

연구논문

크롬환원제와 인산염으로 처리된 6가 크롬 오염토양의 고정화

이 의 상

상명대학교 토목환경공학부

(2006년 9월 27일 접수, 2007년 1월 29일 승인)

Immobilization Characteristics of Hexavalent Chromium Contaminated Soils Treated with Phosphate and Chromium Reducing Agent

Eui-Sang Lee

Division of Civil and Environmental Engineering, Sangmyung University

(Manuscript received 27 September 2006; accepted 29 January 2007)

Abstract

Hexavalent chromium-contaminated soils are encountered at many unregulated discharge and improper handling of wastes from electroplating, leather tanning, steelmaking, corrosion control, and wood preservation industries. Contamination of hexavalent chromium in the soil is a major concern because of its toxicity and threat to human life and environment.

Current technologies for hexavalent chromium-contaminated soil remediation are usually costly and/or cannot permanently prohibit the toxic element from entering into the biosphere. Thus, as an alternative technique, immobilization is seen as a cost-effective and promising remediation technology that may reduce the leachable potential of hexavalent chromium.

The purpose of this paper is to develop an immobilization technique for the formation of the geochemically stabilized hexavalent chromium-contaminated soil from the reactions of labile soil hexavalent chromium forms with the added soluble phosphate and chromium reducing agent. From the liquid phase experiment, reaction order of chromium reducing agent, soluble phosphate, alkali solution shows the best removal efficiency of 95%. In addition, actual soil phase experiment demonstrates up to 97.9% removal efficiency with 1:1 molar ratio of chromium reducing agent and soluble phosphate.

These results provide evidence for the potential use of soluble phosphate and chromium reducing agent for the hexavalent chromium-contaminated soil remediation.

Key words : hexavalent chromium, phosphate, chromium reducing agent, immobilization

I. 서론

6가 크롬은 자연계에 널리 분포하는 금속원소로서 크롬산 제조업, 크롬 도금업, 크롬합금 및 스테인레스강 등을 생산하는 금속제품 제조업, 스테인레스강 용접업, 도로 및 색소제조 및 취급업, 목재 보존재 제조 및 취급업, 피혁제품 제조업 등 여러 산업에서 널리 사용되고 사용량 또한 산업의 발달과 함께 증가하고 있다(Ma *et al*, 1994; Theodoratos and Passiopi, 2002). 그러나 사용량이 증가하면서 크롬화합물은 공기 중 분진 또는 흙의 형태로 확산되어 호흡기를 통해 흡입되거나 피부접촉 및 섭취의 경로를 통해 인체에 흡수되어 비중격 궤양, 천공, 폐암, 피부궤양, 위장관 장애 및 신장장애, 알레르기성 피부염, 피부궤양, 눈의 결막염 등의 다양한 직업병과 건강장해를 일으키는 것으로 보고되고 있다 (James *et al*, 1997; James, 1999).

토양 환경에서 크롬은 주로 Cr(VI)와 Cr(III)의 산화 상태로 존재하고 있다. 이 중에서도 6가 크롬은 대부분 CrO_4^{2-} 의 음이온 형태를 나타내며 3가 크롬보다 독성이 강한 특징을 가지고 있고 약산성 조건과 알칼리 조건에서 토양과의 결합력이 낮아 독립적으로 분리되어 지하수계를 오염시킬 수 있다. 반면에 3가 크롬은 주로 CrOH^{2+} 의 형태로 존재하고 6가 크롬과는 달리 용해도가 낮아 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 와 같은 산화물의 형태로 즉시 침전한다(Rai *et al*, 1987; James and Bartlett, 1983). 또한 3가 크롬은 6가 크롬에 비해 피부점막을 통한 체내 흡수율이 9배 낮아 독성이 약하고 다른 금속과의 반응성 및 토양과의 결합력이 높은 특징을 가지고 있다.

