

Fe(II)을 이용한 Cr(VI) 환원시 천연유기물의 영향 Effects of Natural Organic Matter (NOM) on Cr(VI) reduction by Fe(II)

한인섭

서울시립대학교 부설 도시과학연구원

ABSTRACT

The aqueous geochemical characteristics of Cr(III) and Cr(VI) in environmental systems are very different from one another: Cr(VI) is highly soluble, mobile and toxic relative to Cr(III). Reduction of Cr(VI) to Cr(III) are beneficial in aquatic systems because of the transformation of a highly mobile and toxic species to one having a low solubility in water, thus simultaneously decreasing chromium mobility and toxicity. Fe(II) species are excellent reductants for transforming Cr(VI) to Cr(III), and in addition, keeping Cr(III) concentrations below the drinking water standard of 52 ppb at pH values between 5 and 11. Investigations of the effects of NOM on Cr(VI) reduction are for examining the feasibility of using ferrous iron to reduce hexavalent chromium in subsurface environments. Experiments in the presence of soils, however, showed that the solid phase consumes some of the reducing capacity of Fe(II) and makes the overall reduction kinetics slower. The soil components bring about consumption of the ferrous iron reductant. Particular attention is devoted to the complexation of Fe(II) by NOM and the subsequent effect on Cr(VI) reduction. Cr(VI) reduction rate by Fe(II) was affected by the presence of NOM (humic acid). The effects of humic acid was different from the solution pH values and the concentration of humic acid. It was probably due to the reactions between humic acid and Cr(VI), humic acid and Fe(II), and between Cr(VI) and Fe(II), at each pH.

key words: Cr(VI), Fe(II), reduction rate, humic acid, natural organic matter (NOM)

I. 서론

도금, 제혁, 합금 등의 산업에 널리 사용되고 있는 크롬은 관련 산업이 위치한 지역의 토양 및 지하수계 내 오염이 비교적 자주 보고되고 있다. 크롬의 산화수는 -2에서 +6 까지 존재할 수 있는데 자연수계 내에서는 +3과 +6 산화수의 크롬이 안정적으로 존재할 수 있다¹⁾. 6가 크롬 (Cr(VI))은 3가 크롬 (Cr(III))에 비해 인간 및 동식물에 독성이 강한 것으로 알려져 있으며, 수중에 음이온 상태로 존재하여 토양 내 이동성이 크다²⁾. 그러나 Cr(VI)는

Fe(II) 또는 산화되기 쉬운 반응기를 가진 유기물과 같은 전자 공여체가 있는 상태에서는 불안정하여 Cr(III)로 쉽게 환원된다³⁾. Cr(VI)는 Fe(II), 휴믹 및 펄빅산과 같은 토양 내 유기물, Mn(II), 그리고 황화물에 의해 환원되는 것으로 알려져 있다^{2,3)}. 토양, 퇴적물 그리고 지하수층에서 발견되는 광물은 토양내 천연 유기물과 유사한 반응기를 가진 저분자 유기물에 의한 Cr(VI) 환원에 촉매작용을 일으킨다⁴⁾. 휴믹물질에는 자연환경계에서 발견되거나 발생되는 여러 가지 유기 물질이 포함된다. 일반적으로, 휴믹물질은 수용액으로의 용해도에 따라 휴민(모든 pH에서 불용해), 휴믹산 (pH 2이하에서 불용해), 그리고 펄빅산(모든 pH에서 용해) 등으로 세분된다⁵⁾. 용액의 pH에 따라 용해도가 다른 것처럼 이들 물질의 물리화학적 성질과 구조적인 특성은 같지 않다.

Fe(II)는 자연수계 내에서 Cr(VI)를 환원시킬 수 있는 가장 중요한 물질 중의 하나이며, 따라서 공학적인 Cr(VI) 처리에서도 사용될 수 있다. 중성 부근의 pH 범위에서 Fe(II)에 의한 Cr(VI) 환원은 Cr(III)와 Fe(III)수화물 또는 Cr(III)-Fe(III) 혼합수화물을 발생시키는데, 그 반응은 수십 분에서 수 분 내에 완결되는 것으로 보고되어 왔다^{6,7)}. 그러나 보고된 반응 속도는 수백배의 차이를 보이고 있으며 연구조건의 상이함으로는 그 차이가 설명되지 못하는 것으로 생각된다.

