

마이크로 크기 상업용 Fe^0 의 반응성 향상에 관한 연구

최승희·나인욱·황경엽·김지형*

KIST 환경공정연구부, *고려대학교 토목환경공학과

(e-mail : shchoe@kistmail.kist.re.kr)

요약문

마이크로 크기 상업용 철 분말의 반응성 향상을 위한 변수로 초기 반응 조건인 pH 조절과 산 세척을 통한 철 분말의 표면처리를 선정하고 질산성 질소를 처리대상오염물질로 선택하여 철 분말에 의한 질산성 질소 처리 실험을 수행하였다. 산을 이용한 초기 pH조절에 의한 반응성 향상 실험에서 가장 좋은 pH 조절제는 염산이었으며 critical pH는 2 였고 산 세척에 의한 반응성 향상 실험에서는 산 세척한 철 분말의 반응성이 그렇지 않은 철 분말보다 현저하게 좋았으며 황산의 세척능이 염산보다 더 뛰어남을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여 초기 반응조건의 조절과 철 분말의 산 세척을 통한 전처리로 기존의 마이크로 크기 상업용 철 분말이 지닌 반응성의 향상을 꾀하였으며 수중의 질산성 질소 처리실험을 통하여 최적의 반응조건을 확립하였다.

요약어 : 마이크로 크기 상업용 철 분말, 질산성 질소, 초기 pH조절, 산세척

1. 서론

요 근래 몇 년간 0가 철 분말을 이용한 오염물질 처리에 관한 연구가 활발해지고 있는 실정에서 일반적으로 실험식 규모의 기초적인 연구에 마이크로 크기의 상업용 철 분말이 가장 많이 적용되고 있다. 그러나 이 마이크로 크기의 상업용 철 분말은 상대적으로 낮은 반응성으로 인하여 긴 반응 시간과 많은 철 투입량을 필요로 하는 한계점을 지니고 있어 철 분말의 낮은 반응성을 향상시킬 수 있는 방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾²⁾. 대표적인 방법으로는 크게 반응물질인 철 분말 자체에 물리·화학적 변화를 일으키는 것과 반응조건인 pH나 온도를 조절하는 것으로 나눌 수 있다. 반응조건조절의 한가지 방법으로 pH를 낮추어주는 방법이 있는데 초기 pH를 산을 이용하여 조절한 다음 반응이 진행됨에 따라 증가하는 pH를 완충용액이나 pH controller를 이용하여 일정하게 유지시켜주는 방법이 있다³⁾⁴⁾. 철 분말에 의한 오염물질의 화학적 환원반응에 있어 pH는 매우 중요한 변수이며 낮은 pH는 좋은 환원 조건을 제공할 뿐만 아니라 철 분말의 반응경로 및 오염물질의 분해경로에 영향을 끼치게 된다. 따라서 본 연구에서는 마이크로 크기의 상업용 철 분말을 이용하여 수중의 질산성 질소를 처리함에 있어 산을 이용한 초기 pH조절과 산 세척에 의한 철 분말의 표면처리 따른 철 분말의 반응성 향상 및 질산성 질소의 처리 정도를 확인하고자 한다.

2. 실험 방법

2-1. 산을 이용한 초기 pH조절 실험

산 종류에 따른 초기 critical pH를 결정하고 반응조건인 초기 pH조절에 따른 질산성 질소의 처리 정도를 알아보기 위해 회분식 실험을 수행하였다. 질산성 질소 오염 수용액의 초기농도는 100 mg N/L이며 철 분말은 60 ml serum bottle에 2g씩 넣은 후 (33 g/L) crimpstyle Mininert™ valve로 주입구를 밀폐하였다. 반응은 rotary shaker (Glas-Col)를 이용하여 상온($23 \pm 2^\circ\text{C}$) · 상압의 조건에서 60 rpm으로 균일하게 혼합을 시켜주며 반응을 진행시켰다. 실험에 사용한 산은 아세트산, 염산 그리고 황산 3가지로 반응 시작 전 오염수용액을 미리 원하는 pH로 조절 한 후 탈산소화하여 질산성 질소의 처리 실험을 진행시켰다. 모든 반응은 혐기성 조건에서 일어나며 본 실험에서 사용한 증류수 및 반응기 내부는 모두 탈산소화 하였다. 반응 시작 후 일정한 격으로 시료를 채취하여 존재하는 용해성 물질의 농도(UV Spectrophotometer, HP)와 pH(pH meter, Orion)를 측정하였다. 또한 철 분말에 의한 환원반응이외의 오염물질의 손실에 의한 감소를 보정하기 위해 철 분말을 넣지 않은 오염 수용액 blank를 준비하여 같은 조건에서 실험을 함께 수행하였으며 여과지 및 반응 후 철 분말중의 잔류농도도 용출 과정을 거쳐 함께 측정하였다. 모든 실험은 3번 이상의 반복실험을 통하여 재현성 있는 실험결과가 되도록 하였다.