일반적으로 6가 크롬으로 오염된 토양을 복원하는 기술에는 크게 토양세척기술, 식물정화법, 고형화/안정화를 들 수 있다. 토양세척기술은 처리대상 오염물질에 따라 물, 산, 염기, 계면활성제 등을 선별 사용하여 토양입자로부터 오염물질을 분리 제거하는 기술이다. Bailey(1992)는 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 용액이나 계면활성제를 사용한 토양세척기법의 경우, 토양속의 6가 크롬이 상당량 제거되었다고 보고하였다. 하지만 이 기술은 세척용액에 의하여 2차 오

염이 발생하며 처리비용이 많이 드는 단점이 있다. 식물정화법은 식물을 이용하여 오염물질을 흡수·축적하거나 안정화시킴으로써 중금속으로 오염된 토양을 정화시키는 기술로 처리비용은 저렴하나 오염원의 농도에 따른 식물의 적용이 제한될 수 있고, 물리·화학적 방법에 비해 처리기간이 길다는 문제점이 있다. Wang and Vipulanandan (2001)은 Fe와 시멘트를 사용한 고형화 기술에서 높은 6가 크롬 제거율을 얻었다고 보고 하였는데, 고형화 기술은 토양 내에 고형화제를 주입하여 오염토양의 물리적 화학적 특성을 변화시켜 오염물질의 이동특성을 크게 감소시키는 기술이나 중금속들이 고형화제와의 화학반응에 의해 토양내에 고형화되어 부지의 재사용을 어렵게 한다는 문제점을 안고 있다.

최근에는 이러한 문제를 해결할 수 있는 첨가제를 이용한 고정화 기술에 관한 연구가 진행되고 있으며, 이 기술은 중금속으로 오염된 토양에 황화물, 탄산염, 인산염, 혹은 수산화물을 첨가하여 불용해성 화합물을 형성하는 기술로서 in-situ 공법으로 처리하기 때문에 처리시간이 짧고 고정화처리 후 부지를 다시 사용할 수 있는 장점이 있다.

본 연구의 목적은 크롬환원제와 액상인산염을 주입하여 6가 크롬 인공오염토양 내 6가 크롬을 불용성 화합물로 변환시켜 고정화하는 것이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에서는 6가 크롬 오염원으로 크롬산칼륨(K_2CrO_4 , KANTO Chem. Co. Ltd., Japan), 크롬 환원제로는 염화제이철($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, YAKURI Chem. Co. Ltd., Japan), 액상인산염인으로는 제1인산칼륨(KH_2PO_4 , YAKURI Chem. Co. Ltd., Japan)을 사용하여 실험을 수행하였다.

2. 액상반응실험

증류수에 6가 크롬을 200 mg/L의 농도로 오염시킨 용액 20 mL에 크롬환원제와 액상인산염, 알

칼리용액을 반응조건에 따라 투입한 후 Vortex Mixer로 혼합하고 10분간 상온에서 반응시켜 고정화 액상반응실험을 진행하였다.

액상반응실험은 6가 크롬 인공오염토양 고정화실험의 적절한 반응조건(크롬환원제, 고정화제, 알칼리용액의 투입순서 및 투입량)을 알아보고자 수행하였다.

3. 인공오염토양실험

앞선 액상반응실험 결과를 바탕으로 초기 반응조건을 결정하여 6가 크롬 인공오염토양에 크롬환원제(Fe^{2+})와 액상인산염의 최적투입량, 최적반응시간, 최적반응온도를 결정하기 위해 인공오염토양실험을 진행하였다.

비오염토양 시료는 야산의 오염되지 않은 토양을 채취하여 토양오염공정시험법(환경부, 2002)에 따라 토양시료를 범람제 또는 폴리에틸렌제 바트(vat) 위에 균일한 두께로 하여 직사광선이 닿지 않는 장소에서 통풍이 잘 되게 해쳐 놓고 풍건시킨 다음, 눈금간격 2mm의 표준체(10메쉬)를 사용하여 균일화시켰으며 오염시키기 전 원토양의 물리·화학적 특성은 표 1에 나타내었다.

크롬산칼륨을 사용하여 500 mg/kg의 6가 크롬 농도로 오염된 인공오염토양을 준비하였다. 인공오염토양 10 g에 산성용액에 녹인 크롬환원제와 액상인산염을 투여하고 Vortex Mixer로 충분히 혼합한 후 15°C (우리나라 토양의 평균온도) 인큐베이터에

표 1. 원토양시료의 물리·화학적 특성

시험 항목	시험 결과
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	-

서 하루동안 반응시켰다. 고정화 반응 후 지하수오염을 유발시킬 수 있는 잔류인을 제거하고 크롬인산염 고정화반응을 촉진시키기 위하여 알칼리 용액을 반응 토양에 주입하였다. 토양내 잔류인의 농도는 농촌진흥청 토양 화학분석법 중 Vanado Molybdate 방법을 이용하여 측정하였다(농촌진흥청, 1988).

