

6가 크롬 처리를 위한 알루미늄 산화물을 함유한 재생 분말 폐기물의 적용

임재우 · 김태환 · 강형식 · 김도선 · 김한선 · 조석희 · 양재규* · 장윤영†

광운대학교 환경공학과 · *광운대학교 교양학부

(2009년 1월 30일 접수, 2009년 3월 13일 채택)

Application of Reused Powdered Waste Containing Aluminum Oxide on the Treatment of Cr(VI)

Jae-Woo Lim · Tae-Hwan Kim · Hyung-Sik Kang · Do-Son Kim
Han-Seon Kim · Seok-Hee Cho · Jae-Kyu Yang* · Yoon-Young Chang†

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University · *Division of General Education, Kwangwoon University

ABSTRACT : In this research, the removal capacity of Cr(VI) by the reused powdered wastes (RPW) containing aluminium oxides was studied. As a pre-treatment process for the preparation of calcined wastes, calcination was conducted at 550°C to remove organic fraction in the raw wastes. In order to study the adsorption trend of Cr(VI) ions from aqueous solutions, the pH-edge adsorption, adsorption kinetic and adsorption isotherm were investigated using a batch reactor in the presence of four different background electrolytes (NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻). Cr(VI) adsorption was greatly reduced in the presence of SO₄²⁻ and PO₄³⁻ over the entire pH range. Meanwhile the inhibition effect by NO₃⁻ and CO₃²⁻ was relatively lower than that by SO₄²⁻ and PO₄³⁻. Cr(VI) adsorption was maximum around pH 4.5 in the presence of NO₃⁻ and CO₃²⁻. As the concentration of background electrolytes increased, Cr(VI) adsorption decreased. This result mightly suggests that adsorption between the surface of RPW and Cr(VI) occurs through outer-sphere complex. Cr(VI) adsorption onto the RPW was well described by second-order kinetics. From the Langmuir isotherm at initial pH 3, the maximum adsorbed amount of Cr(VI) onto the RPW was 11.1, 10, 3.3, 5 mg/g in the presence of NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻, respectively.

Key Words : Adsorption, Chromate, Aluminium Oxide, Background Electrolytes

요약 : 본 연구에서는 알루미늄 산화물을 함유한 재생 분말 폐기물에 의한 Cr(VI)의 제거특성을 조사하였다. 가공하지 않은 폐기물의 유기물을 제거하기 위해 550°C에서 소성하여 재생 분말 폐기물(RPW)을 준비하였다. 수용액 상에서 Cr(VI)의 흡착 경향에 관한 연구를 위해 회분식 반응장치를 이용하여 pH 변화, 흡착 속도, 등은 흡착 실험을 4가지 다른 이온세기 화학종(NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻)의 존재 하에서 수행하였다. SO₄²⁻와 PO₄³⁻가 존재할 때는 전체 pH 범위에서 크롬의 흡착이 크게 감소하였다. 반면 NO₃⁻와 CO₃²⁻에 의한 흡착 방해의 영향은 SO₄²⁻와 PO₄³⁻에 의한 것보다 상대적으로 낮았다. NO₃⁻와 CO₃²⁻의 존재 하에 Cr(VI) 흡착은 pH 4.5에서 최대로 나타났다. 이온세기 화학종의 농도가 증가함에 따라 Cr(VI)의 흡착은 감소하였다. 이러한 결과를 토대로 할 때 RPW와 Cr(VI) 사이의 흡착은 외부배위권 착물을 통하여 발생하는 것으로 사료된다. RPW에 의한 Cr(VI)의 흡착은 2차 반응으로 잘 표현되었다. Langmuir 등온흡착식을 이용하여 pH 3에서 RPW에 의한 Cr(VI)의 최대 흡착량을 구한결과 NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻가 이온세기 화학종으로 있을 때 각각 11.1, 10, 3.33, 5 mg/g으로 얻어졌다.

주제어 : 흡착, 크롬, 알루미늄 산화물, 이온세기 화학종

1. 서론

Cr은 다양한 산업 공정과 생산 활동에 이용되며 토양, 지하수 및 수질 오염의 원인이 되는 물질이다. Cr은 여러 가지 산화상태로 존재하지만 일반적으로 3가와 6가의 안정적인 산화상태로 존재한다. pH와 산화환원 조건에 따라 두 가지 산화상태로 존재하는 Cr은 각각 다른 화학적, 생물학적, 환경적인 특성을 가지고 있다. Cr(III)은 상대적으로 불용성이고 미량 원소로 존재하지만,^{1~3)} Cr(VI)은 높은 이동성을 가지고 있으며 대부분의 생물에게 독성을 나타

