

산화 조건 변화에 따른 NZVI 부동태화 생성물 형성 경로의 열역학적 Eh-pH 해석연구

윤선호 · 배성준*

건국대학교 공과대학 사회환경공학부

Thermodynamic Eh-pH Analysis of Passivation Product Pathways of NZVI under Various Oxidation Conditions

Sunho Yoon and Sungjun Bae*

Department of Civil and Environmental Engineering, College of Engineering, Konkuk University,
Seoul 05029, Republic of Korea

ABSTRACT

Numerous studies have reported the formation of passivation products of nanoscale zerovalent iron (NZVI) under oxic conditions. However, inconsistent observations, particularly regarding the formation of magnetite (Fe_3O_4) and lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), remain unresolved. In this study, the passivation behavior of NZVI under various oxidation conditions was interpreted from a thermodynamic perspective. Fe_3O_4 was predominantly formed under O_2 , H_2O_2 , and NO_3^- conditions, whereas $\gamma\text{-FeOOH}$ was preferentially formed under HCl , persulfate, and HCO_3^- conditions. By integrating pH-Eh trajectories with Pourbaix diagram analysis, passivation product formation was found to be governed not only by overall oxidizing conditions but also by pH-Eh pathways influenced by coexisting anions. In particular, $\gamma\text{-FeOOH}$ formation is thermodynamically favored along pathways passing through the green rust stability region compared to pathway involving Fe_3O_4 . Under pure O_2 purging conditions, Fe_3O_4 undergoes sequential transformation to $\gamma\text{-FeOOH}$, indicating that intermediate phases influence the transformation pathway and kinetics. Cr(VI) removal experiments revealed phase-dependent reactivity. Fe_3O_4 exhibited reduction-dominated removal, whereas $\gamma\text{-FeOOH}$ showed adsorption-dominated behavior. This indicates that additional electron transfer properties of passivation products control residual reactivity. These findings provide a thermodynamic framework linking phase formation to reactivity and enable improved prediction of NZVI performance under varying geochemical conditions, although the role of green rust requires further experimental validation.

Key words : Nanoscale zerovalent iron, Passivation products, pH-Eh diagram, Mineral transformation, Oxidation conditions

1. 서 론

나노영가철(Nanoscale zero-valent iron, NZVI)은 높은 비표면적과 반응성을 바탕으로 우수한 오염물 제거 성능을 나타내며, 다른 금속에 비해 낮은 독성과 경제적 이점을 갖는 환원제로서 토양 및 지하수 정화 분야에서 광범위

하게 연구됐다(Bae et al., 2018; Choi et al., 2024; Lee et al., 2026). NZVI의 높은 환원력은 염소화 유기화합물 (TCE) (Choi et al., 2024), 독성 중금속 (Cr(VI))(Yoon et al., 2025), 질산염 (NO_3^-) (Hwang et al., 2011) 등 다양한 유·무기 오염물질 뿐 아니라 U(V) 및 Tc(VII)와 같은 방사성 물질을 환원적으로 전환하여 독성을 저감시키는 데 적용할 수 있는 것으로 보고되고 있다(Bae et al., 2018; Lee et al., 2026).

또한 NZVI는 산소(O_2), 과산화수소 (H_2O_2), 과황산염 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)과의 반응을 통해 수산화 라디칼($\cdot\text{OH}$) 및 황산염 라디칼($\text{SO}_4\cdot^-$)과 같은 강력한 산화 종을 생성할 수 있으며, 이를 통해 염료, 의약품 및 제초제와 같은 난분해성 유기

주저자: 윤선호, 박사후연구원

*교신저자: 배성준, 교수

E-mail: bsj1003@konkuk.ac.kr

Received : 2026. 03. 31 Reviewed : 2026. 04. 06

Accepted : 2026. 04. 21 Discussion until : 2026. 06. 30

오염물질의 산화적 분해를 유도할 수 있다(Bae et al., 2018; Zhang et al., 2025; Yoon and Bae, 2019). 이러한 특성으로 인해 NZVI는 투수성 반응 벽체 (Permeable reactive barrier, PRB)와 같은 현장 기반 정화 기술뿐만 아니라 지중 화학적 산화(in situ chemical oxidation, ISCO) 공정에도 적용할 수 있는 물질로 주목받고 있다(Sun et al., 2025; Wang et al., 2025).

그러나 NZVI는 수용액 내에서 높은 반응성을 가지는 동시에 빠른 산화와 입자 간 응집(aggregation)이 발생하는 한계를 가진다(Choi et al., 2024). 특히 산소가 존재하는 환경(oxic condition)에서는 Fe^0 가 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 로 빠르게 산화되며, 이 과정에서 형성되는 Magnetite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$), 및 Lepidocrocite ($\gamma-FeOOH$)와 Goethite ($\alpha-FeOOH$)와 같은 iron (oxyhydr)oxide 계열의 부동태화 생성물(passivation products)은 NZVI 표면을 덮어 전자 전달을 저해하고, 결과적으로 오염물 제거 효율을 감소시키는 주요 요인으로 작용한다(Bae et al., 2018; Choi et al., 2025; Deng et al., 2023; Hua et al., 2018). 이러한 부동태화 현상은 NZVI의 장기적인 반응성 저하를 유발할 뿐만 아니라, 현장 적용 시 반응 효율 및 지속성에 중요한 영향을 미칠 수 있다.

특히 부동태화 생성물의 종류와 형성 거동은 산소의 유무, 공존 이온, 합성 조건 등 다양한 인자에 따라 크게 달라질 수 있는 것으로 알려져 있다(Bae et al., 2018). Oxic condition에서는 NZVI가 초기 Fe_3O_4 가 형성된 후 aging에 따라 $\gamma-FeOOH$ 및 $\alpha-FeOOH$ 로 전이되는 경향이 보고되었으나, 이러한 전이의 시점은 짧게는 수 시간(~48 h)부터 길게는 수십 일(~90 d)에 이르기까지 매우 넓은 범위로 나타난다(Liu et al., 2014; Liu et al., 2017; Liu et al., 2015). 또한 수중 공존 이온의 존재는 그 종류에 따라 서로 다른 부동태화 생성물로의 전환을 유도할 수 있다. 예를 들어 인산염(phosphate), 황산염(sulfate), 탄산염(bicarbonate) 및 질산염(nitrate) 조건에서 각각 vivianite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$), schwertmannite ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$), $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ 및 Fe_3O_4 와 같은 상이한 생성물이 형성되는 것이 보고되었으며(Ryu et al., 2011; Wu et al., 2013; Hua et al., 2018; Reinsch et al., 2010), 다양한 공존 이온이 포함된 지하수 조건에서는 oxic condition에서 $\gamma-FeOOH$ 가 형성이 되지만 anoxic condition에서는 Green rust (GR)가 주요 부동태화물로 존재함이 보고되었다(Deng et al., 2023).

이러한 부동태화 생성물의 형성 및 전이 거동은 NZVI의 반응성 및 적용 효율을 결정하는 핵심 인자로 작용할 수 있다. 특히 생성되는 부동태화 상의 종류에 따라 독성, 전자 전

달 특성 및 반응성 유지 정도가 달라질 수 있으며(Hua et al., 2018; Dong et al., 2020), 이는 특정 환경 조건에서 NZVI의 반응성이 빠르게 저하될 가능성을 예측하는 데 중요한 정보를 제공한다. 또한 일부 철 산화물은 산화 반응 또는 촉매 반응에 관여할 수 있어, 부동태화 생성물의 종류는 후속 반응 경로에도 영향을 미칠 수 있다(Bae et al., 2018).

그러나 이러한 부동태화 생성물의 형성 및 전이 거동은 실험 조건에 따라 상이하게 나타나며, 기존 연구들은 주로 다양한 조건에서 관찰된 부동태화 생성물의 종류를 보고하는 수준에 머물러 있을 뿐, 공존 음이온이 부동태화 생성물 형성에 미치는 영향이 어떠한 반응 메커니즘을 통해 나타나는지, 그리고 pH 및 ORP와 같은 주요 인자가 이러한 과정에 어떻게 기여하는지에 대해서는 아직 충분히 규명되지 않은 실정이다(Bae et al., 2018).

Pourbaix diagram은 pH와 전위(Eh)에 따른 금속 종의 열역학적 안정성을 나타내는 도구로, 특정 환경 조건에서 열역학적으로 안정하게 존재할 수 있는 화합물의 종류를 예측하는 데 활용될 수 있다. 특히 철의 경우 다양한 iron (oxyhydr)oxide 간의 평형 관계를 나타낼 수 있어, 부식 과정에서 형성 가능한 생성물을 열역학적 관점에서 해석하는 데 유용하다.

이에 본 연구에서는 NZVI를 이용한 공정 중 발생할 수 있는 다양한 산화 조건(O_2 , NO_3^- , H_2O_2 , HCl, persulfate, HCO_3^-)에서 NZVI suspension의 pH 및 전위 변화에 따른 산화 거동과 부동태화 생성물의 변화를 비교 분석하였다. 또한 관찰된 최종 생성물의 차이를 열역학적 안정성과 비교하기 위하여 Pourbaix diagram 분석을 수행함으로써, 이러한 생성물 형성 경향이 열역학적으로 어느 정도 해석 가능한지 평가하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 실험 재료

나노영가철(NZVI) 합성을 위해 iron(III) chloride hexahydrate ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich)와 sodium borohydride ($NaBH_4$, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. NZVI의 부동태화 형성을 위한 산화제로 hydrochloric acid (HCl, Daejung), potassium nitrate (KNO_3 , Sigma-Aldrich), potassium peroxodisulfate ($K_2S_2O_8$, Sigma-Aldrich), hydrogen peroxide (H_2O_2 , Daejung), potassium bicarbonate ($KHCO_3$, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 다양한 산화 조건에서 미량오염물질 분해 거동과 형성된 부동태화 생성물의 반응성을 평가하기 위해 acetaminophen (Sigma-Aldrich), Potassium chromate (Sigma-

Aldrich)를 모델 오염물질로 사용하였으며, 모든 용액은 18.2 MΩ·cm의 탈이온수 (DIW)를 사용하여 제조하였다.