4. 중금속 분석

액상실험에서 반응이 완료된 용액은 5B 여과지를 이용하여 여과하였으며 여과 된 용액은 원자흡광광도계(SpectrAA 220, Varian, USA)를 사용하여 6가 크롬을 분석하였다. 여과시 걸러진 고정화반응물의 재용출 특성을 알아보고자 공정시험법에 따라 6가 크롬을 분석하였다.

인공오염토양 실험에서 반응이 완료된 고정화 반응토양은 토양오염공정시험법에 따라 분석용 시료를 정밀히 취하여 100 mL 삼각플라스크에 넣고 0.1N 염산용액 50 mL를 넣은 후 항온수평진탕기(100회/분, 진폭 10cm)를 사용하여 30°C를 유지하면서 1시간 진탕한 다음 거름종이 5B로 여과하였다. 전처리한 시료는 원자흡광광도계를 사용하여 6가 크롬과 철을 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 액상반응실험

Wang and Vipulanandan (2001)은 6가 크롬오염토양에 Fe를 주입하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시켜 독성과 이동성을 낮춘 후 시멘트로 고형화 처리한 결과 99%의 6가 크롬을 제거하였다고 보고하였다. 본 실험에서는 이러한 연구결과를 이용하여 Fe를 첨가함으로써 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시켜 6가 크롬의 독성을 낮추고 고정화제제인 인산염과의 반응성을 높일 수 있을 것으로 기대되어 다음과 같은 액상반응실험을 실시하였다.

6가 크롬 용액의 초기농도를 200 mg/L로 하여 반응조건에 따른 액상고정화실험을 실시한 결과 투여 몰비에 관계없이 Cr, Fe, P, 알칼리용액의 순으

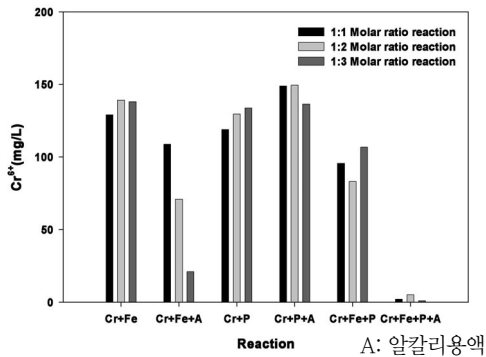


그림 1. 반응 조건에 따른 액상 고정화실험의 잔류 6가 크롬 농도

로 반응시켰을 때 95% 이상의 고정화 제거효율을 나타내었다(그림 1).

반응 후 생성된 고정화물의 안정성을 분석하기 위하여 고정화물을 토양오염공정시험 방법으로 재용출한 결과 Cr, Fe, P, 알칼리용액의 순으로 반응시켰을 때 용출농도가 3.22 mg/L로 6가 크롬의 초기농도(200 mg/L)에 비해 대단히 작아 불용성이 매우 큰 것으로 측정되었으며 다른 반응조건에서의 고정화물은 재용출시 대부분 분해되어 안정하지 않은 것으로 나타났다. 이는 납, 아연, 구리, 카드뮴 등과 같은 중금속으로 오염된 토양에 수용성 인산염을 첨가하면 불용성(Log K_{sp} = -70이하)의 금속인산염이 생성되어 중금속 용출을 급격히 저하시킨다는 연구결과와 유사한 것으로 사료된다(Chen *et al.*, 1997; 이의상 등, 2004).

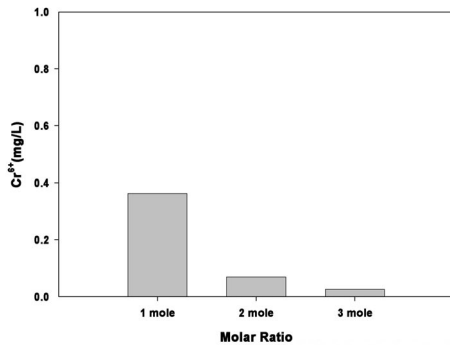


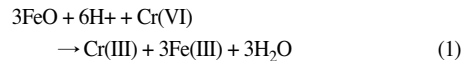
그림 2. 알칼리용액의 농도에 따른 액상 고정화실험의 잔류 6가 크롬 농도

