

크롬환원제와 인산염으로 처리된 6가 크롬 오염토양의 장기용출 특성

이의상^{1*}

Long-term Leaching Characteristics of Hexavalent Chromium Contaminated Soils Treated with Phosphate and Chromium Reducing Agent

Eui-Sang Lee^{1*}

요약 본 연구는 크롬환원제와 액상인산염으로 고정화 처리된 6가 크롬 오염토양이 일반 자연조건에서 얼마나 안정한 상태를 유지하는지 알아보려고 하는 장기용출실험을 실시하였다. 크롬환원제와 액상인산염으로 고정화 처리한 토양의 110일간의 장기용출 실험결과, 6가 크롬의 경우 고정화제와 반응하여 불용성 크롬인산염 화합물을 형성한 반응토양에서 미반응토양과 대조적으로 중금속이 용출되지 않아 수계에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 또한 고정화제로 투입된 잔류인이 0.1 mg/L 이하로 측정되어 지하수로의 2차오염을 유발하지 않는 것으로 보여진다. 이와 같은 실험결과를 미루어볼 때 이 고정화기술의 장기적인 안정성을 기대해도 좋은 것으로 사료된다.

Abstract This study was performed to evaluate the long-term leachability of the stabilized hexavalent chromium contaminated soils treated with chromium reducing agent and soluble phosphate. The study shows that Cr^{6+} in the leachate was little detected and the remaining PO_4-P concentration kept below 0.1 mg/L due to the formation of geochemically stable hexavalent chromium phosphate minerals from the reactions of labile soil Cr^{6+} forms with the added soluble phosphate salt and chromium reducing agent. The results provide evidence for the potential use of the immobilization technique for the hexavalent chromium contaminated soil remediation in the near future.

Key Words : hexavalent chromium, long-term leaching test, phosphate, chromium reducing agent

1. 서론

토양은 한정된 자정능력을 가지고 있으며, 이를 초과하여 오염물질이 유입되면 자연계의 물질순환기능과 유해물질의 유입에 대한 여과·완충·자연조절과 같은 생태적 기능을 상실하게 되고 이는 결국 먹이사슬을 통하여 최종적으로 인체에 피해를 야기하게 된다. 오염물질 중 중금속은 그 치명적인 독성으로 인하여 보건 환경상 매우 중요한 비중을 차지하며 미량이라도 체내에 유입되면 축적되어 인체에 병리 현상이나 독성을 나타내므로

크게 문제되고 있다. 이러한 다양한 중금속의 오염경로들은 주로 폐기물 매립지, 유해물질 저장시설, 휴·폐 금속 광산지역들이 주류를 이루는데 특히 광산지역은 그 주변에 여러 종류의 중금속이 함유되어 있고 그 함유량도 매우 높다. 오염된 토양을 복원시키는데 오랜 시간과 막대한 비용이 소요되므로 토양오염 방지를 위한 사전관리와 대책이 중요하다[1].

6가 크롬의 경우 자연 상태에서 대부분 단독으로 존재하며 실제 폐광산 주변 토양의 오염 현황을 살펴보면 상당수의 오염부지에서 6가 크롬은 기준치 이하로 검출되고 있고 부식방지, 도금공정 등과 같이 인위적으로 사용한 곳에서 주로 나타나고 있다. 미국에서는 군부대 포탄

¹상명대학교 토목환경공학부

*교신저자: 이의상(euisang@smu.ac.kr)

탄피의 부식방지용으로 사용되어 1,300 mg/kg으로 오염된 지역도 보고되고 있다[2].

