI) with those of cations for the effluents collected from the column.

시료를 준비하였다.

알칼리도, pH, Eh 등은 시료 채취 후 측정하였으며 알칼리도는 HACH 알칼리도 키트(Model AL-DT)로 0.16 N의 H₂SO₄ 용액을 이용하여 Model 16900 디지털 적정기를 사용하였으며 Orion Ross 815600 pH 전극과 Orion 9678 Eh 전극을 사용하여 pH와 Eh를 측정하였다.

양이온과 음이온의 경우 유도결합플라즈마-광학 방출분광법(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES, Thermo Jarrell Ash Corporation)과 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography, IC, Dionex DX 600)를 이용하여 분석하였다. 컬럼 실험후 고체 시료들은 컬럼에서 분리하여 컬럼 하부로부터 1, 2, 7, 13, 22, 36 cm 시료를 채취하여 그 상태로 동결건조하였으며 이를 주사전자현미경(FE-SEM; Leo1530, Carl Zeiss SMT GmbH)으로 분석하였다.

결과 및 토의

Cr(VI)의 농도 변화

80일 동안 진행된 실험에서 각각 컬럼에서 나오는 유출수에 대한 측정치와 화학분석 값은 표 1과 그림 1, 2, 3에 기재되어 있다. 초기 PV 값이 0인 경우는 초기에 탈이온수(deionized water)로 컬럼을 채우고 있던 물로부터 나오는 유출수의 측정치 및 화학분석 값으로 방해석으로 포화된 Cr(VI)를 포함하는 공급수는 아니다. 약 1.39 PV에서 처음 측정된 Cr(VI)의 농도는 0 mg/kg으로서 이러한 농도는 3.45 PV까지 검출되지 않았다. 그러나 그 이후 Cr(VI)의 값은 0.11 mg/kg으로 아주 낮은 값을 보이기 시작하고 7.29에서 8.33 PV 사이에서 그 농도가 1.93에서 11.2로 급격하게 증가하고 9.37과 10.76 PV에서 16.8과 17.6 mg/kg으로 증가한 후 마지막으로 측정된 27.79 PV에서는 19.9 mg/kg으로 거의 20 mg/kg에 가까운 Cr(VI)의 농도를 보인다. 추후에 설명할 공급수에 포함된 양이온인 K

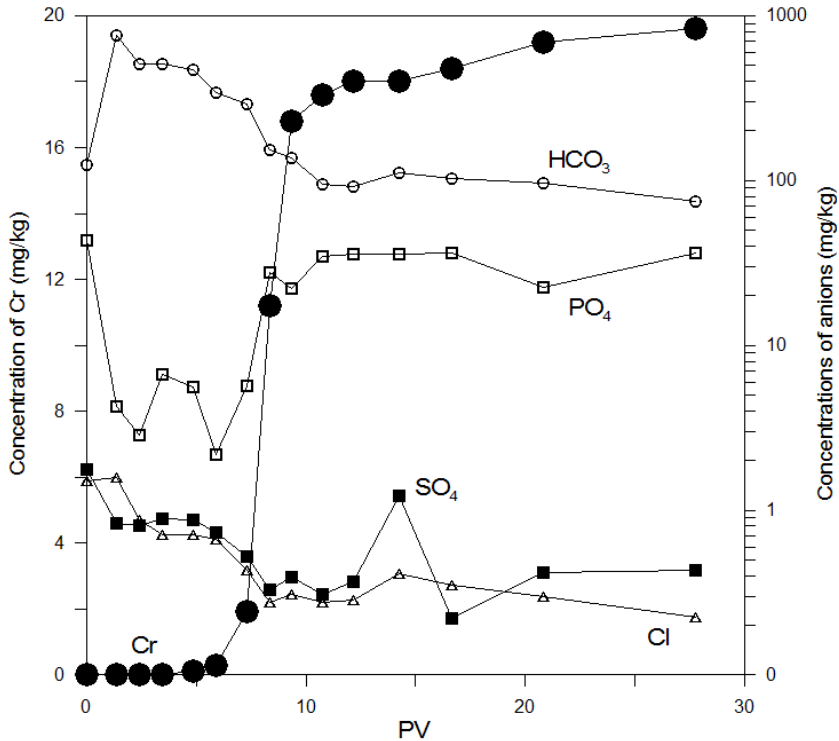


Fig. 3. Comparison of the concentrations of Cr(VI) with those of anions for the effluents collected from the column.