천연유기물의 존재는 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원에 영향을 미칠 수 있다. Cr(VI)와 Fe(II)의 반응 중에 수용액 내에서는 다음과 같은 여러 가지 이온과 고형물이 존재할 수 있게 된다.: Cr(VI), Fe(II), Cr(III), Fe(III), Cr(OH)₃, Fe(OH)₃, Cr_nFe_{1-n}(OH)₃ (Cr-Fe 혼합수화물; 0 < n < 1). NOM은 이들 이온들과 결합할 수 있으므로 Fe(II)에 의한 Cr(VI) 환원반응을 방해 또는 촉진시킬 수 있다. 또한 NOM 자신이 Cr(VI)에 대해 환원제, 또는 Fe(II)에 대해 산화제로서 작용할 수도 있다. Cr(VI)의 환원이라는 관점에서, NOM은 Cr(VI)를 직접 환원시키거나 또는 착화물을 형성하는 것으로 Cr(VI) 환원 반응 속도를 가속화할 수 있는 반면에, Fe(II)를 산화시키거나 Fe(II)와 착화물을 형성하는 것으로 이 반응속도를 느려지게 할 수도 있다. 사실, NOM이 존재하는 상태에서 Cr(VI)는 환원 또는 NOM과 착화물을 형성할 수 있으므로 Cr(VI)가 용액 중에서 사라지는 것이 무엇 때문인지를 명확히 구별하기란 쉽지 않다. 결국 NOM의 존재는 Cr(VI) 환원 반응을 보다 복잡하게 하므로, 이 반응을 실험정에 적용하기 위해서는 NOM의 영향에 대한 보다 체계적인 연구가 필요한 실정이다.

II. 실험 재료 및 방법

본 실험에 사용된 모든 용액은 초순수를 사용하여 ACS 급 또는 그 이상의 화학약품을 사용하여 제조하였다. Cr(VI) 및 Fe(II) 용액은 각각 K₂CrO₄와 Fe(NH₄)₂(SO₄)₂를 용해시켜 각각 20, 60 μM이 되도록 하여 사용하였으며, NOM으로써 Aldrich Humic Acid를 간이 정제하여 사용하였다. Fe(II) 용액은 중성부근의 pH에서 용존 산소에 의해 쉽게 산화되므로 사용직전 anaerobic chamber 내에서 제조하여 사용하였다.

모든 반응속도 실험은 23±1 °C에서 빛에 의한 영향을 최소화하기 위해 알루미늄 박막으로 씌운 1L 삼각 플라스크를 사용하여 시행하였다. 세가지 휴믹산 농도 (DOC로써 0, 20, 40 mg/L)를 사용하여 pH 4, 5, 6에서 실험을 수행하였는데, 휴믹산은 어느 정도 pH 완충능이 있으므로 pH 조절을 용이하게 하기 위해서 실험에 사용될 각각의 휴믹산 용액의 pH를 미리 조절하여 준비하였다. pH 4에서는 수소이온(H⁺) 농도가 용액의 pH를 완충시킬 수 있기에 충분하므로 pH 완충액을 사용하지 않았으며, pH 5와 6의 실험에는 1 mM의 1,4-piperazinebis(ethanesulfonic acid) (PIPES; Fisher Sci.)을 완충물질로 사용하였다. PIPES는 Fe(II)와 착화

물을 형성하지 않으며 Fe(II), Cr(VI)와 반응하지 않기 때문에 선택하였다.