중금속으로 오염된 토양을 정화하는 방법으로는 고형화, 굴착-처리, 토양세척법과 동전기를 이용한 방법 등이 있는데 이 기술들은 처리비용이 비싸고 부지이용의 제약을 받는 단점이 있다[3~5]. 최근에 연구되고 있는 인산염을 이용한 중금속 고정화는 중금속을 인산염과 결합시켜 화학적으로 안정한 금속인산염 화합물을 형성하고, 오염물의 용해도나 이동성을 제한하여 환경에 미치는 영향을 최소화하는 방법이다. 이와 같은 토양정화기술은 처리비용이 저렴하고 부지의 재사용이 가능한 장점이 있는 것으로 알려져 있다[6~7]. 따라서 본 연구에서는 6가 크롬 오염토양에 크롬환원제를 주입하여 독성과 이동성이 강한 6가 크롬을 독성 및 이동성이 훨씬 저하된 3가 크롬으로 환원시킨 다음 인산염으로 3가크롬을 고정화 처리한 인공오염토양의 장기용출특성을 조사하고자 한다.

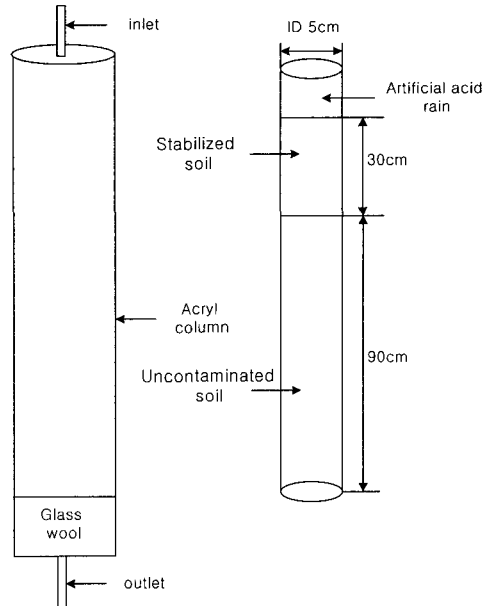


그림 1. 칼럼 구조

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

6가 크롬으로 오염된 토양시료를 제조하기 위해 야산의 오염되지 않은 토양을 채취하여 토양오염공정시험법에 따라 토양시료를 범량제 또는 폴리에틸렌제 받트(vat) 위에 균일한 두께로 하여 직사광선이 닿지 않는 장소에서 통풍이 잘 되게 헤쳐 놓고 풍건시킨 다음, 눈금간격 2mm의 표준체를 사용하여 균일화시켰다[8]. 비오염토양의 물리·화학적 특성은 표 1과 같이 나타났으며 크롬산 칼륨(K_2CrO_4 , KANTO Chem. Co. Ltd., Japan)을 이용하여 500 mg/kg의 6가 크롬 인공오염토양을 준비하였다.

2.2 장기용출 실험방법

실험에 사용된 칼럼의 구조는 그림 1에 나타내었다. 칼럼의 재질은 아크릴이며 재사용을 위해 2중 칼럼구조를 택하였고 외부칼럼에는 산성비 모사액의 유입관과 유출관이 있으며 칼럼하단에는 용출액이 정상적으로 유출될 수 있도록 자갈층을 배치해 두었다. 내부칼럼에는 하층부에 비오염토양을 90cm 정도 채우고 크롬환원제(염화제이철, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, YAKURI Chem. Co. Ltd., Japan)와 액상인산염(제1인산칼륨, KH_2PO_4 , YAKURI Chem. Co. Ltd., Japan)을 오염토양과 반응시킨 후 잔류인 성분을 안정화시키기 위하여 알칼리용액을 주입하는

표 1. 원토양시료의 물리·화학적 특성 및 시험방법

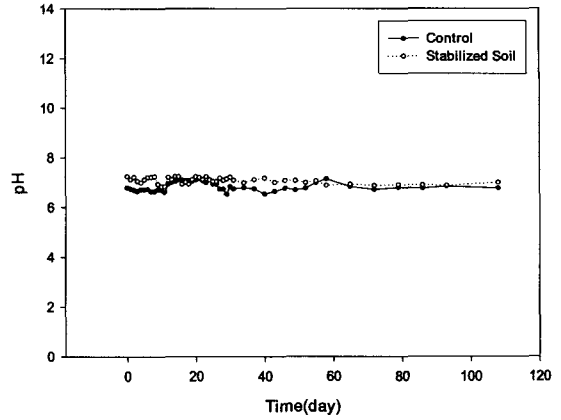
Measuring Variable	Test Results
Soil pH	6.18
Organic Matter Contents(%)	0.7
CEC(cmol/kg)	11.34
Soil Classification	Loamy Sand
Sand(%)	83.64
Silt(%)	6.64
Clay(%)	9.72
Exchangeable Base(mg/kg)	
Ca	0.74
K	0.12
Mg	0.31
Na	-

