

# 함철광물을 이용한 6가 크롬의 제거와 환원 반응과정

전철민<sup>1)</sup> · 김재곤<sup>2)</sup> · 문희수<sup>1)</sup>

## 1. 서론

토양 및 지하수와 같은 지표환경에서 산화경향이 큰 2가 철을 함유한 광물의 산화-환원반응은 다량의 전자들을 생산하여 산화환경에서 불안정한 원소들의 환원작용을 촉진하는 환원제로의 역할을 수행한다. 이러한 산화-환원 반응기작은 Fe, Cr, U, As 등과 같은 산화-환원 활성금속원소들의 토양고체표면-물 반응관계(흡착·탈착반응관계 등), 이동성, 그리고 독성도(Toxicity)에 크게 영향을 주기도 한다. 이중 Cr은 지표환경에서 주로 Cr(III)와 Cr(VI)이 안정된 산화환원상태이며, Cr(VI)은 크롬산염과 같은 음이온상태로 존재하기 때문에 Cr(III)에 비해 지표환경에서 낮은 흡착성과 높은 용해도 특성을 갖는다. 따라서 Cr(VI)은 상대적 이동성이 크며, 또한 높은 산화력으로 독성이 강한 발암물질로 보고되고 있는 반면에 Cr(III)은 독성이 상대적으로 낮으며 불용성으로서 이동성이 거의 없다고 알려져 있다(Nriagu and Nieboer, 1988). 토양과 지층에서 Cr은 산화제와 환원제의 존재여부에 따라 산화환원상태가 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) 함유광물들(Blowes *et al.*, 1997; Eary and Rai, 1989)이 보고 되었다.

따라서 본 연구에서는 대표적 함철광물인 황철석과 흑운모를 다양한 조건의 Cr(VI) 용액과 반응시키는 반응과정 연구(kinetic study)를 통해 Cr<sup>6+</sup>의 환원반응속도 및 정도를 정량적으로 해석하고, 반응 후 잔존물에 대한 광물 및 광물화학적 고찰을 통해 구조 및 표면에서의 미시적 변화 및 침전물에 대한 정보를 취득하며, 이 결과들을 토대로 흑운모 및 황철석에 의한 Cr(VI)의 환원반응과정을 체계적으로 이해하고자 한다.

## 2. 연구방법

대상 시료로는 대표적인 함철황화광물인 황철석과 삼팔면체운모족에 속하는 흑운모를 선택하였으며 Wards 사에서 판매되는 표품 시료를 사용하였다. 모든 시료는 진동분쇄기로 분말화한 후 53-250 $\mu$ m 입도로 체질하여 준비하였다. 시료의 초기 특성을 규명하기 위하여 화학분석(ICP-AES, XRF), X-선 회절분석, 열시차중량분석, 전자현미분석을 수행하였다.

반응과정(kinetics) 연구를 위한 배치반응조실험(batch reactor experiment)은 25 $^{\circ}$ C 상온에서 실시하였으며, 반응용액에서 균질한 뜬집상태가 유지되도록 충분한 속도로 회전할 수 있게 조절하였다. 용존산소량(DO)은 약 8.08-8.85 ppm 정도로 유지되었으며, 수용성 Cr<sup>6+</sup>의 공급원으로는 1000ppm K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 표준용액을 5ppm으로 희석하여 사용하였고 완충전해질은 0.01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액으로 구성하였다. 초기 pH를 유지할 수 있도록 산/염기를 이용하여 수동으로 재조정하여  $\pm 0.10$  pH 이내로 조절되었으며, 시료는 일정 시간이 경과 할 때마다 2L의 전체 반응용액에서 약

주요어: 크롬, 흑운모, 황철석, 환원, 반응속도

1) 연세대학교 지구시스템과학과(femini@yonsim.yonsei.ac.kr)

2) 농업기반공사

20ml 정도씩 제거하여 얻은 용액을 0.45 $\mu$ m 필터로 여과시켜 준비하였다. Cr(VI) 및 Fe(II)은 지속되는 반응에 의한 농도변화를 최소화하기 위하여 시료 취득 후 30분 이내에 비색법으로 분석되었다(American Public Health Association, 1999). Cr 및 Fe의 총 함량은 원자흡광분광기를 이용하여 분석되었으며, 흑운모 실험군의 경우, AAS를 이용하여 K, Mg의 농도가 추가로 분석되었다. pH, 온도, 산화환원전위(ORP), DO 값은 반응수조에서 시료로 취득 시 각각의 전극봉으로부터 얻어졌다. 반응속도 실험을 위한 반응용액/반응물질의 초기 조건을 요약하면 다음과 같다.

*Experimental Set 1: Pyrite, 0.01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=4, A/V=1.64*

*Experimental Set 2: Biotite, 0.01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=4, A/V=2.13*

*Experimental Set 3: Biotite, 0.01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=3, A/V=2.13*

Experimental Set 1과 2의 차이점은 Cr(VI)의 제거를 위한 물질로서 서로 다른 광물을 사용했다는 점이며, 황철석과 흑운모의 Cr(VI) 제거능력 및 반응속도를 직접 비교해 볼 수 있다. Set 3의 경우는 pH 조건만 3으로서, 기타 조건은 Set 2와 동일하다.