내고 인간의 피부, 간, 신장과 호흡기관에 심각한 영향을 끼친다.^{4,5)} 또한 식품으로 섭취 되는 크롬은 체중 1 g당 0.1 mg이 존재하면 치사량에 이르는 것으로 알려져 있고,⁶⁾ 특히 Cr(VI) 생물체에서는 염색체 이상, 돌연변이 등을 일으키며, 포유동물 배양 세포의 변형과 DNA-나선 파괴, DNA-단백질 교차연결, DNA-염기 변형 등과 같은 손상들을 유도한다.^{7,8)} 일반적인 pH 영역에서 Cr(VI)은 chromate (CrO₄²⁻), dichromate (Cr₂O₇²⁻), hydrogenchromate (HCrO₄⁻) 형태의 음이온으로 존재하고, 매질 (medium)의 농도와 pH에 의존한다. 산화력이 강한 Cr(VI) 화학종(주로 HCrO₄⁻와 CrO₄²⁻)이 토양에서 쉽게 용해되며 접촉하고 있는 토양수 및 공극수를 통하여 쉽게 이동하여 지하수 오염을 유발한다.⁹⁾ 반면 환원종인 Cr(III) 화학종은 주로 고체(주로 Cr(OH)₃이나 (Cr,

† Corresponding author
E-mail: yychang@kw.ac.kr
Tel: 02-940-5496

Fax: 02-918-5774

Fe(OH)₃ 고용체)로 존재하여 용해도가 매우 낮고 광물표면에 잘 흡착된다.

Cr(VI)을 제거하기 위한 방법으로는 화학적 침전, 역삼투, 막여과(membrane filtration), 이온교환, 흡착 등의 방법이 사용되고 있다.¹⁰⁾ 침전을 통해 Cr(VI)을 제거하기 위한 방법은 산성 조건에서 Cr(VI)을 Cr(III)으로 환원시켜 석회를 첨가하여 알칼리 조건에서 Cr(OH)₃ 형태로 침전시켜 제거시키는 방법이 있고, resin을 이용한 이온 교환 방법 등이 사용되었다.¹¹⁾ 위의 방법들은 고가 비용이 필요하고, 침전의 경우 완전한 Cr(VI)의 처리를 기대할 수 없고, 슬러지의 발생이 있을 수 있다. 흡착은 가장 경제적이고, 가장 많이 활용되는 기술 중 하나이다. 흡착은 역삼투나 막여과보다 비용이 적게 들고, 슬러지를 생산하는 침전에 비해 더 쉽고 안전하며, 이온교환보다 다용도로 쓰일 수 있다.^{12~14)} 이러한 장점 때문에 흡착기술이 많이 사용되었으며, 그에 따른 흡착제의 개발이 계속 이루어졌다. 탄소질의 물질, lignocellulose materials, straw lignin, polyacrylamide-crafted sawdust, bone charcoal, 활성탄 등의 다양한 흡착제가 개발되어졌다.^{15~17)}

음이온의 흡착제로서 사용되어지는 물질 중에 결정성이 낮고 비결정성(Fe, Al)인 산화물과 oxyhydroxide들이 존재한다.¹⁸⁾ 이러한 가변적인 전하의 물질들은 리간드 교환이나 정전기적인 인력의 상호작용을 하는 원자가가 충분치 않은 표면 수산화기 이온을 가지고 있다. 이러한 물질들의 흡착 경향을 파악하기 위한 많은 연구들이 수행되어졌다. 비결정질 알루미늄 산화물, 철 산화물, 철수산화물(ferrihydrate), 셀렌산염(selenite), 알루미늄 수산화물(aluminum hydroxide) 등이 음이온들의 흡착 경향을 파악하기 위해 연구되었다. 최근 Al(OH)₃를 소성하여 비표면적이 크고 반응성이 높은 산화 알루미늄(Al₂O₃)를 흡착제로 개발하려는 연구가 진행되고 있다.¹⁹⁾

국내의 건축자재 및 장식자재 등을 제조하는 화학회사에서 분말형태의 폐기물이 연간 1만톤 정도 발생하고 있다. 이 분말 폐기물은 건축 장식재를 제조하는 공정 중 특히 cutting, sanding, polishing하는 과정에서 건조 상태로 발생하는 부산물인데, 주요 성분은 수산화알루미늄(Al(OH)₃)이 40~60%로 가장 많은 비중을 차지하고 있으며 고분자 유기물질이 30~45% 함유되어 있고 기타 유기첨가물질이 1~5%로 소량 함유되어 있으며, 수요처가 없거나 함유되어 있는 불순물로 인하여 재활용되지 못하고 특정폐기물로 분류하여 관련법규에 따라 처분되고 있다.^{20,21)}

본 연구에서는 매년 폐기처분되고 있는 분말 폐기물을 소성한 산화 알루미늄을 흡착제로 사용하여 NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ 이온세기 화학종의 농도 및 종류 등의 반응조건변화에 따른 Cr(VI)의 제거효과를 분석하여 분말폐기물의 환경소재로서의 가능성을 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용한 RPW (Reused Powdered Waste)는 박²¹⁾이 보고한 기존 연구결과를 참고하여, 화학공장에서 발생한 분말형태의 폐기물을 폐기물 공정 시험법에 제시된 강열감량 및 유기물함량 분석 방법을 사용하여 550℃에서 연소에 의한 손실(loss of ignition)이 안정화되는 3시간 동안 소성하여 유기물을 제거한 후 준비하였다.²¹⁾ 실험에 사용된 시약은 6가 크롬(Samchun Pure Chemical Co. LTD)과 NaNO₃, Na₂CO₃, Na₃PO₄·12H₂O, Na₂SO₄ (Junsei Chemical Co. Ltd)를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 물성 분석

XRD (X-ray Diffractometer, XRD, model D8 Advace, Bruker)분석을 통해 RPW의 광물 형태(mineral type)를 조사하였다. RPW의 X-ray 회절분광은 60 kV와 80 mA에서 CuK α radiation($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)를 이용하여 수행하였다. RPW에 포함되어 있는 Al의 함량을 알아보기 위해 총 금속 분석을 위한 토양의 산 분해법인 EPA Method 3050B를 수행하였다.