2.2. NZVI의 다양한 산화 조건에서의 반응

NZVI는 선행 연구에서 보고된 방법을 참고하여 혐기성 챔버(Anaerobic chamber) 내에서 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 NaBH_4 로 환원하여 합성하였다(Bae and Hanna, 2015). 먼저 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.7 g을 Ar gas로 purging 된 탈이온수(Deaerated Deionized water, DDIW) 100 mL에 용해하여 0.1 M 용액을 제조한 후, 1 M NaBH_4 용액을 점적하여 NZVI를 합성하였다. 합성된 NZVI 입자는 네오디뮴 자석을 이용하여 분리한 뒤, DDIW로 3회 세척하였으며, 이후 DDIW 50 mL에 재분산하여 반응 직전 혐기성 챔버에서 꺼내어 사용하였다.

반응실험을 위해 acetaminophen을 모델 미량오염물질로 사용하였으며, HCl, KNO_3 , H_2O_2 , KHCO_3 및 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 가 포함된 반응 용액 950 mL를 제조하였다. 이후 혐기성 챔버에서 만들어진 NZVI 현탁액 50 mL를 반응 용액에 주입하여 총 반응 부피를 1 L로 맞추었다. 최종 반응 용액에서 acetaminophen의 농도는 10 mg/L, 각 산화제의 농도는 2 mM, NZVI의 농도는 10 mM가 되도록 설정하였다. 반응은 일반 대기 조건에서 600 rpm으로 교반하면서 수행하였으며, 용액 손실을 최소화하기 위하여 반응 용기는 파라필름으로 밀봉하되, O_2 유입이 가능하도록 미세한 통기 구멍을 형성시켜 주었다. 반응은 48시간 동안 진행되었으며, 반응 중 pH와 ORP 변화는 pH/ORP/Temperature Combo Tester (HI98121, Hanna Instrument)를 이용해 주기적으로 측정하였다. 반응 동안의 온도는 24 ~ 26°C로 유지되었다.

48시간 반응 후 형성된 부동태화 생성물은 원심분리를 통해 회수하여 추가 실험을 위해 동결건조하였다. 건조된 부동태화물 0.04 g을 원심관에 넣고 혐기성 챔버로 옮긴 다음, DDIW로 제조한 Cr(VI) 용액(0.3 mM) 40 mL를 첨가하였다. 이후 회전 교반기 (rotator)를 이용하여 48시간 동안 반응을 수행하였다.

표면에 흡착된 Cr(VI)의 비율을 평가하기 위해 NaOH 용액을 이용한 탈착 실험을 수행하였다. 48시간 반응 후, 용액 중 잔존하는 Cr(VI)을 정량하기 위해 1 mL의 시료를 채취한 후, 2 M NaOH 용액 1 mL를 첨가하여 1시간 동안 혼합함으로써 흡착된 Cr(VI)의 탈착을 유도하였다. 이후 탈착된 Cr(VI)을 정량하여 흡착에 의한 제거 기여도를 평가하였다.

2.3. 분석 방법

합성된 NZVI와 부동태화 생성물의 결정 구조는 X-선

회절분석기(X-ray diffraction, XRD; JP/MAX-3C, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. 회절 패턴은 $2\theta = 10 - 80^\circ$ 에서 측정하였으며, $3^\circ/\text{min}$ scan speed와 0.04° 의 step size는 조건에서 측정하였다. 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscopy) 분석을 위한 NZVI 시료는 합성 즉시 산화를 최소화하기 위해 에탄올에 분산시킨 후 5분간 초음파 처리하였으며, 현탁액을 200-mesh Cu TEM grid에 적하하여 분석 직전에 건조시켜 분석하였다. 수용액 내 Fe 및 Cr(VI)의 농도는 UV-Vis 분광광도계(GENESYS 10S, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 각각 Ferrozine method와 carbazide method로 분석하였다(Bae and Hanna, 2015; Yoon et al., 2025). NO_3^- 와 NH_4^+ 의 농도 변화는 이온크로마토그래피(Ion-Chromatography, IC; 883 Basic IC Plus, Metrohm)를 이용하여 분석하였다. 양이온 분석에는 Metrosep C4-150/4.0 컬럼을 사용하였으며, 음이온 분석에는 Shodex IC Anion Sep No. 82504 A 컬럼을 사용하였다. 음이온 분석용 이동상은 3.5 mM Na_2CO_3 와 1.0 mM NaHCO_3 혼합 용매를, 양이온 분석용 이동상은 34 mM HNO_3 와 14 mM dipicolinic acid가 혼합된 용매를 사용하였다.

수용액 내 acetaminophene의 농도는 C18 컬럼(Shiseido)이 장착된 액체크로마토그래피(High-Performance Liquid Chromatography, HPLC; Agilent 1200 Series)와 UV 검출기를 이용하여 분석하였다. 각 시간대별로 시료를 채취한 후, 라디칼에 의한 반응 종결을 위해 1 M methanol이 포함된 원심관에 즉시 주입하고 vortex 혼합하였다(Park et al., 2023). 이후 시료는 원심분리하여, 상등액 1 mL를 취하여 HPLC auto-sampler vial로 옮겨 분석에 사용하였다. 이동상은 0.01% CH_3COOH 가 포함된 DIW(30%)와 acetonitrile(70%)의 혼합 용액을 사용하였으며, 유속 1.0 mL/min 조건에서 254 nm 파장에서 분석을 수행하였다.

2.4. pH-Eh diagram

본 연구에서는 NZVI와 다양한 철 화학종(Fe species)의 열역학적 안정 영역을 평가하기 위해 pH-Eh (Pourbaix) diagram을 작성하였다. 모든 계산은 25°C 및 1 atm 조건을 기준으로 수행하였으며, 수용액상의 Fe(II), Fe(III)과 함께 Fe(0), Fe_3O_4 , $\gamma\text{-FeOOH}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 및 green rust와 같은 주요 고체상을 포함하여 분석을 수행하였다.

주요 반응식에 대한 표준 전위 (E^0) 및 평형상수 (log K)는 기존 문헌 데이터베이스를 기반으로 설정하였으며, 일부 반응에 대해서는 문헌에서 제공된 열역학 자료를 바탕으로 본 연구에서 직접 평형상수를 계산하여 적용하였

다. 특히, 문헌 간 상이한 형태로 보고된 평형상수 ($\log K$) 및 표준 환원전위(E^0)는 열역학 관계식($\Delta G^0 = -nFE^0 = -2.303RT \log K$)을 이용하여 일관된 기준으로 변환 및 정리하였다.

각 반응에 대한 Eh-pH 관계식은 열역학적 평형을 가정하여 유도하였으며, 산화-환원 반응의 경우 Nernst 식을 이용하여 계산하였다. 일반적인 산화-환원 반응에 대해 Eh는 식 (1)과 같이 표현된다.

$$Eh = E^0 - \frac{0.05916}{n} \log Q \quad (1)$$

여기서 E^0 는 표준 환원전위(V), n 은 전자전달 수, Q 는 반응지수이며, 반응지수는 반응에 참여하는 활성도와 수용종의 농도를 기반으로 정의하였고, 고체상과 H_2O 의 활성도는 1로 가정하여 계산에서 제외하였다. 또한 $\log K$ 와 E^0 의 관계는 식 (2)와 같이 정리된다.

$$E^0 = \frac{0.05916}{n} \log K \quad (2)$$

Pourbaix diagram 상의 각 상 경계선은 열역학적 평형 조건($Q = K$)을 가정하여 유도하였으며, 수소이온(H^+)이 포함된 반응의 경우 Nernst 식에 pH 항을 포함하여 Eh-pH 관계식을 정리하였다. 산-염기 평형 반응은 전자 이동을 수반하지 않으므로 Henderson-Hasselbalch (식 (3)) 식을 이용하여 pH 조건을 계산하였다.

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (3)$$

본 연구에서 Pourbaix diagram 계산에 사용한 Fe 농도는 반응 중 실제 용액상에 존재하는 용존 Fe 농도가 아니라, NZVI의 초기 투입량(10 mM)을 기준으로 한 총 Fe 농도를

대표값으로 적용하였으며, 음이온 역시 초기 투입 된 농도 (2 mM) 기준으로 적용하였다. SO_4^{2-} 의 경우, 2 mM의 PS가 분해시 4 mM의 SO_4^{2-} 가 생성되기 때문에 이를 반영하여 계산하였다. 따라서 본 diagram은 엄밀한 의미의 중 평형을 정량적으로 재현하기 위한 목적보다는, 동일한 초기 Fe 조건에서 pH 및 Eh 변화에 따른 철 종의 상대적 안정 영역과 상 변화 경향을 비교 및 해석하기 위한 도구로 활용하였다. 또한, 본 연구에서 측정된 ORP는 Ag/AgCl 기준 전극을 사용하여 측정된 값이므로, 표준 수소 전극 (SHE) 기준 전위로 변환하기 위해 +200 mV를 보정하였으며, 이를 Pourbaix diagram에 중첩하여 해석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. NZVI의 산화 조건에 따른 오염물질의 제거 특성

Fig. 1은 합성된 NZVI의 표면 특성을 나타낸다. XRD 분석 결과, 44.6° , 65.0° , 82.3° 에서 세 개의 주요 피크가 뚜렷하게 관찰되었으며, 그 외의 특징적인 피크는 확인되지 않았다(Fig. 1(a)). 이는 각각 α -Fe의 (110), (200), (211) 결정면에 해당하는 2θ 값(JCPDS #06-0696)과 일치하는 결과이다. NZVI의 TEM 이미지는 약 50-100 nm 크기의 구형 입자들이 높은 표면 에너지와 자성에 의해 서로 응집하여 시슬형 구조를 형성한 것으로 나타났다(Fig. 1(b))(Liu et al., 2021). 확대된 TEM 이미지에서는 NZVI 입자가 core-shell 구조를 나타내는 것이 관찰되었으며, EDS mapping 분석 결과, core 영역에는 Fe가, shell 영역에는 O가 우세하게 분포하는 것으로 확인되었다. 이러한 구조는 NZVI에서 일반적으로 보고되는 특징으로, 부분적 산화에 의해 입자 표면에 형성된 철 산화물 또는 수산화물 층에 기인한 것으로 알려져 있다(Yoon and Bae, 2019).