의 농도는 초기에 측정된 용액에서도 높은 농도를 보이는 것으로 이러한 Cr(VI)의 불검출은 유동에 의한 지연효과라기 보다는 유기탄소에 흡착 또는 침전에 의하여 Cr(VI)이 효과적으로 고정되고 일정 시간 후 더 이상의 흡착 또는 침전이 일어나지 않아 유출수의 농도가 높게 나오는 것으로 보인다 (Cimino *et al.*, 2000; Rao *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2003; Acar and Malcok, 2004; Bishinoi *et al.*, 2004; Kobya 2004; Bhattacharyya *et al.*, 2005; Garg *et al.*, 2007).

이러한 반응에서 유기탄소와 Cr(VI)와의 반응에 있어서 추가로 일어나는 여러 가지 광물학적 지구화학적 반응은 다른 화학적 분석치의 결과와 연관시켜 생각해볼 수 있다. 우선 pH의 경우 전반적으로 6.7에서 8 사이에서 약간의 변동을 보이나 pH의 특정 경향성은 보이지 않는다(그림 1). 기존의 연구에 의하면 유기탄소의 경우 Cr(VI)의 제거는 pH 값에 많이 좌우되는 경향이 있음을 보여주었는데(Cimino *et al.*, 2000) 본 실험의 경우 일정한 pH가 유지되었으며 따라서 pH값에 의한 직접적

영향은 없는 것으로 생각된다. 산화 환원 상태를 나타내는 Eh 값의 경우 초기 공급수의 경우 탈이온수와 Cr(VI)를 함유한 물 모두 600~660 mV 정도의 값을 보인다. 그런데 유출수의 경우 측정된 값은 가장 마지막에 측정된 값을 제외하고는 대체로 410~530 mV 정도를 보여 공급수에 비하여 약간 환원되었음을 보여준다. 특히 초기 Cr(VI)이 검출되지 않는 구간의 경우 비교적 Eh가 낮은 값을 보여주어 환원상태와 Cr(VI)의 제거 과정과 연관성이 있음을 보여준다. 또한 pH와 Eh는 어느 정도 역의 상관관계를 보여주며 이러한 pH와 Eh의 변화는 직접 또는 간접적으로 Cr(VI)의 제거과정과 연관성이 있음을 지시한다. 이러한 환원작용은 컬럼 내에 포함되어 있는 유기물에 의한 것으로 판단된다(Boni and Sbaffoni, 2009). 본 연구에 사용한 Cr(VI)는 Cr₂O₇²⁻로서 이 화학종이 환원되는 과정에서 $6e^- + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$ 의 반응을 통하여 Cr³⁺이온으로 바뀌게 되며 이러한 반응으로 수소이온을 소모하여 pH를 증가시키는 것으로 생각된다.

Table 1. Concentrations of Cr(VI), Cations and Anions of Effluents Collected from the Coulmn

PV	Cr(VI)	pH	Eh	alkalinity*	Na	Mg	Ca	Cl	PO ₄	SO ₄	Fe	Mn
0	0	7.76	480	125	0.7993	8.079	23.88	1.42	43.71	1.78	0.762	0.101
1.39	0	8.04	454	766	0.6964	97.1	311.8	1.49	4.29	0.83	0.806	0.826
2.43	0	6.92	534	511.2	0.3558	36.33	240.6	0.83	2.86	0.81	0.203	0.997
3.47	0	6.7	520	507.9	0.329	22.95	183.3	0.68	6.72	0.89	0.547	0.961
4.86	0.11	6.74	513	468.5	0.5248	19.05	239.2	0.68	5.56	0.87	1.033	0.821
5.9	0.29	6.87	525	341.4	0.2473	14.01	119.2	0.64	2.18	0.73	0.605	0.446
7.29	1.93	7.23	465	291.4	0.3249	11.75	113.1	0.42	5.71	0.52	0.124	0.326
8.33	11.2	7.23	465	153.9	0.2239	6.045	55.29	0.27	27.93	0.33	0.882	0.124
9.37	16.8	7.48	428	137	0.3289	4.882	45.79	0.3	22	0.39	3.291	0.062
10.76	17.6	7.37	462	95.6	0.2166	4.366	42.66	0.27	34.84	0.31	0.104	0
12.15	18	7.09	414	92.7	0.2397	4.559	44.2	0.28	35.77	0.37	0.139	0.001
14.23	18	7.08	526	111.5	0.8867	4.643	43.06	0.4	35.78	1.23	0.042	0
16.66	18.4	6.87	497	103.8	0.3128	3.936	39.96	0.34	36.54	0.22	0.028	0
20.82	19.2	7.41	442	96.1	0.3097	2.857	54.41	0.29	22.48	0.42	0.099	0
27.76	19.6	7.2	595	74.9	0.3541	0.6729	42.08	0.22	36.29	0.43	0.006	0