2.2.2. 표면 특성 분석

RPW의 비표면적 측정은 BET (Micro Meritics, ASAP2010) 장치를 사용하여 실시하였다. RPW 표면의 물리·화학적 특성을 조사하기 위해 산-염기 적정 실험을 통해 RPW의 영전하점 pH (pH of point of zero charge, pHpzc) 값을 구하였다.

2.2.3. 흡착 실험

RPW의 흡착 특성을 파악하기 위하여 회분식 실험으로 pH 변화 및 흡착시간, Cr(VI) 주입 농도변화에 따른 흡착 실험을 수행하였다. pH 변화와 이온세기 화학종의 농도별 Cr(VI) 흡착실험을 위해 polypropylene conical tube (Falcon Co.)에 10 mg/L의 Cr(VI)용액과 각각의 이온세기 화학종의 농도를 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 M로 하여, pH를 2~10사이로 조정하고 흡착제를 2 g/L로 주입하여 24시간 동안 반응시켜 흡착 경향을 알아보았다. 흡착속도실험에서는 Cr(VI) 농도를 10 mg/L로 하고 이온세기 화학종의 농도를 0.005 및 0.2 M로 고정하고 초기 pH 3에서 0~24시간 동안 반응시켜 시간 변화에 따른 흡착 경향을 조사하였다. Cr(VI) 주입 농도변화에 따른 흡착평형실험에서는 Cr(VI) 농도를 1~500 mg/L 까지 변화를 주고 이온세기 화학종의 농도를 0.01 M로 하여 초기 pH 3에서 24시간 반응시켰다. 각 실험은 회전식 교반기(hag rotator, Fine-PCR Co.)를 이용하여 흡착제인 PRW와 주어진 시간 동안 반응을 진행시키고 반응이 끝난 후 즉시 막여과(membrane filter, Advantec, Cellulose Acetate (0.45 μm))를 이용하여 여과한 후 용액 중 잔류 Cr(VI) 농도를 유도결합플라즈마-광학분광분석기(ICP-OES, Perkin-Elmer, Optima 2000 DV)를 사용하여 측정하였다.

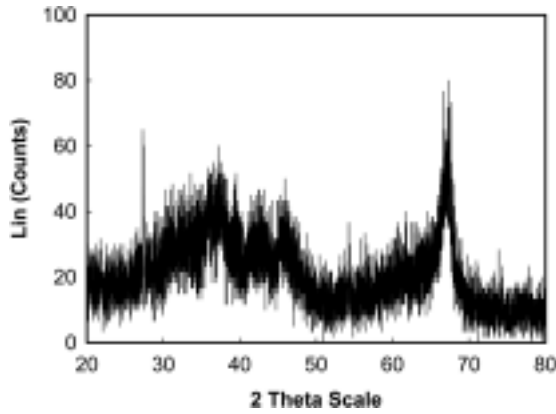


Fig. 1. XRD pattern for RPW.

3. 결과 및 고찰

3.1. RPW의 물성 분석

RPW (Reused Powdered Waste)의 광물 형태(mineral type)를 알아보기 위해 Fig. 1과 같은 XRD 분석 결과를 얻었으며, 이를 JCPDS의 자료와 비교하였다. 상용 활성알루미늄의 XRD 피크는 결정성이 발달되어서 XRD 피크세기가 크게 나타난다. 그런데 이와 비교시 RPW의 XRD 피크(peak)가 뚜렷하지 않게 나타났는데, 이는 RPW가 주로 결정성이 낮은 산화물로 이루어졌다는 것을 제시한다. RPW에 함유되어 있는 Al 함량을 조사하기 위해 EPA Method 3050B을 이용하여 총 중금속 함량을 분석한 결과 Al 이외에 미량의 Fe, Mn, Mg 등의 중금속 등이 검출되었고, RPW의 Al 함량은 147.47 mg/g으로 전체 함량의 99% 이상인 것으로 나타났다.

3.2. RPW의 표면 특성

BET법을 이용하여 RPW의 비표면적을 측정된 결과 175.5 m²/g으로 나타났다. 시약으로 판매되고 있는 활성 알루미늄에 비해 조금 낮은 비표면적을 나타내는데, 이는 폐기물 속에 포함되어 있는 다른 물질 등에 의한 영향으로 판단된다.

산-염기 적정실험을 통해 도출된 RPW의 표면이온화 상수 pK_{a1}, pK_{a2}와 pH_{pzc}의 값을 구하였다. pH_{pzc}는 입자표면의 순 전하가 0인 지점의 pH로서 식 (1)과 같이 계산되어 지는데, pH_{pzc} 값이 증가하게 되면 금속산화물 표면이 양전하를 띠게 되는 pH가 높아지게 된다.

$$\text{pH}_{\text{pzc}} = 0.5 [\text{pK}_{\text{a1}} + \text{pK}_{\text{a2}}] \quad (1)$$

여기서, pK_{a1}, pK_{a2} 각각 표면이온화상수(surface acidity equilibrium constant)를 나타낸다. pK_{a1}와 pK_{a2}의 값은 각각 5.64 및 9.0을 나타내고, 식 (1)을 통해 pH_{pzc} 값은 7.32로 나타났다. RPW의 물리적·화학적 특성은 Table 1에 요약하여 나타내었다.

