

이온교환 능력을 가진 지지체에 부착된 나노 영가철을 이용한 질산성 질소의 환원과 부산물 제거

Reduction of Nitrate using Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on the Ion-Exchange Resin

박희수¹ · 박용민¹ · 조윤성¹ · 오수경¹ · 강상윤² · 유경민³ · 이성재³ · 최용수¹ · 이상협^{1,*}

Heesu Park¹ · Yong-Min Park¹ · Yun-Seong Jo¹ · Soo-Kyeong Oh¹ · Sang-Yoon Kang² · Kyoung-Min Yoo³ ·
Seong-Jae Lee³ · Yong-Su Choi¹ · Sang-Hyup Lee^{1,*}

1 한국과학기술연구원 환경기술연구원

2 특허청

3 주식회사 지오웍스

(2007년 8월 10일 논문 접수; 2007년 10월 29일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Nanoscale zero valent iron (nZVI) technology is emerging as an innovative method to treat contaminated groundwater. The activity of nZVI is very high due to their high specific surface area, and supporting this material can help to preserve its chemical nature by inhibiting oxidation. In this study, nZVI particles were attached to granular ion-exchange resin through borohydride reduction of ferrous ions, and chemical reduction of nitrate by this material was investigated as a potential technology to remove nitrate from groundwater. The pore structure and physical characteristics were measured and the change by the adsorption of nZVI was discussed. Batch tests were conducted to characterize the activity of the supported nZVI and the results indicated that the degradation of nitrate appeared to be a pseudo first-order reaction with the observed reaction rate constant of 0.425h^{-1} without pH control. The reduction process continued but at a much lower rate with a rate constant of 0.044h^{-1} , which is likely limited by mass transfer. To assess the effects of other ions commonly found in groundwater, the same experiments were conducted in simulated groundwater with the same level of nitrate. In simulated groundwater, the rate constant was 0.078h^{-1} and it also reduced to 0.0021h^{-1} in later phase. The major limitation in application of ZVI for nitrate reduction is ammonium production. By using a support material with ion exchange capacity, the problem of ammonium release can be solved. The ammonium was not detected in the batch test, even when other competitive ions such as calcium and potassium existed.

Key words: nitrate, nanoscale zero valent iron, groundwater, permeable reactive barrier

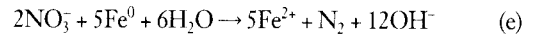
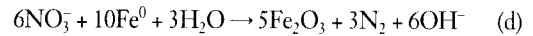
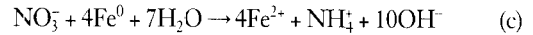
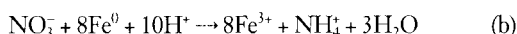
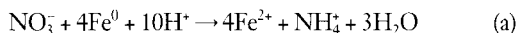
주제어: 질산성 질소, 나노 영가철, 지하수, 반응벽체

*Corresponding author Tel: +82-2-958-6945, FAX: +82-2-958-5839, E-mail: yisanghyup@kist.re.kr (Lee, S.Y.)

1. 서 론

반응벽체 기법은 최근 오염된 지하수 처리방법으로 주목받고 있다. 현장에 설치된 벽체는 지하수의 자연적인 흐름을 이용하여 특별한 운영기술이나 에너지를 요하지 않고 지속적으로 지하수내의 오염물질을 제거할 수 있다는 장점을 가졌다. 오염원을 제거하는 반응벽체내의 충전물질로 무독성이며 자연계에 존재하고 가격이 저렴한 영가철이 이용되어져왔다. 영가철은 강력한 환원제로 염화유기화합물(trichloroethene, hexachlorobenzene, chloroform), 농약(lindane과 DDT), 중금속 이온(수은, 카드뮴, 6가 크롬) 등과 같이 지하수에서 쉽게 발견되는 오염물질들을 환원시켜 처리하는 연구에 사용되어 왔다. 영가철을 이용한 질산성 질소의 환원적 처리 또한 관심을 받고 있는 분야이다. 질산성 질소에 의한 수질 오염은 그 오염의 광범위성 때문에 여러 국가에서 반드시 처리되어야 하는 주요 지하수 오염물질로 분류되고 있다. 인체로 흡수된 질산성 질소는 소화기관을 거치면서 아질산성 질소로 환원되는데 이는 청색 유아증(blue baby syndrome)과 같은 질병을 유발한다. 또한 질산성 질소를 포함한 지하수가 하천으로 유입될 경우 조류(algae) 번식을 촉진시켜 부영양화를 초래할 수 있다. 최근 환경부가 발표한 2006년 전국 지하수 수질측정망 운영 결과에 따르면 오염우려지역의 경우 분뇨처리장 인근지역과 도시주거지역에서의 주된 수질기준 초과원인으로 질산성질소가 밝혀졌으며 일반지역의 경우도 일반세균과 함께 질산성질소가 주요 오염물질로 밝혀졌다. 전체 초과율의 반 이상을 차지하는 미생물(36.6%)과 질산성질소(22.9%)는 주로 분뇨와 축산폐수, 질산성 비료가 주요오염원이며, 최근 5년간 오염물질별 현황으로 보았을 때 질산성 질소가 차지하고 있는 비율이 28.5%로 가장 높은 오염물질로 나타났다(환경부, 2007).