* alkalinity as CaCO₃

양이온

양이온의 경우 K는 초기 공급수에 포함되어 있어 유출수에도 큰 변동 없이 많은 양이 검출되어 이를 기록하지 않았다. 알칼리 금속의 경우 K 외에 Na 이온이 검출되었으며 어느 정도 농도의 변동은 있지만 전체적으로 눈에 띄만한 변화나 경향을 보여주지 않는다(그림 2). 공급수의 경우 Na는 약 0.1~0.27 mg/kg사이로 컬럼에서 나오는 Na는 이 보다는 약간 높은 농도로 중간에 한번 0.8 mg/kg의 증가된 값을 제외하고는 대부분 초기에 많았다가 대체적으로 일정한 값을 보여주고 있다. 이러한 변동은 초기의 유기탄소 내 들어가 있던 용해성의 Na에 의한 증가로 보여지며 추후에는 별다른 감소 없이 어느 정도 일정 수준으로 유지되었다. 그러나 다른 양이온의 경우 Na와는 다른 경향을 보여준다. 그중 Ca의 경우 공급수의 경우 약 32~37 mg/kg의 농도를 보여주는데 초기에는 311 mg/kg으로서 매우 높은 농도를 보여주다 서서히 감소하여 7.29 pv 이후로는 100 mg/kg 이하의 값을 보여주며 40~50 mg/kg 정도에서 안정화된다. 초기 공급수 보다 많은 양의 Ca 농도는 추가적으로 유기탄

소에서 용해되어 나왔을 것으로 추측된다. Mg의 경우는 초기 공급수에서 측정되지 않았으나 유출수에서는 초기에 97 mg/kg으로 가장 많은 양을 보이고 그 후로는 점차적으로 농도가 낮아져서 나중에는 1 mg/kg 이하의 값을 보인다. 따라서 Mg의 경우 공급수에 없기 때문에 대부분의 Mg는 또한 유기 탄소에서 유래 되었을 것으로 생각된다. 다른 양이온의 경우 Mn은 공급수에서 아주 낮은 농도로 나오거나 검출되지 않았다. 그러나 초기 농도는 두 양이온 모두 0.8 mg/kg 정도의 농도를 보여주며 시간이 지나면서 감소하여 특히 Cr(VI)의 농도가 높아지면서 본 그림이 log 스케일임을 감안할 때 급격히 감소하여 최종 실험 때는 거의 0에 가까운 값을 보여주었다. 역시 Fe와 Mn의 경우도 유기탄소에서 유래하였을 것으로 생각되며 Fe와 Mn의 감소가 Cr(VI)와 Cr(VI)의 증가가 밀접한 관련이 있음을 지시한다.