Table 1. Physicochemical characteristics of reused powdered waste (RPW)

pH	8.91
pH _{pzc}	7.34
Al content (mg/g)	147.47
Specific surface area (m ² /g)	175.5

3.3. pH 변화에 따른 흡착율

Fig. 2(a)~(e)는 RPW을 이용하여 Cr(VI)와 이온세기 화학종의 종류와 농도에 따라 흡착 평형이 이루어지는 24 시간 동안 반응시켰을 때 pH 변화에 따라 나타난 흡착평형의 결과이다. 이온세기 화학종으로 SO₄²⁻와 PO₄³⁻가 존재할 때 모든 pH 영역에서 10% 미만의 낮은 흡착율을 보였는데, 이는 SO₄²⁻와 PO₄³⁻가 Cr(VI)와 RPW 표면 흡착점에 대한 강한 경쟁력 때문에 Cr(VI)의 흡착을 대부분 억제시켰다고 판단된다. 반면 NO₃⁻와 CO₃²⁻은 이온세기 화학종의 농도가 0.01 M 이하일 때는 산성 조건의 pH에서 80% 정도의 흡착율을 보여주며, pH가 증가함에 따라 흡착율이 감소하는 것으로 나타났다. 이온세기 화학종의 농도를 0.05, 0.1, 0.2 M로 증가시켰을 때 전체적인 흡착율이 감소하는 경향을 보였지만, NO₃⁻와 CO₃²⁻과 비교 시 크롬 흡착에 끼치는 영향이 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 이온세기 화학종으로 NO₃⁻와 CO₃²⁻를 사용 시 용액의 pH가 낮을수록 Cr(VI)의 흡착율이 증가하는 전형적인 음이온형 흡착경향을 보였으며 최종 pH 4.5 부근에서 최대 흡착능을 보였다. RPW에 의한 Cr(VI)의 흡착은 이온세기 화학종의 농도가 증가함에 따라 크게 감소하는 경향을 보였는데, 이러한 결과는 RPW 표면에 대한 Cr(VI)의 흡착이 outer-sphere complex를 형성함에 따른 것으로 사료된다. Cr(VI)이 철 산화물이나 알루미늄 산화물과 outer-sphere complex를 형성한다는 것은 Davis와 Leckie²²⁾ 및 Zachara 등²³⁾에 의해 이미 보고된 바 있다.

Fig. 3은 수용액 상에서 Cr(VI)가 어떠한 형태로 존재하는지 알아보기 위해 MINEQL 프로그램을 사용하여, 10 mg/L의 Cr(VI) 용액이 pH에 따라 존재하는 형태를 모사한 결과를 나타낸다. pH 5까지는 대부분의 Cr(VI)는 HCrO₄⁻ 형태로 존재한다. pH가 증가함에 따라 HCrO₄⁻의 형태는 감소하고 CrO₄²⁻가 Cr(VI)의 형태로 존재한다. 이것은 산성 조건에서는 Cr(VI)가 HCrO₄⁻형태로 존재하고, 알칼리 조건에서는 CrO₄²⁻형태로 존재하여 pH 5 이하에서 RPW 표면에 대한 Cr(VI)의 흡착은 HCrO₄⁻형태가 주(predominant)를 이룬다고 볼 수 있다.

3.4. 흡착속도

Fig. 4는 RPW와 Cr(VI)이 이온세기 화학종의 농도가 0.005 M과 0.2 M이 존재할 때 반응 시간에 따른 흡착량의 변화를 나타낸 결과이다. RPW와 Cr(VI)의 흡착은 NO₃⁻와 CO₃²⁻가 존재할 때는 초기에 급격하게 빠른 반응이 일어나 약 80%, 70%의 흡착율을 보여주고 6시간 후 서서히 흡착