Cr(VI)와 Fe(II), DOC 분석을 위해 취해진 시료는, 형성된 부유 입자를 제거하고 시료 분석중 계속되는 반응에 의한 오차를 최소화하기 위해 0.45 μm cellulose nitrate 여과지를 사용하여 준비된 분석 약품 (즉, Fe(II)분석을 위하여 Ferrozine 용액 및 Cr(VI) 분석을 위하여 diphenylcarbazide 용액)으로 직접 여과, 발색시켜 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

용해되어 있는 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원은 용액의 pH가 높을수록 빠르게 나타났다. Fig.1은 휴믹산을 첨가하지 않았을 때 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원 반응 속도를 보여주고 있다. pH 4에서의 환원 반응은 완결에 100시간 이상이 걸렸으나 반면에 pH 6에서는 반응 완결에 10여 시간 남짓 걸렸다. 하지만 이러한 반응속도는 이전에 다른 연구가에 의해 보고된 반응속도와 비교하여 상당히 느린 것으로 판단된다^{6,7)}. Fig.3과 Fig.4는 휴믹산을 같은 pH 조건에서 20과 40 mg/L (DOC로써) 첨가했을 때의 실험결과를 보여 주고 있다. 20 mg/L의 휴믹산 농도에서 pH에 따른 Cr(VI) 환원 반응 속도는 휴믹산이 없을 때의 결과와 비교하여 반대의 경향을 보여 주었다. 즉, pH가 4에서 6으로 증가함에 따라 반응 100 시간 후의 용액내의 Cr(VI) 농도가 높게 나타났다. 반응속도에 나타나는 경향에도 변화가 있었다. pH 4에서의 반응은 초기에는 빠르게 진행되다가 점차 반응이 느려졌으며 이러한 경향은 40 mg/L의 휴믹산 농도에서도 보여졌다. 그림 4-6은 그림 1-3을 재구성한 것으로 각각의 pH에서 휴믹산 농도의 영향을 보여주고 있다. 휴믹산이 용액중에 존재함으로써 해서 pH 4와 5 (각각 그림 4와 5)에서의 Cr(VI) 환원 반응 속도는 초기에는 빠르게 나타났으며 반응시간이 길어질수록 그 반응속도가 점차 둔화되었다. 또한 휴믹산의 농도가 높을수록 초기에 보여지는 반응속도의 차이가 크게 나타났다. 그러나 pH 6 (그림 6)에서는 휴믹산이 용액중에 존재하는 경우, 환원 반응 전반에 걸쳐 반응 속도가 느려지는 것으로 관찰되었다.

IV. 결론

천연유기물(NOM; 본 실험에서는 휴믹산)이 Fe(II)에 의한 Cr(VI) 환원 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과는 용액의 pH에 따라 다르게 나타났는데 pH 4와 5에서는 초기반응속도가 휴믹산이 존재함으로써 해서 더욱 빨라졌다. 그러나 조사된 pH 4-6까지의 범위에서 휴믹산은 Fe(II)에 의한 Cr(VI) 환원에 악영향을 미쳐서 초기농도 20 μM 의 90%이상의 Cr(VI)를 제거하는데는 더욱 긴 반응 시간을 필요로 하는 것으로 관찰되었다. 이는 Cr(VI)와 Fe(II), 그리고 NOM 간의 상호작용 때문으로 사료되며, 그 반응에 미치는 영향을 보다 명확히 규명하기 위해서는 이에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 한다고 사료된다.

참고 문헌

1. Krishnamurthy, S. and Wilkens, M. M. "Environmental Chemistry on Chromium", Northeastern Geology 16, pp.14-17(1994)
2. Ross, D. S., Sjogren, R. E. and Bartlett, R. J. "Behavior of Chromium in Soils: IV. Toxicity to Microorganisms", J. Environ. Qual. 10, pp.145-148(1981)
3. Wittbrodt, P. R. and Palmer, C. D. "Reduction of Cr(VI) in the Presence of Excess

Soil Fulvic Acid", Environ. Sci. Technol. 29, pp.255-263(1995)

4. Deng, B. and Stone, A. T. "Surface-Catalyzed Chromium(VI) Reduction: Reactivity Comparisons of Different Organic Reductants and Different Oxide Surfaces", Environ. Sci. Technol. 30, pp.2484-2494(1996)
5. Choudhry, G. G. Humic Substances: Structural, Photophysical, Photochemical and Free Radical Aspects and Interaction with Environmental Chemicals. Gordon and Breach Sci. Publishers, New York, NY.(1984)
6. Buerge, I. J. and Hug, S. T. "Kinetics and pH Dependence of Chromium(VI) Reduction by Iron(II)", Environ. Sci. Technol. 31, pp.1426-1432(1997)
7. Fendorf, S. E. and Li, G. "Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Iron", Environ. Sci. Technol. 30, pp.1614-1617(1996)