### 3. 결과 및 토의

Fe<sup>2+</sup>이온에 의한 Cr(VI)의 환원은 낮은 pH에서 빨리 진행된다(Bruce and Hug, 1997; Seaman *et al.*, 1999). 광물표면에 노출된 Fe<sup>2+</sup>에 의한 Cr(VI)의 환원 역시 낮은 pH에서 광물의 용해도와 표면전하의 증가로 Cr의 환원력이 증가한다. 따라서 본 연구를 위한 pH 3-4 조건은 산화환원 반응이 활발히 발생할 수 있는 조건이며, Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원되거나 용액에서 제거되는 반응속도론적 실험 결과는 Fig. 1에 나타내었다.

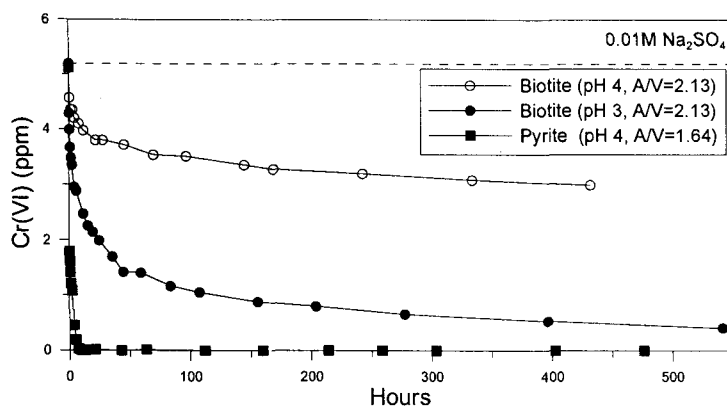


Fig. 1. Changes in Chromium concentrations in solution *versus* time as the experimental conditions. A/V means a surface area to solution volume ratio. The dashed line indicates the initial chromate concentration.

황철석의 반응속도가 흑운모 실험군에 비해 월등하게 빠름을 알 수 있으며, 흑운모의 경우 pH가 4인 조건에서는 초기 Cr(VI) 농도가 50%도 제거되지 않은 채 평형에 도달되었다. 흑운모실험 중 pH 조건이 3으로 더 산성조건일 때 초기 Cr(VI)의 농도인 5 ppm의 90% 이상이 제거되었다. 황철석 실험에서 Cr(VI) 초기농도의 90% 이상이 제거되는데 걸리는 시간은 4 시간인 반면에, 흑운모 실험에

서는 pH가 3인 조건임에도 약 400시간이 지나서야 90% 이상 제거됨을 볼 수 있다.

실험 Set 중 Cr(VI)의 제거가 분명한 두 조건(set 1, set 3)에 대하여, 반응경과 시간에 따른 Cr과 Fe의 농도 변화를 Fig. 2와 Fig. 3에 도시하였다. Cr(III)의 농도는 초기에 증가하는 경향을 보이다가 일정시간이 지나면 안정한 농도로 고정된다. 그러나, set 3의 흑운모 실험에서 Cr(III)의 농도가 초기 Cr(VI)의 농도수준(4ppm 이상)으로 고정되는 것과는 달리, set 1의 황철석 실험에서는 2ppm 미만의 농도 수준에서 평형에 이르고 있음을 볼 수 있다(Fig. 2a and Fig. 3a). set 1의 경우, 용액 내 Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원된 후 (Cr, Fe)(OH)<sub>3(s)</sub>와 같은 침전물을 생성하였기 때문에 해석된다(Eary and Rai, 1989). 반응용액 내에 Cr(VI)이 남아 있는 경우, 해리된 Fe(II)은 Cr(VI)의 환원에 소비되기 때문에 용액 내 Fe는 대부분 3가로 존재하였다(Fig. 3b). 그러나, 황철

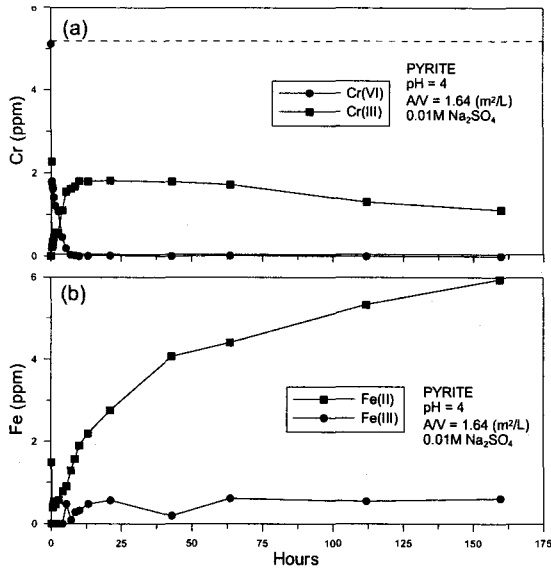


Fig. 2. Changes in (a) Chromium and (b) iron concentrations in solution *versus* time for a pyrite experiment at a pH of 4.0. The A/V means a surface area to solution volume ratio. The dashed line indicates the initial chromate concentration.