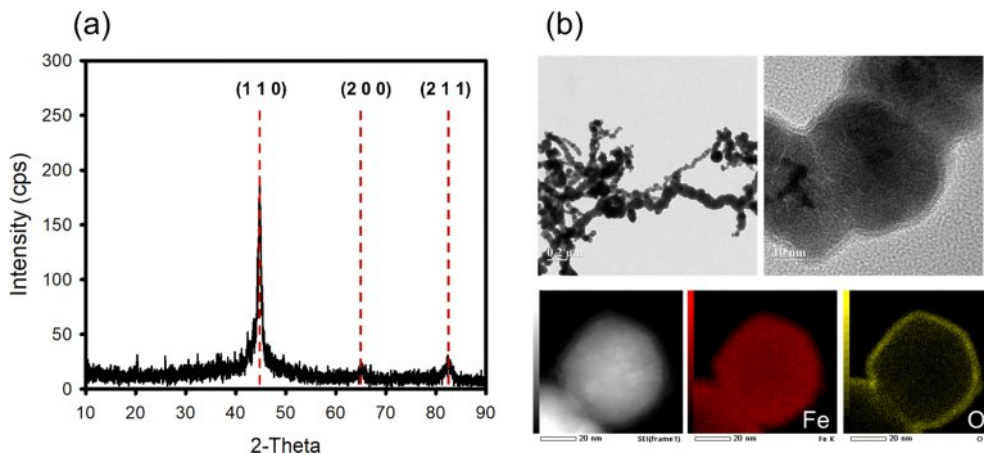


Fig. 1. (a) XRD diffractogram and (b) TEM and EDS mapping images of synthesized NZVI.

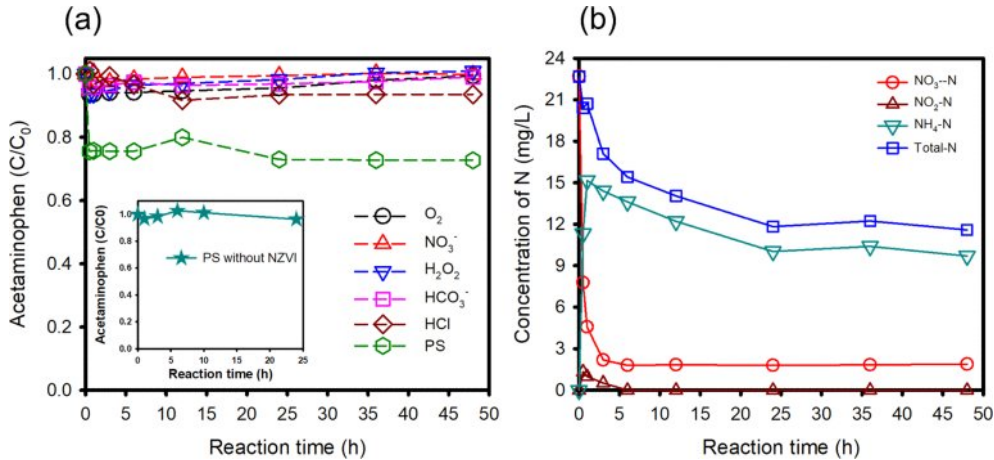


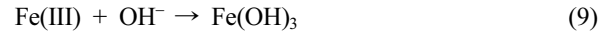
Fig. 2. (a) Removal kinetics of acetaminophen (10 mg/L) by NZVI (10 mM as Fe⁰) under different oxidizing conditions (O₂, 2 mM NO₃⁻, 2 mM H₂O₂, 2 mM HCO₃⁻, 2 mM HCl, and 2 mM persulfate). (b) Concentrations of nitrogen species during the reaction of acetaminophen by NZVI in the presence of NO₃⁻.

Fig. 2는 다양한 조건에서 NZVI에 의한 acetaminophen의 분해 특성을 나타내며, Fig. 3은 각 조건에서 반응 중 변화하는 pH, ORP (mV) 및 용출되는 Fe²⁺의 농도(mg/L)를 보여준다. Fe³⁺의 경우 모든 조건에서 유의미한 검출이 되지 않았으며, 이는 Fe³⁺의 경우 낮은 pH에서부터 빠르게 가수분해되어 침전되기 때문으로 판단된다. Fig. 3으로부터, 모든 실험 조건에서 초기 ORP는 -400 ~ -700 mV 범위로 나타나 강한 환원 환경이 형성된 걸 확인할 수 있었으며, 이는 NZVI의 산화에 따른 전자 방출에 기인한다. NZVI는 수중에서 Fe(0)가 Fe(II)로 산화되며 전자를 방출하고(식 (4)), 방출된 전자는 H₂O의 환원에 사용됨에 따라 H₂와 함께 OH⁻를 형성한다(식 (5)). 이로 인해 NZVI를 투입하는 반응 초기에는 급격한 pH 증가하고, 전자 공급이 우세한 환경이 형성됨에 따라 낮은 ORP가 유지되는 것을 예측할 수 있다.



그러나, 반응이 진행됨에 따라 ORP는 점차 증가하여 약 200 ~ 300 mV 수준의 산화성 환경으로 전환되었으며, pH 역시 감소하는 경향을 보인다. 이는 생성된 Fe(II)가 산화되며 전자를 방출하고(식 (6)), 수용액 상에 존재하는 O₂와 같은 전자 수용체가 이를 소비하기 때문이다(식 (7)). 또한, 생성된 Fe(II), Fe(III)는 OH⁻를 통해 가수분해 및 침전될 수 있으며(식 (8), (9) 이)와 같은 일련의 반응에 의해 시스템은 초기의 환원 환경에서 점차 산화 환경으로 전환되며, 동시에 pH가 감소하는 경향을 보인 것을 예

측할 수 있다.



이러한 산화-환원 (redox) 환경의 변화에도 불구하고 acetaminophen의 농도는 대부분 조건에서 큰 변화가 나타나지 않았으며 (Ct/C₀ = ~ 0.9-1.0) (Fig. 2(a)), 이는 NZVI에 의해 형성된 redox 환경 자체만으로는 유기 오염물의 분해를 직접적으로 유도하기 어렵다는 것을 시사한다. 특히, Fe(II)와 반응하여 Fenton 반응을 통해 강력한 산화력을 갖는 hydroxyl radical (·OH)을 생성할 수 있는 H₂O₂가 존재하는 조건에서도 제거 효율의 뚜렷한 증가는 관찰되지 않았다. 이는 Fenton 반응이 일반적으로 pH 3-4의 산성 조건에서 효과적으로 진행되는 반면 (Bae et al., 2013), 본 연구에서는 NZVI에 의해 pH 8-10의 조건이 유지되어 해당 반응이 제한되었기 때문으로 판단된다(Fig. 3(c)). 반면, persulfate (PS)가 존재하는 조건에서는 다른 조건에 비해 상대적으로 높은 acetaminophen의 제거 효율이 관찰되었다(Ct/C₀ = 0.7-0.8)(Fig. 2(a)). NZVI가 존재하지 않는 PS 단독 반응 조건에서는 acetaminophen의 유의미한 제거가 관찰되지 않았으며, 이러한 결과는 NZVI가 전자공여체로서 PS를 활성화하여 sulfate radical (SO₄^{-·})을 생성했기 때문으로 해석할 수 있다(식 (1)).

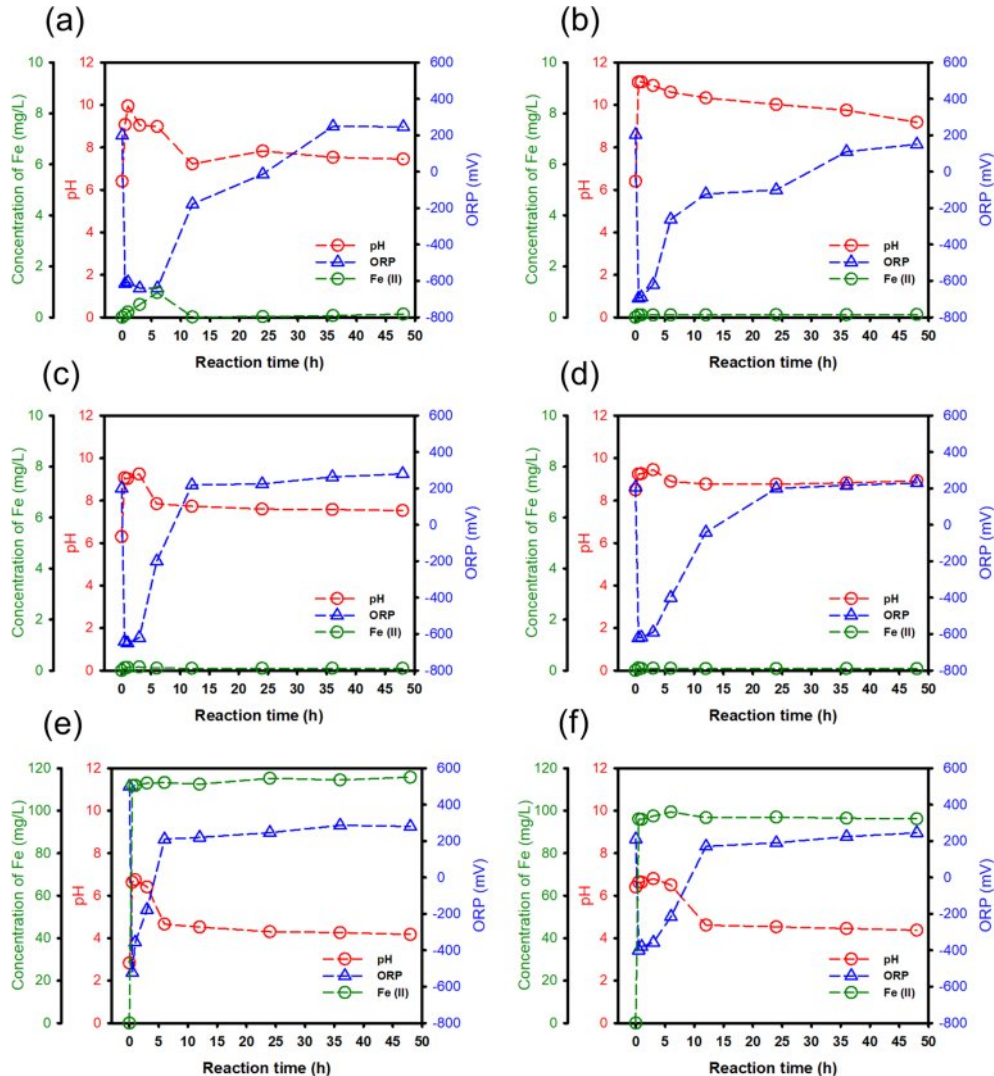


Fig. 3. Variation of pH, ORP, and Fe(II) concentration in NZVI (10 mM as Fe⁰) suspensions under different oxidizing conditions: (a) O₂, (b) 2 mM NO₃⁻, (c) 2 mM H₂O₂, (d) 2 mM HCO₃⁻, (e) 2 mM HCl, and (f) 2 mM persulfate (PS), over a reaction period of 48 h.



