creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[UCI]I804:24011-200000265677

2016년 8월

석사학위 논문

마이크로웨이브로 처리한 폐주물철을 이용한 크롬 제거 증진에 관한 연구

조선대학교 대학원

환경공학과

박 진 영

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

마이크로웨이브로 처리한 폐주물철을 이용한 크롬 제거 증진에 관한연구

A study on the enhancement of chromium removal using waste cast iron treated by microwaves

2016년 8월 25일

조선대학교 대학원

환경공학과

박 진 영

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

마이크로웨이브로 처리한 폐주물철을 이용한 크롬 제거 증진에 관한연구

지도교수 정 경 훈

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2016년 4월

조선대학교 대학원

환경공학과

박 진 영

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

박진영의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 최 형 일 (인)

위 원 조선대학교 교수 신 대 윤 (인)

위 원 조선대학교 교수 정 경 훈 (인)

2016년 5월

조선대학교 대학원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

CONTENTS

List of Tables ····· iii
List of Figures ····· iv
ABSTRACT ····· vi

1. 서 론 ····· 1

2. 이론적 고찰 ····· 2

가. 중금속 ····· 2
1) 중금속의 정의 ····· 2
2) 중금속에 의한 영향 ····· 3
3) 중금속 허용기준 ····· 5
나. 크롬 ····· 9
1) 크롬의 정의 ····· 9
2) 크롬에 의한 영향 ····· 11
다. 크롬의 처리기술 ····· 13
1) 환원 침전법 ····· 13
2) 이온교환(ion exchange) ····· 14
3) Ferrite Process ····· 15
4) 흡착제거 ····· 16
라. 흡착 ····· 17
1) 흡착의 개념 ····· 17
2) 흡착의 특성 ····· 18
마. 흡착등온선 ····· 20

3. 실험방법 및 분석방법 ····· 22

가. 폐주물철의 Microwave 처리 ····· 22
1) 처리법 ····· 22

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 폐주물철의 표면 변화 ····· 22
3) XRD 분석 ····· 23
나. 용액의 제조 ····· 23
다. 회분식 실험 ····· 23
1) pH 변화에 따른 Fe용출 실험 ····· 23
2) pH 변화에 따른 크롬 제거 ····· 23
3) 투입량에 따른 크롬 제거 ····· 24
4) 초기농도에 따른 크롬 제거 ····· 24
라. 분석 방법 ····· 25

4. 결과 및 고찰 ····· 26

가. 폐주물철의 Microwave 처리 ····· 26
1) 폐주물철의 SEM-EDS 측정 ····· 26
2) XRD 분석 ····· 29
나. 회분식 실험 ····· 31
1) pH 변화에 따른 Fe용출 ····· 31
2) pH 변화에 따른 크롬 제거 ····· 32
3) 투입량에 따른 크롬 제거 ····· 34
4) 초기 농도에 따른 크롬 제거 ····· 35
다. 흡착등온선 ····· 36
라. Langmuir와 Freundlich model ····· 37
마. 흡착속도 상수 ····· 42

5. 결론 ····· 46

REFERENCES ····· 47

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Tables

Table 1. The properties of heavy metals ····· 4
Table 2. Heavy metals such as drinking water quality standards ····· 5
Table 3. The criteria of contamination on soil in korea ····· 6
Table 4. Heavy Metal Korea Fertilizer limits ····· 6
Table 5. Emission standards for heavy metal contamination of landfill leachate material ····· 7
Table 6. Hazardous waste standards ····· 7
Table 7. Wastewater pollutant emission standards ····· 8
Table 8. The main compounds of chromium ····· 10
Table 9. The concentration of chromium and other living conditions ····· 12
Table 10. Various isotherm models for single component ····· 20
Table 11. Analytical methods and parameters ····· 25
Table 12. XRD peak ····· 30
Table 13. Freundlich and Langmuir constant parameters for the adsorption of chromium ····· 39
Table 14. Parameters and corelation coefficient of two kinetic models ····· 45

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Figures

Fig. 1. Adsorption selectivity of absorbent ····· 17
Fig. 2. Schematic diagram for the microwave treatment ····· 22
Fig. 3. Surface of the WCI ····· 27
Fig. 4. Surface of the M/W WCI ····· 27
Fig. 5. WCI SEM-EDS ····· 28
Fig. 6. M/W WCI SEM-EDS ····· 28
Fig. 7. X-ray patterns for WCI ····· 29
Fig. 8. X-ray patterns for M/W WCI ····· 30
Fig. 9. Variations of Fe concentration eluted with pHs ····· 31
Fig. 10. pH on the chromium removal ····· 33
Fig. 11. Effect of amount of WCI and M/W WCI for chromium removal ····· 34
Fig. 12. Effect of initial concentration on the chromium removal ····· 35
Fig. 13. Adsorption isotherms of chromium onto WCI and M/W WCI ····· 36
Fig. 14. Freundlich isotherm plots for the adsorption of chromium onto WCI and M/W WCI ····· 38
Fig. 15. Langmuir isotherm plots for the adsorption of chromium onto WCI and M/W WCI ····· 39
Fig. 16. D-R isotherm Plots of chromium adsorption on WCI ····· 41
Fig. 17. D-R isotherm Plots of chromium adsorption on M/W WCI ····· 41
Fig. 18. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of chromium onto WCI ····· 43
Fig. 19. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of chromium onto M/W WCI ····· 43
Fig. 20. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of chromium onto WCI ····· 44
Fig. 21. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of chromium onto M/W WCI ····· 44

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Abstract

A study on enhancement of chromium removal using waste cast iron treated by microwave

By: Park, Jin Young
Advisor: Prof. Cheong Kyung-Hoon Ph. D
Department of Environmental Engineering
Graduate School of Chosun University

A laboratory experiment was performed to the Cr^{6+} removal from wastewater using waste cast iron (WCI) and waste cast iron treated by microwaves (M/W WCI)

The removal efficiency of Cr^{6+} was influenced by pH range (pH 2~12) and the efficiency was higher in lower pH conditions. The optimum Cr^{6+} removal was observed in the pH 2. The removal efficiency of Cr^{6+} was increased with increasing of dosage of WCI and M/W WCI. Adsorption equilibrium data of Cr^{6+} on WCI and M/W WCI reasonably fitted Langmuir isotherm model. The adsorption reaction can be described by the secondary-order reversible reaction. The adsorption energy obtain from D-R model for WCI and M/W WCI was 28.86 and 21.32 kJ/mole respectively at 25℃ indicating a chemisorption processes as primary adsorption mechanism.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1. 서 론

산업이 발전함에 있어서 생활환경과 수준이 달라져 그에 따라 필요한 제품들을 생산함에 있어서 많은 공장들이 들어서고 공장에서 배출되는 오염물질의 성상이 다양해지며 조성 또한 복잡해져 수질오염의 문제가 날로 커지고 있다.

많은 산업들이 있지만 그 중 도금공장에서는 위에서 언급했듯이 여러 가지의 유해물질이 존재하고 있다. 유해물질 중 하나인 크롬은 수계, 토양 등 오염원인 물질이다. 크롬은 다양한 상태로 존재하나 대부분 3가크롬이나 6가크롬의 안정적인 상태로 존재하고 있다. 3가크롬은 상태가 가장안정하며 자연에서 주로 존재하고 활성도, 독성이 낮다 그에 반해 6가크롬은 산업과정에서 대부분 발생하고 독성이 매우 강한 상태로 존재 한다. 6가크롬은 강력한 산화제인 동시에 부식성도 높고 지하수와 토양에 반응성과 이동성이 매우 높다. 도금, 피혁공장, 염료 및 안료재료생산 등의 공장에서 주로 사용하며 크롬도금업, 토너분말폐기, 배터리 제조업 등에서 6가크롬이 노출된다. 6가크롬이 인체에 미치는 영향은 피부염, 호흡기계 기능저하, 발암, 비중격천공을 유발시킨다. 6가크롬은 중크롬산염($CrO_4{}^{2-}$, $CrO_7{}^{2-}$, $HCr_2O_4{}^{-}$)으로 존재하며 농도에 따라 진노랑에서 진주황 빛을 띄게 된다.[1] 이러한 6가크롬을 제거하는 방법으로는 환원 침전법, 증류법, 전기투석법, 활성탄에 의한 흡착법 등이 있다. 일반적으로 사용되는 방법 중 하나인 환원 침전법은 6가크롬을 3가크롬으로 환원시킨 후 석회를 첨가하여 $Cr(OH)_3$ 형태로 침전 시켜 제거 하는 방법이다.[2] 단점은 약품비와 처리비용이 많이 든다는 단점이 있다. 최근에는 철을 이용하여 제거하는 방법도 연구되고 있다.[3] 철은 환원 작용도 하지만 일부는 표면에 흡착되며[4] 음이온의 흡착제로서 Fe, Al산화물과 oxyhydroxide 등이 사용 된다.[5]

본 연구에서는 주물공장에서 나오는 폐자원인 폐주물철을 사용하여 폐수 내의 크롬을 제거하고 동시에 폐주물철을 Microwave로 상변화를 일으킨 후 폐주물철과 마이크로 웨이브로 처리한 폐주물철의 크롬제거 효율을 비교하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 이론적 고찰

가. 중금속

1) 중금속의 정의

중금속은 비중이 4 ~ 5 이상인 금속을 말한다. 생물이 생존하는데 있어서 미량의 중금속은 필수 성분이지만 농도가 높거나 과량 섭취될 경우 유해물질로 작용하여 생장을 저해하거나 사멸시킨다.

중금속은 대기, 수질 및 토양오염을 유발하고 오염된 지역에서 사육되거나 재배되는 동 식물의 체내에 축적되며 먹이사슬을 통해 궁극적으로 사람의 체내에서 고농도로 농축되어 만성독성을 유발한다.

중금속은 용존성과 입자성으로 크게 구분되며 입자상보다는 용존성으로 존재할 때 훨씬 쉽게 생물에 흡수되어 심각한 위해를 일으키게 된다[6]. 대부분의 산업폐수는 이런 용존형태로 존재하는 중금속가 주를 이루고 있으며, 이를 제거하기 위하여 화학적 산화 및 환원법, 활성탄흡착법, 여과법 이온교환법, 전기분해법 등 여러 방법이 있으나 무해한 저농도 범위까지 완전한 처리를 위해서는 2차 공정 및 복합공정이 필요하다. 대부분 폐수의 처리방법으로는 화학응집 침전법, 활성탄 흡착법이 사용되고 있으며, 활성탄 흡착법은 난분해성 유기물이나 중금속 흡착에 주로 사용되어진다[7]. 대부분의 2가 양이온 중금속(Cu, Cd, Pb)은 알카리성에서 안전한 불용성 수산물로 침전, 제거되어 질 수 있으며, 주로 화학적 공침 및 활성탄에 의해 제거되어 진다[8].

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 중금속에 의한 영향

카드뮴, 구리, 납, 비소 수은, 크롬, 6가크롬, 망간 아연, 철과 같은 중금속에 노출되면 미량이라도 몸 안에 축적되며 생태계에 악영향을 미치기 때문에 우리나라뿐만 아니라 전 세계적으로 폐수를 방류할 시 그 함유농도를 규제하고 있다. 이들 중 자연계에는 거의 존재하지 않고 인간의 오염활동에 의해 방류되는 중금속류에는 카드뮴, 구리, 납, 비소, 수은, 크롬, 6가크롬 등이 있으며, 이들의 환경 배출허용기준도 다른 중금속류에 비해 보다 엄격하게 관리되고 있다[9].

중금속 중에서 특히 독성이 강한 것은 Pb, Cu, Cd, Cr, 등이며, 그 특성, 배출원 및 인체에 미치는 영향은 다음과 같다.

크롬은 2가, 3가, 6가 화합물로 존재하며, 2가 크롬은 매우 불안정한 물질이며, 3가 크롬은 물이나 알코올에 불용성이며, 산 또는 알카리에 안정하다. 6가 크롬은 비용해성이고 대부분 산소와 강하게 결합되어 있으며 산화력이 강하다.

납의 배출원은 아연정련, 건전지 및 축전지 제조, 인쇄공업, 크레용 및 페인트 안료, 농약, 자동차 배기가스 등이다. 인체에 미치는 영향은 소화기, 호흡기, 음식물, 피부로 흡수되어 체내에 축적되고 흡수된 납의 99%가 골수에 축적되어 헤모글로빈 생성을 저해하며 말초운동신경 기능을 저하시킨다. 뇌손상 및 행동장애를 유발하기도 한다.

카드뮴은 대부분 산업 폐기물 및 광산 폐기물로부터 환경 중에 배출되며, 주요 배출원은 아연정련, 카드뮴 축전지, 전기도금 카드뮴합금, 페인트 및 플라스틱의 안료, 형광등 제조시설 등이다. 인체에 미치는 영향은 이따이이따이병을 유발하고, 뼈의 관절부의 이상초래, 신경·간장·호흡기·순환기 계통의 질환을 일으킨다.