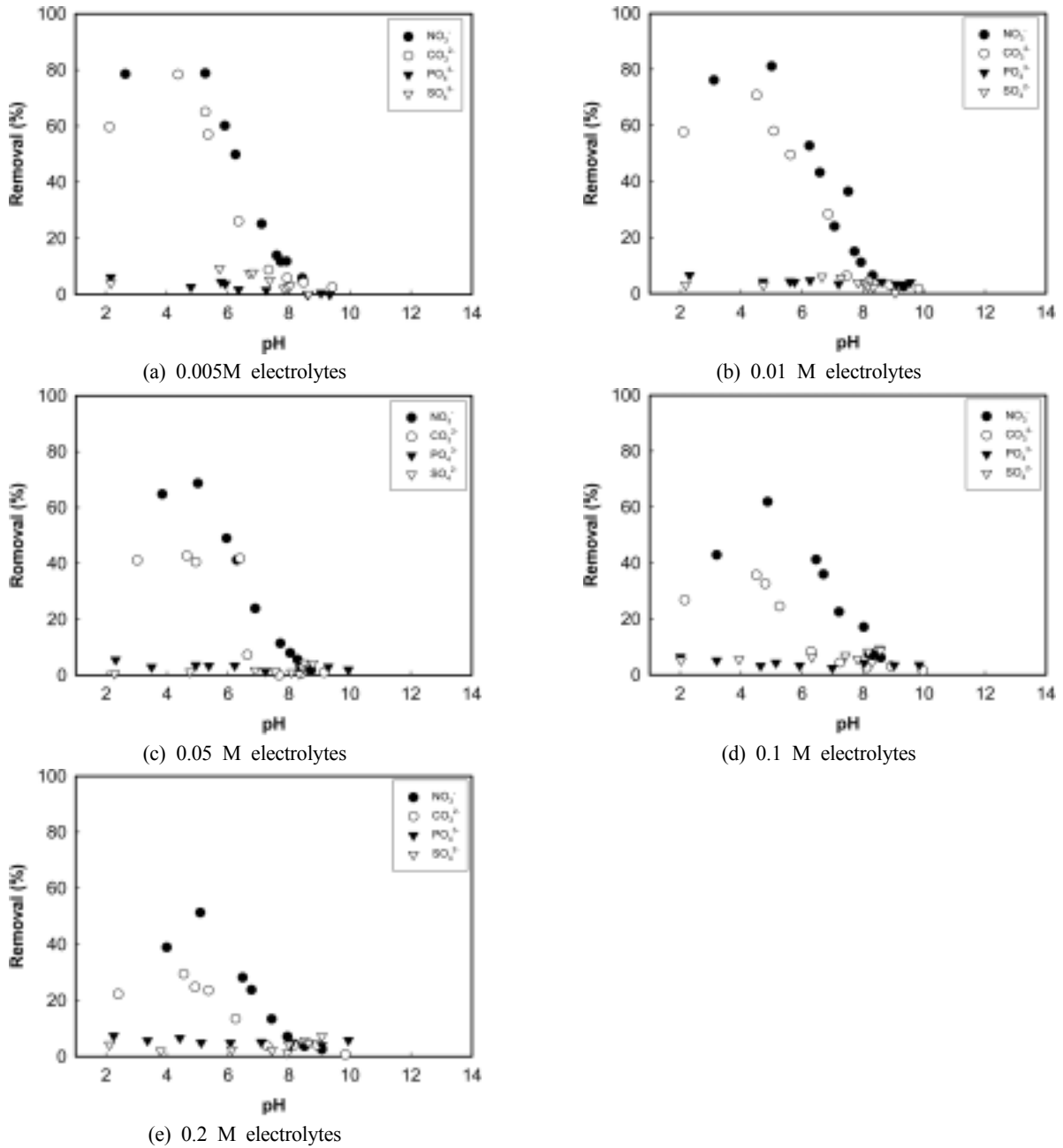


Fig. 2. Adsorption of 10 mg/L Cr(VI) onto the RPW in the presence of different background electrolytes as a function of pH.

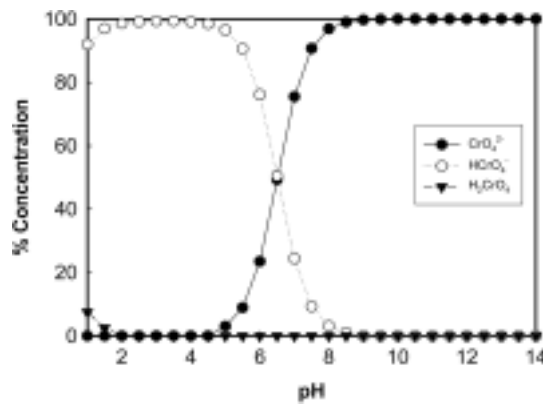
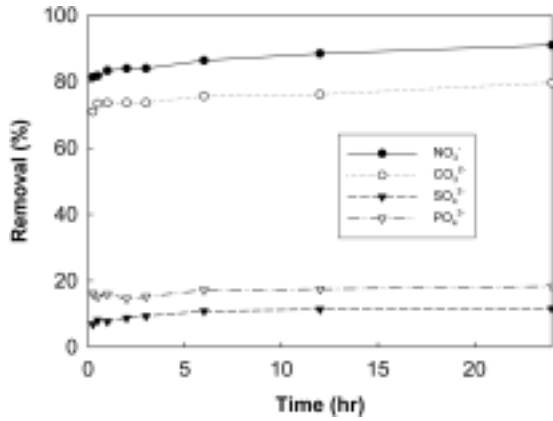
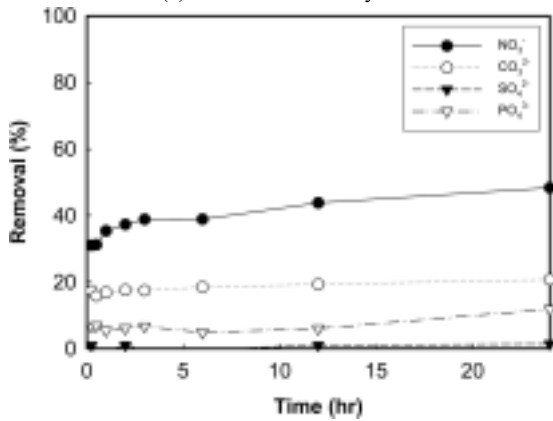


Fig. 3. Speciation of Cr(VI) obtained by MINEQL program as a function of solution pH.