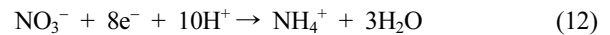
또한, sulfate activation 반응은 Fe(II)에 의해서도 매개될 수 있으며, 생성된 SO₄^{·-}은 H₂O과 반응하여 ·OH로 전환되고, H⁺를 방출한다(식 (11)).



실제로 PS 조건에서는 반응 초기 pH가 급격히 감소하고, 동시에 Fe²⁺ 농도가 증가하는 것이 관찰되었다(Fig. 3(f)). 이는 NZVI의 용출과 함께 전자 전달이 활발히 일어나고, 그 결과 라디칼 생성 반응이 효과적으로 진행될 수 있음을 의미한다. 그러나 acetaminophen의 제거가 약 20–30% 수준에서 제한된 것은, 존재하는 PS 농도(2 mM)가 상대적으로 부족하여 전자를 수용할 수 있는 산화제가 빠르게 소모되

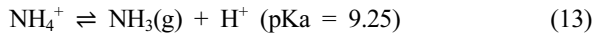
었기 때문으로 판단된다.

한편, NO₃⁻의 경우, NZVI로부터 방출된 전자가 NO₃⁻ 환원반응에 사용되며, 이 과정에서 NO₂⁻ 및 NH₄⁺가 생성된다고 잘 알려져 있다(식 (12))(Hwang et al., 2011).



본 실험 결과에서도 반응 중 양이온, 음이온의 농도를 측정된 결과, NO₃⁻ 농도는 빠르게 감소함과 동시에 NO₂⁻ 및 NH₄⁺가 생성되었으며, NO₂⁻의 경우 추가적인 환원반응에 의해 소멸하는 경향을 보였다(Fig. 2(b)). 시간이 지남에 따라 NH₄⁺ 농도 또한 감소하면서 총 무기질소(total nitrogen)가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 생성된 NH₄⁺가 수용액 상 알칼리 pH 조건으로 인해 NH₃로 전환된 후 기

상으로 휘발되었기 때문에 해석된다(식 (13)).



해당 평형은 pH가 pKa (~9.25)보다 높은 조건에서 기체 상태의 NH₃ 형태로의 전환이 우세해짐을 의미하며, 본 연구에서와 같이 pH 10 이상의 조건 (Fig. 3(b))에서는 NH₃의 비율이 증가하여 기상으로의 휘발이 촉진될 수 있다. 이러한 NH₃의 손실은 용액 내 총 질소 농도의 감소로 이어진 것으로 판단된다. 이와 같은 반응에 의해 NO₃⁻ 조건에서는 NZVI 산화에 따른 OH⁻ 생성, NO₃⁻ 환원에

따른 H⁺ 소비, 그리고 NH₃ 휘발이 복합적으로 작용하여 다른 조건에 비해 초기 높은 pH가 형성되다가 점차 감소 되는 것으로 해석된다(Fig. 3(b)).

HCl 조건에서도 PS와 유사하게 수용액 상에서 Fe(II)의 용출이 관찰되었다(Fig. 3(e)). 이는 초기 산성 조건 (pH ~2.8)에서 NZVI의 용해가 촉진되었기 때문에 판단된다. 반응이 진행됨에 따라 pH는 약 4~6 범위로 증가하였으며, 이 조건에서는 Fe(II)의 수산화물 침전이 제한되어 Fe(II)가 용존 상태로 유지될 수 있는 환경이 형성된 것으로 해석된다.

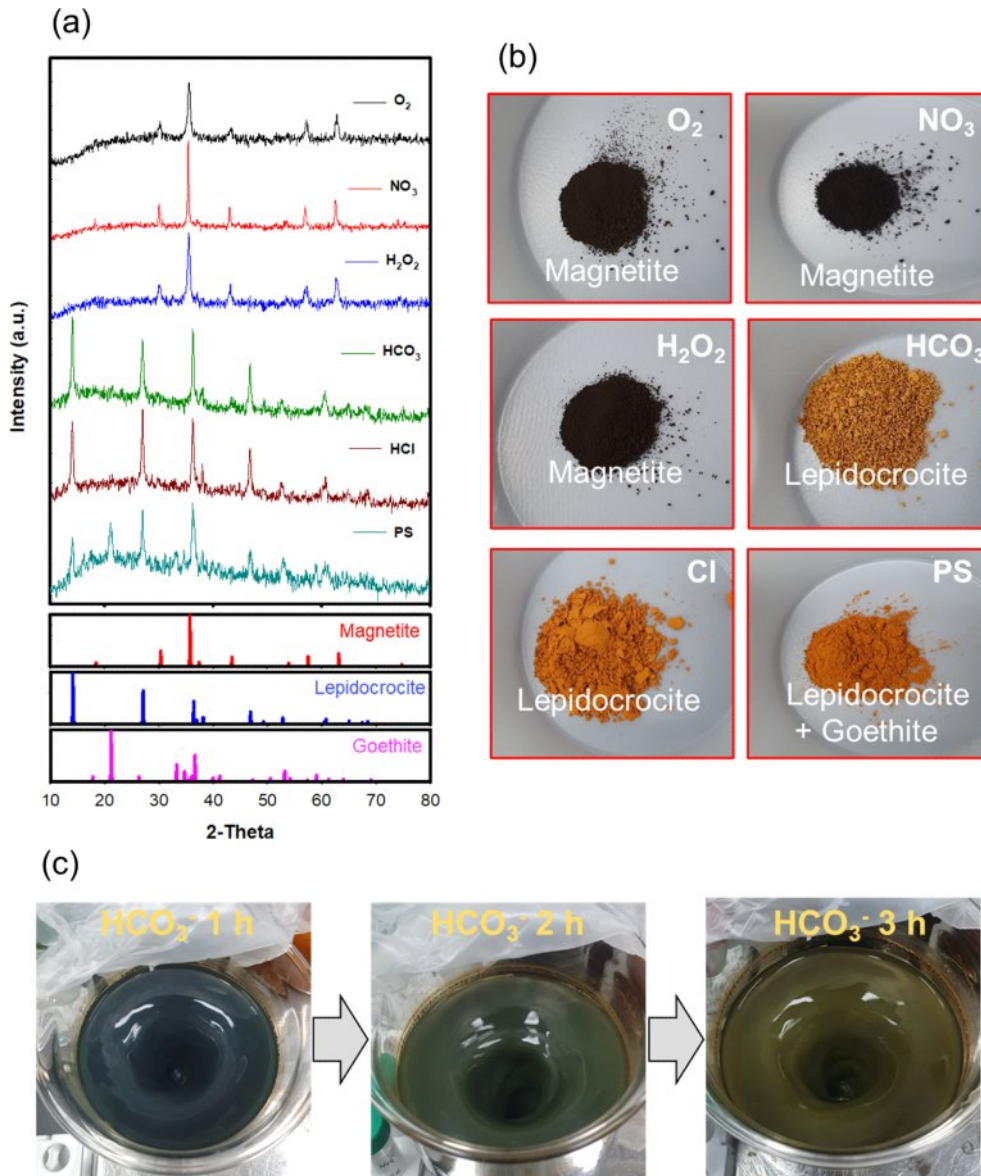
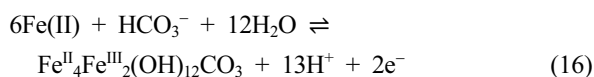
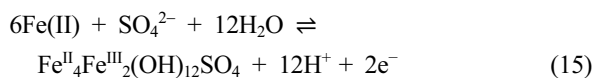
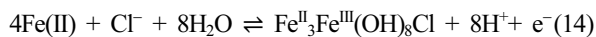


Fig. 4. (a) XRD diffractograms of passivation products formed after 48 h under different oxidizing conditions (O₂, NO₃⁻, H₂O₂, HCO₃⁻, HCl, and PS), with reference patterns of magnetite, lepidocrocite, and goethite. (b) Photographs of the corresponding solid products. (c) Time-resolved photographs of the NZVI suspension under HCO₃⁻ condition (3 h), illustrating the color transition during the reaction process.

3.2. 산화 조건에 따른 NZVI의 부동태화물 형성

기존 연구들에서는 유사한 oxic conditions에서도 NZVI의 부동태화 생성물이 다양하게 나타날 수 있음이 보고됐으며, 이러한 부동태화 생성물 형성을 지배하는 요인에 대한 포괄적인 이해는 여전히 제한적인 실정이다. 본 연구에서 역시, 반응 후 형성되는 NZVI 부동태화 생성물의 색이 조건에 따라 뚜렷하게 구분되는 것을 관찰하였으며(Fig. 4(b)), 이는 용액의 조성에 따라 상이한 부동태화 생성물이 형성될 수 있음을 제시한다. 이에 따라 산화 조건에 따른 반응 후 생성된 부동태화 생성물을 규명하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 4(a)에서 보여준다.

