

흑운모 및 황철석에 의한 6가 크롬의 환원 반응속도와 반응기작

전철민¹ · 김재곤² · 문희수^{1*}

¹연세대학교 지구시스템과학과, ²한국지질자원연구원

Kinetics and mechanism of chromate reduction by biotite and pyrite

Chul-Min Chon¹, Jae Gon Kim² and Hi-Soo Moon^{1*}

¹Yonsei University, Department of Earth System Sciences, Seoul 120-749, Korea

²Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

The removal of chromate from aqueous solution using finely ground pyrite and biotite was investigated by batch experiments and the kinetics and the mechanism of chromate reduction were discussed. The chromate reduction by pyrite was about hundred times faster than that by biotite and was also faster at pH 3 than at pH 4. When pyrite was used, more than 90% of initial chromate was reduced within four hours at pH 4 and within 40 min. at pH 3. However, more than 400 hours was taken for the reduction of 90% of initial chromate by biotite. The results indicate that the rate of chromate reduction was strongly depending on the amount of Fe(II) in the minerals and on the dissolution rate of Fe(II) from the minerals. The reduction of chromate at pH 4 resulted in the precipitation of (Cr, Fe)(OH)_{3(s)}, which is believed to have limited the concentrations of dissolved Cr(III) and Fe(III) to less than expected values. When biotite was used, amounts of decreased Fe(II) and reduced Cr(VI) did not show stoichiometric relationship, which implying there was not only chromate reduction by ferrous ions in the acidic solution but also heterogeneous reduction of ferric ions by the structural ferrous iron in biotite. However, the results from a series of the experiments using pyrite showed that concentrations of the decreased Fe(II) and the reduced Cr(VI) were close to the stoichiometric ratio of 3:1. It was because the oxidation of pyrite rapidly created ferrous ions even in oxygenated solutions and the chromate reduction by the ferrous ions was significantly faster than ferrous ion oxygenation.

Key word : chromate, pyrite, biotite, redox reaction, batch reactor experiment

본 연구에서는 황철석과 흑운모를 이용한 회분식반응조실험(batch reactor experiment)을 통하여 수용성 Cr(VI)의 제거 및 반응속도를 살펴보았으며 이에 따른 산화환원 반응기작을 고찰하였다. 황철석 실험군이 흑운모실험 군에 비해 산화환원반응속도가 100배정도 빨랐으며, pH 3의 실험군이 pH 4 실험군에 비해 Cr(III)으로의 환원반응속도가 빠르게 나타났다. 황철석 실험군에서 Cr(VI) 초기농도의 90% 이상이 제거되는데 걸리는 시간은 pH가 4일때 4시간, pH가 3일 때 40분 이내였다. 반면에, 흑운모 실험군의 경우 pH가 3인 조건에서도 Cr(VI) 초기농도의 90% 이상이 제거되는데 400시간 이상이 걸렸다. 모든 조건에서 Cr(III)의 농도는 초기에 증가하는 경향을 보이다가 일정시간이 지나면 안정한 농도로 고정되었다. 산성의 반응용액에서 Cr(VI)의 환원반응속도는 이 두 광물이 포함하고 있는 2가 철의 해리속도와 관련이 있음을 의미한다. pH 4의 조건인 실험군에서는 용액 내 Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원되고 Fe(II)가 Fe(III)로 산화된 후, (Cr, Fe)(OH)_{3(s)}와 같은 침전물을 생성하여 상대적으로 용액내 Cr(III)과 Fe(III)농도가 낮은 것으로 여겨진다. pH 3의 실험군을 화학양론적 고찰하였으며, 흑운모의 실험에서는 수용성 Fe(II)의 감소된 양과 Cr(VI)의 환원된 양의 이론적인 몰비가 [3Fe(II) : 1Cr(VI)]임에도 그 몰 비가 약 1:1로서 1 mole의 Cr(VI)을 환원시키는데 Fe(II)이 적게 소비되었으며, 이는 광물에서 해리되는 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원뿐만 아니라 흑운모 구조 내 Fe(II)이 용액 내 Fe(III) 이온을 Fe(II) 이온으로 환원시키는 불균질산화환원반응이 발생하고 이 반응으로 생성된 Fe(II) 이온이 다시 Cr(VI)의 환원반응에 기여하였기 때문이다. 그러나 황철석 실험의 경우, 그 몰비가 약 2.90:1로서 3에

*Corresponding author: hsmoon@yonsei.ac.kr

가가우며, 이는 황철석의 빠른 산화를 통하여 급속한 Fe(II) 이온이 공급됨으로서 Cr(VI)의 환원반응이 이론적 화학양론의 반응 몰비에 부합한 결과를 보인 것으로 판단된다.

주요어 : 6가 크롬, 황철석, 흑운모, 산화환원반응, 회분식반응조실험

1. 서 론

지표환경은 대기중의 산소와 접하고 있는 대표적인 산화환경으로 지표환경을 이루고 있는 지구물질들은 강한 산화-환원작용을 포함하는 풍화작용을 겪게 된다. 특히 산화경향이 큰 철을 함유한 광물에서의 풍화작용은 철의 산화에 따른 결정 내부구조의 변화 및 원소치환관계에서의 전기적 불균형을 초래하고 이를 상쇄하기 위한 이차적인 구조적 변화 및 원소치환반응을 수반하게 된다. 또한 이러한 함철광물들의 산화작용은 다량의 전자들을 생산하여 산화환경에서 불안정한 원소들의 환원작용을 촉진하는 환원제로의 역할을 수행한다. 이 같은 일련의 과정들은 광물의 구조적 특성변화와 이에 따른 물리화학적 특성변화를 일으키며, 이차광물로의 상전이를 가속화시키기도 한다.

이와 함께 Fe, Cr, U, As 등과 같은 산화-환원 활성 금속원소들을 포함하는 지표환경에서의 산화-환원 반응기작들은 토양 및 지하수환경에서의 이들 원소들의 토양고체표면-물 반응관계(흡착·탈착반응관계 등)와 이동도, 그리고 독성에 크게 영향을 주기도 한다. 이중에 Cr은 지구에서 7번째로 풍부한 원소로서 주로 맨틀 및 핵에 존재하며, 지각에서는 스물한 번째로서 초염기성암 및 염기성암에 많이 포함된다. 지표 및 천부환경에서 주로 Cr(III)과 Cr(VI)이 안정된 산화환원상태이다. 그러나 이 두 화학종은 그 물리화학적 거동 및 독성의 특징에 있어서 분명한 차이점을 갖는다. Cr(III)은 지표환경에서 주로 수산화물 및 산화물상태로 존재하여, 불용성으로서 Cr(VI)에 비해 독성이 상대적으로 낮으며 이동성이 거의 없는 것으로 알려져 있다. 반면, Cr(VI)은 Cr(III)에 비해 지표환경에서 주로 크롬산염 및 중크롬산염으로 존재하여 낮은 흡착성과 높은 용해도 특성을 보이기에 때문에 이동성이 크다. 또한, 높은 산화력으로 독성이 강한 발암물질로 알려져 있다(Nriagu and Nieboer, 1988).