음이온

음이온의 경우 시간에 따른 유출수에서의 농도는 각 음이온의 종류에 따라서 다른 양상을 보인

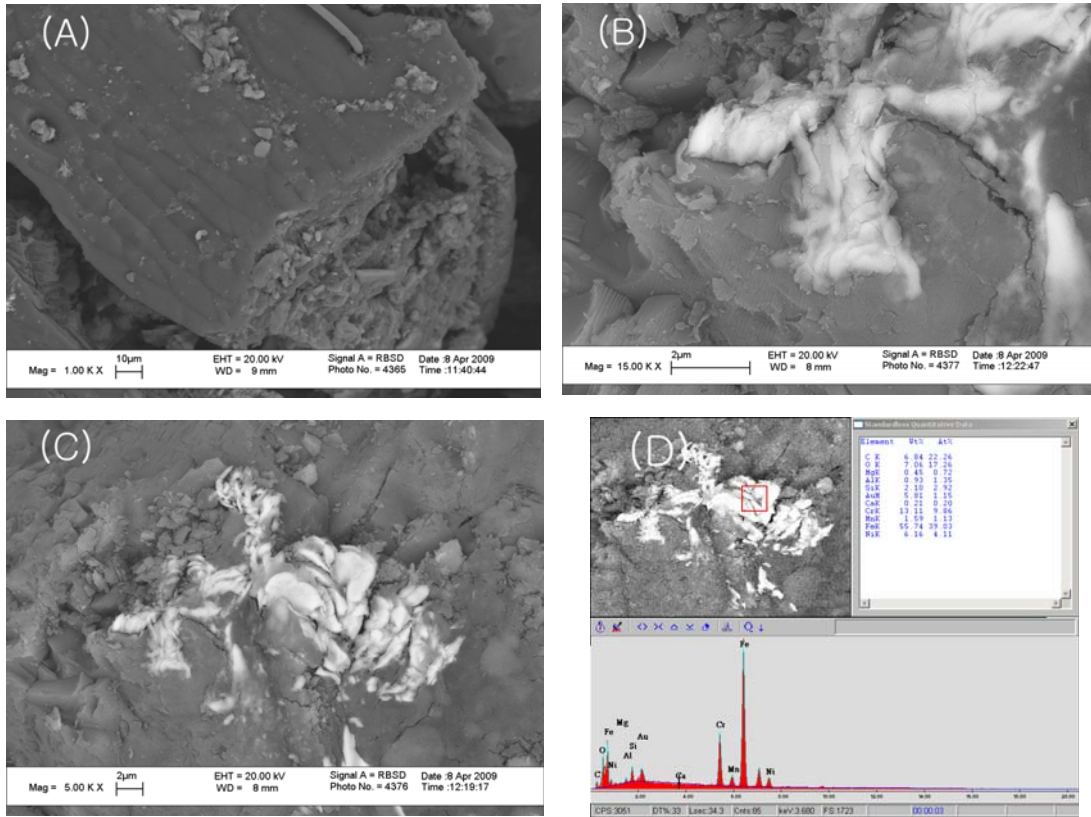


Fig. 4. SEM photographs of precipitates on the organic carbons and their EDS showing the compositions of the precipitates. (A) Organic carbon showing original plant texture, (B) Precipitates on the surface of solid samples (C) Precipitates on the surface of solid samples (D) EDS result for the sample (C) showing Fe and other metals are coprecipitated.

다. 알칼리도(CaCO_3 기준)의 경우 초기에 766 mg/kg 정도의 높은 값을 보여주나 역시 시간이 지나면서 서서히 낮아져서 최종 시료에서는 75 mg/kg 정도의 값을 보여주었다. 이 외 Cl과 SO_4 의 경우에 있어서도 초기에 높은 농도를 보여주다 추후에 점점 낮아져서 일정한 값을 보여주는 경향을 보여주고 있다. 공급수에서 검출되지 않은 음이온의 농도가 초기에 높고 시간이 지나면서 감소하는 것은 역시 초기 유기물 표면의 중들이 급격하게 녹아나온 추후에 용해속도가 평형을 이루는 것으로 해석할 수 있다. PO_4 의 경우는 초기에 낮은 농도를 보이다가 Cr(VI)의 농도 증가와 함께 역시 농도가 증가함을 보여 다른 음이온과는 차별된 결과를 보여주고 있다. 여러 가지 해석이 가능하지만 Cr(VI)와 연관성을 보이는 것으로 보아서 Cr(VI)의 흡착 또는 침전과 밀접한 관련이 있을 것으로 생각된다.