방법으로 고정화처리된 오염토양을 표토층(30cm) 깊이 만큼 거치하였다. 6가 크롬 고정화반응 토양과 대조군으로 사용된 인공오염토양을 각각의 칼럼에 채우고 황산과 질산을 사용하여 pH를 4.9(평균 산성비 pH)로 조절한 인공산성비 모사용액을 지속적으로 칼럼에 공급하며 110일간의 장기용출실험을 수행하였다. 고정화반응토양의 장기 안정성을 평가하기 위하여 주기적으로 용출시료 중의 pH, Cr⁶⁺, PO₄-P, NO₃⁻, SO₄²⁻, Fe, Cl⁻ 농도를 분석하였다.

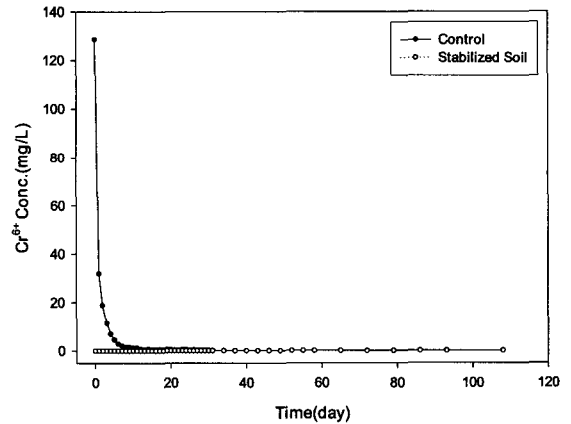
3. 결과 및 고찰

500 mg/kg의 6가 크롬 인공오염토양에 크롬환원제와 액상인산염을 주입하여 고정화처리하고 칼럼에 거치한 후 산성비 모사용액을 통과시켜 110일간의 장기용출 실험을 실시하였으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 대조군(미반응토, 초기 토양 pH 6.3)과 고정화 반응토(초기 토양 pH 6.8)의 용출액 pH는 약 6~7 정도로 측정되어(그림 2(a)) 칼럼 내 거치된 토양의 pH와 큰 차이가 없었다. 6가 크롬의 경우 초기에 미반응토에서 반응되지 않은 다량의 6가 크롬이 용출된 반면에 반응토에서는 거의 검출되지 않았다(그림 2(b)). 이는 고정화처리된 후 오염토양 내의 6가 크롬이 불용성 물질인 크롬인산염의 화합물로 전환되어 산성비 모사용액에 용출되지 않았기 때문인 것으로 사료되며, 이와 대조적으로 고정화 처리되지 않은 대조군에서는 인공산성비의 주입으로 용해도가 높은 6가 크롬이 대단히 빠르게 용출되어 나오는 것을 알 수 있어 6가 크롬의 용출로 인한 지하수계의 오염이 심각한 문제로 나타날 수 있음을 보여주었다[9~10]. 잔류 인산염인의 농도는 대조군과 알칼리용액으로 안정화된 반응토 모두 0.1 mg/L 이하로 검출되어(그림 2(c)) 과량의 인산염 투입으로 인한 인산염 고정화 반응토에서 지하수로의 2차 오염은 발생하지 않을 것으로 사료된다. 토양 자체에 포함되어 있는 철과 반응토양에서 크롬환원제로 사용되었던 철 성분은 장기용출실험 조건하에서는 가용화되지 않아 대조군과 반응토양 칼럼에서 Fe가 검출되어 나오지 않았다(그림 2(d)). 반면에 이동성이 높고 비반응 용질인 염소이온은 반응토양 칼럼에서 초기 2, 3일간 지하수 수질기준 중 공업용수 기준인 최고 500 mg/L 정도로 용출되어 나왔으며 그 이후에는 급격히 감소하여 대조군과 유사한 수준으로 줄어드는 경향을 보였다(그림 2(e)). SO₄²⁻의 농도는 30일까지 시간이 경과함에 따라 감소하고 미반응오염토양 칼럼에서 더욱 빠르게 나타나는데 이는 토양 내 6가 크롬과 산성비 모사액의 용해성 황산염이 결합하여 황산염광물을 형성하기 때문으로 판단되며 30일