토양 및 지하수환경에서 Cr은 산화제와 환원제의 존재여부에 따라 산화상태가 결정되는데 산화제로는 산화망간(Bartlett and James, 1979; Fendorf and Zasoski, 1991; Kim and Moon, 1998)이, 환원제로는 유기물(Wittbrodt and Palmer, 1996)과 Fe(II)를 함유

한 광물들(흑운모, 황철석 등)(Blowes *et al.*, 1997; Eary and Rai, 1989)이 보고 되었다. 이는 이러한 자연적 산화-환원반응기작을 이용하여 독성원소 Cr(VI)의 처리에 응용할 수 있음을 의미하며, 이를 위해서는 산화-환원반응기작에 대한 체계적이고 정량적인 이해가 필수적으로 요구된다. 본 연구에서는 지표환경에서 대표적 함철광물인 황철석 및 흑운모를 대상으로 다양한 조건의 Cr(VI) 수용액과의 반응과정(mechanism) 및 반응속도(kinetics)에 대한 연구를 실시하였다. 이 반응용액의 화학적 변화에 대한 체계적인 분석과 검토를 통하여 Cr(VI)의 환원반응속도 및 정도를 정량적으로 해석하고, 황철석 및 흑운모에 의한 Cr(VI)의 환원반응과정을 체계적으로 이해하고자 한다. 이와 같은 함철광물의 지표환경에서의 산화-환원반응기작에 대한 정량적인 해석 및 이해는 산화환원상태에 민감한 독성원소들의 처리 및 관리에 기초 자료로 이용될 수 있을 것이다.

2. 연구방법

본 연구는 화학적 조건을 달리하는 Cr(VI) 용액과 황철석 및 흑운모와의 인위적인 실내 반응실험을 통한 반응시간별, 조건별로 반응용액에서의 화학적 변화에 초점을 맞추었다.

2.1. 시료

대상 시료로는 대표적인 함철황화광물인 황철석(pyrite, FeS₂)과 삼팔면체운모족에 속하는 흑운모(biotite)를 선택하였으며 Wards 사에서 판매되는 표품 시료를 사용하였다. 실험에 사용된 시료는 모두 Vibrating Sample Milling 기기(HEIKO SAMPLE MILL TI-200)로 분말화 시켰으며, 입도를 균일화하기 위하여 53-250 μm로 체질하여 준비하였다.

황철석 및 흑운모시료의 기본적인 구조식 및 기타 결정구조해석에 영향을 미칠 수 있는 미량원소들에 대한 정보를 사전에 얻기 위하여, 우선 XRF, ICP-AES를 이용하여 주성분 및 미량성분의 화학분석을 수행하였다. 주원소 및 F 함량을 얻기 위한 XRF (Philips, PW 2400) 분석 및 미량원소 분석을 위한 ICP-AES

Table 1. Chemical composition and structure formula of biotite and pyrite samples.

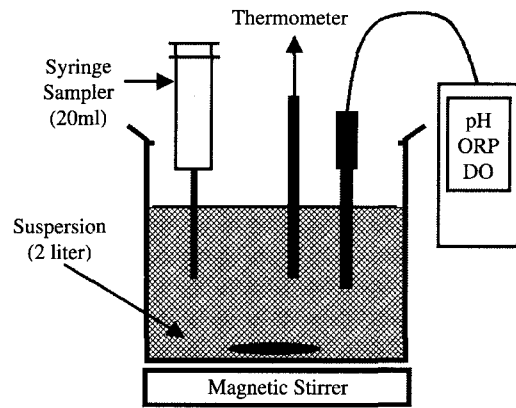
Biotite (wt.%)		Structure formula		Pyrite (ppm)	
SiO ₂	38.56	Si	5.973	Fe	523400
Al ₂ O ₃	10.55	Al[4]	1.926	S	380300
FeO	20.00	Ti[4]	0.100	Ca	14630
Fe ₂ O ₃	0.00	Σtetrahe- dral site	8.000	K	9.46
MnO	0.71			Mg	105.4
CaO	0.06	Al[6]	0.000	Na	67.7
MgO	13.63	Ti[6]	0.171		
K ₂ O	9.96	Fe ²⁺	2.591	Cu	1838
Na ₂ O	0.46	Mn	0.093	Co	689.4
P ₂ O ₅	0.00	Mg	3.147	As	44.66
TiO ₂	2.33	Σoctahe- dral site	6.003	Sr	8.57
	96.26			Pb	2.8
LOI	2.68	Ca	0.010	Zn	n.d.
H ₂ O ⁻	1.25	Na	0.138	Cd	n.d.
H ₂ O ⁺	1.43	K	1.968	Ni	n.d.
F	4.04	Σinter- layer	2.116	Mn	n.d.
OF	1.70			Cr	n.d.
SUM (+F+H ₂ O ⁺)	101.73	(OH)	1.473		
TOTAL	100.03	F	1.979		
			3.452		

n.d.: not detected.

(Jonin Yvon 138 Ultrac) 분석은 기초과학지원연구소 서울분소에서 수행되었다. X선회절분석 결과 황철석 및 흑운모 시료는 주회절선으로서 구분될만한 분산물을 포함하고 있지 않은 것으로 판단되었으며, 두 광물상 모두에서 Cr이 검출되지 않았다. XRF 화학분석 및 TG/DTA 결과로부터 취득한 흑운모의 화학조성 및 구조식과, ICP-AES로부터 얻어진 황철석의 주원소 및 미량원소의 화학조성 결과는 Table 1에 나타내었다.