구리의 배출원은 구리제련, 주물작업, 도금작업, 동전주조, 자동차 부품생산공정, 산세액, 광산 등이다. 인체에 미치는 영향은 단기간 노출에서는 빈혈, 두통, 현기증, 오한, 발열 등 금속열 증상 및 구진, 수포 등 피부염이 발생하고, 장기간 노출에서는 간섬유증, 간경변 등 간질환과 식욕부진, 구토 메스꺼움, 두통, 현기증 등을 일으킨다. Table 1는 중금속의 특성들이다.[10]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 1. The properties of heavy metals

Property	Chromium (Cr)	Lead (Pb)	Cadmium (Cd)	Copper (Cu)
Atomic Weight	52.0	207.2	112.4	63.5
Density	7.19 (20℃)	11.34 (16℃)	8.64 (20℃)	8.92 (20℃)
Melting Point	1,905℃	327.4℃	320.9℃	1,083℃
Boiling Point	2,200℃	1,750℃	767℃	2,570℃

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3) 중금속 허용기준

중금속과 관련된 각종 허용기준에 대하여 먹는 물, 생활용수 농·어업용수 및 공업용수의 중금속 허용기준을 Table 2에 우리나라 농산물의 중금속 허용기준을 Table 3에 우리나라 비료의 중금속 허용기준을 Table 4에 매립시설 침출수 중금속 오염물질의 배출허용기준을 Table 5에 지정폐기물 기준을 Table 6에 나타내었다. 그리고 폐수 배출허용기준을 Table 7에 나타내었다.

Table 2. Heavy metals such as drinking water quality standards [11)]

(단위 : mg/L)

수 질 항 목	먹는 물	생활용수	농·어업 용수	공업용수
납 (Pb; Lead)	0.01이하	0.1이하	0.1이하	0.2이하
비소 (As; Arsenic)	0.01이하	0.05이하	0.05이하	0.1이하
세레늄 (Se; Selenium)	0.01이하	0.01이하	-	-
수은 (Hg; Mercury)	0.001이하	0.001이하	0.01이하	0.02이하
6가크롬 (Cr^{+6}; Hexachromium)	0.05이하	0.05이하	0.05이하	0.1이하
카드뮴 (Cd; Cadmium)	0.005이하	0.01이하	0.01이하	0.02이하
붕소 (B; Boron)	1.0이하	-	-	-
시안 (Cn; cyanide)	0.01이하	0.01이하	0.01이하	0.2이하
브로민 (Br; bromine)	0.01이하	-	-	-
스트론튬 (Sr; strontium)	4.0이하	-	-	-
우라늄 (U; uranium)	$30\mu g/L$	-	-	-

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 3. The criteria of contamination on soil in korea[12)]

(단위 : mg/kg)

농산물 분류		납	카드뮴
곡류	쌀(현미제외)	0.2	0.2
	옥수수	0.2	0.1
두류	대두/팥	0.2	0.1
서류	고구마/감자	0.1	0.1
채소류	배추/시금치	0.3	0.2
	파	0.1	0.05
	무	0.1	0.1

Table 4. Heavy Metal Korea Fertilizer limits[13)]

(단위 : 성분함유 1%에 대하여 mg/kg)

구분	As	Cd
동애등애분	45	5
수용성발포규산	20	2
황산구리	20	2
황산망간	20	2

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 5. Emission standards for heavy metal contamination of landfill leachate material[14)]

(단위 : mg/L)

항목 / 지역	Cr	Fe	Zn	Cu	Cd	Hg	As	Pb	Cr^{6+}	Mn
청정	0.5 이하	2 이하	1 이하	0.5 이하	0.02 이하	-	0.1 이하	0.2 이하	0.1 이하	2 이하
가,나	2 이하	10 이하	5 이하	3 이하	0.1 이하	0.005 이하	0.5 이하	1 이하	0.5 이하	10 이하

Table 6. Hazardous waste standards[15)]

유해물질	Cr^{+6}	Cu	Pb	As	Hg
기 준(mg/L)	1.5	0.3	3	1.5	0.005

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 7. Wastewater pollutant emission standards[16)]

(단위 : ㎎/L)

항목 \ 지역구분	청정지역	가지역	나지역	특례지역
Cr함유량(㎎/L)	0.5 이하	2 이하	2 이하	2 이하
Fe함유량(㎎/L)	2 이하	10 이하	10 이하	10 이하
Zn함유량(㎎/L)	1 이하	5 이하	5 이하	5 이하
구리함유량(㎎/L)	1 이하	3 이하	3 이하	3 이하
카드뮴함유량(㎎/L)	0.02 이하	0.1 이하	0.1 이하	0.1 이하
수은함유량(㎎/L)	0.001 이하	0.005 이하	0.005 이하	0.005 이하
비소함유량(㎎/L)	0.05 이하	0.25 이하	0.25 이하	0.25 이하
납함유량(㎎/L)	0.1 이하	0.5 이하	0.5 이하	0.5 이하
6가크롬함유량(㎎/L)	0.1 이하	0.5 이하	0.5 이하	0.5 이하
Mn함유량(㎎/L)	2 이하	10 이하	10 이하	10 이하

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

나. 크롬

1) 크롬의 정의

원소기호 Cr로 표시되는 크롬(chromium, 원자 번호 24번)은 원자량 약 51.9961이며 주기율표 제6A족에 속하는 크롬족원소의 하나이다.

1797년 프랑스의 L.N.보클랭이 시베리아산 홍연석(紅鉛石)에서 발견하여, 그 염류가 아름다워 빛깔을 뜻하는 그리스어 chroma를 따서 명명하였다. 1854년 분젠이 염을 전기분해를 통해 최초로 미량의 금속을 얻었으며, 1892년 C.R.무어상이 전기로 속에서 산화크롬 Cr_2O_3를 탄소로 환원시킴으로써 대량으로 얻는 데 성공하였다. 1899년에 H.골트슈미트가 테르밋법(골트슈미트법)에 의해서 비교적 순도가 높은 크롬을 얻는 데 성공하였다.

단단하지만 잘 부서지는 은백색 광택을 가지고 있는 금속으로, 굳기가 4~5이다. 시판되는 크롬은 철·알루미늄·규소 등이 불순물로 함유되어 있으나, 순도는 99% 전후이다. 전기분해 처리한 크롬은 순도가 더 높다. 강자성이며, 상온에서는 안정하며 공기 및 물 속 에서도 상변화가 이루어 지지 않는다.

크롬은 여러 가지 화합물상태로 존재하는데 크롬의 주요 화합물은 Table 8에서 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 8. The main compounds of chromium

화 합 물	화 학 식	주 용 도	비 고
산화크롬	Cr_2O	안료, 연마제, 착색제	물에 불용
산화크롬(무수크롬산)	Cr_2O_3	합성용촉매, 안료, 도금제	물에 용해
크롬산칼륨	K_2CrO_4	크롬산염제조산화제, 안료	물에 용해
중크롬산칼륨	K_2CrO_7	중크롬산염제조, 유기합성도금, 안료, 전지, 시약	물에 용해
중크롬산암모늄	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	촉매, 안료, 사진, 시약	물에 용해
염화크롬	$CrCl_3$	크롬도금, 가죽손질, 매염제	물에 불용
황산크롬	$Cr(SO_4)_3$	촉매, 가죽손질, 안료, 잉크	물에 불용
중크롬산칼슘	$CaCr_2O_7$	촉매, 방부제	물에 용해
중크롬산아연	$ZnCr_2O_7$	안료	물에 용해

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 크롬에 의한 영향

크롬은 일반 수중에는 저의 존재하지 않으나 공장폐수, 광산배수 등으로 배출된다. 하수중의 크롬은 주로 제련소 안료제조, 염색공업, 피혁, 전기도금, 금속표면가공 및 순환식 냉각수에 부식억제제로 첨가함으로 배수 중에 혼합된다.[17)]

수중에는 3가크롬과 6가크롬으로 존재하고 6가크롬이 체내 흡수가 많이 되며, 체내의 6가크롬은 3가크롬으로 환원되어 발암독성을 나타내므로 인체에 유해한 크롬은 흡수가 많이 되는 6가크롬이다. 자연상태 에서의 6가크롬은 3가크롬에 비해 토양에 대한 흡착능력이 작으며, 또한 지하수로의 유동성이 크다. 크롬중독의 침입경로는 호흡기, 피부로 유입되어 간장, 신장, 골수에 축적이 된다. 크롬은 코, 인두, 기관에 영향을 주며 비염, 인두염, 기관지염, 특히 비중격천공을 유발, 폐암을 유발, 신장장애, 피부염, 인슐린 대사장애를 준다.[18)]

미국의 보건 복지부는 크롬과 크롬 화합물이 발암성 물질이라고 규정하였다. 고농도의 크롬에 장기간 노출된 노동자들의 경우 폐암이 관찰되었다. 이 노동자들에게 위 3가지 형태의 크롬 중 어떤 형태가 구체적인 발암 물질로 작용했는지는 확실하지 않으나, 동물 연구결과에서는 6가크롬 만이 암을 유발한다고 밝혀져 있다. 그러나 크롬은 우리에게 포도당, 콜레스테롤, 지방의 대사를 도와주는 필수적인 영양소이므로, 크롬이 결핍되면 체중이 감소하고, 혈액에서 포도당을 제거하는 기능에 손상이 온다. 크롬은 형태에 따라 건강에 미치는 영향이 다르다. 독성이 강한 6가크롬 화합물은 산업장 근로자들에게 심각한 독성작용과 발암효과를 나타내며, 사용이 확대되면서 환경오염(Environmental contamination)을 통한 일반인들의 노출도 증가하고 있다. 특히 스테인레스 용접공, 크롬 도금공, 크롬 염료 생산 및 가죽제혁공들에게 높은 수준이 노출되며, 일반인들도 수질, 대기는 물론 유해물질 폐기장소로부터 노출될 수 있다.[19)]

이처럼 피해를 주는 주요 크롬은 6가크롬이다. 6가크롬의 자연계 분포는 광석에는 2~3000ppm의 크롬이 함유되어 있고 가장 상업적으로 이용되는 원광석은 크롬광(Chomite), 크롬철광($FeCr_2O_4$) 등을 사용하고 있다. 크롬과 그 화합물은 합금, 안료, 피혁 및 직물공업, 촉매, 목조주택의 목재 방부제 등에 이용되고 있으며 산업활동에 의한 크롬의 환경방출로 지표 및 지하수 중에 크롬이 오염되고 있다.

특히 주 오염원은 금속광산으로부터 용출되어 오염되는 것으로 알려지고 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

식품 중 크롬 함유량은 10 ~ 1300 ㎍/㎏, 육류, 생선, 과일, 채소 등에서 높은 함유율을 보이고 있으며. 음식물에서도 크롬은 주방용품에 의해 오염될 수 있으며 기타 생활환경 중 크롬농도를 Table 9에서 나타내었다.[20]

Table 9. The concentration of chromium and other living conditions

구 분	크롬 존재량
지각 중 원소 조성	10 ㎎/L (80~200 ㎎/L, 평균 125 ㎎/L)
토양	10~150 ㎎/L
암석	2~3,000 ㎎/L
하천	0.7~84 ㎍/L (대부분 1~10 ㎍/L)
해수	0.04~0.46 ㎍/L 추정상 크롬이 매년 6.7 x 106 ㎏씩 바다로 흘러 들어감
해저토	70~150 ㎎/L
수도물	0~35 ㎍/L(평균 0.43 ㎍/L)
대기	일반도시 : 0.01~0.03 ㎍/㎥ 시골 : 0.01 ㎍/㎥ 이하 동경 : 0.03~0.14 ㎍/㎥

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

다. 크롬의 처리기술

1) 환원 침전법

환원 침전법은 유독물질을 환원시켜 무독한 상태로 하거나 수화물로 침전 처리하는 경우로 구리나 크롬 함유폐수 처리가 대표적이다. 환원 침전법 으로 6가크롬을 3가크롬으로 환원 후 $Cr(OH)_3$ 수산화물 침전 제거 하는 방법이다. 이러한 공정은 환원, 중화, 침전 순으로 진행된다.

환원 반응으로는 pH 3이하 산성에서 빠르게 반응하므로 pH를 2 ~ 3을 만들기 위하여 산을 주입, 6가크롬의 환원을 위해 환원제($FeSO_4$, Na_2SO_3, $NaHSO_3$, SO_2 등)를 주입 보통 pH가 낮을수록 반응속도가 빨라서 좋으나 경제성은 떨어진다.