(a) 0.005 M electrolytes



(b) 0.2 M electrolytes

Fig. 4. Adsorption of 10 mg/L Cr(VI) onto RPW in the presence of different background electrolytes as a function of time.

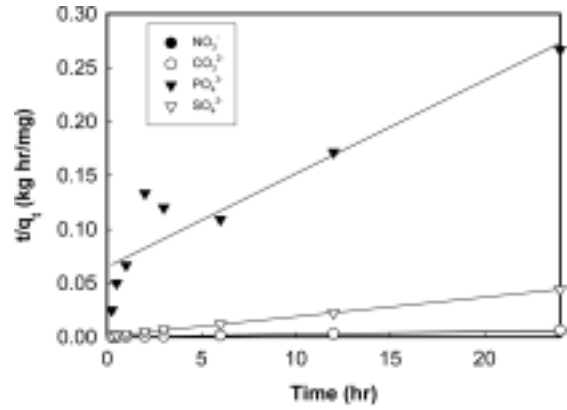
평형에 도달하는 것을 볼 수 있다. 반면 SO_4^{2-} 와 PO_4^{3-} 존재할 때는 반응 초기와 흡착평형에 도달했을 때의 흡착율이 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 위에서 말한 바와 같이 SO_4^{2-} 와 PO_4^{3-} 는 RPW 표면에 대해 Cr(VI)과 강하게 경쟁을 하기 때문에 반응 시간에 관계없이 Cr(VI)의 흡착을 강하게 억제한다고 사료된다.

(2)

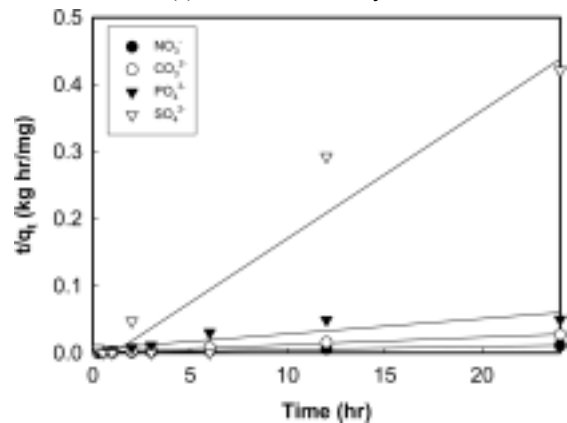
RPW 표면에 대한 Cr(VI)의 흡착은 식 (2)와 같이 2차 반응 속도식으로 나타낼 수 있다. q_e , q_t 는 각각 흡착평형일 때 흡착제의 단위질량당 흡착된 량과 시간별 흡착제의 단위질량당 흡착된 량을 나타내며, k 는 2차 반응 속도 상수를 나타낸다. 위의 식을 t/q_t 와 t 에 관한 직선의 식으로 표현하면 식 (3)과 같다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

2차 반응 속도 상수 k 값은 CO_3^{2-} 가 이온세기 화학종으로 존재할 때 가장 큰 값인 76.5, 41.15 g/mg · min (0.005, 0.2



(a) 0.005 M electrolytes



(b) 0.2 M electrolytes

Fig. 5. The second order plots for Cr(VI) adsorption by RPW in the presence of different background electrolytes.

Table 2. Adsorption kinetic constants for Cr(VI) on RPW at different background electrolytes

Electrolytes	0.005 M electrolytes			0.2 M electrolytes		
	k(g/mg · min)	q _e (mg/g)	R ²	k(g/mg · min)	q _e (mg/g)	R ²
NO ₃ ⁻	16.7	5.0	0.999	20.8	2.0	0.999
CO ₃ ²⁻	76.5	3.3	1	41.15	0.9	0.996
PO ₄ ³⁻	17.8	0.12	0.860	15.37	0.44	0.813
SO ₄ ²⁻	66.4	0.56	0.999	-	0.052	0.901

M)로 각각 나타났다. 이온세기 화학종 종류별 반응속도상수 및 선형 상관관계는 Table 2에 각각 정리하였는데 선형상관관계를 나타내는 상관계수를 보면 0.005 M의 경우, PO_4^{3-} 를 제외하고는 0.999 이상으로 2차반응식에 매우 잘 맞는다. 0.2 M의 경우, 이온세기 화학종으로 NO_3^- 및 CO_3^{2-} 가 존재할 때 2차반응식에 잘 맞았다.

3.5. 주입 농도변화에 따른 흡착율

Cr(VI)의 주입 농도를 1~500 mg/L로 변화를 주고 흡착제의 투여량을 2 g/L로 하고, 이온세기 화학종의 농도를 0.01 M하여 등온 흡착 실험을 실시하였다. 등온흡착 실험 결과를 평가하기 위해 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착식을 사용하였다. Langmuir isotherm은 다음의 식 (4)으로

표현할 수 있다.

$$q = \frac{abC_e}{1+aC_e} \tag{4}$$

q 는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양(mg/kg), C_e 는 흡착 평형 후의 농도(mg/L), a 는 흡착 강도와 관련된 상수이고, b 는 최대흡착량(mg/kg)를 나타낸다. 위 식으로 C_e/q 와 C_e 에 대한 직선식으로 표현하면 식 (5)와 같다.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{b}C_e \tag{5}$$

이온세기 화학종으로 NO_3^- 가 존재할 때 가장 높은 최대 흡착량 11.1 mg/g을 나타냈다.