2.2. 회분식반응조실험 (Batch Reactor Experiment)

모든 회분식반응조실험은 25°C 상온에서 실시하였으며, magnetic stirrer 위의 2L 유리용기에서 수행되었다(Fig. 1). 테프론 stir bar는 혼합용액을 제조하는데 사용되었을 뿐만 아니라, 모든 실험이 진행되는 중에는 황철석, 흑운모등의 반응시료들이 반응용액에서 균질한 뜬짐상태가 유지되도록 충분한 속도로 회전할 수 있게 조절하였다. 용액은 대기상태에서 공기가 계속 혼합되는 환경이기 때문에 용존산소량(dissolved oxygen concentrations)은 약 8.08-8.85 ppm 정도로 유지되었



Experimental Set 1: Pyrite, 0.01M Na₂SO₄, pH=4, A/V=1.03
 Experimental Set 2: Pyrite, 0.01M Na₂SO₄, pH=3, A/V=1.03
 Experimental Set 3: Biotite, 0.01M Na₂SO₄, pH=4, A/V=2.13
 Experimental Set 4: Biotite, 0.01M Na₂SO₄, pH=3, A/V=2.13

Fig. 1. Schematic diagram of experimental setting for the batch reactor experiment.

다. 수용성 C(VI)의 공급원으로는 1000ppm K₂Cr₂O₇ 표준용액을 5ppm으로 희석하여 사용하였으며, 주 이온 조성은 0.01M Na₂SO₄의 용액으로 구성하였다. 이는 황산염이 산업폐수의 주된 음이온이기 때문이며 (Summers *et al.*, 1983), 이러한 상태에서 Cr의 거동을 살펴보기 위함이다. 또한, 황철석과 흑운모의 반응 속도에 대한 상대적 비교를 위하여 동일 질량이 아닌 반응면적(A/V)을 기준으로 실험을 수행하였다. 따라서 BET방법을 이용한 비표면적 측정결과를 이용하여 광물의 초기 투여량을 결정하였다. 황철석의 경우, 비표면적은 0.41±0.01 m²/g, 흑운모는 2.13±0.09 m²/g 로 측정되었으며, 이에 따라 황철석은 5g/2L(A/V=1.03), 흑운모는 2g/2L(A/V=2.13)를 초기 조건으로 설정하였다. 황철석 실험군의 A/V는 반응속도가 매우 빠르기 때문에 흑운모 실험군의 A/V에 비해 절반 정도로 조절하였다.

실험군은 총 4가지 초기조건으로 출발하였다. Experimental Set 1과 Set 2는 황철석을 이용한 실험군으로서 초기 pH조건은 각각 4와 3으로, 흑운모를 이용한 Set 3과 Set 4 역시 pH를 각각 4와 3으로 설정하였다. 반응조 내 용액의 pH는 NaOH와 HCl로 조절하였으며, 시료를 채취할 때마다 산이나 염기를 첨가하여 초기 pH를 유지할 수 있도록 수동으로 재조정하였다. 실험이 진행 중일 때, pH의 변동 폭은 0.10 pH 이내로 조절되었다. 반응속도 측정은 일정 시간이 경과할 때마다 2L의 전체 반응용액에서 약 20ml 정도씩

채취한 시료의 Cr 및 Fe 농도를 측정함으로써 가능하였다. 모든 시료용액은 분석 전에 0.45 μm 나일론 필터로 여과되었으며, 크롬산염(chromate) 및 Fe(II)은 지속되는 반응에 의한 농도변화를 최소화하기 위하여 시료 채취 후 30분 이내에 분석되었다.

화학분석을 위해 채취한 상등여과 분석용액의 Fe(II)

및 Cr(VI)의 농도는 비색법 (colorimetric method, HACH DR/4000U Spectrophotometer)을 이용하여 측정하였다. Fe(II)의 분석은 1,10 Phenanthroline Method를 사용하였으며, Cr(VI)의 경우는 1,5-Diphenylcarbohydrazide Method로 분석되었다(American Public Health Association, 1999). 일반적으로 이러한

Table 2. Experimental conditions and chromium and iron concentrations in the solution for the batch kinetic experiments of chromate reduction by pyrite.

Experimental Set 1: Pyrite, 0.01M Na₂SO₄, pH=4, A/V=1.03

ID	Time(hour)	pH	Temp.(°C)	ORP (mV)	DO(mg/L)	Cr(VI)	Cr(III)	Fe(II)		Fe(III)
								(mg/L)		
P1-0	0.0	3.97	22.1	446	8.08	5.12	0.00	0.00	0.00	
P1-1	0.2	3.51	22.0	441		1.79	2.27	1.49	0.00	
P1-2	0.3	4.03	22.0	420		1.80	0.22	0.39	0.00	
P1-3	0.5	4.11	22.0	365	8.09	1.68	0.34	0.40	0.00	
P1-4	0.7	4.11	22.0	371		1.62	0.27	0.48	0.00	
P1-5	1.0	4.08	22.0	365		1.42	0.44	0.54	0.00	
P1-6	1.5	4.11	22.1	359		1.22	0.56	0.47	0.00	
P1-7	2.5	4.05	22.4	363		1.08	0.56	0.58	0.00	
P1-8	4.0	4.07	22.7	346	8.22	0.46	1.10	0.79	0.00	
P1-9	5.3	4.05	22.9	340		0.19	1.55	0.91	0.48	
P1-10	7.0	4.09	23.1	320		0.03	1.62	1.29	0.09	
P1-11	8.5	4.04	23.0	319		0.02	1.68	1.58	0.28	
P1-12	10.0	4.00	23.0	317		0.00	1.81	1.90	0.32	
P1-13	13.2	4.02	23.6	307		0.01	1.80	2.20	0.48	
P1-14	21.0	4.05	23.7	305	8.56	0.02	1.82	2.77	0.57	
P1-15	42.8	3.93	23.2	310		0.00	1.79	4.07	0.19	
P1-16	63.5	3.88	25.0	310		0.02	1.73	4.41	0.62	
P1-17	111.8	3.85	21.5	312		0.00	1.31	5.33	0.55	
P1-18	159.7	3.77	24.3	313	8.34	0.00	1.12	5.95	0.62	

