

## 황화철에 의한 6가 크롬의 환원에 관한 연구

조세이 · 박재우<sup>†</sup>

한양대학교 토목공학과

(2005년 1월 6일 접수, 2005년 6월 23일 채택)

### A Study of Hexavalent Chromium Reduction by Iron Sulfide

Sei Jo · Jae-Woo Park<sup>†</sup>

Department of Civil Engineering, Hanyang University

**ABSTRACT** : Iron sulfide(FeS) is significantly produced through both abiotic and biotic processes in natural sediments and pore waters. In this study, chromium(VI) reaction with iron sulfide at various initial concentrations and at pH values of 4 and 8 was conducted to better understand the interactions between Cr(VI) and Fe(II) species dissolved from iron sulfide in both the aqueous and solid phases. Also, the removal efficiency of iron sulfide was compared with zero valent iron and other iron bearing oxides such as  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -FeOOH and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The Cr(VI) removal rate by iron sulfide was higher at pH 4 than at pH 8 because more dissolved Fe(II) existed at pH 4 than at pH 8. Chromium and iron(oxyhydroxide) could be identified on the iron sulfide surface with transmission microscopy imaging and energy dispersive spectroscopy. The removal capacity of iron sulfide was much higher than zero valent iron and other iron oxide minerals due to the synergic effect of hydrogen sulfide and ferrous iron.

**Key Words** : Sediment, Iron Sulfide, Reduction, Hexavalent Chromium, Iron Oxide

**요약** : 황화철은 자연 퇴적토와 공극수에서 생물학적 과정이나 무생물학적 과정에 의해서 상당량 생성된다. 본 연구에서는 6가 크롬과 황화철로부터 용해되어 나온 이가 철과 6가 크롬의 반응에 관하여 알아보기 위해 6가 크롬의 초기농도를 다르게 하여 pH 4와 8에서 수용액상과 고체상으로 나누어 실험을 수행하였다. 또한 철산화물인  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 0가 철을 이용하여 황화철에 의한 6가 크롬의 제거효율을 비교하였다. 6가 크롬의 제거율은 pH 4일 때가 pH 8일 때 높았으며 이는 낮은 pH에서 황화철로부터 용해되어 나온 이가 철의 양의 pH 4에서 더 많기 때문인 것으로 판단된다. 투과전자 현미경(Transmission Electric Microscopy)을 이용한 황화철의 표면 분석을 통하여 고체 표면에 형성된 침전물을 확인하였다. 이는 황화철에 의한 6가 크롬의 환원 작용에 의하여 iron(oxyhydroxide) 침전이 형성된 것으로 판단된다. 황화철은 철 산화물 및 영가 철에 비하여 그 제거능이 월등하며 이는 이가 철과 함께 황화물의 상호작용인 것으로 사료된다.

**주제어** : 퇴적토, 황화철, 환원, 6가 크롬, 산화철

## 1. 서론

수계에서 유해중금속의 이용성은 퇴적토와 중금속의 상호작용에 의하여 영향을 받는다. 퇴적토는 깊이가 증가함에 따라 호기성 환경에서 혐기성 환경으로 변화하게 되며 혐기성 퇴적토에서는 전자수용체로 산소 대신 황산염이 이용되어 황화물로 환원된다. 이렇게 생성된 황화물은 산화철광물(Goethite, lepidocrocite, hematite)을 환원시켜 용해하게 된다. 그 생성물인 이가 철 이온은 다시 황화물과 반응하여 황화철이 생성된다.<sup>1-3)</sup> 황화철 광물은 삼각형의 혐기성 대륙붕의 퇴적토에서에서 pyrite-S의 형태로 매년  $3.9 \times 10^{13}$  g 정도의 많은 양이 침적되고 있다.<sup>4)</sup>