기존 연구자들에 의해 제시된 영가철에 의한 질산성 질소의 제거기작은 다음과 같다(Siantar, 1996; Huang, 2002; Alowitz, 2002).



대부분의 연구자들은 영가철을 이용해 질산성 질소를 환원 처리할 경우 암모니아성 질소가 최종 산물로 생성됨으로써 지하수내 이차 오염을 유발할 수 있다는 문제를 지적하였다. 그러나, 무엇보다도 기존의 영가철에 의한 질산성 질소의 환원은 낮은 pH 영역에서만 만족할 만한 속도로 진행되는 것으로 알려져 있다. 따라서 부대결합(unsatisfied or dangling bonds)로 인해 다른 원자 및 분자들과 더 쉽게 반응하려는 성질을 가진 표면원자를 늘려서 즉 비표면적을 증가시켜서 영가철의 반응성을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다(Zhang, 2003). 이를 위해 나노크기의 영가철이 개발되었는데 나노크기의 영가철은 높은 pH 영역(8-10)에서도 여전히 빠른 속도로 질산성질소를 환원시킨다고 보고되었다. 이런 특성은 반응벽체를 시공할 때 충전제로 사용되는 영가철의 양을 감소시키고 따라서 반응벽체의 두께 감소로 이어져 시공비의 상당부분을 차지하는 굴착비용을 저감시킨다. 그러나, 나노영가철의 경우 미세분말구조로 인해 취급이 용이하지 않고 뛰어난 환원성으로 인해 공기중이나 수중에서 쉽게 산화되어 오염 지하수 현장정화와 같은 분야로의 적용이 제한되어 왔다(Wu, 2005). 이에 나노크기의 영가철을 지지체에 부착시켜서 장기간의 안정성을 향상시키려는 시도가 있었다(Ponder, 1999). 지지체는 공기중의 산소에 의한 산화와 물에 의한 분해로부터 보호해주며 또한 현장에서의 적용을 용이하게 한다. 만약 흡착능이 있는 지지체를 사용하면 시너지효과까지 기대할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 메조기공을 가지는 레진에 나노크기의 영가철을 부착하여 영가철이 지니는 산화 문제를 해결하고 현장에서의 취급의 용이성을 증가시키면서 질산성 질소를 제거하려 하였으며 동시에 지지체의 이온교환능력을 이용하여 부산물인 암모니아성 질소 또한 처리할 수 있는 방법을 평가하였다. 또한 합성지하수를 이용하여 실제 다른 이온들이 존재할 때의 처리능력을 비교하였다.

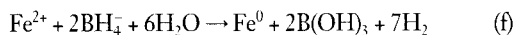
2. 재료 및 방법

2.1. 이온교환능을 가진 지지체

실험에서 영가철의 지지체로 사용된 이온교환수지는 Amberlyst 15wet(Rohm and Haas Company, USA)이다. 가교된 styrene divinylbenzene copolymers에 기초한 술포산기(-SO₃H)를 이온교환기로 가지는 강산성 그물구조형수지이며, 다른 고분자 수지와 비교하여 염소, 산소, 크롬산(chromate) 등과 같은 산화제에 매우 안정하며 석유화학분야에서 촉매제로 쓰이는 것 외에 이온성 또는 유기불순물을 제거하는데도 널리 쓰이고 있다. Amberlyst 15wet의 특성은 다음과 같이 측정되었다. 철이온의 흡착량은 atomic absorption spectrophotometer(SOLAAR M, Thermo Electron Corp., USA)를 통하여 측정하였다. 압축강도는 Universal Materials Testing System(model 4465, INSTRON, USA)을 이용하여 Compression rate 0.5 mm/min의 조건에서 측정하였으며, 투수계수는 칼럼 실험을 수행한 뒤 Darcy's Law를 적용하여 산정하였다.