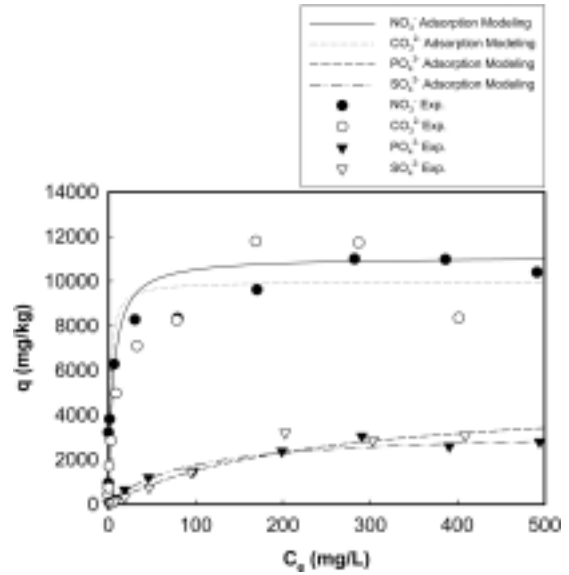
Freundlich isotherm은 다음의 식 (6)로 표현할 수 있다.

$$q = KC_e^{1/n} \tag{6}$$

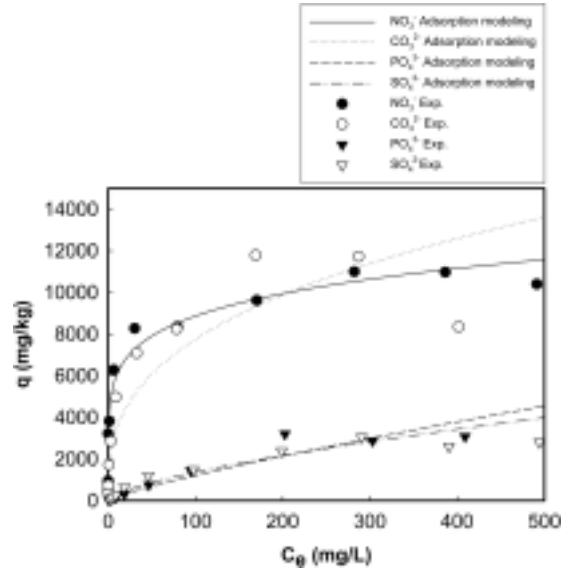
q 는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양(mg/kg), C_e 는 흡착 평형 후의 농도(mg/L), K , n 은 흡착 능력과 강도를 나타내는 상수이다. 위 식을 $\log q$ 에 대한 $\log C_e$ 의 직선식으로 표현하면 다음의 식 (7)과 같다.

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \tag{7}$$

Freundlich isotherm의 상수 $1/n$ 이 0.1~0.5 사이에 존재하면, 일반적으로 흡착이 쉽게 일어난다는 것을 제시한다.²⁴⁾ PO_4^{3-} 와 SO_4^{2-} 가 이온 세기 화학종으로 존재할 때는 $1/n$ 값이 0.827과 0.665으로 나타났다. 이 결과로 볼 때 PO_4^{3-} 와 SO_4^{2-} 가 존재할 때는 RPW와 Cr(VI)의 흡착반응이 다른 이온 세기 화학종이 존재할 때 보다 상대적으로 어렵다는 것을 알 수 있었다. 반면 NO_3^- 와 CO_3^{2-} 가 이온세기의 화학종으로 있을 때 $1/n$ 값은 각각 0.166, 0.350을 나타내므로, NO_3^- 와 CO_3^{2-} 가 존재할 때 RPW와 Cr(VI)의 흡착이 용이하다는 것을 알 수 있다. 상수 K 는 값이 클수록 흡착용량이 크다는 것을 나타낸다. 이온세기 화학종으로 NO_3^- 가 존재할 때 K 값은 4128.6으로 가장 큰 값을 나타냈고, PO_4^{3-} 가 존재할 때는 27.2로 가장 작은 값을 나타냈다. Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm의 상수를 Table 3에 정리하였다. 선형상관관계를 나타내는 상관계수를 비교해 보면 Langmuir isotherm인 경우 NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} 와 SO_4^{2-} 가 이온세기 화학종으로 존재할 때 각각 0.997, 0.975, 0.980, 0.940으로 나타났고, Freundlich isotherm인 경우 각각 0.934, 0.936, 0.988, 0.963으로 나타났다. 직선성에 대한 상관관계를 비교해 봤을 때 PRW와 Cr(VI)의 흡착은 Freundlich isotherm 보다 Langmuir isotherm으로 더 잘 표현되었다.



(a) Langmuir isotherm



(b) Freundlich isotherm

Fig. 6. Adsorption isotherms of Cr(VI) by RPW (pH 4.5).