O₂, NO₃⁻ 및 H₂O₂ 조건에서는 Fe₃O₄가 주요 생성물로 확인되었으며, Cl⁻ 및 HCO₃⁻ 조건에서는 γ-FeOOH가, PS 조건에서는 γ-FeOOH와 α-FeOOH가 혼합된 상이 우세하게 나타났다. 특히 PS 및 HCl 조건에서는 낮은 pH와 높은 ORP에서 Fe²⁺의 용출과 산화가 동시에 진행되면서 보다 산화된 상태의 FeOOH 계열 상이 형성된 것으로 설명될 수 있다(Figs. 3(e), (f)). 그러나 γ-FeOOH가 부동태화 생성물로 형성된 HCO₃⁻ 조건에서는 O₂, H₂O₂ 조건과 마찬가지로 Fe²⁺의 용출이 발생하지 않았으며, 유사한 pH와 낮은 ORP 조건이 유지되었음에도 (Fig. 3(d)) Fe₃O₄가 아닌 γ-FeOOH가 형성되었다. 이러한 결과는 O₂, pH 및 ORP와 같은 거시적 인자만으로 부동태화 생성물을 설명하기 어렵다는 것을 의미하며, NZVI 산화 과정에서 형성되는 부동태화 생성물이 공존 음이온에 의해 유도되는 반응 경로의 차이에 기인할 가능성이 있음을 의미한다. HCl, PS, HCO₃⁻ 조건에서 존재할 수 있는 Cl⁻, SO₄²⁻ 및 HCO₃⁻ 음이온은 공통적으로 Fe(II)와 Fe(III)가 혼합된 layered double hydroxide 구조인 green rust (GR)의 형성에 필요한 음이온으로 알려져 있다(식 (14)–(16)). 또한, GR은 준안정 중간상으로, 환경에 따라 더 안정한 철 산화물로 전환될 수 있음이 보고된다(Génin et al., 1998).



이러한 점을 고려할 때, Cl⁻, SO₄²⁻ 및 HCO₃⁻가 존재하는 조건에서는 GR과 같은 중간상이 일시적으로 형성되었을 가능성이 있으며, Fe₃O₄보다 GR 형성을 경유하는 경로가 γ-FeOOH 상 형성에 더욱 유리하게 작용하였을

가능성을 시사한다. 또한, HCO₃⁻ 조건에서 관찰된 초기 NZVI 현탁액 색상의 변화(검정색 → 녹색 → 황색)는 이러한 중간상 형성과 상 전이 과정을 간접적으로 뒷받침한다(Fig. 4(c)).

3.3. Pourbaix Diagram을 활용한 부동태화 생성물의 열역학적 해석

본 연구에서는 앞서 제시한 반응 경로에 따른 부동태화 생성물의 차이를 열역학적으로 해석하기 위하여, 각 조건에서의 열역학적 안정 상을 비교할 수 있는 Pourbaix diagram을 작성하여 분석을 수행하였다. Fe(0), Fe₃O₄, γ-FeOOH, 그리고 세 가지 화학 양론적 GR (Fe^{II}₃Fe^{III}(OH)₈Cl, Fe^{II}₄Fe^{III}₂(OH)₁₂SO₄, Fe^{II}₄Fe^{III}₂(OH)₁₂CO₃)에 대해 다이어그램을 구성하였으며, 각 생성물의 생성 자유에너지는 기존 연구에서 보고된 값을 기반으로 적용하였다(Génin et al., 1998; Pourbaix, 1974; Benjamin, 2014).

GR은 Fe₃O₄에 대해 열역학적으로 준안정(metastable) 상태에 해당하며, 동일한 다이어그램 내에서 두 상을 동시에 고려할 경우 안정 영역 해석에 혼동이 발생할 수 있다(Génin et al., 1998). 따라서 본 연구에서는 Fe(0) → Fe₃O₄ → γ-FeOOH 경로와 Fe(0) → GR → γ-FeOOH 경로를 분리하여 각각의 반응 경로를 중심으로 해석을 수행하였다.

Eh-pH 다이어그램에서 각 경계선은 Table 1에 제시된 화학 반응에 대응하며, 이러한 선들은 각 평형 반응의 표준 전위(E⁰) 및 평형 상수(log K)를 이용하여 계산하였다. 관련 반응식, 표준 전위, 그리고 log K 값은 Table 1에 나타났다.

Fig. 5는 각 조건에서 측정된 pH 및 Eh 변화 경로를 해당 조건에 맞게 작성한 Pourbaix diagram 위에 중첩하여 나타낸 것을 보여준다. 먼저, GR 형성이 제한되는 O₂, NO₃⁻, H₂O₂ 조건에서는 (Fig. 5(a)) Fe₃O₄가 Fe(0)과 γ-FeOOH 사이에서 비교적 넓은 열역학적 안정 영역을 가지며, 높은 전위 영역에서도 안정상으로 존재할 수 있음을 확인할 수 있다. 각 산화 조건에서 도출된 시간에 따른 pH-Eh를 diagram에 중첩한 결과, O₂, NO₃⁻, H₂O₂ 반응 경로 모두 Fe₃O₄에서 γ-FeOOH 영역 방향으로 이동하는 경향을 보였으나, 반응 종결 시점의 좌표는 모두 Fe₃O₄ 안정 영역에 위치하였다. 이는 γ-FeOOH의 형성이 반응 경로상에서 가능하더라도, 본 실험 조건에서는 Fe₃O₄가 열역학적으로 더 안정하게 유지될 수 있음을 의미한다.

HCl (Fig. 5(b)), PS (Fig. 5(c)), HCO₃⁻ (Fig. 5(d)) 조건의 Pourbaix diagram을 비교해 보면, Cl⁻ 조건에 비해 SO₄²⁻ 및 HCO₃⁻ 조건에서 GR의 안정 영역이 더 넓은 pH-Eh

Table 1. Equilibrium reactions, standard potentials (E^0), and equilibrium constants ($\log K$) used for constructing the Eh-pH diagram of Fe(0), Fe oxides, and GR species

Reactions	Eh-pH relation	E^0 (V)	$\log K$
Fe(0), Fe(II), Fe(III), Fe ₃ O ₄ , and FeOOH species			
1	Fe(II) + 2e ⁻ ⇌ Fe(0) Eh = -0.44 + 0.02958 log[Fe(II)]	-0.44	-14.88 (Pourbaix, 1974)
2	Fe(III) + e ⁻ ⇌ Fe(II) Eh = 0.771 - 0.05916 log[Fe(II)] + 0.05916 log[Fe(III)]	0.771	13.03 (Pourbaix, 1974)
3	Fe(OH) ₂ (s) + 2H ⁺ ⇌ Fe(II) + 2H ₂ O pH = (13.33 - log[Fe(II)]) / 2		13.33 (Génin et al., 1998)
4	Fe(OH) ₃ (s) + 3H ⁺ ⇌ Fe(III) + 3H ₂ O pH = (3.2 - log[Fe(III)]) / 3		3.2 (Benjamin, 2014)
5	Fe ₃ O ₄ (s) + 8H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 3Fe(II) + 4H ₂ O Eh = 0.98 - 0.08874 log[Fe(II)] - 0.2366 pH	0.98	33.13 (Pourbaix, 1974)
6	Fe ₃ O ₄ (s) + 2H ₂ O + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 3Fe(OH) ₂ (s) Eh = -0.2 - 0.05916 pH	-0.2	-6.86 Reaction 3 and 5
7	3Fe(OH) ₃ (s) + H ⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ₃ O ₄ (s) + 5H ₂ O Eh = 0.92 - 0.05916 pH	0.92	15.56 Reaction 4, 2, and 5
8	FeOOH(s) + 3H ⁺ ⇌ Fe(III) + 2H ₂ O pH = (3.7 - log[Fe(III)]) / 3		3.7 Reaction 2 and 9
9	FeOOH(s) + 3H ⁺ + e ⁻ ⇌ Fe(II) + 2H ₂ O Eh = 0.99 - 0.05916 log[Fe(II)] - 0.17748 pH	0.99	16.73 (Génin et al., 1998)
10	3FeOOH(s) + H ⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ₃ O ₄ (s) + 2H ₂ O Eh = 1.01 - 0.05916 pH	1.01	17.06 Reaction 5 and 9
11	FeOOH(s) + H ⁺ + e ⁻ ⇌ Fe(OH) ₂ (s) Eh = 0.2 - 0.05916 pH	0.2	3.4 Reaction 3 and 9
12	Fe ₃ O ₄ + 8H ⁺ + 8e ⁻ ⇌ 3Fe(0)(s) + 2H ₂ O Eh = -0.085 - 0.05916 pH	-0.085	-11.51 Reaction 1 and 5
13	Fe(OH) ₂ (s) + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe(0)(s) + 2H ₂ O Eh = -0.046 - 0.05916 pH	-0.046	-1.55 Reaction 1 and 3
14	3Fe(III) + 4H ₂ O + e ⁻ ⇌ Fe ₃ O ₄ (s) + 8H ⁺ Eh = 0.353 + 0.17748 log[Fe(III)] + 0.47328 pH	0.353	5.96 Reaction 2 and 5
Cl ⁻ -Containing Green Rust			
15	Fe ₄ (OH) ₈ Cl(s) + 8H ⁺ + e ⁻ ⇌ 4Fe(II) + Cl ⁻ + 8H ₂ O Eh = 2.57 - 0.2366 log[Fe(II)] - 0.05916 log[Cl ⁻] - 0.4733 pH	2.57	43.44 (Génin et al., 1998)
16	4FeOOH(s) + Cl ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ Fe ₄ (OH) ₈ Cl Eh = 0.463 + 0.0197 log[Cl ⁻] - 0.0788 pH	0.463	23.48 Reaction 9 and 15
17	Fe ₄ (OH) ₈ Cl(s) + e ⁻ ⇌ 4Fe(OH) ₂ (s) + Cl ⁻ Eh = -0.584 - 0.05916 log[Cl ⁻]	-0.584	-9.88 Reaction 3 and 15
18	Fe ₄ (OH) ₈ Cl(s) + 8H ⁺ + 9e ⁻ ⇌ 4Fe(0)(s) + Cl ⁻ + 8H ₂ O Eh = -0.106 - 0.00657 log[Cl ⁻] - 0.0526 pH	-0.106	-16.08 Reaction 1 and 15
SO ₄ ²⁻ - Containing Green Rust			
19	Fe ₆ (OH) ₁₂ SO ₄ (s) + 12H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 6Fe(II) + SO ₄ ²⁻ + 12H ₂ O Eh = 1.78 - 0.17748 log[Fe(II)] - 0.02958 log[SO ₄ ²⁻] - 0.35496 pH	1.78	60.17 (Génin et al., 1998)
20	6FeOOH(s) + SO ₄ ²⁻ + 6H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ Fe ₆ (OH) ₁₂ SO ₄ (s) Eh = 0.595 + 0.01479 log[SO ₄ ²⁻] - 0.08874 pH	0.595	40.21 Reaction 9 and 19
21	Fe ₆ (OH) ₁₂ SO ₄ + 2e ⁻ ⇌ 6Fe(OH) ₂ (s) + SO ₄ ²⁻ Eh = -0.586 - 0.02958 log[SO ₄ ²⁻]	-0.586	-19.81 Reaction 3 and 19
22	Fe ₆ (OH) ₁₂ SO ₄ + 12H ⁺ + 14e ⁻ ⇌ 6Fe(0)(s) + SO ₄ ²⁻ + 12H ₂ O Eh = -0.123 - 0.00423 log [SO ₄ ²⁻] - 0.0507 pH	-0.123	-29.11 Reaction 1 and 19