침전반응은 pH8~9 알칼리성에서 반응하며 환원반응에서 pH2 ~ 3 이 되어있기 때문에 알칼리제($NaOH$, $Ca(OH)_2$)를 투입하여 침전시킨다. 환원침전법 반응식을 식(1), 식(2)에 나타내었다.

$$4H_2Cr0_4 + 6NaHSO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + H_2O \quad \cdots\cdots (1)$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Cr_2(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4 \quad \cdots\cdots (2)$$

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 이온교환(ion exchange)

이온교환이란 상에 존재하는 이온을 다른 하나의 이온이 교환하는 것으로, 광물의 표면에 접촉하고 있고 물과 접촉하고 있거나 기타 다른 자리에 존재하는 한 종류의 이온을 수중에 녹아 있는 다른 종류의 이온으로 교환시키는 것을 이온교환이라 한다. 1940년 합성수지의 발달로 수처리 분야에서 이온교환공정으로 어떤 장점이 있는지 활발하게 연구 되었다.

이온 교환은 다른 방법으로 처리가 힘든 유해 물질을 처리하는데 이용하며 칼슘과 마그네슘을 제거하는 연수화 공정 공업용수의 탈염 망간 및 철염의 제거, 교환용량이 소량이고 고가인 물질(귀금속)등을 회수하기 위해 사용한다. 이온교환 효율이 좋다는 것은 양이온 함량의 변화에 대해 저항성이 좋다는 것을 말한다.

수중의 pH 변화에 따른 surface charge 변화도 효율을 결정하는데 중요한 인자이다. 다른 인자로는 결정도가 높고 크기가 큰 광물들 보다 결정도가 낮으며 크기가 작은 광물들이 이온교환능력이 더 뛰어나다. 이온교환에는 선택의 경향성이 있는데 극성이 큰 이온, 수화된 반경이 작고 원자번호가 큰 이온 원가가가 높은 이온, 이온교환 고체의 이온교환 장소와 강하게 반응하는 이온, 다른 이온들과 복염을 형성이 적은 이온 일수록 이온교환 효율을 높일 수 있다.

이온교환수지를 분류한다면 유기질 이온교환수지와 무기질 이온교환수지로 나눌 수 있다. 유기질 이온교환수지는 산성 양이온 교환수지와 염기성 음이온 교환수지, 유기물 흡착수지 및 킬레이트수지로 분류를 할 수 있겠다. 양이온 교환수지는 교환기에 따라 Na형, H형으로 분류되고 형태에 따라 다공성형, gel형으로 구분된다. 음이온 교환수지는 교환기에 따라. OH형과 Cl형으로 분류가 된다.[21)]

강염기성 음이온 교환수지를 이용하여 크롬산이온이 (CrO_4^{2-}) 제거되는 이온교환반응식을 식(3)에 나타내었다. R은 수지에 고정된 작용기이며 Cl^-은 수중의 크롬산이온과 교환되는 이온이다.[22)]

$$R_2Cl_2 + CrO_4^{2-} \rightarrow RCrO_4 + 2Cl^- \quad (3)$$

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3) Ferrite Process

Ferrite Process는 중금속을 함유한 폐수에 알칼리와 황산제일철을 넣고 산화시켜 산화물인 $Ferrite(M^{2+}+Fe_2^{3+}O_4)$를 생성하여 중금속을 제거하는 공법이다.

이 공법은 1970년 이후에서 많은 연구가 진행되었으며 금속가공폐수, 연구소 폐수, 도금처리폐수, 소각로에서 발생하는 배기가스처리에서 가스습식 세척을 할 때도 중금속을 함유한 폐수에도 Ferrite Process를 사용하고 있다.[23] 이 공법은 각종 금속이온의 공침이 가능하고 슬러지의 탈수용이, 고농도의 중금속을 처리하는데도 효과가 탁월하다. 이 공법의 단점은 Ferrite 생성반응시간이 오래 걸리고, 장치가 소규모가 아니고 대규모로 설치해야 하기 때문에 시설비가 비싸며, 다량의 제일철염을 첨가하기 때문에 폐기해야할 침전물이 많아 이를 다시 처리하려면 처리비용 문제가 있다. 이러한 침전물을 재사용하기위해 많은 대학, 연구소에서 연구가 되었다. 그 결과 침전물을 자성체 또는 촉매로 활용할 수 있고 전파의 흡수체로도 사용할 수 있게끔 많은 연구와 특허가 개발되고 있다.[24]

중금속계 폐수에 $FeSO_4$를 첨가시켜 용해한 후 NaOH를 첨가하여 pH 9 ~ 10으로 한 다음 60 ~ 80℃에서 공기를 통해 주면서 반응시켜 Ferrite를 분리해준다.

이 Ferrite법에 의한 중금속 제거와 침전 반응식을 식(4)에 나타내었다.

$$Cr^{6+}+3Fe^{2+}\rightarrow Cr^{3+}+Fe^{3+}$$

$NaOH$ 투입

$$Cr(OH)_3+Fe(OH)_3\rightarrow Cr_xFe_{2-x}(OH)_3$$

$$Cr_xFe_{2-x}(OH)_3+5/4O_2\rightarrow Cr_xFe_{2-x}O_4+3/2H_2O \quad \cdots\cdots (4)$$

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4) 흡착제거

다른방법들과 비교하여 제일 경제적인 방법은 흡착제거법 이라고 할 수 있겠다. 그리고 가장 많이 활용되는 기술중 하나이다. 흡착은 막여과나 역삼투법에 비해 비용이 적게 들고, 슬러지를 생산하는 침전에 비해 안전하고 쉬우며, 이온교환보다도 더욱더 다양하게 활용가능하다.[25~27] 이러한 장점 때문에 흡착기술이 많이 사용 되었다. 음이온의 흡착제로 사용되어 지는 많은 물질 중 결정성이 낮으며 비결정성인(Fe, Al)인 산화물과 oxyhydroxide들이 존재 한다.[28]

이러한 가변적인 전하의 물질들은 정전기적인 인력이나 리간드 교환의 상호작용을 하는 원자가가 충분치 않은 표면 수산화기 이온을 가지고 있다. 이러한 물질들의 흡착 경향을 파악하기위한 많은 연구들이 수행되어왔다. 비결정질 알루미늄 산화물, 철 산화무, 철 수화물, 알루미늄 수산화물 등이 음이온들의 흡착 경향을 파악하기 위해 연구 되고 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

라. 흡착

1) 흡착의 개념

흡착이란, 흡착제와 흡착질 표면간의 분자 또는 이온, 개별원자 등의 결합력에 의해 일어나는 현상으로 서로 다른 상간(고체-액체, 고체-기체)의 계면으로부터 고체표면의 분자농도가 증가하는 것으로 정의할 수 있다. 다시 말해 고체-액체, 액체-액체, 기체-액체, 기체 또는 액체중의 특성 성분이 농축되어지는 현상을 말한다. 기체 또는 액체가 다른 액체나 고체물질과 접촉했을 때, 전자(前者)의 농도가 상 계면과 상 내부가 서로 상이한 경우에 전자(前者)의 흡착이 일어났다고 하며, 전자(前者)가 계면에 존재하지 않고 후자(後者)의 내면에 들어간 경우를 흡수라 한다. 흡착제의 흡착 선택성을 Fig. 1에 나타내었다.

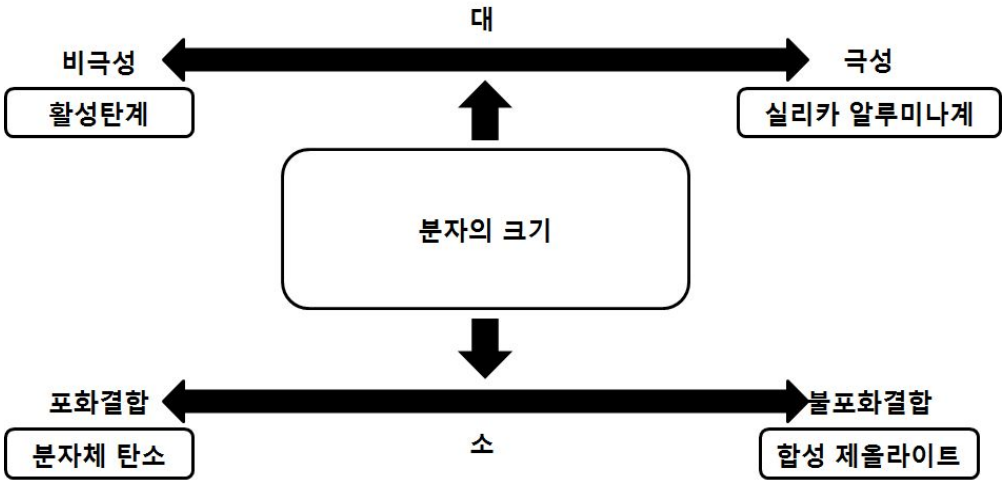

Fig. 1. Adsorption selectivity of absorbent

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 흡착의 특성

가) 분자구조

지방족 화합물 보다 방향족 화합물이 일반적으로 활성탄에 잘 흡착이 된다.

예를 들면 안식향산(MW: 122.1)은 (HW=60.1)보다 4배정도의 흡창량을 가지며, 다른 예로는 벤즈알데히드(MW: 106.1)의 흡착량은 아세트 알데히드(HW=44.1) 보다 높은 흡착율을 보인다.[29)]

나) 용해도

활성탄은 물속에서 소수성이며 불용성인 물질이기 때문에 흡착하는 쪽의 물질이 소수성일수록 흡착이 용이하다. 지방산은 물에녹기 어려울수록 알킬기가 길거나 탄소수가 많아 소수성이며 흡착성이 증대된다. 위와 같이 알킬기의 탄소수가 같은 지방산, 직쇄알콜, 에스테르에서는 용해도가 낮으면 낮을수록 흡착되기 쉽다.

다) pH와 이온성

처리해야하는 폐수를 pH 2 ~ 3인 산성상태로 낮춘 후 활성탄 흡착 처리하면 유기물질의 제거율을 증가 시킬 수 있다. 위 와 같은 반응이 나타나는 이유는 pH가 낮은 상태에는 유기물이 분자상태로 존재하여 해리된 이온상태의 비율이 적기 때문에 제거율이 늘어난 것으로 보인다. 예를 들면 수용액 중 초산은 매우 적은 양만이 해리되어 산성상태가 되지만 pH를 2 ~ 3까지 낮추면 분자상태의 해리된 상태보다 비율이 높아져 흡착율이 증대된다. 수처리를 할 때 pH를 2 ~ 3으로 낮춘 후 활성탄 처리를 하게 되면 효율이 좋아진다.

라) 온도

수질에서의 흡착은 액상에서 유기질 성분을 흡착하기 때문에 온도의 영향은 매우적다. 이 때문에 흡착효율에서의 온도 조건은 무시해도 좋다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

마) 표면 장력

일반적인 지방족 화합물은 방향족 화합물과 비교했을 때 활성탄 흡착율이 더 높다. 벤조알데히드의 흡착량은 부틸알데히드의 약 2배이고, 벤조익산의 5배 정도 흡착량을 나타낸다. 액체에 용해할 때, 용액의 표면장력을 현저하게 감소시키는 물질을 그 액체에 대해서 표면활성이라고 말하며, 세제 등이 있다. 알코올 혹은 포화지방산이 물에 용해되면, 수용액 중 첨가한 물질의 탄소수의 증가에 따라 표면활성은 기하급수적으로 증가한다. 이것을 트라우베 (Traube)의 규칙이라고 한다.

- 지방산: Formic acid < Acetic acid < Propionic acid < Butyric acid
- 알코올(Alcohol)류 : Methanol < Ethanol < Propanol < Butanol

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

마. 흡착등온선

흡착 메카니즘에서 일정한 온도 조건하에 피흡착물질의 평형압력을 변화시킬 때 흡착제에 흡착된 피흡착물질의 양을 온도함수로 표시한 것이 흡착등온선(adsorption isotherm)이며 이를 식으로 표현한 것이 흡착등온식이라 한다. 흡착하는 물질에 의해 흡착된 물질의 양은 흡착될 물질의 성질과 양, 온도에 따라 달라진다. 일반적으로 흡착된 물질의 양은 주어진 온도에 의해 측정된 농도의 함수로 나타낸다.[30)]

흡착평형은 용액 중에 용해되어 있는 물질의 분자, 이온들과 고체표면과의 정전기적 인력을 바탕으로 하는 결합력의 결과로 고체표면에서 흡착질의 농도가 높아지는 현상을 일컫는다. 흡착 메카니즘을 수학적으로 표현하기 위한 많은 연구가 진행되었으며, 그 중 단일성분의 흡착평형을 나타내는 흡착등온식은 일반적으로 많이 사용하는 흡착등온식을 Table 10에서 나타내었다. Table 10에서 q_m은 단분자층을 형성하는 포화 흡착량을 나타내며, b, k, n은 흡착 parameters 이며 실험상수이다.