Table 3. Adsorption isotherm constants for Cr(VI) on RPW at different background electrolytes

Electrolytes	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	b	a	R ²	K	1/n	R ²
NO_3^-	11.1	0.18	0.997	4128.6	0.166	0.934
CO_3^{2-}	10	0.25	0.975	1550.6	0.350	0.936
PO_4^{3-}	3.3	0.011	0.980	27.2	0.827	0.988
SO_4^{2-}	5	0.004	0.940	63.8	0.665	0.963

4. 결론

본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 소성 폐기물을 이용한 Cr(VI)의 흡착은 SO_4^{2-} 와 PO_4^{3-} 가 같이 존재할 때 전체 pH 범위에서 크게 감소한다. NO_3^-

와 CO_3^{2-} 가 존재할 때는 전형적인 음이온형의 흡착 경향을 나타낸다. 또한 이온세기 화학종의 농도가 증가함에 따라 흡착이 감소하는 경향을 보인다. 이것을 통해 Cr(VI)과 소성 폐기물 표면에서의 흡착은 outer-sphere complex 형성하는 것으로 사료된다.

2) 흡착속도실험 결과 Cr(VI)의 흡착은 2차 반응 속도식으로 잘 표현되었고, 주입 농도에 따른 흡착 실험 결과 Cr(VI)의 흡착은 Langmuir 등온흡착식으로 잘 표현되었다. NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 가 존재할 때 최대흡착량을 계산한 결과 각각 11.1, 10, 3.33, 5 mg/g 나타났다.

3) 결론적으로 RPW는 NO_3^- 와 CO_3^{2-} 존재하에 Cr(VI)에 대한 우수한 흡착능력을 보여주었으며, 산성 조건의 pH 범위와 이온세기 화학종으로 NO_3^- 가 존재할 때 Cr(VI) 흡착에 가장 적합하다고 판단된다. 이를 통해 RPW는 중금속 제거를 위한 환경소재로서 활용 가능성이 높은 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 서울시 R&BD 연구(NT 080607) 과제에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Saner, G., Chromium in Nutrition and Disease, Alan R Liss Inc., New York(1980).
- Anderson, R. A., "Essentiality of chromium in humans," *Sci. Total Environ.*, **86**, 75~81(1989).
- S. Canali, F. Tittarelli, P. Sequi, Chromium environmental issues, FrancoAngeli, Milano(1997).
- Goyer, R. A., Mehlman, M. A., Toxicology of Trace Elements, John Wiley & Sons Inc., New York(1977).
- Carson, B. L., Ellis, H. V., McCann, J. L., Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans, Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI(USA), (1986).
- 채승현, "이온교환공정을 이용한 지하수중의 크롬제거," 대전대학교 석사학위논문(2002).
- De Flora, S., Bagnasco, M., Serra, D., Znacchi, P., "Genotoxicity of chromium compounds : A review," *Mutation Res.*, **238**(2), 99~172(1990).
- Snow E. T., "Metal carcinogenesis : Mechanistic implications," *Pharmacology & Therapeutics*, **53**(1), 31~65(1992).
- 전철민, 문상호, 안주성, 김역식, 원종호, 안경환, "대전 산업단지 지하수의 6가 크롬 오염 및 확산 평가," 자원환경지질, **40**(4), 403~418(2007).
- Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Querol, X., "Adsorption of Cr(VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide," *J. Hazard. Mater.*, **142**, 191~198(2007).
- Patterson, J. W., Industrial Wastewater Treatment Technology second ed., Butterworth, Boston(1985).
- Schnoor, J. L., Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air and soil, John Wiley & Sons, New York(1996).
- Smith, E., Ghiassi, K., "Chromate removal by an iron sorbent: mechanism and modeling," *Water Environ. Res.*, **78**, 84~93(2006).
- Dupont, L., Guillon, E., "Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4235~4241(2003).
- Basso, M. C., Cerrella, E. G., Cukierman, A. L., "Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3580~3585(2002).
- Kratochvil, D., Pimentel, P., and Volesky, B., "Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2693~2698(1998).
- Zghida, H., Baouab, M. H. V., Gauthier, R., "Sorption of chromium oxy-anions onto cationized lignocellulosic material," *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1660~1665(2003).
- McBride, M. B., Environmental Chemistry of Soils, Oxford University Press Inc., New York(1994).
- Mondal, P., Majumder, C. B., Mohanty, B., "Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments," *J. Hazard. Mater.*, **B137**, 464~479(2006).
- 박연중, 양재규, 최상일, "재이용한 산업부산물에 의한 비소(V) 이온 흡착능 평가," 지하수토양환경, **12**(4), 78~85(2007).
- 박연중, "폐무정형 알루미늄산화물을 이용한 지하수내 비소 및 양이온 중금속 흡착제거 특성," 광운대학교 박사학위논문(2008).
- Davis, J. A., Leckie, J. O., "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions," *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 90~107(1978).
- Zachara, J. M., Girvin, D. C., Schmidt, R. L., Resch, C. T., "Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions," *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 589~594(1987).
- Fumihiko Ogata, Naohito Kawasaki, Takeo Nakamura, Seiki Tanada, "Removal of arsenious ion by calcined aluminum oxyhydroxide (boehmite)," *J. Colloid Interface Sci.*, **300**, 88~93(2006).