Table 1. Continued

Reactions	Eh-pH relation	E ⁰ (V)	log K
HCO ₃ ⁻ - Containing Green Rust			
23	HCO ₃ ⁻ + H ⁺ ⇌ H ₂ CO ₃ pH = 6.37 + log[HCO ₃ ⁻] - log[H ₂ CO ₃]	(Génin et al., 1998)	6.37
24	CO ₃ ²⁻ + H ⁺ ⇌ HCO ₃ ⁻ pH = 10.34 + log[CO ₃ ²⁻] - log[HCO ₃ ⁻]	(Génin et al., 1998)	10.34
25	Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃ (s) + 13H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 6Fe(II) + HCO ₃ ⁻ + 12H ₂ O Eh = 2.03 - 0.17748 log[Fe(II)] - 0.02958 log [HCO ₃ ⁻] - 0.3842 pH	(Génin et al., 1998)	2.03 68.6
26	Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃ (s) + 14H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 6Fe(II) + H ₂ CO ₃ + 12H ₂ O Eh = 2.22 - 0.17748 log[Fe(II)] - 0.02958 log[H ₂ CO ₃] - 0.4137 pH	(Génin et al., 1998)	2.22 75
27	Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃ (s) + 12H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 6Fe(II) + CO ₃ ²⁻ + 12H ₂ O Eh = 1.72 - 0.17748 log[Fe(II)] - 0.02958 log[CO ₃ ²⁻] - 0.35496 pH	Reaction 24 and 25	1.72 58.31
28	6FeOOH(s) + HCO ₃ ⁻ + 5H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃ Eh = 0.469 + 0.01479 log[HCO ₃ ⁻] - 0.07395 pH	Reaction 9 and 25	0.469 31.74
29	6FeOOH(s) + H ₂ CO ₃ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃ (s) Eh = 0.375 + 0.01479 log[H ₂ CO ₃] - 0.05916 pH	Reaction 9 and 26	0.375 25.37
30	6FeOOH(s) + CO ₃ ²⁻ + 6H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃ (s) Eh = 0.622 + 0.01479 log[CO ₃ ²⁻] - 0.08874 pH	Reaction 9 and 27	0.622 42.07
31	Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃ (s) + H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 6Fe(OH) ₂ (s) + HCO ₃ ⁻ Eh = -0.335 - 0.02958 log[HCO ₃ ⁻] - 0.02958 pH	Reaction 3 and 25	-0.335 -11.33
32	Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃ (s) + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 6Fe(OH) ₂ (s) + H ₂ CO ₃ Eh = -0.147 - 0.02958 log[H ₂ CO ₃] - 0.05916 pH	Reaction 3 and 26	-0.147 -4.96
33	Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃ (s) + 2e ⁻ ⇌ 6Fe(OH) ₂ (s) + CO ₃ ²⁻ Eh = -0.641 - 0.02958 log [CO ₃ ²⁻]	Reaction 24 and 31	-0.641 -21.67

범위에 걸쳐 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이는 공존 음이온의 종류에 따라 GR의 열역학적 안정성이 달라질 수 있음을 나타낸다. 특히 SO₄²⁻ 및 HCO₃⁻가 음이온 종으로 존재 시 Cl⁻에 비해 GR이 보다 안정하게 형성 및 유지될 가능성을 시사한다. γ-FeOOH 안정 영역은 Fig. 5(a)에서 보여주는 Fe₃O₄ 경로에 비해 더 낮은 전위 영역에서 pH 6~12 사이에 형성되며, 이는 Fe₃O₄를 경유하는 경로보다 green rust를 경유하는 경로가 γ-FeOOH 형성에 있어 열역학적으로 더 유리함을 의미한다.

HCl 조건의 pH-Eh 변화를 diagram에 중첩 한 결과 (Fig. 5(b)) GR 형성을 거치지 않고 Fe(II) 영역을 경유하여 γ-FeOOH 영역으로 이동하는 경향을 보였다. 이는 Cl⁻ 자체의 영향이라기보다는, HCl로 인해 형성된 초기 낮은 pH 조건이 반응 경로에 영향을 미친 결과로 해석된다. 낮은 pH 환경에서는 Fe(II)의 용출 및 안정성이 증가하고, GR 형성에 필요한 pH 조건이 충분히 확보되지 않기 때문에 GR 형성이 제한되며, 결과적으로 Fe(II)를 경유한 후 γ-FeOOH로 전환되는 경로가 우세하게 나타난 것으로 판단된다. 또한, 반응 종결 시점의 좌표가 (pH 4.17, Eh 480 mV)

Fe(II)와 γ-FeOOH 사이의 평형 경계 부근에 위치함에 따라, 용액상 Fe(II)는 γ-FeOOH와 열역학적으로 공존할 수 있는 상태로 유지된 것으로 해석된다(Fig. 3(e)).

PS 조건(Fig. 5(c))에서는 반응 경로가 Fe(II)/GR 영역을 거쳐 최종적으로 γ-FeOOH 안정 영역에서 종결되는 것으로 나타났으며, 반응 종결 시점 (pH 4.37, Eh 445 mV) 역시 Fe(II)와 γ-FeOOH 사이의 평형 경계 부근에 위치하였다. 이는 Fe(II)가 γ-FeOOH와 공존 가능한 조건이 유지되었음을 의미하며, 이 역시 실제 실험에서 Fe(II)가 지속적으로 관찰된 결과와 잘 부합한다(Fig. 3(f)).

HCO₃⁻ 조건(Fig. 5(d))에서는 pH가 약 8~9 범위에서 유지되는 반면 Eh가 증가하는 경향을 보이고, 최종적으로 pH-Eh가 γ-FeOOH 안정상에 위치하였다(pH 8.93, Eh 430 mV). 이러한 조건에서는 Fe(II)의 용출 및 축적이 제한되며, 생성된 Fe(II)가 용액상으로 확산되기 전에 표면에서 빠르게 반응에 참여하여 GR을 거쳐 γ-FeOOH로 산화되는 표면 반응 지배 경향이 우세하게 나타난 것으로 해석된다.

결론적으로, GR 형성이 제한되는 O₂, NO₃⁻, H₂O₂ 조

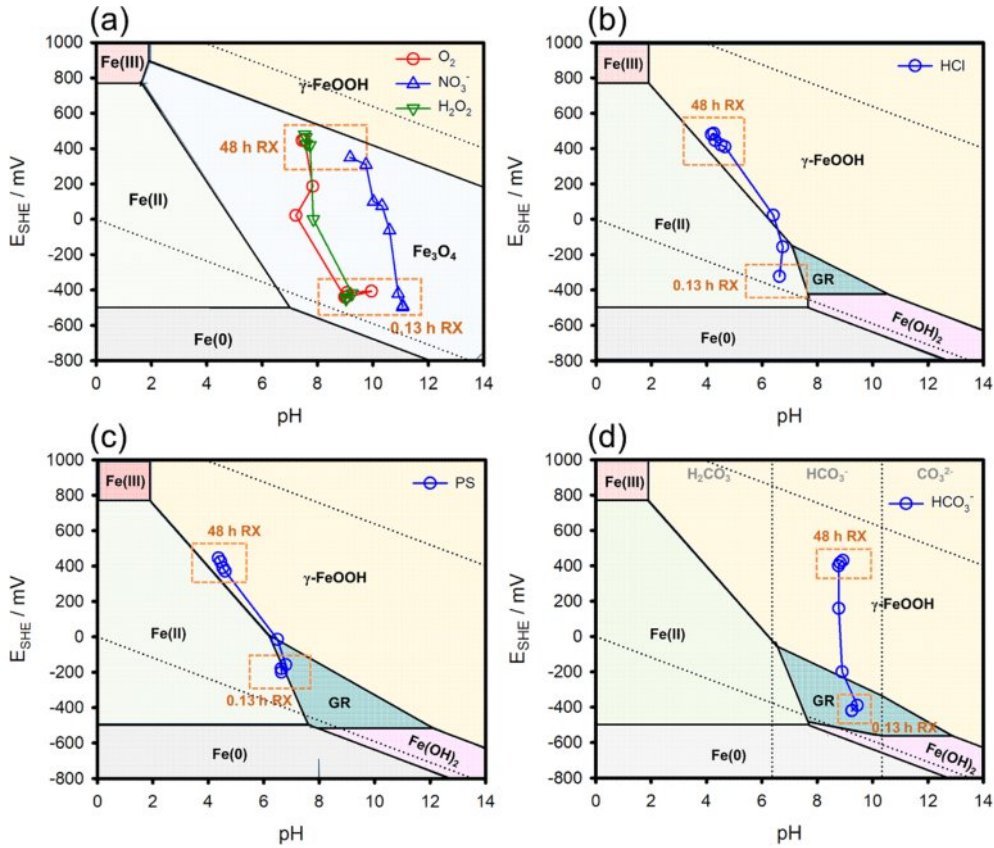


Fig. 5. Eh-pH diagram of (a) Fe₃O₄ (b) GR(Cl⁻) drawn for an activity [Cl⁻] of 2 mM (c) GR(SO₄²⁻) drawn for an activity [SO₄²⁻] of 4 mM, and (d) GR(HCO₃⁻) drawn for an activity [HCO₃⁻] of 2 mM. Measured pH-Eh trajectories are overlaid on each diagram.