전자현미경

SEM 관찰 결과 석영으로 이루어진 광물의 파편을 볼 수 있으며 유기탄소의 경우 다양한 모습이 관찰된다(그림 4). 일부 시료에서는 원래의 식물 조직이 뚜렷하게 관찰되기도 한다. EDS 관찰 결과 유기 탄소 표면위에 Cr을 함유한 침전물들을 관찰할 수 있었다. 이러한 침전물은 반응전의 유기물에서는 SEM 상에서 관찰되지 않아 공급수 내의 Cr(VI)과의 반응에 의한 침전물임을 알 수 있었다. 따라서 본 컬럼 실험에서 일어나는 Cr의 제거는 주로 침전에 의한 것임을 알 수 있다. 기존 다양한 유기물들과의 반응 실험들이 Cr(VI)의 제거를 흡착으로 설명하고 있는 것을 고려하면(Sharma and Forster, 1995; Cimino *et al.*, 2000; Rao *et al.*, 2002; Labora *et al.*, 2007) 실제 Cr(VI)의 제거가

흡착이 아닌 침전일 수 있다는 사실을 강력하게 시사한다. 본 실험에서 생성된 침전물의 EDS 스펙트럼은 Cr과 함께 다른 금속들이 공침하고 있음을 보여준다. 공침된 금속들은 주로 Fe이 대부분을 차지하고 일부 Ni과 Mn 등이 포함되어 있다. 그밖에 Co 등의 다른 금속들도 일부 포함되어 있기도 하였다.

Cr의 제거 및 공침

공급수의 경우 침전물에 포함된 금속이온이 거의 없는 것으로 보아 침전물을 구성하고 있는 대부분의 금속들은 유기탄소 등에서 용해되어 나온 것으로 추측된다. 이러한 금속들의 용해와 더불어 낮은 Eh 값에서 Cr과 Fe의 환원과 함께 Cr(OH)₃와 Fe(OH)₃의 공침이 일어난 것으로 판단된다. 특히 유기탄소의 표면에서 이러한 공침이 주로 관찰되는 것은 유기탄소의 표면에서는 전체적인 수용액에서의 Eh 값보다 훨씬 낮은 Eh 값을 부분적으로 형성하며 또한 유기물에서 용해되어 나온 금속들과 즉각적인 반응을 통하여 유기탄소 표면위에 공침된 것으로 판단된다. 기존 영가철, 황화철 등을 이용한 컬럼 실험의 경우 실제 Cr(VI)의 제거는 철의 산화에 의한 Cr(VI)의 환원과 더불어 철과의 공침에 의한 것으로 해석하고 있다(Patterson and Fendorf, 1997; Jeon *et al.*, 2007, 2008). 그러나 본 연구의 결과 실제 컬럼 속 물질이 영가철과 같은 쉽게 산화되는 철이 아니더라도 물질내에서 녹아나오는 철에 의하여도 일부 Cr(VI)가 침전되어 제거될 수 있음을 보여준다.

전체적으로 Eh 값의 큰 변화는 없지만 일정 시간이 지난 후 더 이상의 Cr(VI) 제거가 일어나지 않고 유출수에서 높은 Cr(VI)의 농도가 관찰되는 것은 Fe와 Mn 등의 농도 감소와 관련 있는 것으로 판단된다. 즉 유출수에서 Cr(VI)의 농도 증가가 Fe과 Mn의 농도 감소와 밀접하게 연관 있는데 이는 유기탄소에서 쉽게 빠져 나올 수 있는 철 등이 더 이상 나오지 않으면서 공침이 일어나지 않고 효과적인 Cr(VI)의 제거가 일어나지 않고 있다고 해석할 수 있다. 다른 알칼리 금속이나 알칼리토금속 등의 경우는 시간에 따라 유출수에서 농도감소와 Cr(VI)의 증가와는 관련이 없어 보인다. 이러한 관계는 음이온의 경우도 마찬가지이다. 다만 PO₄의 경우 다른 양이온이나 음이온과 달리 Cr(VI)의 농도와 같은 경향을 보여주는데 초기의 농도 감소와