Time: Reaction time, ORP: oxidation reduction potential, DO: dissolved oxygen

Experimental Set 2: Pyrite, 0.01M Na₂SO₄, pH=3, A/V=1.03

ID	Time(hour)	pH	Temp.(°C)	ORP (mV)	DO(mg/L)	Cr(VI)	Cr(III)	Fe(II)		Fe(III)
								(mg/L)		
P2-0	0.00	3.02	23.4	465	8.08	5.04	0.00	0.00	0.37	
P2-1	0.17	3.02	23.5	482		2.01	2.97	0.39	11.17	
P2-2	0.32	3.06	23.5	480		1.78	3.23	0.34	11.37	
P2-3	0.48	3.06	23.5	476		0.89	4.14	0.63	11.29	
P2-4	0.65	3.06	23.5	472		0.35	4.74	0.70	11.33	
P2-5	0.98	3.04	23.4	466	8.24	0.23	4.87	2.91	9.27	
P2-6	1.50	3.04	23.3	454		0.02	5.07	5.66	6.86	
P2-7	2.48	2.99	23.7	428		0.02	5.09	8.43	4.40	
P2-8	4.50	3.00	24.4	394		0.03	5.11	11.26	1.96	
P2-9	8.48	3.00	25.9	348	0.02		5.10	12.90	0.46	
P2-10	12.65	3.04	26.3	344	8.21	0.02	5.13	13.41	0.07	
P2-11	20.15	3.02	25.8	344	0.02		5.11	13.91	0.00	
P2-12	43.32	3.00	26.2	343	0.01		5.19	14.36	0.00	
P2-13	68.07	2.96	24.2	345	0.01		5.21	14.38	0.00	
P2-14	117.98	3.02	27.8	340	8.12	0.01	5.01	14.81	0.00	
P2-15	223.15	3.05	26.1	330		0.01	5.11	15.17	0.00	

Table 3. Experimental conditions and chromium and iron concentrations for the batch kinetic experiments of chromate reduction by biotite.

Experimental Set 3: Biotite, 0.01M Na₂SO₄, pH=4, A/V=2.13

ID	Time(hour)	pH	Temp.(°C)	ORP(mV)	DO(mg/L)	Cr(VI)	Cr(III)	Fe(II) Fe(III)		K	Mg
								(mg/L)			
B1-0	0.0	4.00	21.6	411	8.85	5.17	0.00	0.00	0.00	2.87	0.00
B1-1	0.5	4.03	21.7	374		4.57	0.37	0.23	0.00	7.78	0.76
B1-2	1.5	4.09	21.9	382		4.36	0.55	0.22	0.00	8.01	0.83
B1-3	3.0	4.05	22.9	400		4.35	0.54	0.27	0.00	9.35	0.87
B1-4	4.5	4.07	22.6	411		4.20	0.67	0.20	0.00	9.94	0.93
B1-5	8.0	4.04	22.4	419		4.10	0.64	0.13	0.00	10.14	0.91
B1-6	12.0	4.01	22.2	425	8.65	3.98	0.77	0.08	0.00	10.21	0.92
B1-7	22.0	4.02	22.7	429		3.80	0.89	0.05	0.00	11.31	0.94
B1-10	45.5	4.04	24.0	433		3.72	1.13	0.05	0.00	16.51	0.96
B1-11	70.0	4.02	25.0	437		3.54	1.23	0.04	0.00	20.05	0.98
B1-12	97.0	4.00	22.5	445		3.51	1.31	0.03	0.00	22.65	1.01
B1-13	145.0	4.00	22.0	445		3.36	1.33	0.02	0.00	26.92	1.05
B1-14	169.0	4.03	22.7	445		3.28	1.38	0.02	0.00	25.59	1.08
B1-15	243.0	4.06	22.7	443	8.55	3.19	1.55	0.01	0.00	26.10	1.14
B1-16	334.0	4.08	23.1	448		3.08	1.64	0.05	0.00	26.97	1.18
B1-17	432.3	3.94	23.3	451		2.99	1.67	0.02	0.00	29.57	1.14
B1-18	622.6	3.95	21.9	444		2.88	1.83	0.01	0.00	32.06	1.20
B1-19	1039.5	3.89	25.2	445		2.74	1.89	0.05	0.00	29.94	1.21

Experimental Set 4: Biotite, 0.01M Na₂SO₄, pH=3, A/V=2.13

ID	Time(hour)	pH	Temp.(°C)	ORP(mV)	DO(mg/L)	Cr(VI)	Cr(III)	Fe(II) Fe(III)		K	Mg
								(mg/L)			
B2-0	0.0	3.01	20.4	458	8.85	5.19	0.00	0.00	0.00	3.07	0.00
B2-1	0.3	3.09	20.7	456		4.29	0.71	0.40	1.61	6.01	0.92
B2-2	0.5	3.05	20.9	475		3.99	1.02	0.22	1.80	6.66	0.94
B2-3	1.0	3.03	21.2	490		3.67	1.26	0.21	2.10	7.24	0.99
B2-4	1.7	3.02	21.7	499		3.48	1.42	0.35	2.11	7.80	1.02
B2-5	2.5	3.04	22.2	505	8.76	3.35	1.61	0.27	2.14	8.36	1.05
B2-6	4.2	3.02	22.9	514		2.95	2.01	0.29	2.24	9.37	1.10
B2-7	6.0	3.03	23.4	519		2.88	2.09	0.28	2.37	10.28	1.09
B2-9	11.8	2.97	23.1	524		2.47	2.52	0.24	2.58	12.06	1.21
B2-10	15.5	3.00	24.2	527		2.26	2.67	0.27	2.72	12.76	1.19
B2-11	19.5	2.98	23.5	522		2.14	2.83	0.28	2.76	12.89	1.22
B2-12	24.8	3.02	24.1	533	8.67	1.99	2.79	0.24	2.67	14.51	1.22
B2-13	35.8	3.00	24.9	538		1.70	3.28	0.32	3.01	16.61	1.30
B2-14	44.8	3.01	24.1	540		1.42	3.03	0.14	3.09	18.04	1.48
B2-15	59.5	2.99	24.6	544		1.41	3.11	0.13	3.35	18.54	1.49
B2-17	83.9	3.01	24.6	546		1.17	3.27	0.07	3.48	20.61	1.58
B2-18	107.8	3.01	23.6	547		1.05	3.53	0.32	3.35	24.39	1.62
B2-19	156.0	3.02	23.5	550		0.88	3.71	0.28	3.64	24.73	1.62
B2-20	204.0	2.94	23.8	560		0.80	4.14	0.32	3.98	35.06	1.68
B2-21	277.3	2.97	25.8	564	8.57	0.66	4.30	0.27	4.12	37.23	1.70
B2-22	396.3	2.96	25.6	564		0.53	4.42	0.31	4.14	37.94	1.70
B2-23	541.5	2.99	24.8	561		0.41	4.81	0.29	3.99	38.13	1.75
B2-24	786.2	2.90	25.3	564		0.28	5.02	0.34	4.14	42.07	1.73
B2-25	1168.7	3.04	26.9	559		0.12	4.99	0.24	4.34	44.94	1.81
B2-26	1603.3	2.88	24.6	537		0.03	5.13	0.49	4.51	44.75	1.91
B2-27	1915.0	2.86	26.3	520		0.03	5.21	0.85	3.56	45.23	1.97
B2-28	2134.7	2.92	27.1	509		0.04	5.12	0.95	3.88	42.33	1.93
B2-29	2699.7	2.94	25.9	500		0.02	5.18	1.04	3.60	44.30	1.99