Table 10. Various isotherm models for single component

Isotherm	Equation	Parameters
Langmuir	$\frac{X}{M} = \frac{q_m b C}{1 + b C}$	q_m , b
Freundlich	$q = kC^{1/n}$	k , n
Sips	$q = \frac{q_m b C^{1/n}}{1 + bC^{1/n}}$	q_m , b , n

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Langmuir 등온식[31]은 흡착표면의 에너지 분포가 비교적 균일한 비기능성 고분자 흡착제에 의한 흡착의 경우에 가장 적절하다고 알려져 있으며, 반면에 활성탄과 같이 흡착표면의 에너지가 불균일하게 분포되어 있을 경우 Freundlich 등온식[32]이 적합한 것으로 알려져 있지만, 농도가 낮을 때는 선형으로 되지 못하는 단점이 있으므로 적용 가능한 농도 범위에 한계가 있는 단점을 가지고 있다. Sips 등온식[33]은 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식을 조합한 경험적인 흡착등온 식으로 비교적 넓은 농도범위에 걸쳐 흡착평형을 잘 예측할 수 있는 등온식이다. 따라서 넓은 범위에서 측정한 흡착평형 data는 Freundlich 등온식이 잘 적용되지 않고 Henry식이 적합한 경우가 많은데, 이 같은 경우에 Sips 등온식이 주로 활용되고 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. 실험방법 및 분석방법

가. 폐주물철의 Microwave 처리

1) 처리법

본 논문에서는 전처리 하지 않은 폐주물철(Waste Cast Iron,이하 WCI), Microwave로 전처리한 폐주물철(treated by microwave Waste Cast Iron, 이하 M/W WCI)로 표기 하였다.광주광역시 광산구 하남에 위치하고 있는 주물공장내 집진기에서 채취한 폐기물인 WCI을 실험재료로 선정하였다. 이 Dust를 도가니에 100g 넣은 후 Microwave(KR-G20EW)에 10분 동안 마이크로파를 쏴주었다. 이 과정을 Fig. 2 에 나타내었다. 처리가 끝난 WCI의 표면 온도를 측정한 결과 750℃부근 이였다.

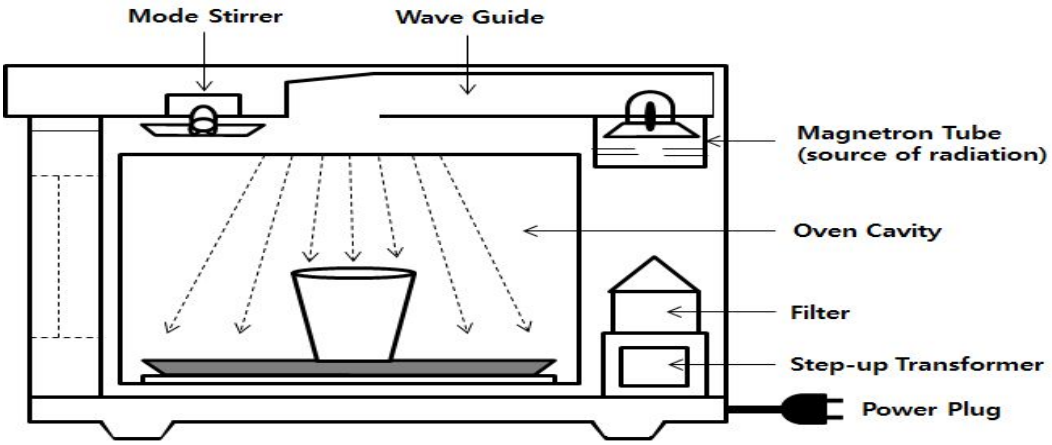

Fig. 2. Schematic diagram for the microwave treatment

2) 폐주물철의 표면 변화

WCI와 M/W WCI을 한 Dust를 SEM을 사용하여 관찰하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3) XRD 분석.

물체에 의한 X선의 흡수는, 사용하는 X선의 파장, 물체의 두께, 물체를 구성하고 있는 원소의 종류 및 이것들의 비율에 의존한다. X선 투과법은 옛날부터 의료분야를 비롯하여 넓은 분야에서 이용되어, 우리들의 생활에 깊이 관련되어져 있는 X선분석을 실시하였다.

나. 용액의 제조

본 실험에 사용한 6가크롬 용액을 제조하기 위하여 사용한 시약은 $K_2Cr_2O_7$(Oriental Chemical Industries)를 이용하여 40 mg/L 으로 제조 후 각 실험 조건에 맞게 희석을 하여 사용하였다.

교반기는 Shaking Incubator(SI-600R, JEIO TECH)를 사용하여 교반속도 150 rpm 으로 통일 시킨 후 교반을 하였다. 샘플링 시간은 10, 30분 1, 3, 6 및 24 시간동안 반응 시킨 후 샘플링을 실시하였다.

다. 회분식 실험

1) pH 변화에 따른 Fe용출 실험

pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 및 13 범위에서 Fe용출을 알아보기 증류수를 Conical Tube(SPL LIFE SCIENCES)에 각각 30 mL 씩 주입한 후 WCI, M/W WCI을 0.5 g 씩 각각 투여하고 24시간 반응 시킨 후 샘플링을 하였다.

2) pH 변화에 따른 크롬 제거

pH 2, 5, 8 및 11 범위에서 6가크롬의 제거효율 을 알아보기 위해 농도 4 mg/L 인 6가크롬 용액을 Conical Tube(SPL LIFE SCIENCES)에 각각 30 mL 씩 주입한 후 WCI, M/W WCI을 0.5 g 씩 각각 투여하고 10, 30분 1, 3, 6 및 24 시간동안 반응 시킨 후 샘플링을 실시하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3) 투입량에 따른 크롬 제거

WCI, M/W WCI 투입량을 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 및 0.9 g으로 하여 6가크롬제거 효율을 알아보기 위해 농도 4 mg/L 인 6가크롬 용액을 Conical Tube(SPL LIFE SCIENCES)에 각각 30 mL 씩 주입한 후 WCI, M/W WCI을 투입량별로 각각 투여하고 10, 30분 1, 3, 6 및 24 시간동안 반응 시킨 후 샘플링을 실시하였다.

4) 초기농도에 따른 크롬 제거

6가크롬 용액의 농도를 4, 8, 12, 16, 20 mg/L 으로 한 후 6가크롬제거 효율을 알아보기 위해 6가크롬 용액을 Conical Tube(SPL LIFE SCIENCES)에 각각 30 mL 씩 주입한 후 WCI, M/W WCI을 투입량별로 각각 투여하고 10, 30분 1, 3, 6 및 24 시간동안 반응 시킨 후 샘플링을 실시하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

라. 분석 방법

본 실험에 사용된 분석항목 및 분석방법은 Table 11에 나타내었으며 실험분석은 수질오염 공정 시험법에[34] 따라 분석하였다. Fe의 표면변화는 SEM(Scanning Electron Microscope, JSM 840-A, JEOL Co.)을 사용하여 분석하였다.

Table 11. Analytical methods and parameters

Parameters	Analytical methods
pH	pH meter, TOA HM-14P
Cr^{6+}	Diphenylcarbazide method
SEM	Scanning Electron Microscope S-4800, Hitachi Co.
XRD	X'Pert-PRO MRD (Phillips)
UV-VIS	UV-2450, SHIMADZU, Japan

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. 결과 및 고찰

가. 폐주물철의 Microwave 처리

1) 폐주물철의 SEM-EDS 측정

WCI의 표면과 성분을 조사하기 위한 SEM-EDS분석 결과를 Fig. 3 ~ 6 에 나타내었다.

Fig. 3, 4.에서 볼 수 있듯이 WCI에 비해 M/W WCI에는 더욱더 많은 표면의 거칠기와 공극이 생겼을 거라고 사료된다. Fig. 5와 6, 에서는 같은 각도에서 철의 피크가 더욱더 높아진 걸로 보아 Microwave 처리에 의한 균열의 증가로 철의 피크가 증가한 것으로 알 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