2.2. 나노 영가철 부착

2가 또는 3가 철이온을 sodium borohydride로 환원시켜서 나노 영가철을 제조하는 방법은 많은 연구자들에 의해 사용되어져왔다(Wang, 1997).



길이 30cm, 내경 1.2cm의 칼럼을 이온교환수지로 충전 시킨 후 염화 2가철 용액과 borohydride 용액을 차례로 흘려보내는 방법으로 영가철을 부착시켰다(연, 2007). 가수성 염화 2가철(FeCl₂ · 4H₂O, Merck, Germany)을 탈이온수(18.2MΩ, Milli-Q™ Water, Milli Pore, USA)에 녹여 제조된 0.2M의 철용액을 4L의 테들라백(tedlar bags, Supelco, USA)에 담고 상온에서 24시간 동안 순환시킨 후 지지체에 흡착되지 않고 남아있는 과량의 철이온을 탈이온수로 세척하여 제거하였다. 0.5M 농도의 sodium borohydride(NaBH₄, 98%, Sigma, USA) 용액을 분당 2mL 속도로 천천히 순환시키면, 환원반응이 진행되면서 칼럼

에 충전된 이온교환수지의 표면이 영가철 특유의 검정색으로 변화되는 것을 관찰할 수 있었다. 제조된 반응물질은 즉각적인 산화(rusting)을 방지하기 위해서 에탄올로 코팅한 후(Ponder, 2000) 다시 한번 탈이온수로 세척하였다. 이렇게 제조된 반응물질은 다양한 방법을 사용하여 그 특성을 분석하였다. 질소를 이용한 BET 흡착 분석을 위해서는 surface area analyzer(sorptomatic 1990, Thermo electron corporation, USA)를 사용하였고, 표면의 morphology는 scanning electrom microscopy(FE-SEM, S-4700, Hitachi, Japan) 사진을 찍어서 관찰하였다.

2.3. 영가철로 흡착된 이온교환수지를 이용한 회분식 실험

아르곤 가스로 미리 폭기시킨 30mg-N/L 농도의 질산성질소(KNO₃) 용액을 serum bottle에 100mL씩 넣고, 각각 2g의 반응물질(나노 영가철로 피복된 이온교환수지)을 투여하였다. 준비된 병을 teflon-lined septum으로 막고 aluminum seal로 밀봉하였다. 이를 rotary shaker에 거치하고 상온에서 25rpm으로 pH 조절없이 24시간 동안 교반하였다. 일정 시간에 거치된 병을 하나씩 뽑아 주사기를 이용하여 샘플을 채취하고 0.45μm membrane syringe filter로 거른 후 ion chromatography(Dionex ICS-1000, USA)를 이용하여 질산성질소와 아질산성질소 및 합성지하수 내의 음이온들을 분석하였다. 사용된 column은 IonPac AS9-HC(Dionex, USA)이며, 9.0mM의 sodium carbonate 용액을 eluent로 1.0mL/min 속도로 흘려주었다.

2.4. 합성지하수

지하수의 특성은 지질학적 특성, 토양특성, 토양의 사용방법에 따라 달라진다. 실험에 사용되어진 합성지하수는 두 개의 논문(Dash, 2005; 이, 2004)에 발표된 지하수 및 합성지하수의 특성을 참고하여 그 성분을 결정하였다. 지하수는 analytical reagent 등급의 NaNO₃, KNO₃, NaCl, KCl, CaSO₄ · 2H₂O, NaHCO₃를 사용하여 탈이온수에 용해시켜 제조하였으며, 그 성상은 Table 1에 제시되었다. 지하수의 특성인 낮은 산소농도를 묘사하기 위해 아르곤 가스로 5분간 purging하였다. 이렇게 제조된 합성지하수의 측정 pH는 7.44이며, 전도도는 1220μs/cm이다. 실험