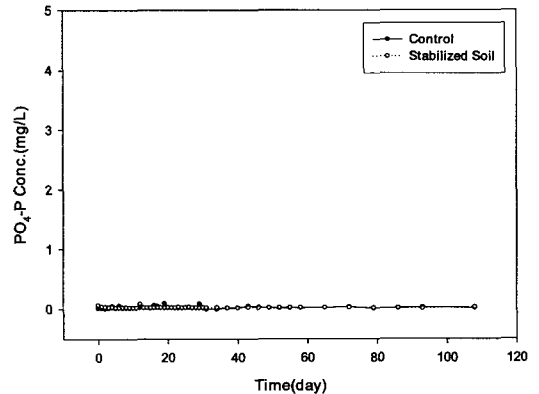
이후에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다(그림 2(f)). NO₃⁻는 초기농도와 거의 비슷한 수준의 농도를 나타내고 있어, 토양내 6가 크롬 용출에는 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다(그림 2(g)).



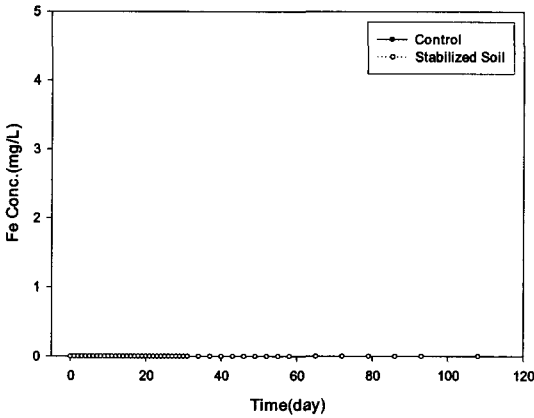
(a) pH 변화



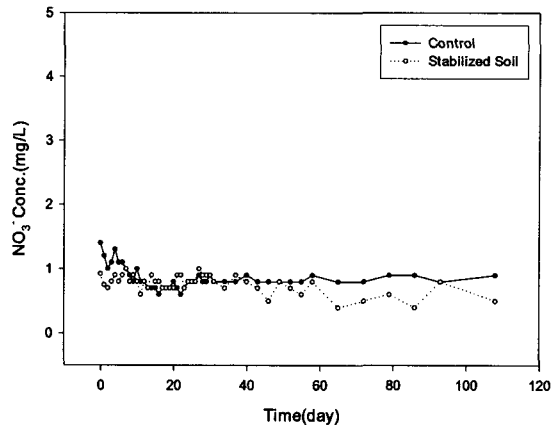
(b) Cr⁶⁺의 농도변화



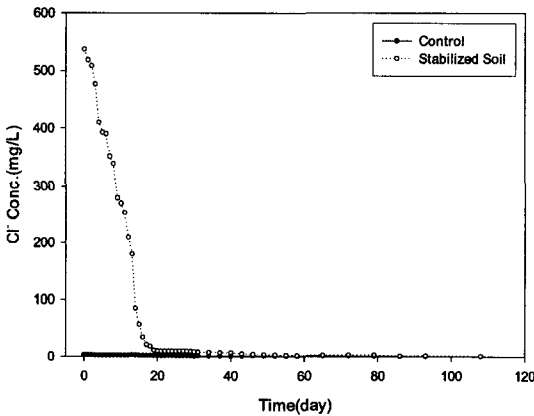
(c) PO₄-P의 농도변화



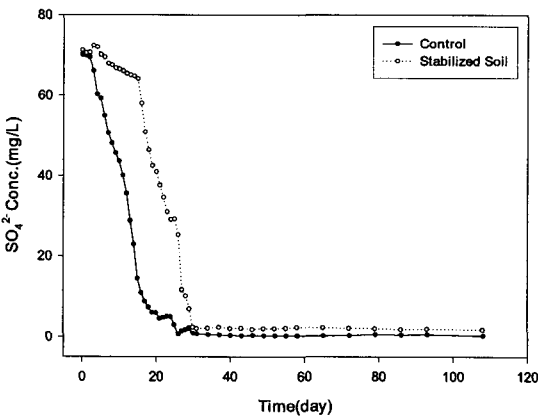
(d) Fe의 농도변화



(g) NO₃⁻의 농도변화



(e) Cl⁻의 농도변화



(f) SO₄²⁻의 농도변화

그림 2. 장기용출 실험결과

4. 결론

크롬환원제와 수용성 인산염을 이용하여 500 mg/kg의 6가 크롬 인공오염토양을 고정화 시킨 반응토양에 대한 110일간의 장기용출 실험에서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

고정화 반응토의 경우 6가 크롬이 거의 용출되지 않는 것으로 나타났으며 잔류인의 농도도 0.1 mg/L 이하로 대조군인 미반응 오염토와 유사한 결과를 보여주었다. 이는 토양 내 존재하는 6가 크롬이 크롬환원제에 의하여 독성과 이동성이 강한 6가 크롬에서 독성과 이동성이 감소된 3가 크롬으로 환원된 후 수용성 인산염과 반응하여 불용화 물질인 크롬인산염 화합물이 생성되었기 때문으로 사료되며, 지하수로 이동하여 2차 오염인 부영양화를 유발하는 잔류인의 용출농도가 대단히 낮은 것은 과량의 수용성인산염이 알칼리성용액으로 안정화 처리되었기 때문으로 판단된다.

따라서 6가 크롬 고정화 반응의 장기용출실험 결과로 미루어볼 때, 이 기술의 장기적 안정성을 기대해도 좋을 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] Ma, Q. Y., Terry J. Logan and Samuel J. Traina, "Effects of NO₃⁻, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, and CO₃²⁻ on Pb²⁺ Immobilization by Hydroxyapatite", Environ. Sic. Technol, Vol. 28, pp. 408-418, 1994.

- [2] Bailey, R. P., Bennett, T. and Benjamin, M. M., "Sorption onto and recovery of Cr(VI) using iron-oxide-coated sand", Water Sci. Technol. Vol. 26, pp. 1239-1244, 1992.