2-2. 산 세척에 따른 철 분말의 전처리 실험

산 세척이 철 분말의 표면변화 및 반응성 향상에 미치는 영향과 산 종류에 따른 산 세척능의 차이를 알아보기 위해 전처리 과정으로 철 분말에 산 세척을 행한 다음 질산성 질소 오염수용액의 처리를 위한 회분식 실험을 수행하였다. 철 분말의 산 세척을 위해 사용한 산은 1 N 염산과 1 N 황산으로 철 분말을 30분간 담근 후 증류수로 3~4번 세척하고 다시 아세톤으로 3~4번 헹구어주었다. 산 세척한 철 분말에 의한 질산성 질소의 처리실험은 산을 이용한 초기 pH조절 실험과 동일한 방법으로 진행되었다. 또한 산 세척에 의한 철 분말의 표면을 확인·비교하기 위해 산 세척한 철 분말과 산 세척하지 않은 철 분말의 BET 비표면적을 N_2 gas 흡착에 의한 방법(Micrometrics, ASAP 2000)으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 산을 이용한 초기 pH조절 실험

철 분말에 의한 수중의 질산성 질소를 처리함에 있어 아세트산, 염산, 그리고 황산을 이용하여 초기 pH를 낮추어주는 실험을 수행하여 반응시간에 따른 처리결과를 Fig.1에 나타내었다. 초기 반응조건인 pH조절에 의한 처리정도를 비교하기 위해 초기 pH를 조절하지 않은 control실험 결과(a)를 함께 나타내었는데 반응초기의 급격한 pH증가로 인하여 지속적인 질산성 질소의 환원반응이 일어나지 않았다. 아세트산을 이용한 pH조절실험(b)에서는 critical pH는 3이었으며 반응시작 후 4시간 즈음에서 급격한 질산성 질소의 환원반응이 진행되었고 20시간 후에 100%의 처리율을 얻을 수 있었다. 반응이 진행되는 동안의 pH는 3~6.5범위에서 안정화되어 철 분말의 지속적인 반응성을 유지할 수 있었다. 염산(c)과 황산(d)을 이용한 pH조절실험에서 초기 critical pH는 2였으며 염산의 경우는 질산성 질소의 환원반응이 꾸준히 진행되어 8

시간 후 모두 제거되었고 황산의 경우는 반응동안 내내 좋은 pH를 유지하고있음에도 불구하고 지속적인 환원 반응이 진행되지 않음을 알 수 있었다. 초기 pH조절제로 황산을 사용했을 경우 뭔가 다른 inhibition이 작용하는 것을 짐작할 수 있는데 정확한 원인규명을 위한 지속적인 연구가 필요하다. 모든 실험에서 질산성 질소의 환원반응에 있어 최종산물은 암모늄이온 이었고 반응시작 전 초기 pH를 critical pH로 조절하면 더 이상의 pH조절 없이도 반응동안 좋은 환원조건을 유지하면서 지속적인 오염물질의 환원반응을 기대할 수 있고 초기 pH가 critical pH이상이 되면 산화·환원반응이 진행되면서 pH가 급격히 증가하여 철 분말을 비활성화 시키면서 더 이상의 반응이 진행되지 않는다.