Table 1. Components of the simulated groundwater

parameter	value
NO ₃ -N	50mg/L
SO ₄ ⁻²	45mg/L
Cl ⁻	40mg/L
HCO ₃ ⁻	50mg/L
Na ⁺	72.3mg/L
Ca ⁺²	90.8mg/L
K ⁺	18.7mg/L
pH	7.44
conductivity	1220 μ s/cm

에서 합성지하수 안의 여러 양이온과 음이온은 ion chromatography, atomic absorption spectrometer, inductively coupled plasma(Leeman ABS. Inc., USA) 통하여 측정하였다.

3. 실험결과

3.1. 특성 평가

질산성질소의 환원반응에서 생성될 수 있는 주된 부산물인 암모니아 이온을 제거하기 위해 영가철의 지지체로는 양이온교환 능력을 가지며 상업적으로 널리 사용되고 있는 Amberlyst 15wet을 선택하였다. Amberlyst 15wet의 물성은 **Table 2**에 제시되었다. 이온교환수지는 단위 그램당 6.86mg의 영가철이 흡착되었는데 이는 자올라이트를 지지체로 써서 나노영가철을 흡착시킨 경우(5.8mg/g)보다 18% 이상 상승된 값이다. 평균 입자크기는 1mm 이내이며 투과계수의

Table 2. Properties of mesoporous ion exchange resin

Fe 흡착량 (mg Fe/g)	평균입자크기 (nm)	투과계수 (cm/sec)	압축강도 (kg/cm ²)
6.86	0.72	2.0 × 10 ⁻²	1.122

경우, 대수층의 평균 투수계수가 10⁻³cm/sec를 나타내는 것을 고려할 때, 현장적용에 문제가 없는 것으로 확인되었다.

SEM 사진을 통하여 표면을 관찰하였다(**Fig. 1**), 낮은 확대배수에서 비교적 균일한 입자크기를 가진 선명한 구형의 레진 모습을 관찰할 수 있었다. 나노 크기의 영가철은 콜로이드의 특성을 가지고 있으며 뭉치려는 성질(aggregation)이 있는 것으로 알려져 있는데(Li, 2006) 고배율의 SEM 사진을 통해서 지지체에 부착된 영가철 또한 구형을 띠며 cluster를 형성하고 있는 것이 관찰되었다.

지지체의 기공특성과 영가철 흡착 전후의 차이를 BET 분석기기를 이용하여 연구하였다. 최근의 연구에 의하면(연, 2007) 나노 영가철이 메조기공내에 침착하며 미세한 기공 내의 흡착으로 인해 쉽게 산화되지 않는다고 한다. 이온교환수지는 78.41m²/g의 높은 비표면적을 가진 메조기공체로 영가철의 지지체로 합당함이 확인되었다(**Table 3**). 나노크기의 영가철이 흡착된 경우의 BET 비표면적은 56.00m²/g으로 감소했으며 기공지름의 중간값, 메조기공 및 전체 기공의 부피가 감소한 것으로부터 나노영가철로 기공이 채워진 것으로 추측할 수 있다. 참고로, 문헌에 의하면 평균 입자 지름이 66nm인 나노영가철만의 BET 비표면

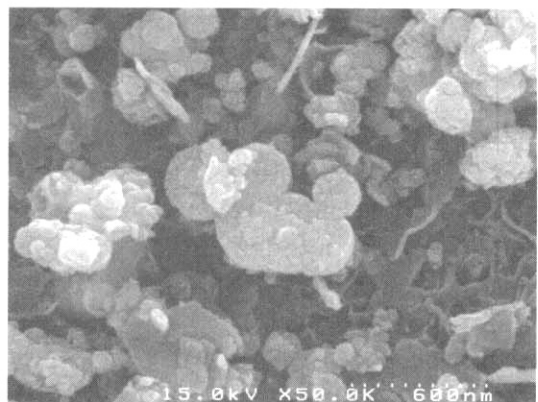
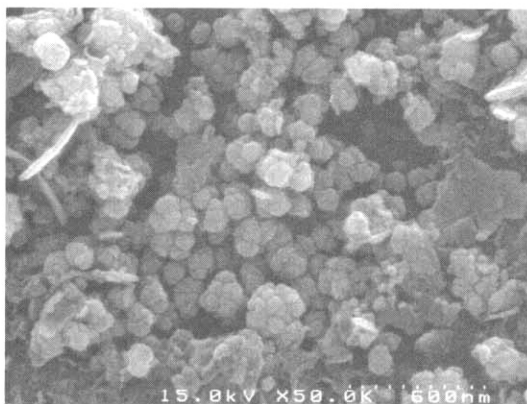