- [3] Bruce R. James and John C. Petura, "Oxidation-reduction chemistry of chromium : relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils", 1997.
- [4] James V. Bothe Jr, "The stabilities of calcium arsenates at $23\pm 1^\circ\text{C}$ ", Journal of Hazardous Materials, 1999.
- [5] McLean, Joan E. and Bledsoe, "Bert E. Behavior of Metals in soils", EPA Ground Water Issue, 1996.
- [6] Chen, Xiao Bing, J. V. Wright, J. L. Conca and L. M. Peurrung., "Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite", Water, Air and Soil pollution 98:57-78, 1997.
- [7] Panagiotis Theodoratos and Nymphodora Passiopi, "Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion", Journal of Hazardous materials, Vol. 94, pp. 135-146, 2002.
- [8] 환경부, "토양오염공정시험법", 2002.
- [9] James, B. and Bartlett, R. J., "Behavior of chromium in soils. VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation.", J. Environ. Qual. 12, pp. 173-176, 1983.
- [10] Rai, D., Sass, B. M. and Moore, D. A., "Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide", Inorg. Chem., 26, pp. 345-349, 1987.

이 의 상(Eui-Sang Lee)

[종신회원]



- 1982년 2월 : 한양대학교 화학공학과 (공학사)
- 1989년 5월 : Oregon State University (공학석사)
- 1996년 3월 : Kansas State University (공학박사)
- 1996년 ~ 1999년 : 도로교통기술연구원 책임연구원
- 1999년 3월 ~ 현재 : 상명대학교 토목환경공학부 부교수

<관심분야>

폐기물관리, 토양지하수오염처리, 폐기물자원화