크롬은 다양한 산업 공정에서 사용되며 이에 따라 토양

이나 수계의 오염 원인 물질 되어왔다. 크롬은 여러 가지 산화수가 존재하나 자연계의 환경에서는 대부분 6가 크롬과 3가 크롬의 안정적인 두 가지 상태로 존재한다. 두가지 형태의 크롬은 독성, 이동성, 생이용성에 있어서 모두 다른 특징을 가진다.<sup>5)</sup> 특히 6가 크롬은 매우 독성이 강한 금속으로 알려져 있으며 가죽손질, 도금, 전기도금 등의 공정에서 주로 발생된다. 6가 크롬을 제어하는 방법으로 가장 흔히 쓰이는 것은 산성에서 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키고 석회를 첨가하여 알칼리성에서 Cr(OH)<sub>3</sub> 형태로 침전시켜 제거하는 것이다.<sup>6)</sup> 이러한 기존 처리법의 단점은 6가 크롬의 환원에 고가의 화학제품이 필요하고 6가 크롬의 완전한 처리를 기대할 수 없다. 이 밖에 적용할 수 있는 기술로는 이온 교환 방법 등이 있지만 이 역시 사용되는 resin이 고가이기 때문에 그 실용성이 제한적이다.<sup>7)</sup>

pyrite는 황화철 보다 더 환원된 형태의 광물로서 6가 크롬 제거에 있어서 다른 비산 환원제들에 비해 경제적인 환원제로서 제안되었다. 특히 현재 적용되고 있는 방식인 6

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: jaewoopark@hanyang.ac.kr

Tel: 02-2290-1483

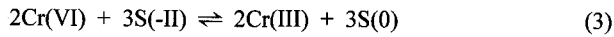
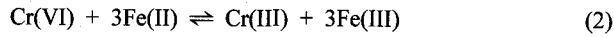
Fax: 02-2293-9977

가 크롬의 제거 공정은 환원과 침전 공정이 개별적인 단계로 운영되는데 비해 pyrite 광물을 이용하면 한 단계로 오염물질을 처리할 수 있다.<sup>8)</sup>

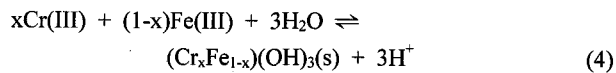
수중에서 6가 크롬은 이가 철과 황화물에 의해서 효과적으로 환원된다.<sup>9,10)</sup> 낮은 pH에서 황화철이 용해되는 반응은 다음과 같다.<sup>11)</sup>



이가 철과 황화물은 6가 크롬의 환원 반응에 모두 참여하며 그 반응경로는 다음과 같다.<sup>12)</sup>



iron(III)-chromium(III) hydroxide solid는 다음과 같은 반응에 의하여 침전한다.



여기서  $0 < x < 1$  이다.

Cynthia *et al.*(2000)<sup>13)</sup>은 Mackinawite( $\text{Fe}_{0.995-1.023}\text{S}$ )가 Pb/Cd와 상호작용을 하는데 있어서 pH의 역할과 Pb/Cd이 고정화되는 메커니즘을 규명하고자 하였다. 주된 메커니즘은 Pb/Cd가 황화철로부터 철을 치환하여 용액으로부터 제거되는 것과 일부는 표면 흡착에 의한 것으로 보고하고 있다. 중금속 외에도 Lee *et al.*(2002)<sup>14)</sup>과 Butler *et al.*(2001)<sup>15)</sup>은 유기오염물질인 chlorinated ethylenes(TCE, PCE, *cis*-DCE, VC)을 pyrite( $\text{FeS}_2$ )를 이용하여 환원적 탈염소화에 관한 연구를 수행하였다.

Patterson *et al.*(1997)<sup>16)</sup>은 황화철이 6가 크롬의 환원제로서 그 효율성에 대하여 연구하였다. 황화철과 6가 크롬의 반응 후 고체상과 액체상을 나누어 반응 생성물을 관찰하였다. 그러나 단순히 황화철의 반응 생성물만을 관찰하여 6가 크롬과 황화철의 반응 메커니즘을 설명하는 것은 불충분하고 좀 더 많은 영향인자를 고려한 연구가 필요한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 퇴적토의 환원 환경에서 쉽게 생성되는 황화철을 이용하여 그 반응메커니즘을 규명하고자 하였다. 황화철이 6가 크롬을 제거하는 반응에서 pH의 변화 및 그 역할에 대하여 알아보려고 하였다. 또한 황화철에 의해 용해되어 나온 이가 철과 6가 크롬의 반응 양상을 통하여 6가 크롬의 제거 메커니즘에 관하여 설명하고자 하였다. 또한, 철산화물 및 영가철을 이용하여 6가 크롬의 제거율 및 그 반응 메커니즘을 비교하였다.