알칼리용액의 농도에 따른 고정화 효과를 측정하기 위해 1:1 몰비를 적용한 Cr, Fe, P, 알칼리용액의 순으로 알칼리용액의 농도를 1~3몰로 반응시킨 다음 그 결과를 그림 2에 제시하였다. 알칼리용액의 농도가 증가할수록 pH 상승효과에 의해 고정화 반응이 보다 더 잘 진행되어 잔류 6가 크롬의 농도가 0.36 mg/L에서 0.03 mg/L로 감소하는 것으로 나타났다.

2. 인공오염토양실험

6가 크롬 인공오염토양에 크롬환원제(Fe²⁺)와 액상인산염의 몰비를 1~3몰로 변화시켜 실험을 수행하였고 잔류인을 제거하고 고정화반응을 촉진시키기 위하여 적정량의 알칼리용액을 추가로 주입하였다(그림 3). 6가 크롬 초기 용출농도는 450 mg/kg 이었고 몰비에 관계없이 90%이상의 고정화 효율을 보였으며 특히 1:1 몰비로 반응시켰을 경우 97.9%의 높은 고정화효율을 나타내었다.

토양 내에서 6가 크롬은 크롬환원제의 투입에 의해 아래와 같은 반응식에 따라 3가 크롬으로 환원된다.



인산염을 이용하여 납을 고정화시키는 경우와 같이 크롬환원제에 의해 변환된 3가 크롬과 액상인산염이 다음과 같은 반응식에 의해 불용성 금속인산염을 형성하여 토양내 6가 크롬을 고정화시켜 제거하는 것으로 사료된다(Brady, 1990).

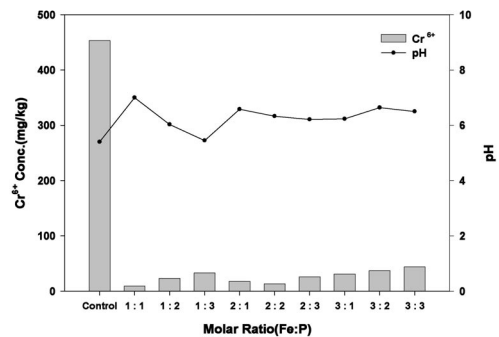


그림 3. 6가 크롬과 고정화제의 반응 몰비에 따른 잔류 6가 크롬농도 및 토양 pH 변화

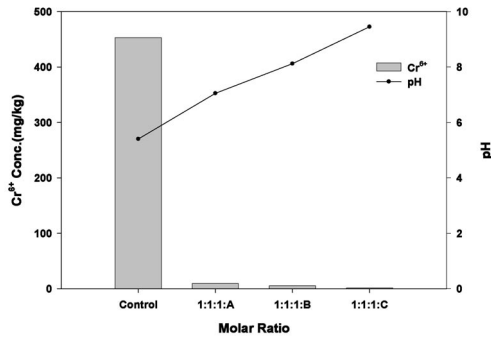


그림 4. 토양 pH에 따른 잔류 6가 크롬농도 변화

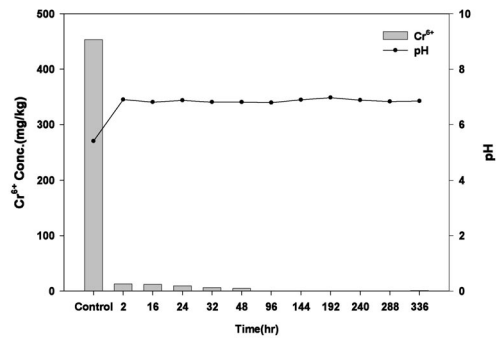
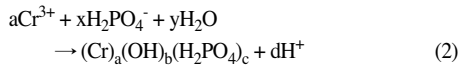