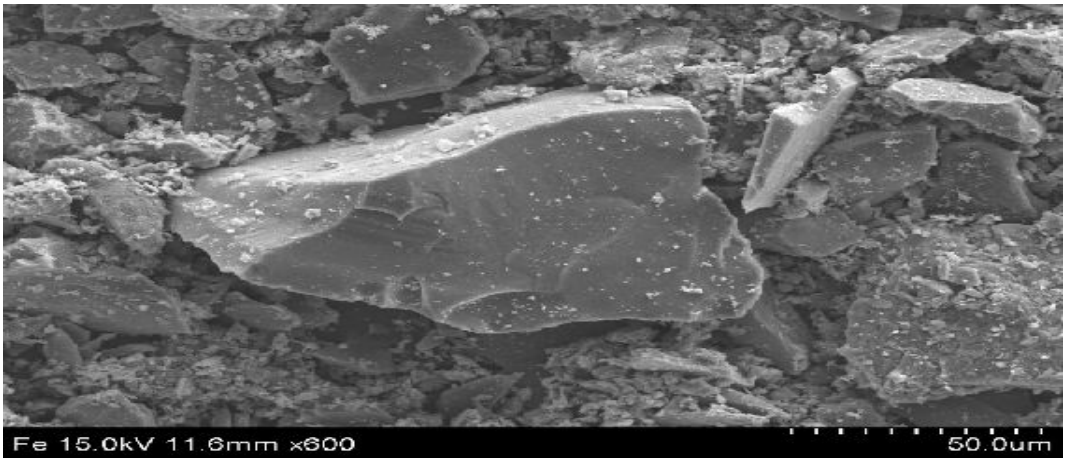

Fig. 3. Surface of the WCI

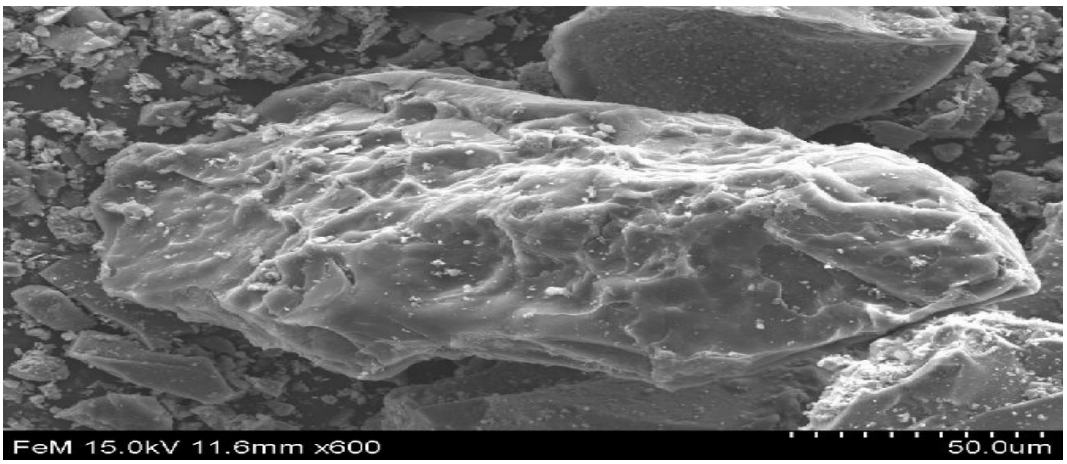

Fig. 4. Surface of the M/W WCI

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

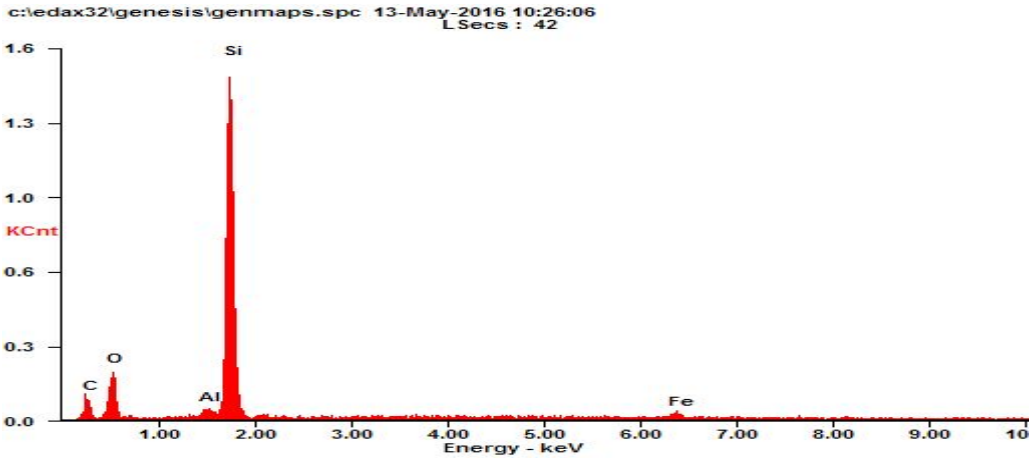

Fig. 5. WCI SEM-EDS

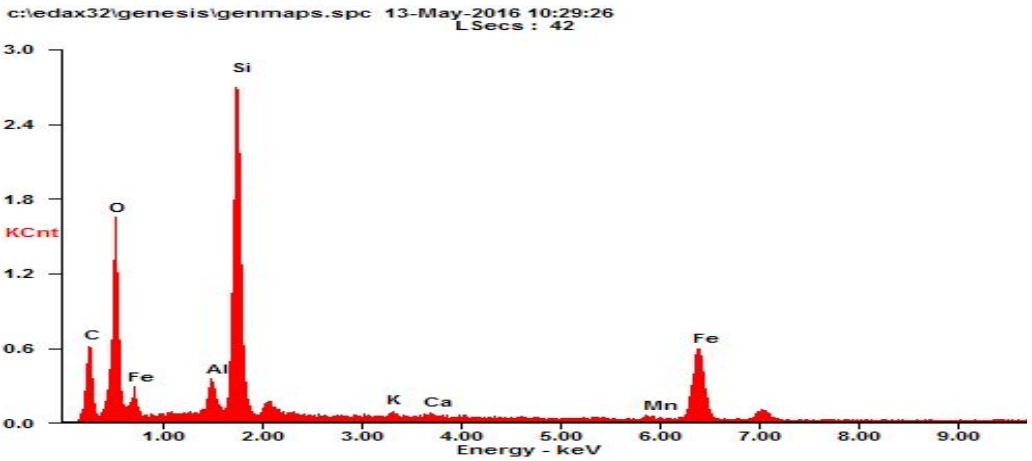

Fig. 6. M/W WCI SEM-EDS

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) XRD 분석

WCI과 M/W WCI의 결정성을 확인하기 위한 분석방법으로는 XRD(X'Pert-PRO MRD, Phillips)를 분석하였다.

그에 대한 결과를 Fig. 7와 8,의 XRD의 피크를 Table 12 에 나타내었다.XRD를 분석한 결과 WCI의 주성분은 quartz이 대부분이고 그보다 적은양의 iron 피크가 존재함을 알 수 있었으며 M/W WCI에서는 주성분은 WCI과 동일하고 iron의 피크가 증가하는걸 확인할수 있었다. Microwave 처리를 하면 WCI에 균열이 생겨 iron 피크가 증가된 것으로 사료된다.

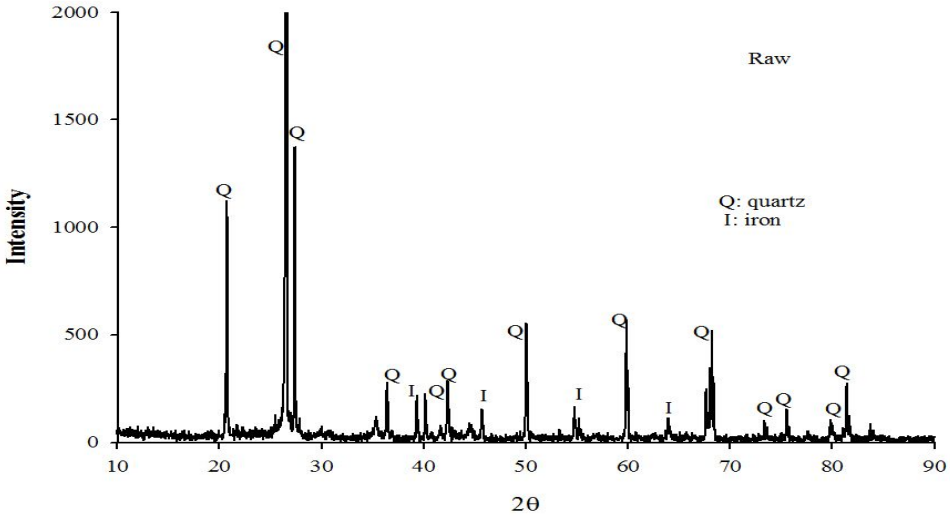

Fig. 7. X-ray patterns for WCI

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

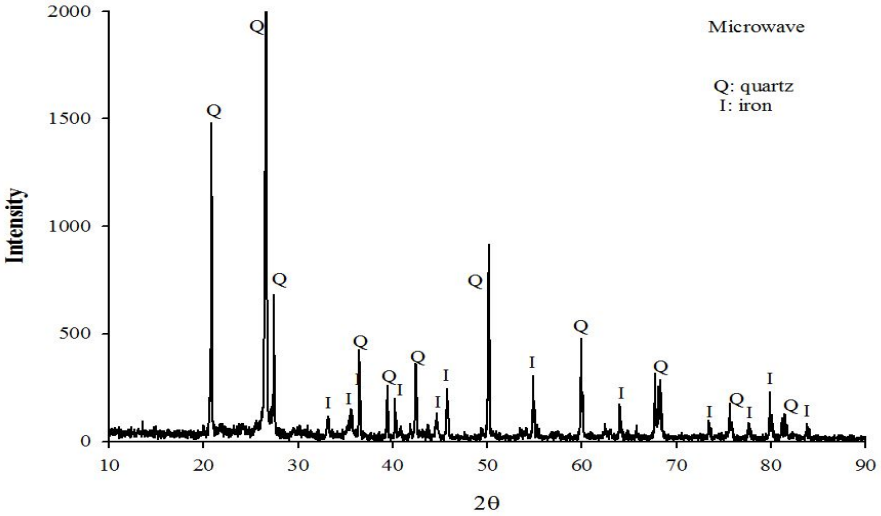

Fig. 8. X-ray patterns for M/W WCI

Table 12. XRD peak

	composition
Raw(waste cast iron)	Quartz, iron
M/W(waste cast iron)	Quartz, iron

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

나. 회분식 실험

1) pH 변화에 따른 Fe용출

Fig. 9에는 M/W WCI 와 WCI를 사용하여 pH 2에 따른 Fe 용출 농도를 나타내었다. WCI인 경우 pH 2~13일 때 Fe 용출 농도는 43.68, 24.18, 5.87, 4.05, 3.90, 3.08, 2.78, 2.53, 1.81, 1.64, 1.10, 및 0.94 mg/L이고, M/W WCI일 경우 46.23, 26.54, 6.53, 4.92, 4.36, 3.35, 2.85, 2.63, 1.92, 1.43, 1.14, 및 0.97 mg/L를 나타냈으며 특히 pH 2에서 Fe이 가장 높게 용출되고 있음을 알 수 있었다.

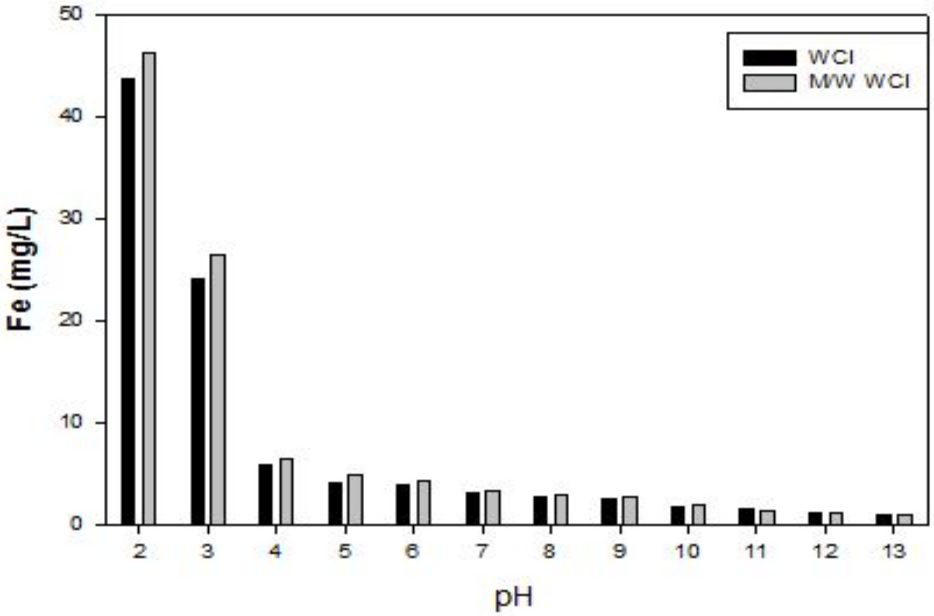

Fig. 9. Variations of Fe concentration eluted with pHs

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) pH 변화에 따른 크롬 제거

크롬용액의 pH 변화에 따른 크롬제거율을 Fig. 10. 에 나타내었다. pH 2 일 때 24시간 반응 후 결과를 보면 WCI은 초기농도 4.53 mg/L에서 0.26 mg/L 까지 94.37%의 제거율을 보였고 pH 3~12 까지의 각각 0.33, 0.35, 0.33, 0.50, 0.77, 0.47, 2.07, 2.94, 3.77 및 3.98 mg/L 까지 제거되어 92.71, 92.27, 92.71, 88.92, 82.94, 89.74, 54.13, 35.13, 16.93, 및 12.18%의 제거율을 보였다. pH 2 상태에서 M/W WCI은 초기농도 4.44 mg/L에서 0.08 mg/L까지 98.19% 의 제거율을 보였고 pH 3~12 까지의 각각 동일한 초기농도에서 0.04, 0.03, 0.05, 0.03, 0.02, 0.08, 0.38, 0.84, 0.91, 2.82 mg/L까지 제거되어 99.03, 99.16, 98.87, 99.27, 99.36, 98.19, 91.44, 81.08, 79.50, 및 36.48%의 제거효율을 보였다. 공통적으로 산성 쪽으로 갈수 제거효율이 증대되는걸 알 수 있었다. 이는 음이온형의 전형적인 흡착경향이며 이러한 결과는 WCI와 M/W WCI 표면에 대한 6가크롬의 흡착이 외권착물(outer-sphere complex)을 형성함에 따라 이루어진 것으로 사료된다. 6가크롬이 철 산화물이나 알루미늄 산화물과 외권착물을 형성한다는 것은 Davis와 Leckie[35] 및 Zachara 등[46]에 의해 보고 되었었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

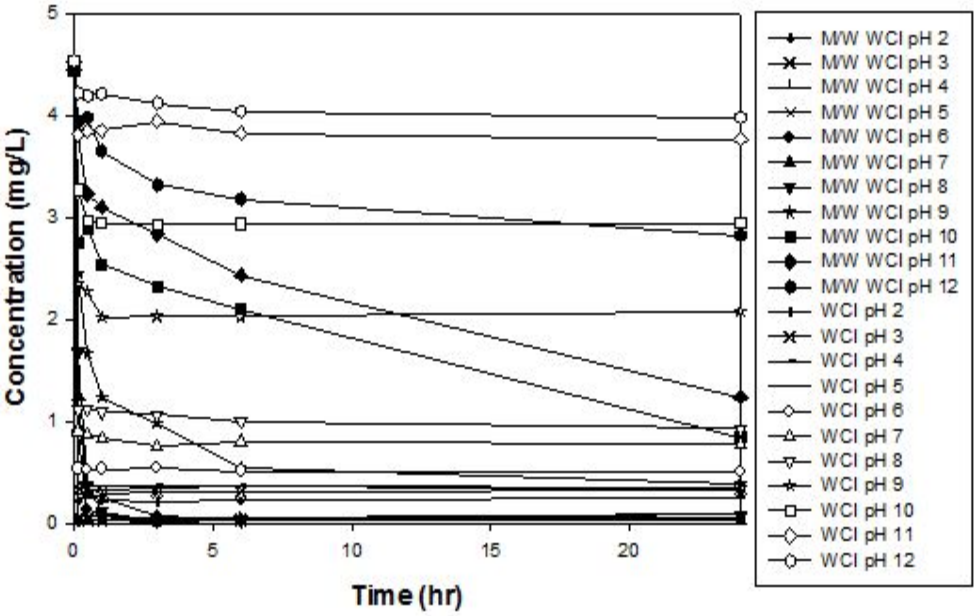

Fig. 10. pH on the chromium removal

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3) 투입량에 따른 크롬 제거

WCI, M/W WCI의 투입량에 따른 크롬제거 결과를 Fig. 11. 에 나타내었다. 투입량의 조건은 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 g 으로 하고 초기농도는 4.24, 4.18 mg/L로 하였다 . 0.1g을 투여하였을 때 WCI의 24시간 후 결과는 3.15 mg/L M/W WCI은 1.17 mg/L 으로 효율은 25.79, 71.56% 으로 차이가 났으며 각각에 대한 시료 g당 크롬 제거량은 0.0657, 0.1797 mg/g 으로 M/W Fe 가 제거량이 높았다. 투입량과 제거율은 비례관계를 나타내었다.