비색법이 철과 크롬등과 같은 다원자가 원자들이 각각의 산화환원상태로 충분한 농도가 공존할 때 그 농도를 결정하는데 있어서 매우 효과적인 것으로 알려져 있다. Cr 및 Fe의 총합량은 원자흡광분광기(Atomic Absorption Spectrometer, Shimadzu, AA-6701F)를 이용하여 분석되었으며, 이렇게 얻어진 Cr 및 Fe의 총농도에서 비색법으로 얻어진 Fe(II) 및 Cr(VI)의 농도를 뺀 값으로 Fe(III) 및 Cr(III)의 농도가 결정되었다. 흑운모 실험군의 경우, 원자흡광분광기를 이용하여 K, Mg의 농도가 추가로 분석되었으며, pH, 온도, 산화환원전위, 용존산소의 값은 반응수조(batch reactor)에서 시료가 채워지는 시간마다 각각의 전극봉에서 얻어지는 자료를 사용하였다. 황철석 및 흑운모에 대한 반응용액/반응물질의 초기 조건과 반응 후 화학분석결과는 Table 2, 3에 각각 나타내었다.

3. 결과 및 토의

황철석과 흑운모의 서로 다른 함철광물종과 pH 3과 4의 조합으로 설정된 이 초기조건에 대한 Cr(VI)의 제거, 즉 Cr(VI)의 환원능력 및 반응속도를 살펴보기 위하여 Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원되거나 용액에서 제거되는 반응속도 결과를 Fig. 2에 종합적으로 나타내었다. 황철석 실험군의 경우 A/V 값이 흑운모 실험군의 절반임에도 불구하고 그 환원반응속도가 흑운모 실험군에 비해 월등하게 빠름을 볼 수 있으며, 두 광물군에서 모두 pH 3의 실험군이 pH 4 실험군에 비해 Cr(III)으로의 환원반응속도가 빠르게 나타났다. 황철석 실험군에서 Cr(VI) 초기농도의 90% 이상이 제거되는데 걸리는 시간은 Set 1 (pH 4)의 경우 4시간, Set 2 (pH 3)의 경우 40분 이내이다. 반면에, 흑운모 실험군의 경우 pH가 3인 조건(Set 4)에서는 Cr(VI) 초기농도의 90% 이상이 제거되는데 400시간이 지나야하며, pH가 4인 조건(Set 3)에서는 초기 Cr(VI) 농도가 50%도 제거되지도 않은 채 평형에 도달하고 있다. 일반적으로 Fe(II)이온에 의한 Cr(VI)의 환원은 낮은 pH에서 빨리 진행된다(Bruce and Hug, 1997; Seaman *et al.*, 1999). Fe(II)을 함유한 천연광물(황철석, 흑운모, 적철석)에 의한 Cr(VI)의 환원은 용출된 Fe(II)과 광물표면에 노출된 Fe(II)에 의하여 환원되는 것으로 알려져 있다(Eary and Rai, 1989; Ilton and Veblen, 1994; Zouboulis *et al.*, 1995). 이온상태와 광물표면에 노출된 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원 모두 낮은 pH에서 광물의 용해도와 표면전하의 증가로 Cr의 환원력이 증

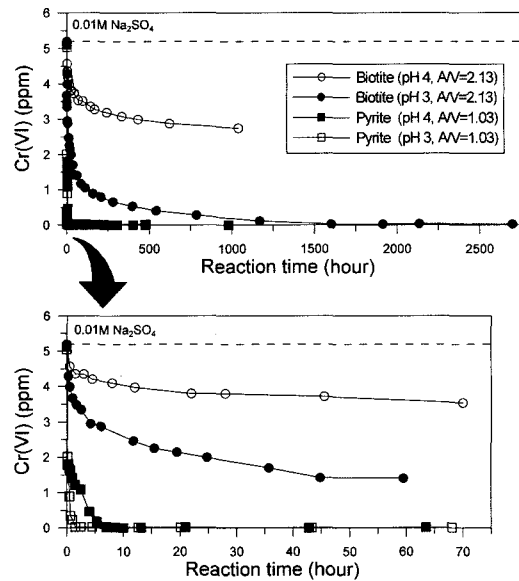


Fig. 2. Changes in chromium concentrations in solution versus time at the different experimental conditions. A/V means a ratio of surface area to solution volume. The dashed line indicates the initial Cr(VI) concentration.

가한다. 따라서 산화환원 반응이 활발히 발생할 수 있는 높은 산도의 초기 조건에서 상대적으로 반응속도가 빠르게 나타난다. 특히, 황철석의 산화에 의한 용해속도는 매우 빨라서 그 산화환원반응 역시 매우 빠름을 볼 수 있다(Fig. 2). 결국, 산성의 반응용액에서 Cr(VI)의 환원반응속도는 이 두 광물이 포함하고 있는 2가 철의 해리속도와 관련이 있음을 의미한다.

각 실험군 초기 조건에 대하여, 반응경과 시간에 따른 Cr과 Fe의 농도 변화를 Fig. 3, 4, 5, 6에 도시하였다. 모든 조건에서 Cr(III)의 농도는 초기에 증가하는 경향을 보이다가 일정시간이 지나면 안정한 농도로 고정된다. Cr(VI)이 100% 제거되는 실험군 Set 2와 Set 4의 경우, Cr(III)의 농도는 초기 Cr(VI)의 농도수준(약 5 ppm)으로 고정되는 것과는 달리, Set 1의 황철석 실험에서는 Cr(VI)이 완전 제거되는 조건임에도 불구하고 Cr(III)의 농도가 2 ppm 미만의 농도 수준에서 평형에 이르고 있음을 볼 수 있다. 이것은 용액 내 Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원된 후 (Cr, Fe)(OH)_{3(s)}와 같은 침전물을 생성하였기 때문으로 해석된다(Eary and Rai, 1989). 또한, Cr(VI)의 제거가 50% 미만인 Set 3에서는 Cr(III) 역시 1000시간 이상의 시간 후에도 2 ppm 미만의 농도에서 평형을 이루고 있음을 볼 수 있다.

pH 3인 조건의 반응용액 내에 Cr(VI)이 남아 있는

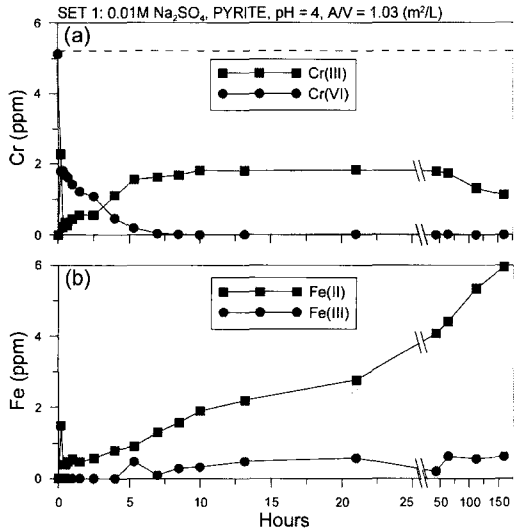


Fig. 3. Changes in (a) chromium and (b) iron concentrations in solution versus time for Cr reduction by pyrite at a pH of 4.0. The A/V and the dashed line are same to Fig. 2.