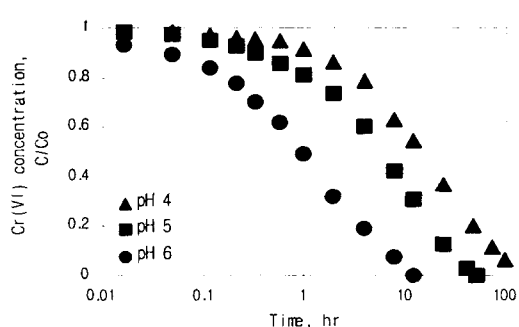


Fig. 1. Cr(VI) reduction by Fe(II) only.

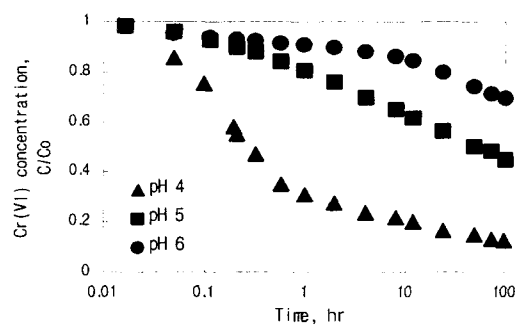


Fig. 2. Cr(VI) reduction by Fe(II) in the presence of humic acid (20 mg/L).

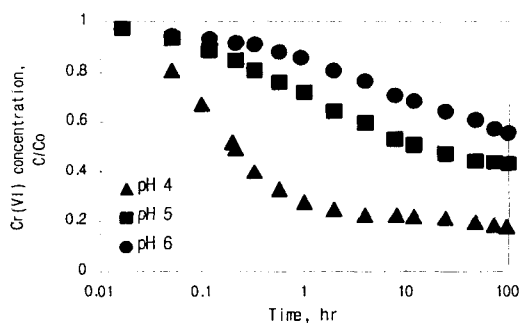


Fig. 3. Cr(VI) reduction by Fe(II) in the presence of humic acid (40 mg/L).

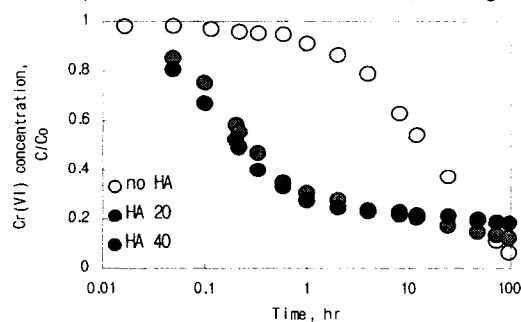


Fig. 4. Cr(VI) reduction at pH 4 with different humic acid concentrations.

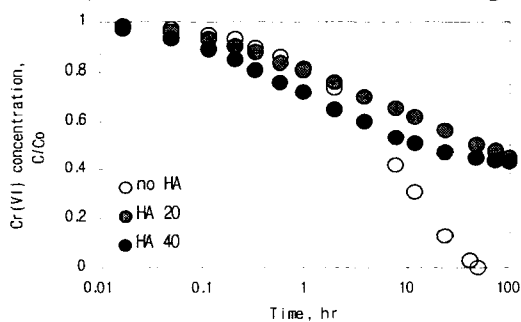


Fig. 5. Cr(VI) reduction at pH 5 with different humic acid concentrations.

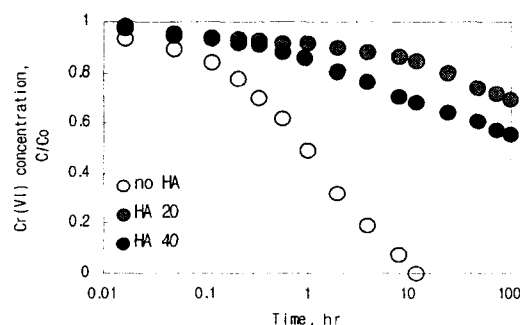


Fig. 6. Cr(VI) reduction at pH 6 with different humic acid concentrations.