## 2. 실험 방법 및 분석

### 2.1. 연구재료

본 연구에서는 오염물질로써 Aldrich Chemical사의 reagent  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 를 탈이온 증류수에 녹여 사용하였으며 반응매질로는 Aldrich Chemical사의 iron sulfide( $\text{FeS}$ )와 Fisher사의 iron powder(0가 철;100 mesh), iron filing(0가 철;40 mesh), iron (II,III)oxide( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )와 Bayer사의 Hematite( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )와 Goethite( $\alpha\text{-FeOOH}$ )를 사용하였다.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 성분은  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 96\%$ ,  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 4.0\%$ 이고  $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 성분은  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 87\%$ ,  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 1\%$ , Loss on ignition at  $1000^\circ\text{C} = 13\%$ 이다(Bayer Chemicals). 각 반응 매질의 surface area는 BET adsorption으로 분석하였고, ASAP 2000 device(Micromeritics, USA)를 사용하였으며 결과는 Table 1에 나타내었다. 완충용액으로는 3-(N-morpholino) propanesulfonic acid (MOPS)를 사용하였고 바탕용액으로  $\text{NaCl}$ (0.1 M)을 사용하였다.

### 2.2. 황화철을 이용한 6가 크롬의 환원 및 제거 실험

40 mL poly propylene bottle(Nalgene co., USA)에 0.373 g의 황화철을 사용하였다. 6가 크롬의 제거율 비교 실험을 위해서 iron powder, iron filing,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 황화철과 동량을 사용하였다. 바탕용액은  $\text{NaCl}$ 을 첨가하여 0.1 M이 되도록 하였다. 6가 크롬은 10 mg/L에서 300 mg/L가 되게 조절하여 주입하였다. pH를 고정시킬 때에는 MOPS 용액을 사용하여 20 mM이 되도록 사용하였다. pH를 조절할 때에는 0.1 M  $\text{HCl}$ 과 0.1 M  $\text{NaOH}$ 를 이용하여 용액의 pH를 4와 8로 하였다. Rotary shaker에서  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 25 rpm으로 교반시켰다. 시간별로 샘플은 필터( $0.2 \mu\text{m}$  pore size, 25 mm diameter)하여 상등액을 분리하여 분석하였다.

6가 크롬의 분석은 USEPA Method 7196 A에 따라 Diphenylcarbazide법으로 파장 540 nm에서 분석하였고, 용존되어 있는 이가 철( $\text{Fe}^{2+}$ )과 전체 철 이온( $\text{Fe}_{\text{tot}}$ )의 농도는 Stookey *et al.*(1970)<sup>17)</sup>에 의해 제안된 ferrozine법으로 파장 562 nm에서 UV-Vis spectrometer(Shimadzu UV mini 1240, Japane)로 측정하였다.<sup>18)</sup> 표면관찰을 위하여 반응이 끝난 용액 중 상등액을 덜어내고 황화철을 Anaerobic chamber(JISICO Co.; J-924A)에서 24시간 건조 후에 EDS가 장착된 투과전자현미경(Transmission Electric Microscopy combined with Energy Dispersive Spectroscopy; JEM-2010, Japane)을 사용하여 분석하였다. 모든 실험은 두 번 이상 반복하였다.

**Table 1.** Comparison of  $\text{Cr}^{6+}$ (50 mg/L) removal rate at equilibrium by various iron containing compounds

Iron bearing oxide minerals	surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Removal rate at equilibrium (%)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	16.99	0
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	3.6	0
$\alpha\text{-FeOOH}$	103.7	13.47
$\text{Fe}^0$ (100 mesh)	3.0	24.3
$\text{Fe}^0$ (40 mesh)	5.41	78.41
$\text{FeS}$	2.251	100.0

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. 황화철에 의한 6가 크롬의 제거 실험

6가 크롬의 농도를 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L로 하여 황화철에 의한 제거 실험을 수행하였다. Fig. 1(a)는 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L 모두 5시간 내에 평형에 도달함을 보여주고 있다. 10 mg/L, 50 mg/L의 경우는 모두 제거되는 반면 100 mg/L는 67%까지 제거되었다.