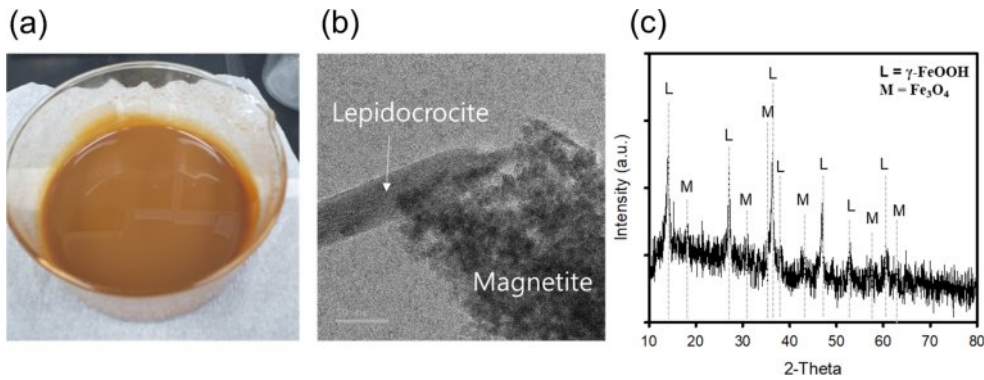


Fig. 6. (a) Photograph, (b) TEM image, and (c) XRD pattern of passivation products formed under fully O₂-saturated conditions achieved by continuous O₂ purging.

건에서는 높은 전위까지 Fe₃O₄가 안정상으로 유지되는 반면, HCl, PS, HCO₃⁻ 조건에서는 공존 음이온에 의해 GR이 반응 중간상으로 형성되며, 이를 경유한 경로가 열역학적으로 더 유리하게 γ-FeOOH 형성으로 이어질 수 있음을 확인하였다. 특히, 반응 종결 시점에서 측정된 pH-Eh 좌표는 각 조건에서 형성된 주요 부동태화 생성물의 안정 영역과 잘 일치하는 경향을 보였으며, 이는 pH-Eh 기반 해

석의 타당성을 뒷받침한다. 이러한 결과는 NZVI의 부동태화 생성물 형성이 수용액상의 pH, 전위의 세기뿐만 아니라, 공존 음이온에 의해 결정되는 pH-Eh 반응 경로와 중간상 안정성에 크게 의존함을 시사한다.

또한, 기존 연구에서 O₂ 조건에서 Fe₃O₄와 γ-FeOOH의 형성이 상이하게 보고된 결과는, 반응이 진행되는 동안의 산화 조건(Eh) 및 suspension의 농도 차이에 기인한

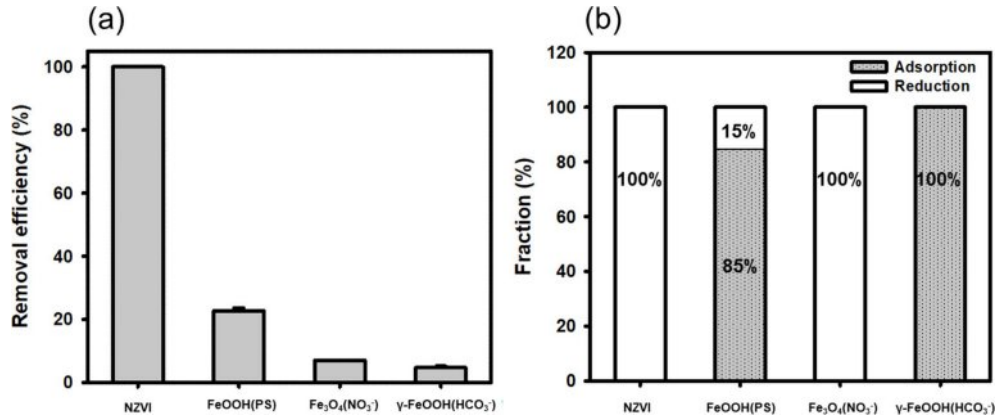


Fig. 7. (a) Removal efficiency of Cr(VI) (0.3 mM) using NZVI, FeOOH(PS), Fe₃O₄(NO₃⁻), and γ-FeOOH(HCO₃⁻) (1 g/L). (b) Relative contributions of adsorption and reduction to Cr(VI) removal, as determined by desorption experiments.

것으로 예측할 수 있다. Fe₃O₄를 경유하는 Pourbaix diagram 상에서 (Fig. 5(a)) Eh가 높은 영역으로 증가할 경우, Fe₃O₄의 열역학적 안정 영역을 벗어나 γ-FeOOH가 안정 영역으로 전환될 수 있으며, Fe의 농도역시 안정상의 범위가 변동될 수 있기 때문이다. 본 연구에서도 NZVI suspension에 순수한 O₂를 지속적으로 purging 해 본 결과, suspension의 색이 노란색으로 변하는 것을 관찰하였으며(Fig. 6(a)), TEM 분석 결과, Fe₃O₄로 판단되는 미세 입자와 바늘형(needle-like) 형태로 알려진 γ-FeOOH로 판단되는 입자가 함께 관찰되었다(Fig. 6(b)). XRD 분석 결과, Fe₃O₄와 γ-FeOOH가 혼재된 결정 구조를 확인할 수 있었으며(Fig. 6(c)), 이는 강한 산화 조건에서는 Fe₃O₄가 중간상으로 형성되고, 이후 추가적인 산화가 진행되어 γ-FeOOH 상으로 전환될 수 있음을 보여준다.

3.4. 부동태화 생성물의 반응성 평가

형성된 부동태화 상의 지중 환경에서의 추가적인 반응성을 평가하기 위해, Cr(VI) 제거 실험을 수행하여 전자 전달 특성과 반응성 차이를 비교하였다(Fig. 7(a)). 대표적인 부동태화 상으로는 PS 조건에서 형성된 mixed FeOOH (FeOOH(PS)), NO₃⁻ 조건에서 형성된 Fe₃O₄ (Fe₃O₄(NO₃⁻)), 그리고 HCO₃⁻ 조건에서 형성된 γ-FeOOH (γ-FeOOH(HCO₃⁻))를 선정하였다.

0.3 mM Cr(VI)를 이용한 반응 실험 결과, 순수 NZVI는 48시간 내 100% 제거를 나타내며 가장 높은 반응성을 보였다. 반면, 부동태화 생성물의 경우 FeOOH(PS)는 22% (0.066 mmol/g), Fe₃O₄(NO₃⁻)는 7% (0.021 mmol/g), γ-FeOOH(HCO₃⁻)는 4.5% (0.0135 mmol/g)의 제거 효율을 나타내어, 부동태화 이후에도 일부 Fe 기반 광물이 제한

적인 반응성을 유지함을 확인하였다. Fe 기반 광물에 의한 Cr(VI) 제거는 정전기적 흡착 및 환원반응에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있다(Yoon et al., 2025). 이에 제거 메커니즘을 구분하기 위해 알칼리 용액을 이용한 탈착 실험을 수행하였으며, 결과는 Fig. 7(b)에 나타내었다. NZVI 및 Fe₃O₄(NO₃⁻)에서는 Cr(VI)의 재용출이 관찰되지 않아 환원에 의한 고정화가 주요 제거 메커니즘으로 작용한 것으로 나타났다. 반면, FeOOH(PS)의 경우 제거된 Cr(VI)의 약 85%가 재용출 되었으며, γ-FeOOH(HCO₃⁻)에서는 100% 재용출이 확인되어 흡착이 지배적인 제거 메커니즘임을 시사한다.

이러한 결과는 Fe₃O₄가 Fe(II)/Fe(III) 혼합 원자가 상태를 가지며, Fe(II)가 전자 공여체로 작용하여 Cr(VI)의 환원을 유도했음을 의미한다. 반면, FeOOH 및 γ-FeOOH와 같은 상대적으로 산화된 상에서는 음전하를 띠는 Cr(VI)과의 정전기적 상호작용에 의해 흡착이 우세하게 나타난 것으로 판단된다. 또한, FeOOH(PS)의 경우 약 15% 수준의 환원에 의한 제거가 관찰되었으며, 이는 PS 조건에서 형성 과정 중 용액상에 존재하는 Fe²⁺가 표면에 부분적으로 잔존하여 전자 전달에 기여한 결과로 해석된다(Fig. 3(f)). 이러한 결과는 지중 환경의 이온 구성에 따라 부동태화 생성물의 형성 경로와 중간상이 달라지며, 이로 인해 생성되는 광물상의 전자 전달 특성과 반응성이 NZVI의 지중 정화 과정에서의 추가 반응성 및 메커니즘에 영향을 미칠 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 산화 조건에서 NZVI의 부동태화 거동을 열역학적 관점에서 해석하고, 실험적으로 측정된