Fig. 1. SEM images of zero-valent iron nanoparticles supported on the ion-exchange resin.

Table 3. Pore structural parameters of resin and nanoscale zero valent iron (Fe)-loaded resin

	BET surface area (m ² /g)	median pore width (nm)	micropore volume (cm ³ /g)	mesopore volume (cm ³ /g)	cumulative pore volume (cm ³ /g)
original resin	78.41	37.95	0	0.973	1.00
Fe-loaded resin	56.00	31.48	0	0.375	0.51

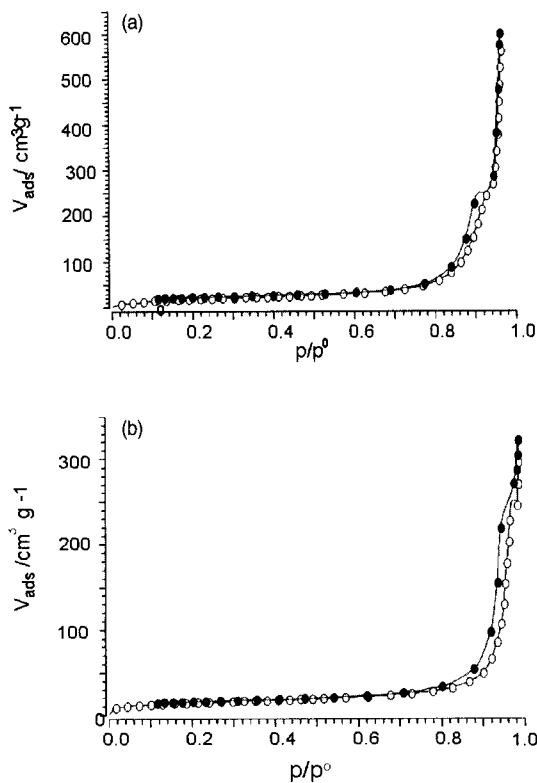


Fig. 2. N₂ adsorption (—○—) and desorption (—●—) isotherms for (a) original and (b) Fe-loaded resin.

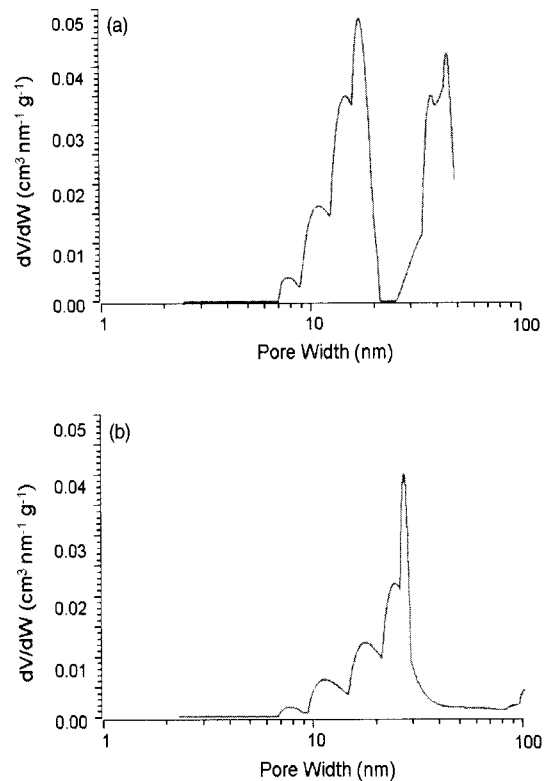


Fig. 3. BJH pore size distribution for (a) original and (b) Fe-loaded resin.