Fig. 1(b)는 실험 중 pH의 변화를 보여주고 있다. 용액의 초기 pH는 4로 모두 같게 조절하였으며 반응 종료 후에 10 mg/L은 pH 6으로 상승하였고, 50 mg/L와 100 mg/L의 경우는 pH 8로 상승하여 일정해졌다. 6가 크롬의 제거 경향과 pH 증가의 경향이 일치함을 확인할 수 있다. 실제로 6가 크롬이 제거된 양으로 환산하면 제거량과 pH의 증가는 비례함을 알 수 있었다. 이는 6가 크롬이 환원되어 침전되는 기작에서 Patterson *et al.*(1997)<sup>14)</sup>이 제시한 침전 제거 반응에 따라 OH기가 생성되기 때문인 것으로 사료되며 반응식은 다음과 같다.

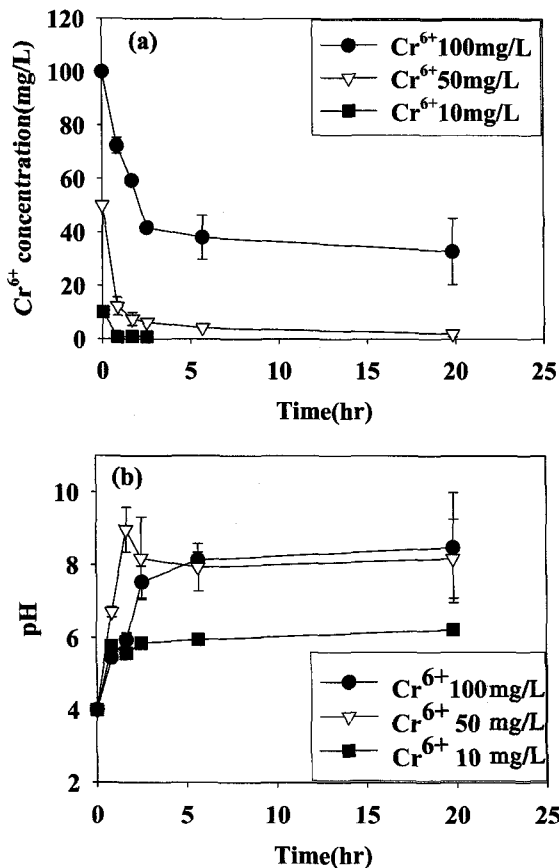
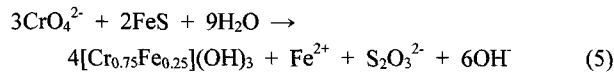


Fig. 1. Cr<sup>6+</sup> removal kinetics with FeS. (a) Removal of Cr<sup>6+</sup> at various Cr<sup>6+</sup> concentration, (b) Changes of pH during the Cr<sup>6+</sup> removal kinetic test

Fig. 2는 6가 크롬의 농도의 변화에 따른 pH 변화와 ORP의 변화를 보여주고 있다. 초기 농도가 증가함에 따라 pH는 상승하였고 ORP는 감소하는 것을 볼 수 있다. 6가 크롬의 농도가 증가함에 따라 3가 크롬으로 환원되어 침전되는 양이 증가하고 OH의 생성량이 증가하므로 pH는 증가하였고, 환원반응이 진행되면서 용액은 환원환경으로 진행하므로 ORP가 (-)로 되어 점점 감소하게 된다. 6가 크롬이 50 mg/L보다 커지게 되면 pH의 증가율과 ORP의 감소율이 둔화되게 된다. 이는 6가 크롬의 농도가 50 mg/L 이상이 되면 제거율이 둔화되는 것과 일치한다.