시간이 지남에 따라 증가하는 농도는 PO₄가 용액 내 일반 음이온과 다른 거동을 한다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 Cr과의 공침이나 침전물표면에 흡착 등이 이러한 PO₄의 거동을 설명할 수 있다. 그러나 기존연구에서 PO₄와 Cr과의 공침에 대한 연구결과는 발표된 적이 없으며 일반적으로 PO₄의 경우 침철석이나 페리하이드라이트와 같은 Fe 수산화물과 표면에 강한 결합을 하는 경향이 있다(Persson *et al.*, 1996; Ding *et al.*, 2000). 따라서 공침보다는 침전된 Fe 수산화물 표면에 강하게 흡착되어 유출수에서의 PO₄ 농도가 낮아지고 추후에 용해된 Fe의 감소로 더 이상 침전물이 형성되지 않고 Fe 수산화물의 표면에 PO₄의 흡착이 최고에 달하여 더 이상의 흡착이 일어나지 않으면 유기탄소로부터 용해된 PO₄가 쉽게 배출되어 유출수에 PO₄의 농도와 Cr(VI)의 농도가 함께 증가하여 PO₄의 농도는 흡착되기 전의 농도로 일정한 값을 유지하는 것으로 생각된다.

결론

본 연구에서 수행된 컬럼 실험 결과 부식토의 유기탄소는 어느 정도 물속의 Cr(VI)을 제거를 할 수 있음을 보여주었다. 실험 도중 초기에서는 유출수에서는 Cr(VI)가 검출되지 않았지만 일정 시간이 지나면서 Cr(VI)의 농도가 급격하게 증가하여 반응 초기에 환원, 침전, 흡착과 같은 지구화학적 및 광물학적 반응에 의하여 Cr(VI)이 제거되었음을 보여준다. Cr(VI)의 제거는 주로 SEM 관찰 결과 유기탄소에 의한 환원환경 형성에 따른 Cr(OH)₃와 Fe(OH)₃의 공침에서 기인한 것으로 판단된다. 이는 유기탄소의 표면의 낮은 Eh 환경 하에서 유기탄소에서 용출된 Fe와 공침하여 생긴 것으로 판단되며 침전물에 일부 관찰되는 다른 금속들도 역시 유기탄소에서 유출된 것으로 생각된다. 유기탄소 내의 용해 가능한 Fe나 Mn 등이 더 이상 용출되지 않으면 추가의 침전이 없이 Cr(VI)은 제거되지 않고 유출수로 흘러나오게 된다. 대부분의 양이온과 음이온은 Na와 PO₄를 제외하고 초기에는 농도의 증가 그리고 시간이 지나면서 농도의 감소를 가져온다. 이는 Fe와 마찬가지로 이러한 이온들이 유기탄소 내에 존재하는 용해성의 이온이 용해되어 나온 결과로 생각된다. 그러나 PO₄는 유기탄소 표면의 Fe의 침전물 표면에 강하게 흡착되어 더 이상 Fe의 침전물이 형성되지 않게 되면 더 이상

흡착되지 않아 수용액 속의 농도 증가를 가져오고 Cr(VI)와 비슷한 경향을 보여 다른 이온들과 다른 거동을 보이는 것으로 판단된다. 본 연구 결과는 기존의 실험연구처럼 환원된 철을 사용하지 않더라도 거름토와 같은 유기탄소처럼 어느 정도 환원 환경을 만들며 약간의 철을 공급할 수 있는 물질을 사용하여 효과적으로 Cr(VI)를 제거할 수 있음을 보여준다.

사 사

이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2013R1A1A2004723). 또한 박영규는 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 “CO₂ 해양지중저장 기술개발”의 지원을 받았습니다.