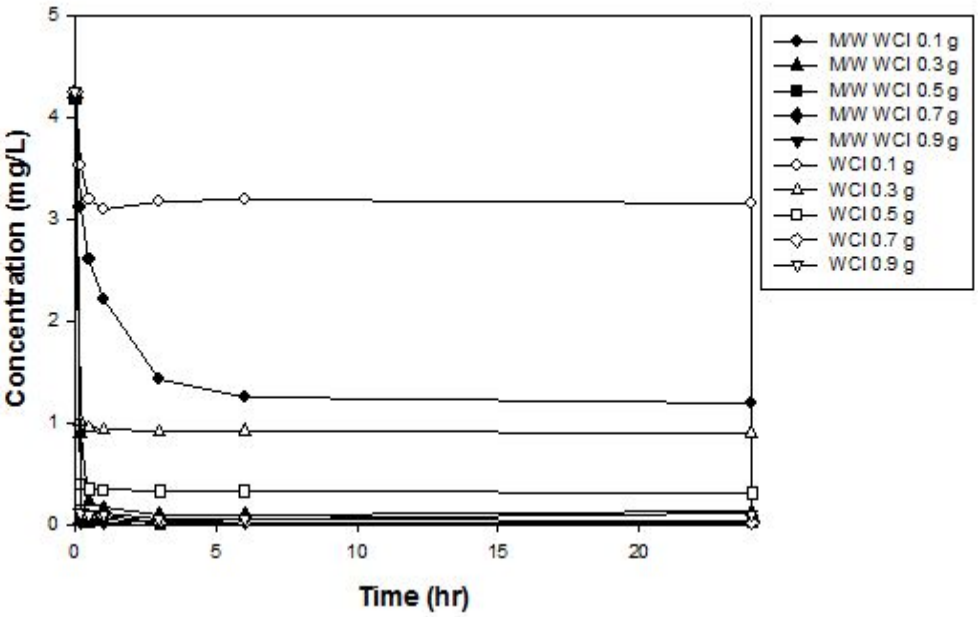

Fig. 11. Effect of amount of WCI and M/W WCI for chromium removal

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4) 초기 농도에 따른 크롬 제거

초기농도에 따른 크롬제거는 Fig.12 에 나타내었다. WCI의 투입량은 0.5g 으로 고정시킨 후 각각의 농도조건은 4, 8, 12, 16, 20 mg/L 로 선정하였다. 초기농도 측정결과 4.25, 8.32, 12.80, 16.10, 및 20.95 mg/L 로 하여 24시간 반응 후 농도는 0.31, 1.25, 5.3, 9.58, 15.24 mg/L 로 제거되고 92.69, 84.97, 58.59, 40.49, 및 27.25%의 제거 효율을 가졌다.

M/W WCI은 초기농도 4.18, 8.35, 13.60, 16.80, 21.65 mg/L 로 하여 24시간 반응 후 농도는 0.02, 0.04, 0.05, 5.42 mg/L 로 제거율은 99.40, 99.52, 100, 97.62, 및 74.96% 으로 더 좋은 효율을 보였다.

각각의 g 당 크롬 제거량을 살펴보면 WCI은 24시간 기준 0.26, 0.43, 0.52, 0.58, 및 0.66 mg 이며, M/W WCI은 0.25, 0.48, 0.62, 0.63, 및 0.76 mg 으로 나타났다.

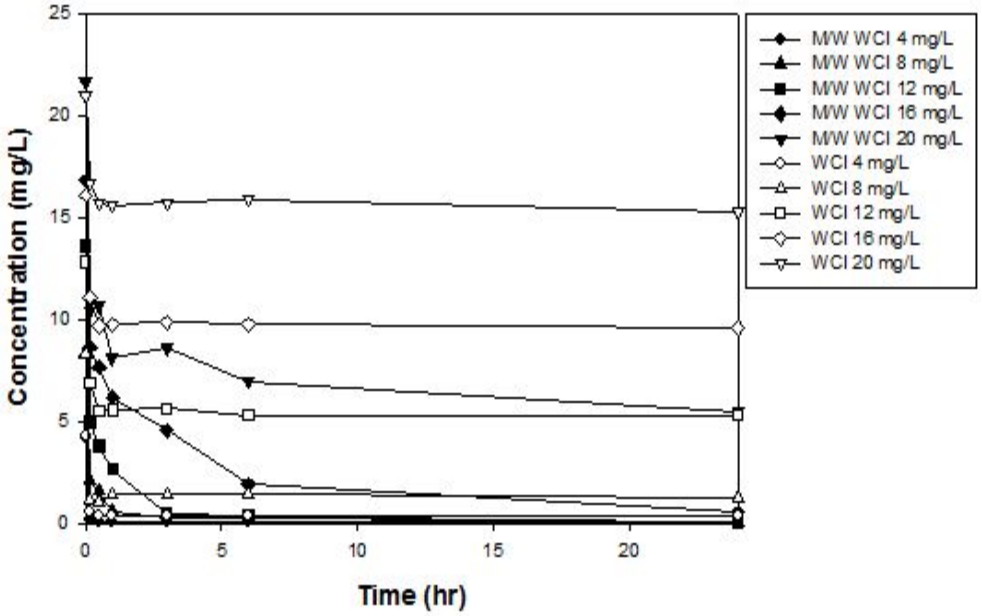

Fig. 12. Effect of initial concentration on the chromium removal

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

다. 흡착등온선

WCI과 M/W WCI에 의한 크롬의 흡착 등온선을 Fig. 13.에 나타내었다. WCI 4.25 mg/L 에서는 0.236 mg/g, 8.32 mg/L 에서는 0.424 mg/g, 12.8 mg/L 에서는 0.45 mg/g , 16.1 mg/L 에서는 0.391 mg/g, 20.95 에서는 0.342 mg/g을 나타내었다. M/W WCI 4.18 mg/L 에서는 0.249 mg/g 8.35 mg/L 에서는 0.498 mg/g, 13.6 mg/L 0.816 mg/g, 16.8 mg/L 0.978 mg/g 21.65 mg/L 에서는 0.97 mg/g 으로 나타났다. M/W WCI이 WCI 보다 단위 무게 당 흡착량이 더 큼을 알 수 있었다.

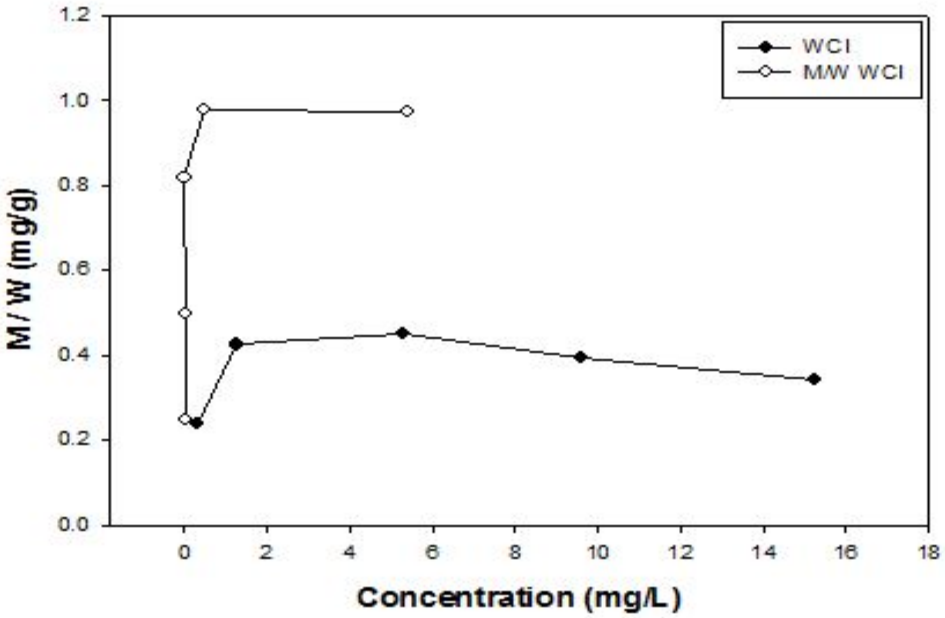

Fig. 13. Adsorption isotherms of chromium onto WCI and M/W WCI

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

라. Langmuir와 Freundlich model

액체-고체상 사이의 분리된 용질에 대하여 평형은 Freundlich model(5) 와 Langmuir model(6) 와 같은 여러 흡착등온 모델이 제안되어있다.

Freundlich model 식은 다음과 같다.

$$\frac{X}{M} = k_F c^{\frac{1}{n}} \quad \cdots\cdots (5)$$

여기에서 k와 $\frac{1}{n}$은 Freundlich 의 isotherm 정수이고, $\frac{1}{n}$과 k값은 $\log q_e vs \log C$ 로부터 기울기와 절편이다.

Langmuir식은 다음과 같다.

$$\frac{X}{M} = \frac{abC}{1+bC} \quad \cdots\cdots (6)$$

여기에서 C는 평형상태에서의 농도이며, 정수 a는 이론적인 단분자층 흡착용량, b는 흡착에너지 와 관계되는 정수로써 각각 절편과 기울기로부터 구할 수 있다.

균일표면 입자인 흡착제에 흡착질이 단분자층 흡착을 하는 이론식이다. 그러나 Langmuir의 흡착이론에 엄밀히 따르는 흡착제는 적으며, 또는 명확한 흡착 사이트가 존재하지 않을 뿐 아니라, 각각의 흡착 사이트가 같은 흡착 에너지를 갖지 않은 불균일 표면인 경우에는 주의가 필요하다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

크롬 용액상태에서의 Freundlich 와 Langmuir 흡착등온선을 Fig. 14, 15. 에 나타내었으며 Table 13. 에서는 model 에 있어서의 흡착용량과 흡착 평형 상수를 타나내었다.

Table 13에서 보듯이 Freundlich model과 Langmuir model 에 WCl과 M/W WCl을 적용하였을 때의 상관관계는 Freundlich model은 WCl과 M/W WCl일 때 0.3392, 0.7545이고, Langmuir model은 WCl과 M/W WCl일 때 0.9883, 0.9998 로 나타났다. WCl과 M/W WCl 모두 Langmuir model와의 상관관계가 높은 것으로 나타났다.

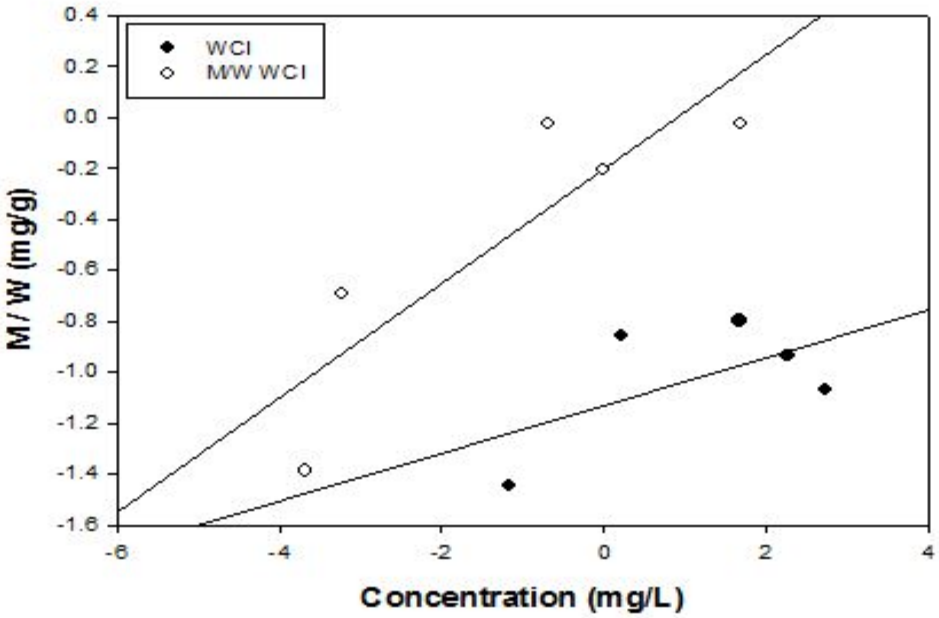

Fig. 14. Freundlich isotherm plots for the adsorption of chromium onto WCl and M/W WCl