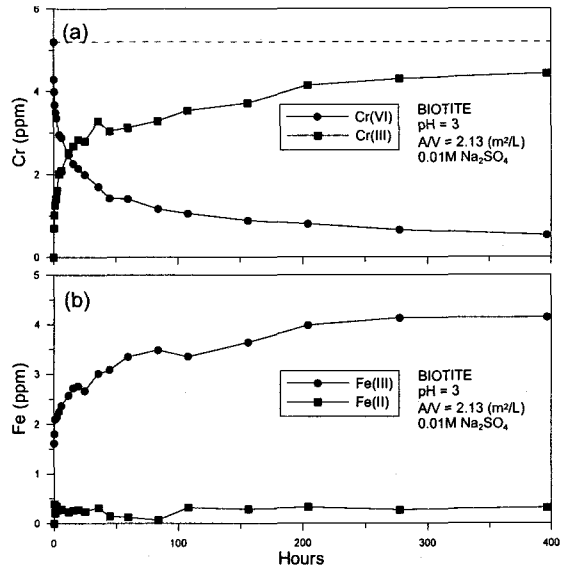


Fig. 3. Changes in (a) Chromium and (b) iron concentrations in solution *versus* time for a biotite experiment at a pH of 3.0. The A/V means a surface area to solution volume ratio. The dashed line indicates the initial chromate concentration.

석의 실험결과와 같이 Cr(VI)이 완전히 제거되게 되면 수용액 내에서 Fe(II)의 농도가 급격히 증가하면서 대부분 2가 상태로 존재하였다(Fig. 2b). 이러한 6가 철의 제거 및 Fe(II)의 증가 현상은 황철석 및 흑운모에서 기인한 Fe(II)이 Cr(VI)의 환원제로 기여했음을 시사해 준다.

Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 Cr(III)으로 환원되는 반응은 다음과 같다.

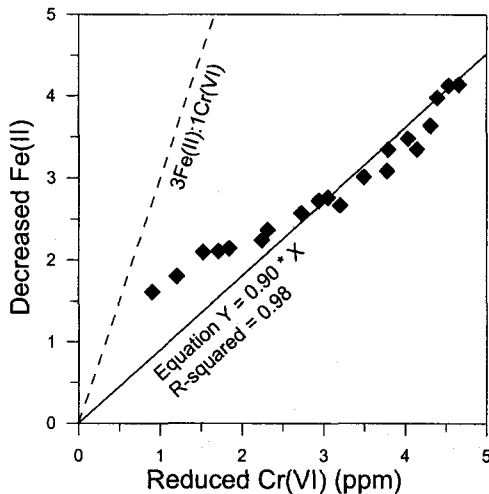
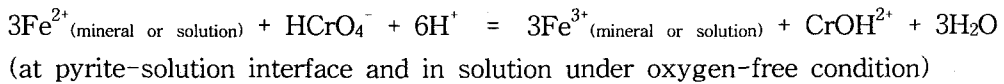


Fig. 4. Amounts of decreased aqueous Fe(II) and Reduced Cr(VI) show a nonstoichiometric relationship for biotite experiments at a pH of 3.0.

1ppm 미만으로서 매우 낮으며 이는 용액에 이온상으로 존재하기보다는 수산화철의 상태로 침전되었기 때문으로 판단된다. 흑운모 실험결과와 비교하여, 환원반응이 황철석 실험에 비해 매우 느리며 Cr의 침전이 발생하지 않았기 때문에 화학양론적 고찰을 하기에 매우 적

합하다. 환원된 Cr(VI)의 농도에 대하여 수용성 Fe(II)의 감소된 양을 도시한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 수용성 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원은 수용성 Fe(II)의 감소된 양과 Cr(VI)의 환원된 양 사이의 [3Fe(II) : 1Cr(VI)] 비를 가져야 하지만 실제 흑운모의 실험에서는 약 1:1 로서 1 mole의 Cr(VI)을 환원시키는데 Fe(II)이 적게 소비되었음을 나타낸다. 이는 해리되는 Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원 뿐만 아니라 흑운모 구조내 Fe(II)이 용액내 Fe(III) 이온을 Fe(II) 이온으로 환원시키는 불균질 산화환원반응(heterogeneous oxidation-reduction)이 발생하고 있음을 간접적으로 시사한다(Peterson *et al.*, 1997; Brigatti *et al.*, 2000).

#### 4. 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.
- 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.
- 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  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>: I. Characterization. *Environ. Sci. Technol.* v. 26, p. 79-85.
- Kim, J.G. and Moon, H.S. (1998) Oxidation of Chromium(III) to chromium(VI) by a series of synthesized birnessites ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>): 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.
- 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.
- 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.