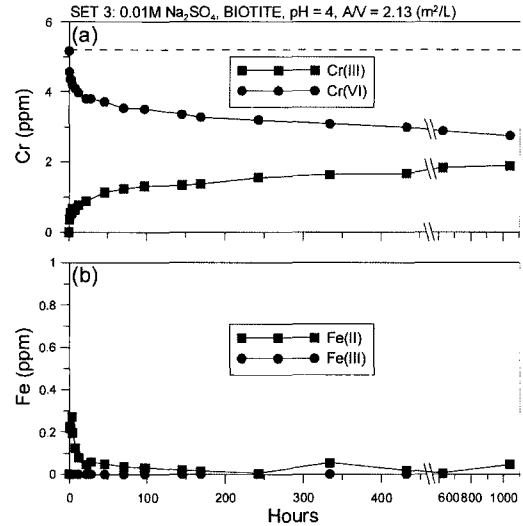


Fig. 5. Changes in (a) chromium and (b) iron concentrations in solution versus time for Cr reduction by biotite at a pH of 4.0. The A/V and the dashed line are same to Fig. 2.

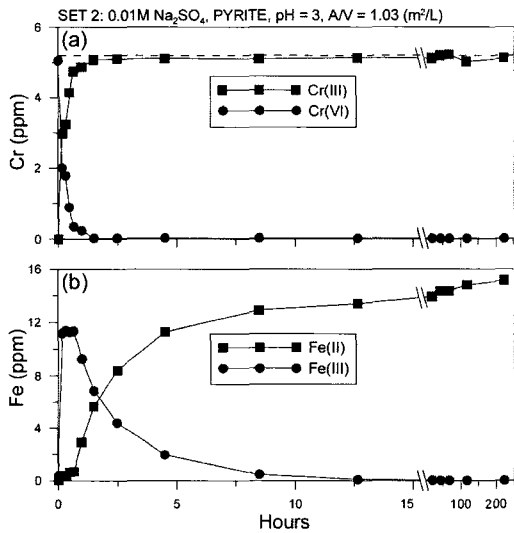


Fig. 4. Changes in (a) chromium and (b) iron concentrations in solution versus time for Cr reduction by pyrite at a pH of 3.0. The A/V and the dashed line are same to Fig. 2.

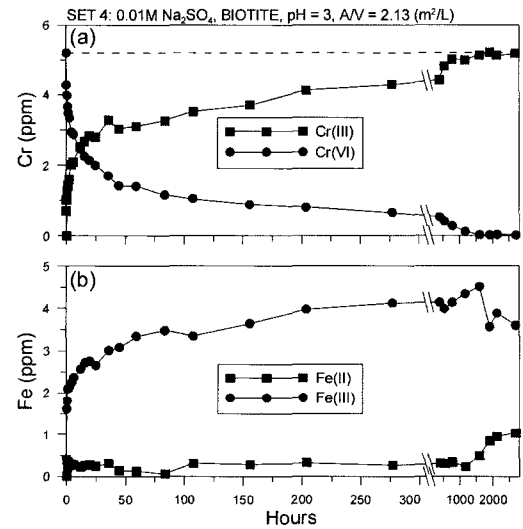


Fig. 6. Changes in (a) chromium and (b) iron concentrations in solution versus time for a Cr reduction by biotite at a pH of 3.0. The A/V and the dashed line are same to Fig. 2.

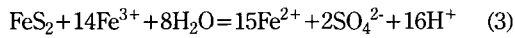
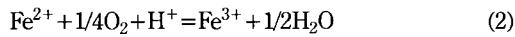
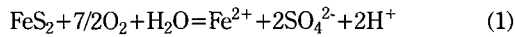
동안에는, 해리된 Fe(II)가 Cr(VI)의 환원에 소비되기 때문에 용액 내 Fe는 대부분 3가로 존재하였다(Fig. 4와 6). 그러나 Set 1과 3의 조건(pH 4)에서 용액 내에 Cr(VI)이 남아 있는 중이라 하더라도 Fe(III)이 나타나지 않았다(Fig. 3과 5). 위에 언급한바와 같이 이 조건에서는 Fe(III)은 생성된 Cr(III)와 함께 Cr, Fe(OH)_{3(s)}와 같은 침전물을 생성하기 때문에 용액 내

에 Fe(III) 이온이 고갈되는 것으로 판단되는데, pH가 3.5인 10⁻²M 황산염(Na₂SO₄) 용액에서 Fe(OH)_{3(s)}의 용해도를 빠르게 초과하는 것으로 보고 된 바도 있다(약 10⁻⁵M Fe(III), Baes and Mesmer, 1976). 황철석 실험군(Set 1과 Set 2)의 경우, 반응용액 내에 Cr(VI)이 완전히 제거된 이후에는 수용액내에서 Fe(III)의 농도가 급격히 증가하면서 철의 산화환원 상태가 대부분

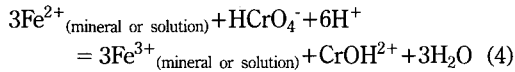
2가로 존재함을 볼 수 있다 (Fig. 3과 4). Cr(VI)이 제거되기 이전에 용액 내 존재하던 Fe(III)이온도 Cr(VI)의 환원이 완료된 이후 급격히 줄어들어 결국 용액 내 철의 산화환원상태는 주로 2가로 존재하였다. 흑운모 실험군 Set 4에서도 그 추세는 매우 느리지만 Cr(VI)이 완전히 제거된 1000시간 후부터 Fe(II)이온 농도가 증가하기 시작함을 볼 수 있다(Fig. 6). 이는 황철석 및 흑운모의 용해에서 기인한 수용성 Fe(II)이온이 Cr(VI)의 환원제로 기여했음을 직접 지지해준다.