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

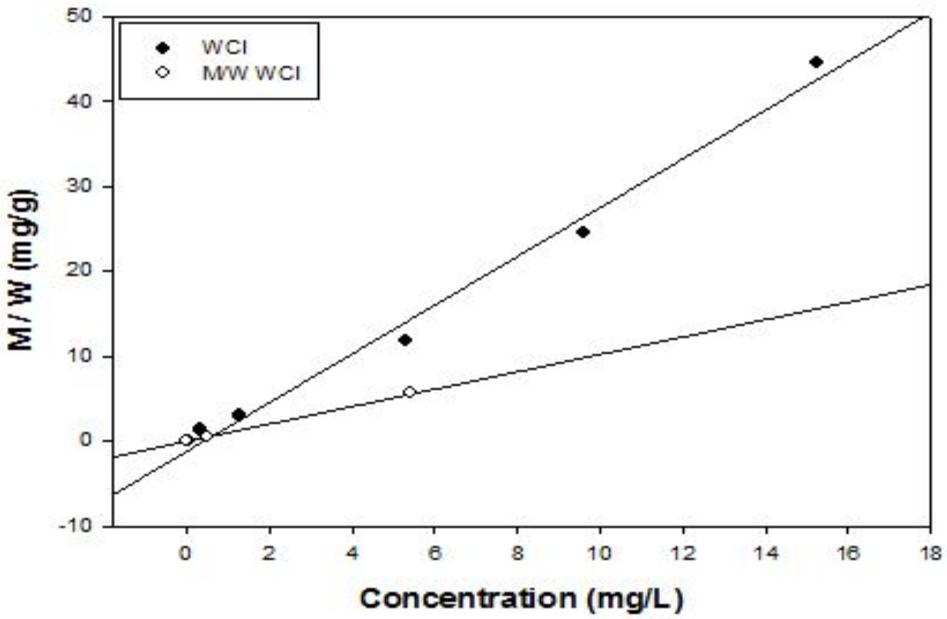

Fig. 15. Langmuir isotherm plots for the adsorption of chromium onto WCl and M/W WCl

Table 13. Freundlich and Langmuir constant parameters for the adsorption of chromium

	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
	k	1/n	R^2	a	b	R^2
WCL	0.3234	0.0936	0.3392	0.3475	-2.34	0.9883
M/W WCL	0.8175	0.2249	0.7545	0.9793	34.84	0.9998

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

크롬제거 특성을 알아보기 위하여 흡착평형 실험결과를 DubininRadushkevich(D-R) 흡착 등온식에 적용시켜 보았다. D-R 모델의 직선식은 (7)와 같이 표현된다.

$$\ln q = \ln q_m - k\epsilon^2 \quad (7)$$

여기서 q_m은 최대 흡착량(mol/g), k는 흡착에너지 상수(mol2/kJ2), ε은 포텐셜 에너지[RT ln(1+1/Ce)], R 은 기체상수(kJ/mol K), T는 절대온도(K)를 의미한다. 평균 흡착에너지(E)는 E=(-2k)-0.5의 식으로 구할 수있다. E 값은 흡착반응의 메커니즘을 평가하는데 유용하다. E 값이 8 kJ/mol이하이면 물리흡착, 8-16kJ/mol이면 주로 이온교환반응, 16 kJ/mol이상이면 화학흡착반응에 의해 흡착이 이루어진다고 알려져 있다[37]. Fig. 16, 17에는 흡착실험을 수행한 결과를 D-R 등온식에 적용한 결과를 나타내었다. D-R 등온식으로 부터 구한 흡착 에너지는 상온일 때 WCI는 28.86kJ/mol, M/W WCI 21.32 kJ/mol로 모두 화학흡착반응을 나타내는 에너지 값 범위에 들어와 폐주물철에 의한 크롬의 흡착과정은 주로 화학흡착 반응에 의해 이루어졌음을 알 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

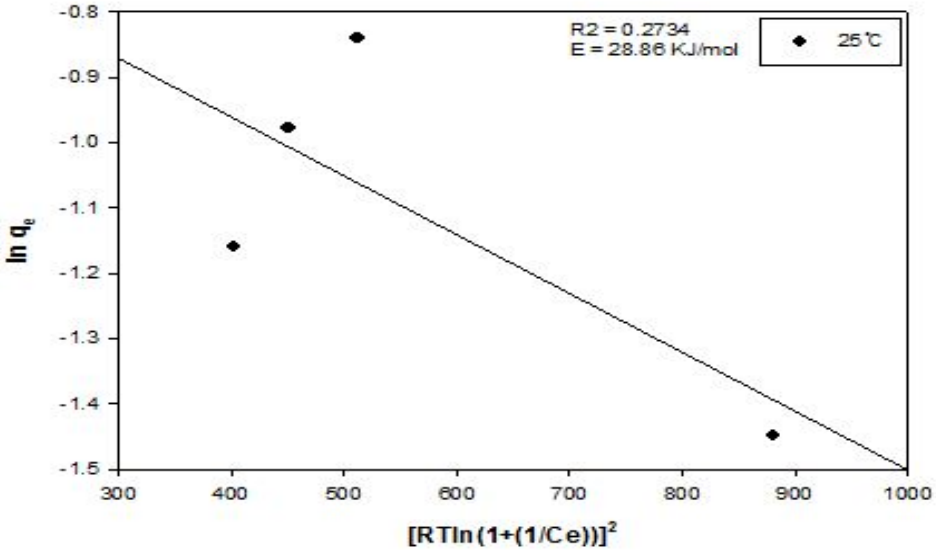

Fig. 16. D-R isotherm Plots of chromium adsorption on WCI

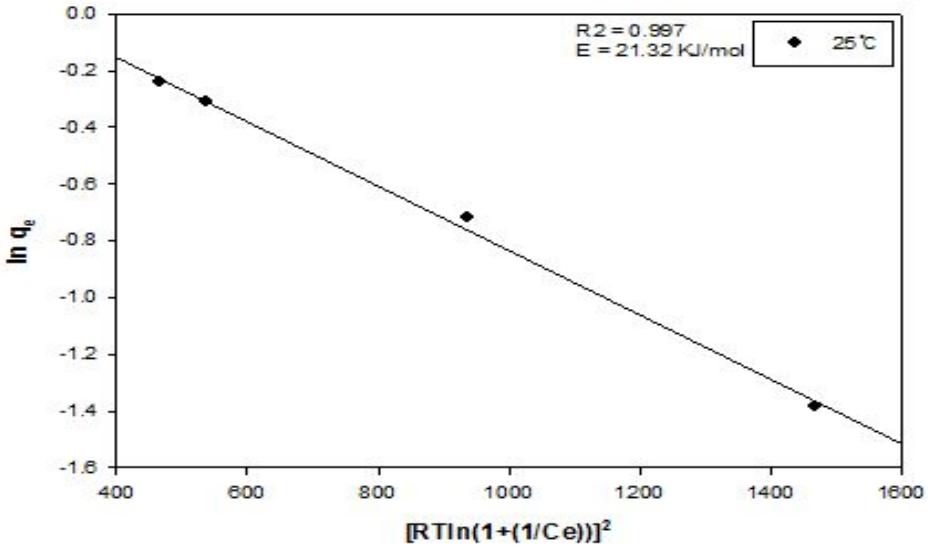

Fig. 17. D-R isotherm Plots of chromium adsorption on M/W WCI

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

마. 흡착속도 상수

회분 반응기에서 흡착제의 내부로 물질의 이동을 설명하기 위해서 homogeneous surface diffusion model, pore diffusion model 및 heterogeneous diffusion model과 같은 많은 model이 적용되어 왔지만 이러한 model들은 수학적 복잡성 때문에 실질적으로 사용하기에는 불편한 것으로 알려졌다.

탄소 표면에 있어서의 많은 여러 관능기(carboxylic, carbonyl, hydroxyl, ether, quinone, lactone, anhydride) 및 배열 때문에 흡착제와 흡착질 사이에 여러 상호작용이 일어날 것으로 예측되기도 한다.

흡착에 대한 간단한 kinetic analysis는 pseudo first-order와 pseudo second-order이며, 이들의 반응 동역학은 시간에 따른 불소이온 흡착으로부터 Lagergren first-order 식으로 구할 수 있다.

Pseudo first-order식과 pseudo second-order 식은 다음과 같다.

$$In\,(q_e - q_t) = In\,q_e - k_1 t \quad \cdots\cdots (8)$$

$$\frac{t}{q^t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad \cdots\cdots (9)$$

식 (8)에서 q_e와 q_t는 각각 평형(mg/L)과 시간 t(min)에서 흡착제에 흡착된 피흡착제의 양이며, k_1은 pseudo first-order 흡착(1/min)의 속도정수이다. 식 (9)에서 k_2는 pseudo-second -order 정수(g/mg·mim)이다. $In\,(q_e - q_t)$와 t의 plotting을 통하여 그린 직선의 기울기를 통하여 흡착속도 정수(k_1)를 구할 수 있으며 $\frac{t}{q^t}$ 와 t의 plotting을 통하여 그린 직선의 기울기와 절편으로 k_2를 구할 수 있다.

크롬 용액에서의 pseudo first-order와 pseudo-second-order를 Fig. 18, 19, 20, 21.에 나타내었다 Table 14. 에서는 k_1과 k_2 의 값과 상관계수 R^2를 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

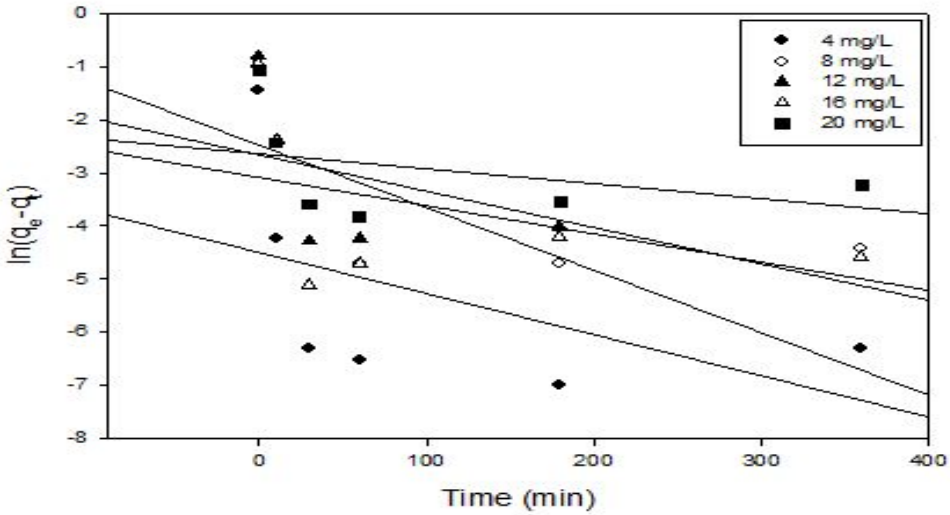

Fig. 18. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of chromium onto WCl

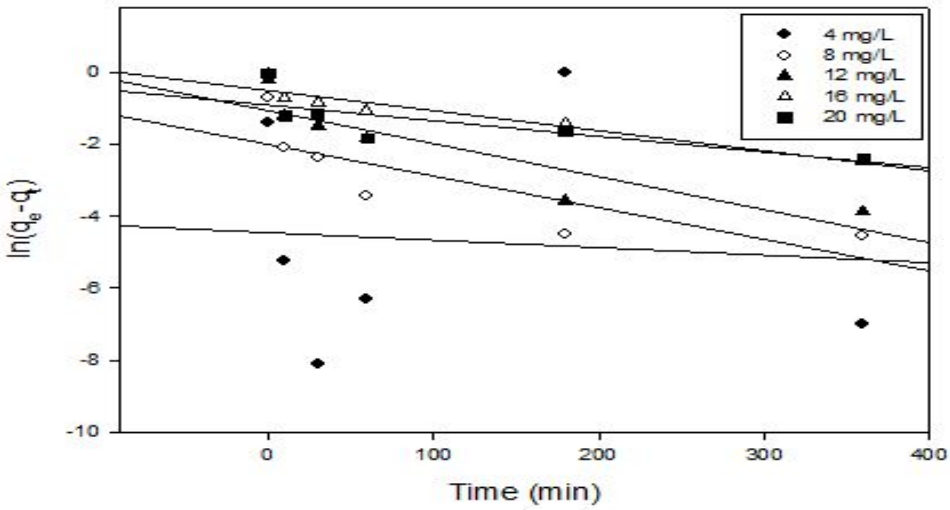

Fig. 19. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of chromium onto M/W WCl