pH-Eh 변화 경로를 Pourbaix diagram에 중첩하고 이를 실제 형성된 부동태화 생성물과 비교함으로써 상 전이 경로를 간접적으로 규명하였다. Batch 실험 결과는, O_2 , NO_3^- , H_2O_2 조건에서는 주로 Fe_3O_4 가 부동태화물로 형성되는 반면, Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 가 존재하는 조건에서는 γ -FeOOH가 형성된 것을 확인하였다. 반응 동안 관찰된 pH-Eh 변화를 Pourbaix diagram에 중첩하여 분석한 결과, green rust (GR) 형성이 제한되는 조건에서는 반응 경로가 γ -FeOOH 영역 방향으로 이동하더라도 최종적으로 Fe_3O_4 안정 영역에서 종결되는 반면, Cl^- , SO_4^{2-} 및 HCO_3^- 가 존재하는 조건에서는 GR 안정 영역을 경유하는 경향이 나타나며 γ -FeOOH 영역으로 전이되는 경로가 우세하게 나타났다. 특히, γ -FeOOH의 형성은 Fe_3O_4 를 경유하는 경로보다 GR을 경유하는 경로에서 열역학적으로 더 유리하게 형성될 수 있음을 확인하였다. 이는 NZVI의 부동태화 생성물이 단순한 산화 조건뿐만 아니라, 공존 음이온에 의해 변화하는 pH-Eh 경로와 중간상 안정성에 의해 결정됨을 의미한다. 또한, 이는 NZVI 부동태화 과정이 단일 평형 상태에 의해 결정되기보다는, 반응 진행에 따른 pH 및 전위 변화에 의해 단계적으로 상 전이가 일어날 수 있음을 의미한다. 특히 실제 토양 및 지하수 환경에서는 NZVI 표면에서의 전자 전달 및 산화 반응에 의해 국소적인 pH 및 Eh 변화가 발생할 수 있으며, 이러한 미세 환경이 부동태화 생성물의 형성과 전이 경로를 결정하는 데 중요한 역할을 할 수 있음을 의미한다.

형성된 부동태화 생성물의 반응성을 평가하기 위해 수행한 Cr(VI) 제거 실험 결과, 생성된 상의 종류에 따라 제거 효율 및 제거 메커니즘이 크게 상이한 것으로 나타났다. Fe_3O_4 의 경우 Fe(II)/Fe(III) 혼합 원자가 상태에 의해 환원 반응이 우세하게 나타난 반면, FeOOH에서는 주로 흡착이 지배적인 제거 메커니즘으로 작용하였다. 이는 부동태화 이후에도 형성된 광물상의 전자 전달 특성에 따라 NZVI의 추가적인 반응성이 달라질 수 있음을 보여준다.

이러한 본 연구 결과는 Pourbaix diagram이 단순한 안정성 예측을 넘어, 실측 pH-Eh 조건과 결합될 경우 NZVI의 반응 경향 및 형성 가능한 부동태화 생성물, 추가적인 반응을 해석하는 유용한 도구로 활용될 수 있음을 보여준다. 다만, 본 연구에서 제시된 부동태화 전이는 직접적인 상 분석에 기반한 것이 아니라, 실측된 pH-Eh 변화를 Pourbaix diagram에 중첩하여 도출된 열역학적 해석과 최종으로 형성된 부동태화물을 활용한 간접적 관찰 결과에 기반한 것으로, 실제 반응 과정에서의 중간상 형성과 kinetics를 반영한 직접적인 검증이 필요하다. 또한, 본 연구는 단일 산화

조건에서 수행된 실험실 규모의 연구로, 실제 지하수 환경과는 차이가 존재한다. 자연계에서는 용존 산소 조건, 다양한 공존 음이온, 유기물 등의 복합적인 요인이 동시에 작용하므로, 향후 연구에서는 이러한 지화학적 환경과 반응 kinetics를 함께 고려하여 NZVI의 부동태화 거동과 상 전이 메커니즘을 보다 정밀하게 평가할 필요가 있다.

사 사

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 (RS-2022-NR070171, RS-2025-00513080)의 지원을 받아 수행한 연구임.

References

- Bae, S., Collins, R. N., Waite, T. D., and Hanna, K. (2018). Advances in surface passivation of nanoscale zerovalent iron: a critical review. *Environ. Sci. Technol.*, **52**(21), 12010-12025.
- Bae, S., and Hanna, K. (2015). Reactivity of nanoscale zerovalent iron in unbuffered systems: effect of pH and Fe (II) dissolution. *Environ. Sci. Technol.*, **49**(17), 10536-10543.
- Bae, S., Kim, D., and Lee, W. (2013). Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. *Appl. Catal. B Environ.*, **134**, 93-102.
- Benjamin, M.M. (2014). *Water Chemistry*. Waveland Press, Long Grove, IL
- Choi, M., Reddy, P. A. K., Yoon, S., and Bae, S. (2024). Assessment of the Mass Production of Ni/Fe Bimetallic Composite Supported by Natural Zeolites for in-situ TCE Degradation. *J. Soil Groundw. Environ.*, **29**(6), 94-106.
- Choi, M., Yoon, S., and Bae, S. (2025). Unveiling the effect of reactive surface exposure during in situ sandy aquifer remediation of Cr (VI) by nanoscale zerovalent iron@ zeolite composites: Contrary results in batch and sandbox experiments. *Chem. Eng. J.*, 168106.
- Deng, J., Chen, T., Arbid, Y., Pasturel, M., Bae, S., and Hanna, K. (2023). Aging and reactivity assessment of nanoscale zerovalent iron in groundwater systems. *Water Res.*, **229**, 119472.
- Dong, H., Li, L., Wang, Y., Ning, Q., Wang, B., and Zeng, G. (2020). Aging of zero-valent iron-based nanoparticles in aqueous environment and the consequent effects on their reactivity and toxicity. *Water Environ. Res.*, **92**(5), 646-661.
- Génin, J.M.R., Bourrié, G., Trolard, F., Abdelmoula, M., Jaffrezic, A., Refait, P., Maitre V., Humbert B., and Herbillon, A. (1998). Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe (II)-Fe (III) green rusts: Occurrences of

- the mineral in hydromorphic soils. *Environ. Sci. Technol.*, **32**(8), 1058-1068.
- Hua, Y., Wang, W., Huang, X., Gu, T., Ding, D., Ling, L., and Zhang, W. X. (2018). Effect of bicarbonate on aging and reactivity of nanoscale zerovalent iron (nZVI) toward uranium removal. *Chemosphere*, **201**, 603-611.
- Hwang, Y.H., Kim, D.G., and Shin, H.S. (2011). Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *J. Hazard. Mater.*, **185**(2-3), 1513-1521.
- Lee, Y., Lee, J., Bae, S., Choe, J.K., Cho, K., Weon, S., Cho, J., and Lee, C. (2026). Chemical oxidation and reduction technologies for water and wastewater treatment: Current status, challenges, and future directions. *Environ. Eng. Res.*, **31**(3), 132-156.
- Liu, A., Liu, J., and Zhang, W.X. (2015). Transformation and composition evolution of nanoscale zero valent iron (nZVI) synthesized by borohydride reduction in static water. *Chemosphere*, **119**, 1068-1074.
- Liu, A., Liu, J., Han, J., and Zhang, W. X. (2017). Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano-and micro-structured iron oxides. *J. Hazard. Mater.*, **322**, 129-135.
- Liu, A., Liu, J., Pan, B., and Zhang, W.X. (2014). Formation of lepidocrocite (γ -FeOOH) from oxidation of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in oxygenated water. *RSC Adv*, **4**(101), 57377-57382.
- Liu, J., Liu, A., Guo, J., Zhou, T., and Zhang, W.X. (2021). Enhanced aggregation and sedimentation of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with polyacrylamide modification. *Chemosphere*, **263**, 127875.
- Park, J., Bae, S., Choi, Y., and Choe, J.K. (2023). Rh-Pd/TiO₂ as bilateral catalysts for reductive and oxidative degradation of fluorinated pharmaceutical contaminants. *Appl. Catal. B Environ.*, **322**, 122089.
- Pourbaix, M. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.
- Reinsch, B.C., Forsberg, B., Penn, R.L., Kim, C.S., and Lowry, G.V. (2010). Chemical transformations during aging of zerovalent iron nanoparticles in the presence of common groundwater dissolved constituents. *Environ. Sci. Technol.*, **44**(9), 3455-3461.
- Ryu, A., Jeong, S.W., Jang, A., and Choi, H. (2011). Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: effects of aggregation and catalyst on reactivity. *Appl. Catal. B Environ.*, **105**(1-2), 128-135.
- Sun, Y., Jiang, Q., Song, J., Hu, L., Yan, Z., Zhang, J., Liu, R., and Yan, J. (2025). Degradation of 4-chloroaniline in sulfidated nanoscale zero-valent iron loaded on biochar activated persulfate system: Batch and column experiments. *Sep. Purif. Technol.*, **370**, 133102.
- Wang, Y., Chen, J.P., Yang, Y., and Zhang, P. (2025). Salt ions affect the remediation of Cr (VI)-contaminated groundwater using a simulated permeable reactive barrier filled with sulfidated nano-scale zerovalent iron (S-nZVI). *J. Environ. Manage.*, **387**, 125825.
- Wu, D., Shen, Y., Ding, A., Qiu, M., Yang, Q., and Zheng, S. (2013). Phosphate removal from aqueous solutions by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Technol.*, **34**(18), 2663-2669.
- Yoon, S., and Bae, S. (2019). Novel synthesis of nanoscale zerovalent iron from coal fly ash and its application in oxidative degradation of methyl orange by Fenton reaction. *J. Hazard. Mater.*, **365**, 751-758.
- Yoon, S., Kang, Y., Yoon, H., and Bae, S. (2025). Nanoscale Fe (0)-zeolite composite derived from coal bottom ash for efficient treatment of Cr (VI)-contaminated groundwater: Unveiling the importance of locations for surface-bound Fe (II) and Fe (0) passivation products. *J. Hazard. Mater.*, **487**, 137284.
- Zhang, C., Tang, X., Li, Z., Gao, Y., Yu, C., Zhang, P., Sun, H., and Wang, C. (2025). Synergized sulfidated zero-valent iron/persulfate system for efficient pyrene degradation: Mechanisms and practical applications. *J. Environ. Chem. Eng.*, 119566.