적은 37.83m²/g(Yang, 2005)이다. 비표면적을 구하기 위해 시행된 흡탈착 실험에서 얻어진 흡착등온식(isotherm)은 비표면적 뿐만 아니라, 기공 부피, 기공 크기 분포에 관한 정보도 제공한다(Fig. 2). 흡착등온식의 초기부분의 기울기가 거의 존재하지 않는 것으로부터 물질이 도달하기 어려운 마이크로 기공이 존재하지 않는 걸로 추정된다. 본래의 레진과 영가철이 부착된 레진에서 모두 hysteresis loop가 관찰됐다. P/Po가 0.8 이상에서의 loop는 커다란 메조기공의 존재와 관련이 있다. 영가철 흡착 전후 모두 좁은 너비의 loop가 관찰되었으므로 레진은 병목형(ink-bottle)이 아닌 넓은 입구를 가진 기공을 가졌다(Groen,

2004). 가장 널리 쓰이는 BJH 모델(Barret, Joyner, and Halenda)을 이용하여 메조기공 분포를 구하였다. 나노 영가철이 메조기공내에 침착함으로써 인해서 기공의 분포 변화가 생기는 것을 다시 한번 확인 할 수 있었다(Fig. 3).

3.2. 나노 영가철로 흡착된 이온교환수지를 이용한 질산성 질소의 환원

나노 영가철에 의한 질산성질소의 제거 반응은 일반적으로 유사일차 반응 모델을 따르는 것으로 알려져 있다.

$$r = \frac{d[NO_3^-]}{dt} = -k_{obs} [NO_3^-] \quad (g)$$

$$\ln = \frac{[NO_3^-]}{[NO_3^-]_0} = -k_{obs} t \quad (h)$$

여기서, $[NO_3^-]_0$ 은 시간 $t=0$ 에서의 질산성질소 농도이며, k_{obs} 는 반응상수 (observed first-order rate constant)이다. 시간에 따른 농도변화의 로그 값을 그래프에 나타낸 뒤 기울기로부터 k_{obs} 를 구할 수 있다 (Fig. 4). 최근 보고된 것처럼 이번 실험에서도 질산성 질소의 제거 양상은 서로 다른 반응상수를 갖는 두 부분으로 나눌 수 있었다(연, 2007). 초기 1시간 이내에서 반응상수는 pH가 조절되지 않는 조건임에도 $0.425h^{-1}$ 의 높은 값을 보였으며, 그 후부터 반응성이 감소하면서 $0.044h^{-1}$ 의 값을 보였다. 이는 접근이 상대적으로 쉬운 위치에 부착된 영가철이 반응에 빠르게 사용되어진 후 물질전달에 어려움이 있는 (mass transport limitation) 접근성이 떨어진 기공내에 부착되어져 있는 나노영가철이 반응에 참여하면서 나타나는 현상으로 추측되어진다. 또한 반응이 진행되면서 표면에 $Fe(OH)_2$ 또는 $FeOOH$ 가 생성되어 반응속도를 줄일 수도 있다. 지지체에 포함된 철의 양이 한정적이어서, 반응성이 소진되기 때문이라고 설명한 연구도 있다. 참고로 나노 영가철로 부착된 메조기공 실리카를 가지고 수행한 반응성 측정시험 (kinetic test)에서 k_{obs} 는 $0.1619h^{-1}$ 이었다(연, 2007). 나노 영가철

만으로 실험하여 얻어진 반응상수는 문헌에 따라 차이가 있는데 $0.004h^{-1}$ (이, 2005)의 낮은 값부터 $0.822h^{-1}$ (Liou, 2006)의 높은 값까지 분포하였다.

서론에서 살펴보았듯이 암모니아는 영가철을 이용하여 질산성질소는 환원시키는 과정에서 발생하는 주요 부산물이다. 암모니아의 낮은 수질기준을 고려하면 영가철이 부착되어 있을 때 이온교환수지의 암모니아 치환능력을 테스트할 필요가 있다. 따라서, 탈이온수에 NH_4Cl 을 30mg-N/L에서 135mg-N/L까지 각각 넣고 질산성질소 제거 반응을 위한 반응성 측정시험과 동일하게 수행하였다. 시료 채취는 30분 간격으로 4시간 동안 진행되었다. 고농도인 70mg-N/L과 135mg-N/L에서의 결과를 보면 처음 30분 이내에 90% 이상 제거되고 그 이후 4시간까지는 초기의 농도가 거의 일정하였다. 이는 암모니아의 이온교환을 통한 제거반응이 매우 빠르게 일어나는 것을 보여준다. 암모니아 농도가 30mg-N/L와 50mg-N/L일 때는 레진에 의해 용액내의 암모니아가 모두 제거되었다 (Fig. 5).