#### 3.2. 황화철에 의한 6가 크롬의 제거에 pH가 미치는 영향

황화철에 의해 6가 크롬이 환원되고 침전 제거되는 반응에서 pH가 미치는 영향에 대해 알아보하고자 하였다. Fig. 3은 3-(N-morpholino) propanesulfonic acid(MOPS)를 이용하여 용액의 pH를 4와 8로 고정시켰을 때에 6가 크롬의 초기 농도(10 mg/L~300 mg/L)에 따른 제거율을 보여주고 있다. 6가 크롬의 모든 농도에서 pH 4일 때의 제거율이 pH 8일 때의 제거율보다 증가함을 알 수 있다. 이는 pH의 변화에 따라서 황화철이 용해되어 나오는 양과 크롬의 형태가 변화하기 때문인 것으로 사료된다.

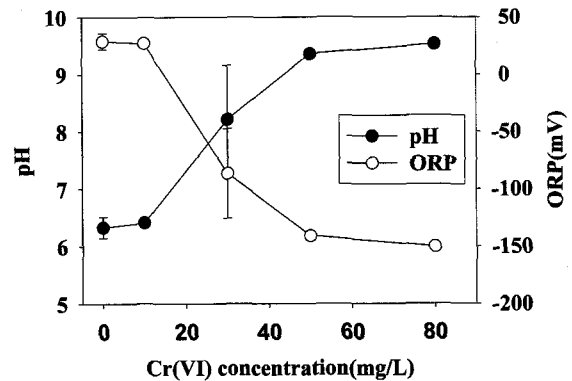


Fig. 2. Changes of pH and ORP at various initial Cr<sup>6+</sup> concentration.

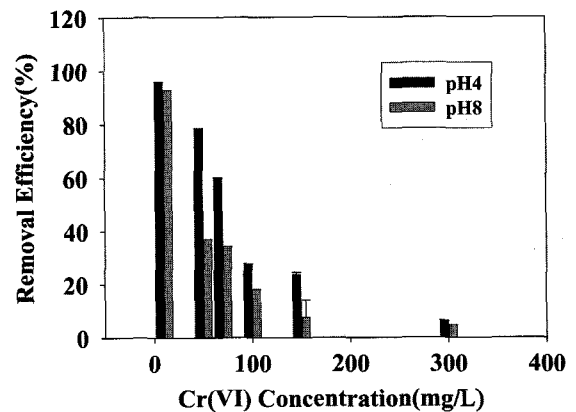


Fig. 3. Removal efficiency of Cr<sup>6+</sup>(10 ppm~300 ppm) at the fixed pH of 4 and 8 with 3-(N-morpholino) propanesulfonic acid(MOPS).

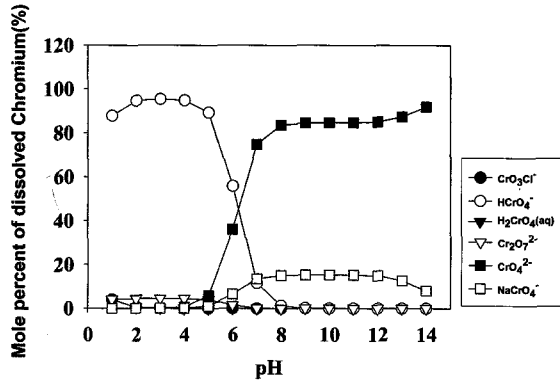


Fig. 4. Speciation of Cr<sup>6+</sup> as a function of pH calculated by Visual MINTEQ.

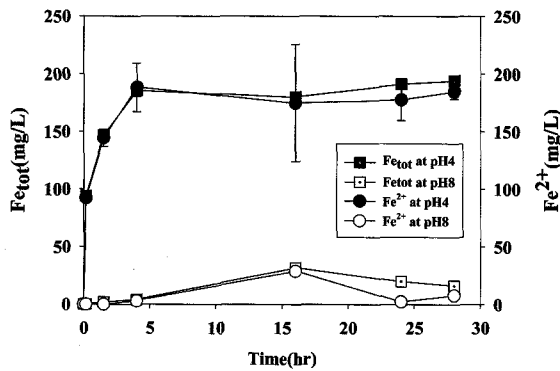


Fig. 5. Dissolution test of Fe<sup>2+</sup> from iron sulfide at pH of 4 and 8 fixed with 3-(N-morpholino) propane-sulfonic acid(MOPS).