다음은 이 황철석 실험군과 관련된 반응식들이다.

용존 산소에 의한 황철석의 산화:



Fe(II)에 의해 Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원되는 반응:
(혐기성 조건하에서 용액 내 및 광물-용액 간의 반응)



용존 산소에 의한 황철석의 산화반응은 수용성 Fe(II)과 수소이온을 생산하며(식 1과 3), 광물표면 및 용액에서 Cr(VI)의 환원반응(Cr(III)으로)은 수소이온을 소비하면서 중화되어 Fe(II)이 Fe(III)로 산화된다(식 4). 따라서 Fe(II)에 의해 Cr(VI)이 환원될 때, Cr(VI) 1 mole이 Cr(III)으로 환원되기 위해 필요한 Fe(II)은 3 mole이다. 이러한 Cr(III)으로의 환원반응이 무산소 조건인 황화철광물/용액 간의 표면에서만 발생할 경우에는 반응용액 내 Fe(II)의 농도변화가 없으며 반응초기의 pH가 5~8인 구간에서 용액 내 pH가 증

가하는 것으로 알려져 있다(Patterson *et al.*, 1997). 한편, 수용성 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원반응의 경우에는 수용성 Fe(II)의 감소된 양과 Cr(VI)의 환원된 양 사이의 [3Fe(II):1Cr(VI)]이라는 화학양론적 관계로 특징지을 수 있으며 반응초기의 pH가 3.5~11 구간에서 용액 내 pH가 증가하는 것으로 알려져 있다(Eary and Rai 1988). 따라서 황철석/흑운모를 이용한 환원반응 실험에서 얻어진 반응용액의 Fe(II)와 Cr(VI)의 화학양론적 고찰을 통하여 그 환원반응기작의 차이와 특징을 이해할 수 있다.

pH 4 조건에서 황철석 실험의 경우(Set 1), 수용액 내 2가철의 감소된 양을 가늠할 수 있는 Fe(III)의 농도가 1ppm 미만으로서 매우 낮으며 이는 용액에 이온으로 존재하기보다는 수산화철의 상태로 침전되었기 때문으로 판단된다. 또한, Cr의 결과에서도 Cr(III) 및 Cr의 총농도는 초기 Cr(VI)의 농도에 비해 50%이상 부족하다. 흑운모 실험의 경우(Set 3), 용액내 Fe이온의 절대값이 매우 작기 때문에 용액에서 감소된 Fe(II)이온의 양을 결정할 수 없었다. 따라서 pH 4인 조건에서는 수용성 Fe(II)의 감소된 양과 Cr(VI)의 환원된 양 사이의 [3Fe(II):1Cr(VI)]이라는 화학양론적 관계에 대한 고찰이 불가능하였다. 그러나 pH 3의 조건인 흑운모 실험결과와 비교하여(Set 4), 환원반응이 매우 느리고 용해된 Fe 이온의 절대량이 충분하기 때문에 화학양론적 고찰을 하기에 적합하다. 또한 pH 3인 조건의 황철석 실험 조건(Set 2)에서도 반응초기 환원된 Cr(VI)가 5ppm으로 고정되기 직전 몇 개의 시료에 한하여 이를 고찰할 수 있다. 따라서 이 두 실험조건의 결과를 토대로 환원된 Cr(VI)의 농도에 대한 수용성 Fe(II)의 감소된 양을 도사한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 수용성

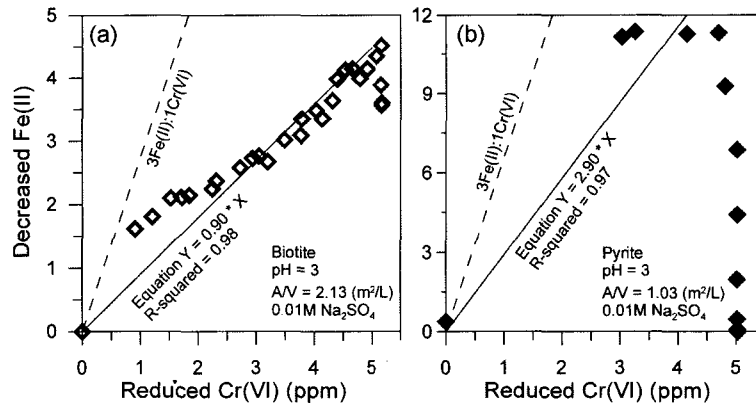


Fig. 7. Changes in concentrations of Cr(VI) and Fe(II) in reacting solution during Cr reduction reaction by biotite (a) and pyrite (b) at pH 3.0.

Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원반응은 수용성 Fe(II)의 감소된 양과 Cr(VI)의 환원된 양 사이의 [3Fe(II):1Cr(VI)] 비를 만족해야하지만 실제 흑운모의 실험결과에서는 약 1:1로서 1 mole의 Cr(VI)을 환원시키는데 수용성 Fe(II)이 화학양론적 몰비에 비해 적게 필요함을 볼 수 있다(Fig. 7a). 이는 광물에서 직접 해리된 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원반응뿐만 아니라, 흑운모 구조 내 Fe(II)이 용액 내 Fe(III) 이온을 Fe(II) 이온으로 환원시키는 불균질산화환원반응(heterogeneous oxidation-reduction)이 발생하고 이 반응으로 인해 생성된 Fe(II)이 또다시 Cr(VI)의 환원반응에 기여하고 있음을 간접적으로 시사한다(Peterson *et al.*, 1997; Charlet and Manceau, 1992; Brigatti *et al.*, 2000). 그러나 황철석 실험의 경우, 빠른 환원반응속도로 인해 유효자료를 적지만 [3Fe(II):1Cr(VI)]의 몰비가 약 2.90:1로서 3의 근사값으로 나타났다(Fig. 7b). 이는 황철석의 빠른 산화반응을 통해 급속하게 공급된 수용성 Fe(II)과 Cr(VI)의 균질산화환원반응(homogeneous oxidation-reduction)이 주된 산화환원기작임을 지시하며, 따라서 [3Fe(II):1Cr(VI)]의 몰비가 화학양론적 이론값에 부합한 결과를 보인 것으로 판단된다.