그림 5. 반응시간에 따른 잔류 6가 크롬농도 변화



알칼리용액의 투입량에 따른 고정화율의 변화와 반응시간에 따른 6가 크롬의 제거율을 알아보기 위해 실험한 결과를 그림 4, 5에 나타내었다. 크롬환원제와 액상인산염을 최적 고정화율을 보이는 1:1 몰비로 반응시킨 후 토양 pH에 따른 고정화실험은 알칼리용액의 투입량을 A<B<C 순으로 증가시켜 수행하였고 반응시간에 따른 실험은 크롬환원제, 액상인산염, 알칼리용액을 투입한 후 반응시간을 2~336 hr로 변화시키며 실시하였다. 알칼리용액의 주입량이 A일 때 97.9%의 제거율을 보인 반면에 알칼리 용액을 B, C로 증가시키에 따라 처리효율도 98.8% 에서 99.7%로 높아지는 것을 알 수 있었고 반응시간이 2, 16, 24, 32, 48시간으로 길어질수록 잔류 6가 크롬 농도는 12.7, 12.1, 9.4, 6.2, 4.6 mg/kg으로 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 토양 pH가 5.4에서 8.1 부근까지 상승하는 동안 인산염은 H₂PO₄⁻의 형태로 주로 존재하며 토양내 3가 크롬, 수산화이온(OH⁻)과 반응하여 금속인산염을 형성하는 동시에 알칼리용액의 투입량이 증가함에 따라 수산화이온의 농도가 증가하여 크롬인산염의 형성을 더욱 촉진하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 Brady (1990)는 생성된 (Cr)_a(OH)_b(H₂PO₄)_c 결정체가 시간에 따라 성장하는데 그 속도는 초기 결정체 생성속도에 비해 매우 느린 것으로 보고하였는데 이는 그림 5의 결과와 유사하여 48시간 이상의 충분한 반응시간이 주어지면 6가 크롬의 고정화율

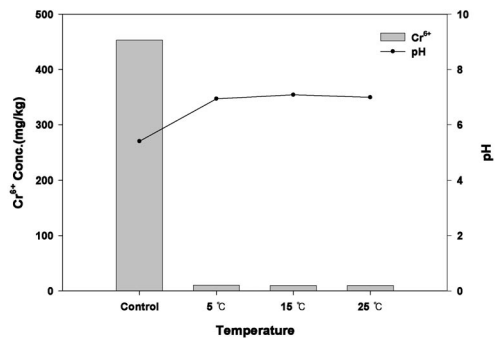


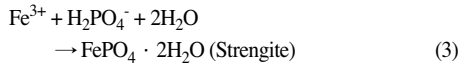
그림 6. 토양온도에 따른 잔류 6가 크롬농도 변화

도 99%까지 얻어질 수 있을 것으로 판단된다.

그림 6에는 화학반응시 토양온도에 따른 고정화 효율을 측정하기 위하여 우리나라의 평균 토양온도를 기준으로하여 각각 5, 15, 25°C로 변화 시키며 24hr 반응을 시킨 후 잔류 6가 크롬농도를 측정할 결과를 나타내었다. 크롬환원제와 액상인산염으로 처리된 고정화토양의 반응온도를 변화시켜도 고정화율에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타나 사계절이 뚜렷한 우리나라에서도 적용 가능할 것으로 판단된다.

고정화 반응 후 토양 내 존재하는 잔류인산염은 알칼리용액과의 불용화 반응에 의해 1 mg/kg 이하로 미반응토와 유사하게 용출되어 주변수계의 부영양화와 같은 2차 오염이 발생하지는 않을 것으로 판단된다. 또한, 토양내 과량 존재할 경우 식물 생장에 악영향을 줄 수 있는 크롬환원제 Fe는 반응토양에서 초기 투입량에 비해 대단히 적은 양인 48

mg/kg 이하로 비오염토양 내 Fe의 함량과 비슷한 수준으로 용출되어 나왔으며 이는 3가 철로 산화된 철 환원제가 인산염과 (3)과 같은 반응식에 의해 고정화되었기 때문인 것으로 사료된다(Lindsay, 1979).



IV. 결론

크롬환원제(Fe^{2+})와 액상인산염을 사용하여 6가 크롬으로 오염된 수용액과 인공오염토양을 대상으로 고정화 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 200 mg/L의 6가 크롬으로 오염된 용액에 크롬환원제와 액상인산염, 알칼리용액을 반응조건에 맞게 투입한 결과 Cr, Fe, P, 알칼리용액의 순으로 반응시키는 것이 가장 제거효율이 뛰어난 것으로 나타났다. 크롬환원제에 의해 독성이 크고 이동성이 높은 6가 크롬은 독성이 낮고 이동성이 저하된 3가 크롬으로 환원된 후 액상인산염과 반응하여 불용성의 금속인산염을 형성하였고 알칼리용액의 첨가로 인해 금속인산염의 생성이 증대되어 6가 크롬의 제거효율이 높아진 것으로 사료된다.