Fig. 4는 본 연구조건과 같은 상태에서 크롬의 화학종의 분포를 알아보기 위하여 화학평형모델인 Visual MINTEQ<sup>19)</sup>을 이용하여 화학평형 계산을 수행하였다. pH 6을 중심으로 그 이하에서는 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>가, 그 이상에서는 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 우세한 형태임을 알 수 있다. 일반적으로 (-) 전하를 띠는 입자 표면에서 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 비해 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 형태가 황화철 표면에 접근하기 용이하므로 pH 4에서 크롬의 형태가 반응에 더 유리함을 알 수 있다.

또한 Fig. 5는 pH 4와 8에서 황화철로부터 용해되어 나오는 이가 철과 전체 철 이온의 시간에 따른 변화를 보여주고 있다. pH 4일 때와 pH 8일 때 모두 이가 철과 전체 철 이온의 차이를 보이지 않았다. 이는 황화철로부터 녹아 나온 이가 철이 반응기 내에서 자체적으로는 산화되지 않았음을 보여준다. pH 4일 때는 pH 8일 때보다 녹아 나온 이가 철의 양이 10배 이상임을 확인할 수 있었다. 따라서 pH의 변화에 따른 이가 철의 양과 6가 크롬의 형태는 6가 크롬의 제거율에 직접적인 영향을 미쳤다고 사료된다.

### 3.3. 황화철로부터 용해된 이가 철에 의한 6가 크롬의 제거

Fig. 6은 이가 철에 의한 6가 크롬의 제거 반응을 보여주고 있다. 6가 크롬이 첨가되지 않은 시료는 반응이 시작된

후 5시간 정도에 녹아나오는 이가 철의 농도가 평형에 이르렀다. 이 때 6가 크롬을 50 mg/L 첨가시킨 것 또한 5시간 정도에 제거 반응이 거의 종료됨을 알 수 있었다. 그리고 6가 크롬이 첨가된 용액의 이가 철의 농도는 측정 한계점 이하였다. 즉, 6가 크롬이 첨가된 용액에서 황화철로부터 용해된 이가 철은 6가 크롬의 반응에 모두 참여하여 함께 침전한 것임을 알 수 있다.

Fig. 7(a)는 6가 크롬을 첨가하지 않은 바탕용액에서 황화철의 투과전자현미경 사진이다. 전체적으로 길쭉하고 뾰족한 모양의 형태를 관찰 할 수 있다. 이는 황화철의 형태

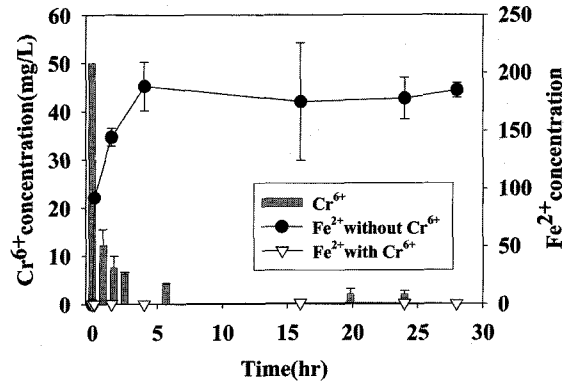
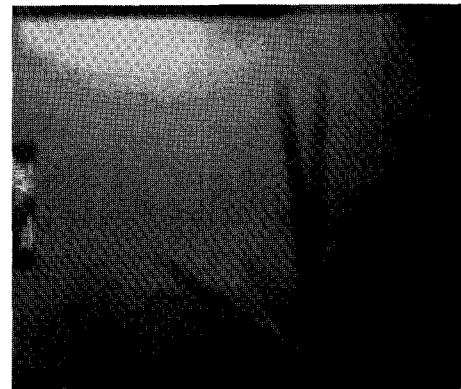
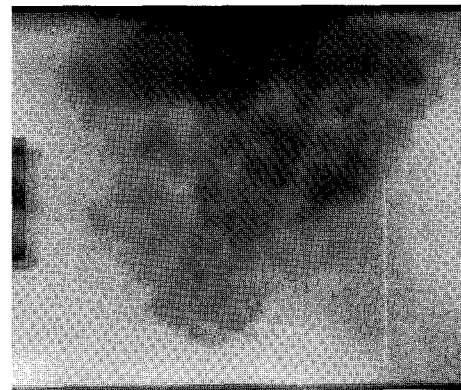