흑운모 및 황철석은 지표에서 흔히 발견되는 합철광물로서 Cr(VI)으로 오염된 지하수, 폐수, 지표수의 처리에 이용될 경우 매우 경제적이 될 수 있다. 특별히 황철석의 경우 그 환원은 매우 빠를 뿐만 아니라 그 환원능력도 매우 크다. 그러나 본 연구결과에서 볼 수 있듯이 강산성에서 높은 효율을 보이기 때문에 실제 지표환경의 복원 및 처리에 응용될 시에는 pH의 조절과 같은 2차적인 처리에 의하여 수용성 Cr(III)의 제거 과정이 필요할 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 황철석과 흑운모의 서로 다른 합철광물종과 pH 3과 4의 조합으로 설정된 실험군에 대하여 Cr(VI)의 환원능력 및 반응속도를 살펴보았으며 이에 따른 산화환원 반응기작을 자세히 고찰하였다.

1. 황철석 실험군이 흑운모 실험군이 흑운모실험군에 비해 산화환원반응속도가 월등하게 빠랐으며, pH 3의 실험군이 pH 4 실험군에 비해 Cr(III)으로의 환원반응속도가 빠르게 나타났다. 황철석 실험군에서 Cr(VI) 초기농도의 90%이상이 제거되는데 걸리는 시간은 Set 1의 경우 4시간, Set 2의 경우 40분 이내이다. 반면에, 흑운모 실험군의 경우 pH가 3인 조건(Set

4)에서는 Cr(VI) 초기농도의 90%이상이 제거되는데 400시간이 지나야하며, pH가 4인 조건(Set 3)에서는 초기 Cr(VI) 농도가 50%도 제거되지도 않은 채 평형에 도달하였다. 결국, 산성의 반응용액에서 Cr(VI)의 환원반응속도는 이 두 광물이 포함하고 있는 2가 철의 해리속도와 관련이 있음을 의미한다.

2. pH 4의 조건인 실험군에서는 용액 내 Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원되고 Fe(II)가 Fe(III)로 산화된 후, (Cr, Fe)(OH)_{3(s)}와 같은 침전물을 생성되어 상대적으로 용액 내 Cr(III)과 Fe(III)농도가 낮은 것으로 판단된다.

3. pH 3의 실험군에서 화학양론적 고찰의 결과, 흑운모의 실험에서는 [3Fe(II):1Cr(VI)]의 몰 비가 약 1:1로서 1 mole의 Cr(VI)을 환원시키는데 Fe(II)이 화학식의 몰 비에 비해 적게 소비되었으며, 이는 광물에서 직접 해리된 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원뿐만 아니라 흑운모 구조내 Fe(II)이 용액내 Fe(III) 이온을 Fe(II) 이온으로 환원시키는 불균질 산화환원반응(heterogeneous oxidation-reduction)이 발생하고 있음을 간접적으로 시사한다. 그러나 황철석 실험의 경우, 그 몰비가 약 2.90:1로서 3에 가까우며, 이는 황철석의 빠른 산화반응으로 충분한 수용성 Fe(II) 이온이 공급되어져서 Cr(VI)의 환원반응이 화학양론에 부합한 결과를 보인 것으로 판단된다.

사 사

이 논문에 대한 세심한 심사와 건설적인 조언을 해주신 한양대 김선준 교수님과 군산대 김강주 교수님께 감사드립니다. 이 연구는 2001년 한국학술진흥재단(KRF-2001-015-DP0594) 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation (1999) Standard methods for the examination of water and wastewater (20th ed.). Washington, D.C., American Public Health Association, 1325p.
 Baes, C.F and Mesmer, R.E. (1976) The hydrolysis of cations. John Wiley & Sons, New York, 489p.
 Bartlett, R. and James., B.R. (1979) Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. J. Environ. Qual., v. 8, p. 31-35.
 Blowes, D.W., Ptacek, C.J. and Jambor, J.L. (1997) In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies. Environ. Sci. Technol., v. 31, p. 3348-3357.

- Brigatti, M.F., Lugli, C., Cibir, G., Marcelli, A., Giuli, G., Paris, E., Mottana, A. and Wu, Z. (2000) Reduction and sorption of chromium by Fe(II)-bearing phyllosilicates: chemical treatments and X-ray absorption spectroscopy (XAS) studies. *Clays and Clay minerals*, v. 48, p. 272-281.
- Bruce, I.J. and Hug, S.J. (1997) kinetics and dependence of chromium(VI) reduction by iron(II). *Environ. Sci. Technol.* v. 31, p. 1426-1432.
- Charlet, L. and Manceau, A. (1992) X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface. II. Absorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 148, p. 443-458.
- Eary, L.E. and Rai, D. (1989) Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C. *Am. J. Sci.* v. 289, p. 180-213.
- Eary, L.E. and Rai, D. (1988) Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous iron. *Environ. Sci. Technol.* v. 22, p. 972-977.
- Fendorf, S. and Zasoski, R.J. (1991) Chromium(III) oxidation by δ -MnO₂: I. Characterization. *Environ. Sci. Technol.* v. 26, p. 79-85.
- Ilton, E.S. and Veblen, D.R. (1994) Chromium sorption by phlogopite and biotite in acidic solutions at 25 : Insight from X-ray photoelectron spectroscopy and electron microscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 2777-2888.
- Kim, J.G. and Moon, H.S. (1998) Oxidation of Chromium(III) to chromium(VI) by a series of synthesized birnessites (δ -MnO₂): Kinetics and oxidation capacity. *Clay Sci.* v. 10, p. 363-373.
- Nriagu, J.O. and Nieboer, E. eds. (1988) Chromium in nature and human environments. John Wiley & Sons Inc., New York, 571p.
- Patterson, R.R., Fendorf, S. and Fendorf, M. (1997) Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. *Environ. Sci. Technol.* v. 31, p. 2039-2044.
- Peterson, M.L., Brown, G.E., Jr, Parks, G.A. and Stein, C.L. (1997) Differential redox and sorption of Cr(III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 61, p. 3399-3412.
- Seaman, J.C., Bertch, P.M. and Schwallie, L. (1999) In situ Cr(VI) reduction within coarse-textured, oxide-coated soil and aquifer system using Fe(II) solutions. *Environ. Sci. Technol.* v. 33, p. 938-944.
- Summers, K.V., Pupp, G.L., and Gherini, S.A. (1983) Physical-chemical characteristics of utility solid wastes: Palo Alto, Calif., Electric Power Research Inst., Final Rept. EA-3236.
- Wittbrodt, P.R. and Palmer, C.D. (1996) Reduction of Cr(VI) by soil humic acids. *European J. Soil Sci.*, v. 47, p. 151-162.
- Zouboulis, A.I., Kydros, K.A. and Matis, K.A. (1995) Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. *Wat. Res.* v. 29, p. 1755-1760.

2003년 1월 14일 원고접수, 2003년 2월 20일 게재승인.