참고문헌

- Acar, F.N. and Malkoc, E. (2004) The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Faguso-orientalis*L.. *Bioresource Technology*, 94, 13-15.
- Banks, M.K., Schwab, A.P., and Carlos Henderson, C. (2006) Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere*, 62, 255-264.
- Bhattacharyya, P., Chakraborty, A., Chkrabarti, K., Tripathy, S., and Powell, M.A. (2005) Chromium uptake by rice and accumulation in soil amended with municipal solid waste compost. *Chemosphere*, 60, 1481-1486.
- Bishnoi, N.R., Najaj, M., Sharma, N., and Gupta, A. (2004) Adsorption of Cr(IV) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology*, 91, 305-307.
- Boni, M.R. and Scaffoni, S. (2009) The potential of compost-based biobarriers for Cr(VI) removal from contaminated groundwater: Column test. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1087-1095.
- Chirwa, E.M.N. and Wang, Y.T. (1997) Hexavalent chromium reduction by *Bacillus* sp. In a Packed-Bed Bioreactor. *Environmental Science & Technology*, 31, 1446-1451.
- Chon, C.M., Ahn, J.S., Kim, K.Y., and Park, K.H. (2008) Evaluation of soil redox capacity using chromium oxidation-reduction reaction in volcanic ash soils in Jeju Island. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 21, 161-175.
- Cimino, G., Passerini, A., and Toscano, G. (2000) Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*, 34, 2955-2962.
- Ding, M., de Jong, B.H.W.S., Roosendaal, S.J., and Vredenberg, A. (2000) XPS studies on the electronic structure of bonding between solid and solutes: adsorption of arsenate, chromate, phosphate, PB^{2+} , and Zn^{2+} ions on amorphous black ferric oxyhydroxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1209-1219.
- Erdem, M., Altundogan, H.S., and Tümen, F. (2004) Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite. *Minerals Engineering*, 17, 1045-1-52.
- Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K., and Sud, D. (2007) Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 60-68.
- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., and Eaton, A.D. (1992) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18thed. American Public Health Association, Washington D.C.
- Hu, J., Lo, I.M.C., and Chen, G. (2005) Removal and recovery of Cr(IV) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, 39, 4528-4536.
- Hu, M.J., Wei, Y.L., Yang, Y.W., and Lee, J.F. (2003) Immobilization of Chromium(VI) with debris of aquatic plants. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 71, 840-847.
- Jeen, S.W., Blowes, D.W., and Gillham, R.W. (2008) Performance evaluation of granular iron for removing hexavalent chromium under different geochemical conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 95, 76-91.
- Jeen, S.W., Jambor, J.L., Blowes, D.W., and Gillham, R.W. (2007) Precipitates on granular iron in solutions containing calcium carbonate with trichloroethene and hexavalent chromium. *Environmental Science & Technology*, 41, 1989-1994.
- Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., and Mabuni, C.A. (1999) Critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29, 1-46.
- Kobyas, M. (2004) Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, 91, 317-321.
- Labora, F., Górriz, M.P., Bolea, E., and Castillo, J.R. (2007) Mobilization and speciation of chromium in compost: A methodological approach. *Science of the Total Environment*, 373, 383-390.
- Mohan, D. and Pittman Jr., C.U. (2005) Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-

- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 762-811.
- Patterson, R. and Fendorf, S. (1997) Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide, *Environmental Science & Technology*, 31, 2039-2044.
- Persson, P., Nilson, N., and Sjöberg, S. (1996) Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177, 263-175.
- Potgieter, J.H., Potgieter-Vermaak, S.S., and Kalibantonga, P.D. (2006) Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*. 19 463-470.
- Pradhan, J., Das, S.N., and Thakur, R.S. (1999) Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217, 137-141.
- Puls, R.W., Pul, C.J., and Powell, R.W. (1999) The application of *insitu* permeable reactive (zero-valent-iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Applied Geochemistry*, 14, 989-1000.
- Rao, M., Parwate, A.V., and Bhole, A.G. (2002) Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, 22, 821-830.
- Sharma, D.C. and Forster, C.F. (1995) Column studies into the adsorption of chromium(VI) using sphagnum moss peat. *Biosource Technology*, 52, 261-267.
- Tel, H., Alta, Y., and Taner, M.S. (2004) Adsorption characteristics and separation of Cr(III) and Cr(VI) on hydrous titanium(IV) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 112, 225-231.
- Zhaohui, L., Jones, H.K., Bowman, R.S., and Helfferich, R. (1999) Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surface-modified zeolite/zerovanet iron. *Environmental Science & Technology*, 33, 4326-4330.
-
- 접수일(2013년 7월 20일), 수정일(1차 : 2013년 9월 17일),
 게재확정일(2013년 9월 17일), 책임편집위원 : 전철민