Fig. 6. Cr<sup>6+</sup> removal and Fe<sup>2+</sup> dissolution during the reaction of Cr<sup>6+</sup> and FeS.



(a)



(b)

Fig. 7. TEM image of 0.9 g/L FeS. (a) FeS in control solution, (b) FeS reacted with Cr<sup>6+</sup>(50 ppm)

적 특징인 것으로 사료되고 EDS 분석결과 주된 성분이 Fe와 S임을 확인 할 수 있었다. Fig. 7(b)는 6가 크롬을 50 mg/L가 되게 첨가한 후에 황화철의 표면을 관찰한 것이다. 크롬이 첨가되지 않은 시료에서 관찰된 형태와는 다르게 크롬이 첨가된 시료의 황화철의 표면이 등글게 뭉쳐 있는 모양인 것을 확인할 수 있다. 이는 크롬이 침전되어 황화철의 표면에 뭉쳐있기 때문인 것으로 판단된다. 이는 EDS 분석 결과 황화철 표면에 주된 성분이 Fe와 Cr인 것으로 설명할 수 있다. 바탕용액에서 황화철의 형태가 온전히 유지된 것으로 보아 6가 크롬을 첨가하지 않은 용액 내에서는 황화철의 산화가 일어나지 않은 것으로 사료된다.

### 3.4. 산화철 및 영가 철의 6가 크롬 제거율 비교

황화철에 의한 6가 크롬의 상대적인 제거율을 알아보기 위해 산화철로써 Hematite( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Goethite( $\alpha$ -FeOOH), Magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)를 사용하였고 영가 철로서 iron powder(100 mesh), iron filing(40 mesh)을 사용하였다. Table 1에서 알 수 있듯이  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 의해서는 6가 크롬이 제거되지 않았다. 이는 3가철 산화물인  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 산화철 중에서 가장 산화된 형태로서 6가 크롬을 환원할 수 있는 이가 철을 함유하고 있지 않기 때문인 것으로 사료된다. 2가와 3가가 혼합된 철 산화물인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>도 6가 크롬에 필요한 환원력을 제공하지 못하는 것으로 판단된다. 그리고 6가 크롬은 다른 중금속과는 달리 수중에서 (-) 전하를 띠기 때문에 (-) 전하를 갖는 황화철표면에서 반발력을 가지므로 흡착에 의한 제거도 일어나지 않았다.

반면  $\alpha$ -FeOOH는 6가 크롬의 제거율이 13.47% 이다.  $\alpha$ -FeOOH도 3가 철을 포함한 산화물임에도 6가 크롬이 제거된 것은  $\alpha$ -FeOOH의 구성성분 중 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분 외에도 불순물이 13% 포함되어 있고, surface area가  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 6.1배,  $\alpha$ -FeOOH의 28.8배 크기 때문에 표면 흡착에 의한 제거가 일어난 것으로 사료된다. iron powder(100 mesh)는 24.3% 제거율을 보이는데 반해 iron filing(40 mesh)은 78.41%로 3.2배 더 높은 제거율을 보였으며, 이는 iron powder(100mesh)의 surface area가 iron filing(40 mesh)보다 더 큰 것으로 설명할 수 있다. 황화철은 영가 철보다 surface area가 작음에도 6가 크롬의 제거율이 높은 것을 확인 하였다.