2) 액상반응실험의 최적반응조건을 토대로 하여 400 mg/kg으로 오염된 인공오염토양에 적용한 결과 Fe와 액상인산염의 반응 몰비를 1:1로 하였을 때 97.9%의 높은 6가 크롬 제거효율을 보였으며, 알칼리 용액의 주입량과 반응시간이 증가할수록 6가 크롬의 제거율도 상승하는 것을 알 수 있었다. 하지만 온도에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며 반응 토양 내의 잔류인의 용출 농도는 잔류 인산염을 불용화 시키는 알칼리용액의 주입으로 1 mg/kg 이하로 나타나 주변수계로의 부영양화와 같은 2차 오염을 유발시키지 않을 것으로 판단되고, 철 환원제로 투입한 Fe는 인산염과 결합하여 토양 내 고정화된 결과 45 mg/kg의 농도로 용출되어 미반응토양에서와 같은 농도를 보였다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때, 6가 크롬으로 오염되어 있는 토양에 위 방법을 적용할 경우 기존의 다른 제거 방법들 보다 더 높은 6가 크롬 제거 효율을 보일 것으로 사료된다. 또한 폐광이나 공장지역의 토양오염 우려기준(12 mg/kg) 및 대책기준(30 mg/kg)에 비취 보았을 때, 상기 고정화 방법으로 처리된 낮은 6가 크롬 용출농도(4.6 mg/kg 이하)는 인체에 위해하지 않을 것으로 판단되며, 고정화 처리된 크롬인산염이 매우 안정한 물질이어서 주변수계로의 오염에 의한 하천, 지하수 및 농작물에도 위해성이 나타나지 않을 것으로 사료된다.

참고문헌

- 농촌진흥청, 1988, 토양화학분석법, 삼미인쇄사.
- 이의상, 장영천, 이상봉, 2004, 중금속 오염토양에 대한 액상인산염 복원기술의 적용성 평가, 한국폐기물학회지, 21(7), 677-683.
- 환경부, 2002, 토양오염공정시험법.
- Bailey, R. P., Bennett, T., and Benjamin, M. M., 1992, Sorption onto and recovery of Cr (VI) using iron-oxide-coated sand, Water Sci. Technol. 26, 1239-1244.
- Brady, N., 1990, The Nature and properties of soils, 10th ed., Maxwell Macmillan, New York, pp. 358-361.
- Chen, X. B., Wright, J. V., Conca, J. L., and Peurrung, L. M., 1997, Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite, Water, Air and Soil pollution, 98, 57-78.
- James, B. R. and Petura, J. C., 1997, Oxidation-reduction chemistry of chromium : relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils.
- James, B. R. and Bartlett, R. J., 1983, Behavior of Chromium in soils. VI. Interactions

- Between Oxidation-Reduction and Organic Complexation, *J. Environ. Qual.*, 12(2), 173-176.
- James V. B., 1999, The stabilities of calcium arsenates at $23\pm 1^\circ\text{C}$, *Journal of Hazardous Materials*.
- Lindsay, W. L., 1979, *Chemical Equilibria in Soils*, Wiley-interscience, pp. 162-204
- Ma, Q. Y., Terry J. L., and Samuel J. T., 1994, Effects of NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , and CO_3^{2-} on Pb^{2+} Immobilization by Hydroxyapatite, *Environ. Sic. Technol.*, 28, 408-418.
- Rai, D., Sass, B. M., and Moore, D. A., 1987, Chromium (III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium (III) Hydroxide, *Inorg. Chem.*, 26, 345-349.
- Theodoratos P. and Passiopi, N., 2002, Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion, *Journal of Hazardous materials*, 94, 135-146.
- Vipulandan, C. and Wang, S., 1997, Remediation of hexavalent chromium contaminated soil, Reston, VASCE, pp. 363-373.
- Wang, S. and Vipulanandan, C., 2001, Solidification/stabilization of Fe (II)-treated Cr (VI)-contaminated soil.

최종원고채택 07. 01. 31