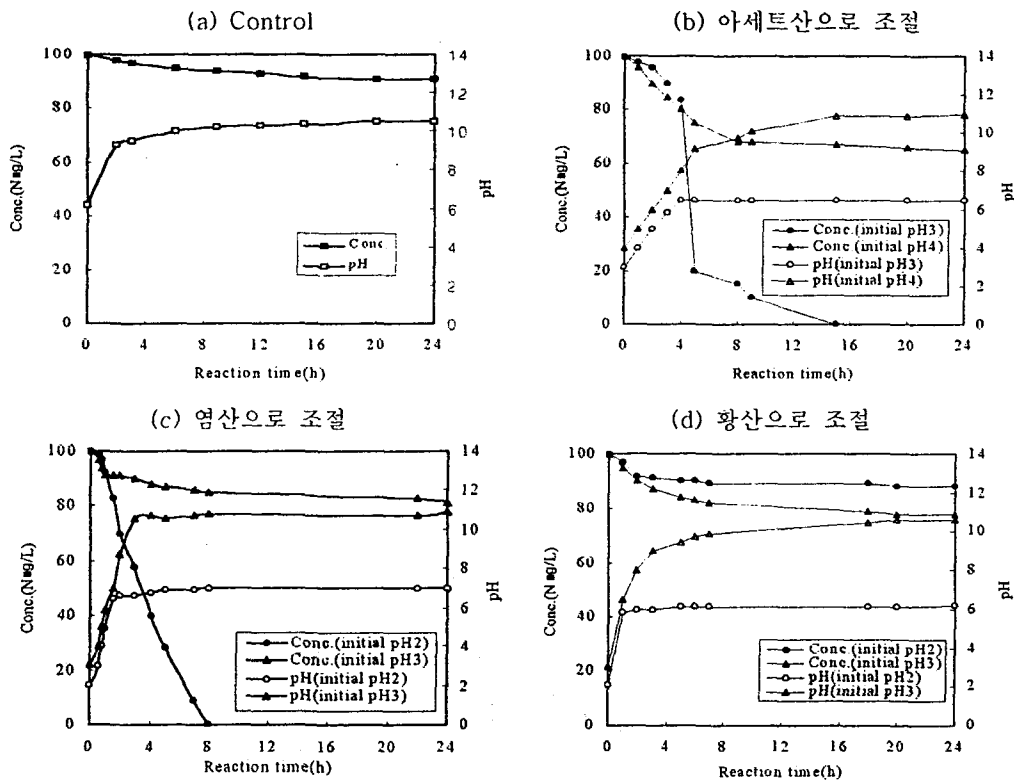


Fig. 1 산 종류에 따른 초기 pH 조절실험결과

3-2. 산 세척에 따른 철 분말의 전처리 실험

1N 염산과 1N 황산을 제조하여 산 세척을 행한 후 시약용 염산으로 초기 pH를 2로 조절하여 질산성 질소의 처리실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2 산 세척에 따른 질산성 질소의 처리 실험결과

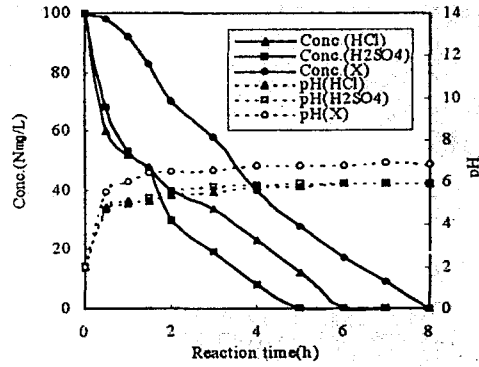


Fig. 2를 보면 산 세척을 한 철 분말에 의한 질산성 질소의 환원 처리율이 훨씬 뛰어나는 것을 알 수 있고 황

산이 염산보다 더 좋음을 확인 할 수 있었다. 이것으로 산 세척에 의한 철 분말의 표면처리가 철 분말의 반응성 향상에 좋은 역할을 함을 알 수 있었다. 또한 산 세척에 의한 철 분말의 표면변화확인을 위한 한가지 방법으로 측정된 N_2 gas 흡착에 의한 BET 비표면적 또한 산 세척한 철 분말이 산 세척하지 않은 철 분말보다 훨씬 컸으며 황산으로 세척한 철 분말의 BET 비표면적이 염산으로 세척한 철 분말보다 더 큼을 역시 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서 초기 반응조건의 조절과 철 분말의 산 세척을 통한 전처리로 기존의 마이크로 크기 상업용 철 분말이 지닌 반응성의 향상을 꾀하였으며 수중의 질산성 질소 처리실험을 통하여 최적의 반응조건을 확립하였다. 향후 다른 반응조건에서의 철 분말에 의한 질산성 질소의 화학적 환원 반응의 정확한 메카니즘을 규명하고 정립하는 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

- 1) Choe, S., Chang, Y. Y., Hwang, K. Y. and Khim, J, *Chemosphere* 41(8), pp. 1307-1311 (2000).
- 2) Powell, R. M. and Puls, R. W., *Environ. Sci. Technol.* 31, pp. 2244-2251 (1997).
- 3) Sintar, D.P., C. Schreier, C. Chou and M. Reinhard, *Water Research* 30(10) pp. 2315-2322 (1996).
- 4) Huang, C. P., Wang, H. W., Chiu, P. C., *Water Research* 32(8), pp. 2257-2264 (1998).