## 4. 결론

본 연구에서는 퇴적토에 다량 존재하는 물질인 황화철을 이용하여 6가 크롬이 제거될 그 효율성을 비교 평가하였고 제거 반응 기작을 규명하고자 하였으며 그 영향인자로서 pH를 고려하였다.

황화철에 의한 6가 크롬의 제거 기작은 황화철로부터 용해되어 나온 이가 철에 의한 환원 작용에 의한 것으로 황화철 표면에 6가 크롬이 침전되어 제거됨을 확인할 수 있었다. 또한 6가 크롬의 제거 반응에서 pH는 중요한 환경

인자로서 낮은 pH에서 제거율이 상승하였으며 이는 pH 변화에 따른 황화철의 용해도의 차이와 크롬의 형태의 변화에 기인한 것으로 설명할 수 있다. 황화철은 다른 철 산화물에 비해서 6가 크롬의 제거율이 높았으며 영가 철보다도 매우 효과적으로 6가 크롬을 제거하였다. 따라서 황화철은 퇴적토에서 6가 크롬을 제거할 수 있는 경제적이고 효과적인 환원제로 이용될 수 있다.

## 사 사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(R01-2003-000-10593-0) 사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Peiffer, S., Afonso, M. S., Wehrill, B., and Gächter, R., "A polar high molecular mass constituent of bleached kraft mill effluent is toxic to marine organisms," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2413~2420(1992).
2. Morse, J. W., "The environmental geochemistry of sulfide Oxidation," *ACS symposium series 550*, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 289~297(1994).
3. Neal, A. L., Techkarnjanaruk, S., Dohnalkova, A., Mccready, D., Peyton, B. M., and Geesey, G. G., "Iron sulfides and sulfur species produced at hematite surfaces in the presence of sulfate reducing bacteria," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 223~235(2000).
4. Berner, R. A., "Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: Its geochemical and environmental significance," *Am. J. Sci.*, **278**, 451~473(1982).
5. Fendorf, S. E. and Li, G., "Kinetics of chromate Reduction by ferrous iron," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1614~1617(1996).
6. Patterson, J. W., *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Butterworth, Boston, pp. 53~75(1985).
7. Kratochvil, D., Pimentel, P., and Volesky, B., "Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2693~2698(1998).
8. Zouboulis, A. I., Kydros, K. A., and Matis K. A., "Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines," *Water Res.*, **7**, 1755~1760(1995).
9. Pettine, M., Millero, F. J., and Passino, R., "Reduction of chromium(VI) with hydrogen sulfide in NaCl media," *Mar. Chem.*, 335~344(1994).
10. Eary, L. E. and Dhanpat, R., "Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion," *Environ. Sci. Technol.*, **22**(8), 972~977(1988).
11. Morse, J. W., Millero, F. J., Cornwell, J. C., and

- Rickard, D., "The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters," *Earth Sci. Rev.*, **24**, 1~42(1987).
12. Mullet, M., Boursiquot, S., and Ehrhardt, J. J., "Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS," *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects.*, **244**, 77~85(2004).
  13. Coles, C. A., Rao, S. R., and Yong, R. N., "Lead and cadmium interactions with mackinawite: retention mechanism and the role of pH," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 996~1000(2000).
  14. Lee, W. and Batchelor, B., "Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron bearing soil minerals; 1. Pyrite and magnetite," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 5147~5154(2002).
  15. Butler, E. C. and Hayes, K. F., "Factors influencing rates and products in the transformation of trichloroethylene by iron sulfide and iron metal," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3884~3891(2001).
  16. Patterson, R. R. and Fendorf, S., "Reduction of Hexavalent chromium by amorphous iron sulfide," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2039~2044(1997).
  17. Stookey, L. L., "Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron," *Anal. Chem.*, **42**(7), 779~781(1970).
  18. Lovly, D. R. and Phillips, E. J. P., "Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediment," *Appl. Environ. Microbiol.*, **51**(4), 683~689(1986).
  19. Pedersen, A. J., "Evaluation of assisting agents for electro-dialytic removal of Cd, Pb, Zn, Cu and Cr from MSWI fly ash," *J. Hazard. Mater.*, **B95**, 185~198(2002).