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

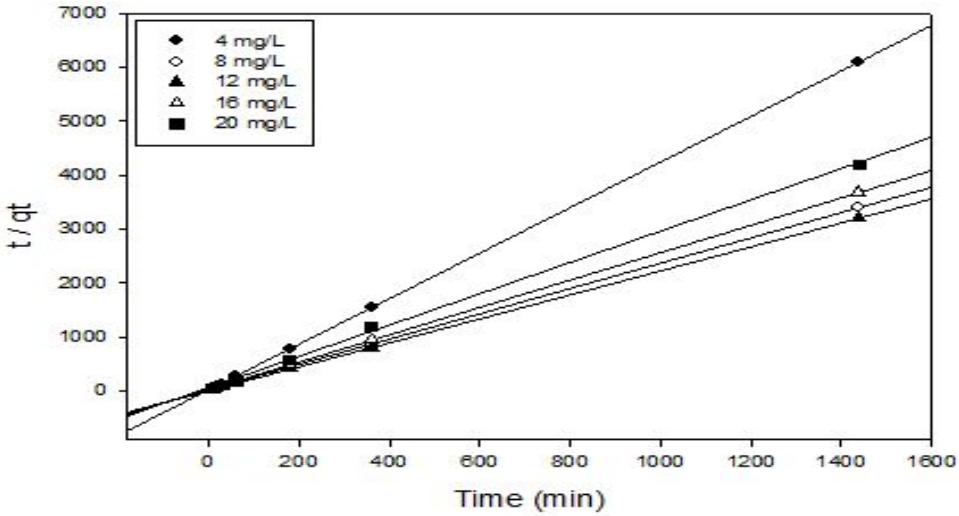

Fig. 20. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of chromium onto WCl

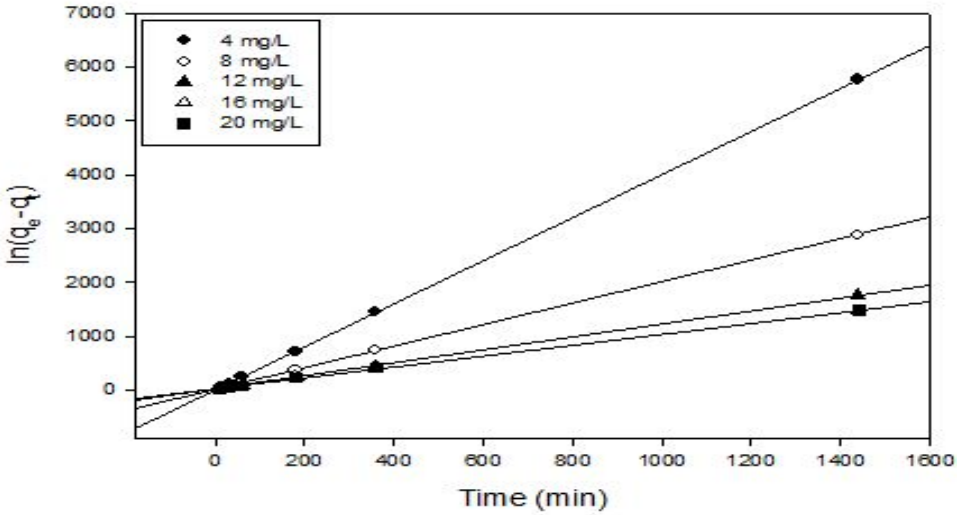

Fig. 21. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of chromium onto M/W WCl

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 14. Parameters and corelation coefficient of two kinetic models

Table			Pseudo first-order			Pseudo second-order		
C(mg/L)		q_t(exp) (mg/g)	k_1	q_e(cal) (mg/g)	R^2	k_2	q_e(cal) (mg/g)	R^2
WCI	4	0.2343	0.0078	0.0113	0.2628	4.7348	0.2361	1
	8	0.4122	0.0117	0.3018	0.4152	0.9115	0.4243	0.9999
	12	0.45	0.056	0.0403	0.432	0.7734	0.4508	1
	16	0.381	0.0053	0.0455	0.3762	0.6037	0.3918	1
	20	0.303	0.0028	0.0703	0.3138	0.2150	0.3437	0.9989
M/W WCI	4	0.2487	0.0021	0.0116	0.0082	16.390	0.2496	1
	8	0.4881	0.0088	0.1343	0.4875	0.3633	0.5002	1
	12	0.795	0.0092	0.3497	0.7878	0.1162	0.8217	1
	16	0.894	0.0055	0.6048	0.7356	0.0296	0.9973	0.9989
	20	0.8814	0.0044	0.4025	0.7842	0.0450	0.9842	0.9990

Pseudo first-order kinetic model 인 경우 계산된 q_e값과 실험 q_t값의 오차가 생김을 알 수 있었고 pseudo second-order kinetic model을 사용한 경우에는 계산된 q_e값과 실험 q_t값이 비슷하다는 것 을 알 수 있었다. Fig. 18 ~ Fig. 21를 보더라도 Pseudo first-order kinetic model 보다 pseudo second-order kinetic model의 직선성이 뚜렷하게 나타났으며, WCI의 pseudo first-order kinetic model의 상관계수 값은 0.2628 ~ 0.3138로 잘 맞지 않은 결과를 보이는 반면, pseudo second-order kinetic model의 상관계수 값은 1 ~ 0.9989로 잘 맞았다. M/W WCI의 pseudo first-order kinetic model의 상관계수 값은 0.0116 ~ 0.4025로 잘 맞지 않은 결과를 보이지 않고 pseudo second-order kinetic model의 상관계수 값은 1 ~ 0.999로 잘 맞았다. 따라서 크롬 제거는 pseudo first-order kinetic model보다 pseudo second-order kinetic model이 더 잘 맞음을 알 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. 결론

산업활동 과정에서 발생하는 Chromium을 처리가하기 위하여 주물공장에서 폐기물로 나오는 Microwave로 처리를 한 폐주물출을 이용하여 회분식실험, 흡착등온식, kinetic analysis 및 흡착 영향인자 등을 검토한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1) pH 2,~ 12 에서 24 시간 반응 후 크롬 제거율은 WCI일 때 94.37, 92.71, 92.27, 92.71, 88.92, 82.94, 89.74, 54.13, 35.13, 16.93 및 12.18% 으로 나타났고 M/W WCI일 때 제거효율은 98.19, 99.03, 99.16, 98.87, 99.27, 99.36, 98.19, 91.44, 81.08, 79.50, 및 36.48% 으로 나타났다. pH 11 일때의 제거효율을 비교해보면 M/W WCI의 제거효율이 약 60% 더 높았다.

2) 투입량 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 및 0.9g 으로 하였을 때 24 시간 반응 후 WCI g당 크롬 제거량은 0.066, 0.201, 0.236, 0.254, 및 0.249 mg 이며 제거효율은 25.79, 78.91, 92.81, 99.69, 및 97.64% 이며 M/W WCI g당 제거량은 0.18, 0.244, 0.250, 0.249, 및 0.251 mg 으로 나타났으며 제거효율은 71.56, 97.13, 99.40, 99.25, 및 99.76% 으로 WCI보다 0.1 g 일 때를 제외하고 효율이 더욱더 높았다.

3) 초기농도 4, 8, 12, 16, 및 20 mg/L으로 하였을 때 24 시간 반응 후 WCI g당 크롬 제거량은 0.26, 0.43, 0.52, 0.58, 및 0.66 mg 이며 제거효율은 92.69, 84.97, 58.59, 40.49, 및 27.25% 이며 M/W WCI g당 제거량은 0.25, 0.48, 0.62, 0.63, 및 0.76 mg 으로 나타났고 제거효율은 99.40, 99.52, 100, 97.02, 및 74.96 으로 20ppm일 때 보다 약 50% 더 효율이 증가되었다.

4) 크롬용액에서 Langmuir model과 Freundlich model을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 WCI일 때 Langmuir model의 경우 0.9883 이며, Freundlich model의 경우에는 0.3392로 나타났다. M/W WCI도 마찬가지로 Langmuir model의 경우 0.9998이며, Freundlich model의 경우에는 0.7545로 나타났다. 두 모델의 경우 Langmuir model 에 더욱 적합한 상관관계를 나타났다. WCI일 때 Pseudo second-order의 상관계수는 1~0.9989로 Pseudo first-order의 경우 상관계수 0.2628~0.3138보다 더 잘 따르는 것으로 나타났다.M/W WCI의 Pseudo second-order의 상관계수는 1~0.9990로 Pseudo first-order의 경우 상관계수 0.0082~0.7842보다 더 잘 따르는 것으로 나타났다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

REFERENCES

1) Rai et al, Swayambunathan et al, 1989
2) 조세이, 박재우, 황화철에 의한 6가 크롬의 환원에 관한 연구, 한양대학교, 2005
3) 윤유영, 이정학, 이재의, 활성탄과 활성탄의 표면처리를 이용한 저농도 Cr(VI)의 제거에 관한 실험적 연구, 대한환경공학회, 1987
4) Cynthia A. Coles, S. Ramachandra Rao, and Raymond N. Yong Lead and Cadmium Interactions with Mackinawite: Retention Mechanisms and the Role of pH, Envrion. Sci. Technol, 34, 996~1000, 2000
5) 양재규, 임재우, 김태환, 강형식, 김도선, 김한선, 조석희, 장윤영, 6가 크롬 처리를 위한 알루미늄 산화물을 함유한 재생 분말 폐기물의 적용, 대한화학공학회, 2009
6) 김창수, 다류에 의한 중금속 제거효능, 태평양 기술연구소자료, 267-273, 1991.
7) 전혜옥, 수중에서 녹차잎 가루의 Cd(Ⅱ), Cu(Ⅱ), 및 Pb(Ⅱ)이온들에 대한 흡착능, 석사학위논문, 한양대학교 환경과학 연구소 연구보고, 제13권, 75-81, 1992.
8) 홍순영, 권이열, 이동섭, 김미경, 전혜옥 : 수용액중의 중금속에 대한 녹차의 흡착성질, 한양대학교 환경과학 연구소 연구보고, 제13권, 67-71, 1992.
9) 최성인, 이정희, 이서래 : 막투과법에 의한 녹차음료의 카드뮴과 납 제거 효과, 한국식품과학회지, 26(6), 740-744, 1994.
10) 위환, 낙엽을 이용한 중금속 이온의 제거에 관한 연구, 박사학위논문, 조선대학교, 2011.
11) 수질 및 수생태계 보전에 관한법률, 환경부, 2009.
12) 식품위생법 식품의 기준 및 규격, 식품의약품안전처, 2015.
13) 비료 공정규격설정 및 지정비료 공정규격설정 및 지정, 농촌진흥청,2016.
14) 폐기물관리법에 의한 매립시설 침출수 배출허용기준, 환경부, 2000.
15) 폐기물관리법, 환경부, 1999
16) 폐놀류 등 수질오염물질 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률, 환경부, 2016.
17) 최규철, 권오억, 김용대, 김용환, 이우식, 이징연, 전세진, 정수경, 수질오염 공정시험방법주해,동화기술
18) 김순복, 환경공학 수질편, 대방열림 출판사, 2014
19) 이광묵, 크롬과 그 화합물의 중독, 산업의학연구소, 1978
20) 유우석, 선택성 이온교환수지를 이용한 지하구내 질산성질소 제거에 관한 연구,

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

대전대학교, 석사학위논문, 2000

21) 蔡昇憲, 이온교환공정을 이용한 지하수중의 크롬제거, 대전대학교 석사학위논문, 17-18, 2001

22) 蔡昇憲, 이온교환공정을 이용한 지하수중의 크롬제거, 대전대학교 석사학위논문, 14-15, 2001

23) Ferrite Process를 이용한 폐수처리 및 자성유체의 생성에 관한 기술현황 분석, 한국환경정책 평가연구원, 1993

24) 손상미, 응집보조제로서 점토류를 이용한 하폐수에서의 인제거 연구, 건국대학교, 석사학위논문, 2012

25) Schnoor, J. L., Environmental modeling: fate and transport ofpollutants in water, air and soil, john Wiley &Soms, New York, 1996.

26) Smith, E., Ghiassi, K., "Chromate removal by an iron sorbent: mechanism and modeling," Water Environ. Res., 78, 84~93, 2006

27) Dupont, L., Guillon, E., "Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted form wheat bran," Environ. Sci. Technol., 37, 4235~4241, 2003

28) McBride, M. B., Environmental Chemistry of Soils, Oxford university Press inc., New York, 1994

29) 김정애, 참나무 탄화물을 이용한 질산 이온의 제거에 관한 연구, 조선대학교, 박사학위논문, 2010

30) Metcalf & Eddy, Inc, "Wastewater Engineering : Collection, Treatment, Disposal, McGraw-Hill, New York, 1972.

31) Langmuir. I, J. Amer, Chem. SOC., 40, 1361, 1918.

32) Rudzimski. W and Everett. D. H., "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces", Academic press, New York

33) Sips. R., J. Chem. Physics, 16, 490, 1948.

34) 김종택, 수질오염공정시험법해설, 신광출판사, 1999.

35) James A Davis, James O Leckie, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions, Journal of Colloid and Interface Science, 67, 90~107, 1978

36) Zachara JM, Girvin DC, Schmidt RL, Resch CT., Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

in the presence of major groundwater ions., Environ Sci Technol., 21, 589-594, 1987

37) Ho, Y. S., Mckay, G., A comparison of chemisorption kinetic models applied to polutant removal on various sorbent, Trans IChemE, Part B, Process Saf. Environ. prot,. 76, 332-340, 1998

Collection @ chosun