3.3. 합성지하수를 이용한 질산성질소의 환원반응 평가

성공적인 반응벽체 공법의 운영은 현장에서의 화학적인 변수들, 예를 들면 오염지하수(plume)의 화학적 구성, pH, 산화환원전위 등이 미치는 영향에 대한 이해가 필요하다. 지하수 내에 녹아 있는 주요 이온들이 영가철 및 산화철과의 반응을 통해서 질산성

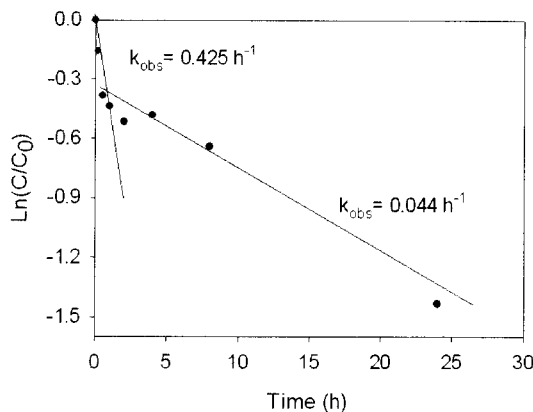


Fig. 4. Nitrate reduction by supported nanoscale zero valent iron at uncontrolled pH of 6.2 with initial NO_3^- -N concentration of 30 ppm.

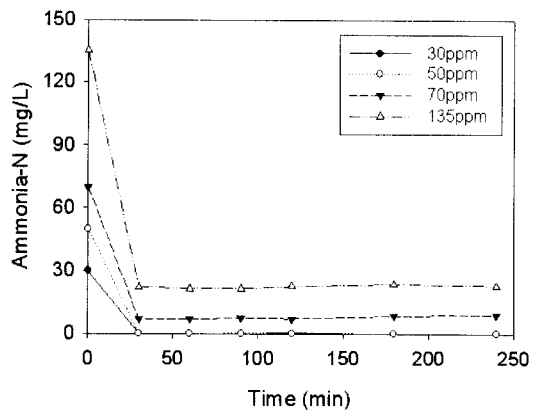


Fig. 5. Ammonia removal by ion-exchange resin loading nanoscale zero-valent iron at the different initial concentrations of ammonium ions.

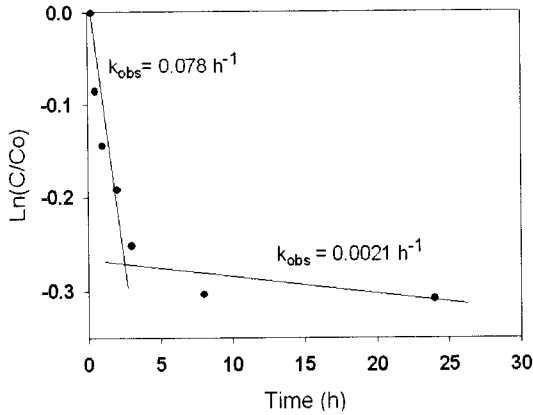


Fig. 6. Nitrate reduction by supported nanoscale zero valent iron in simulated groundwater at uncontrolled pH of 7.4 with initial NO₃-N concentration of 30 ppm.

질소의 환원 반응의 반응속도에 영향을 미칠 것이라는 것은 쉽게 유추할 수 있다. 따라서 실제 지하수처럼 여러 양이온 및 음이온이 공존하는 상황에서의 나노영가철에 의한 질산성질소의 환원반응 속도를 측정할 필요가 있다. 지하수의 성분은 앞의 Table 1에 제시된 바와 같고 질산성질소로 오염된 지하수를 묘사하기 위해 KNO₃와 NaNO₃를 이용하여 질산성질소의 농도를 30mg-N/L 맞추었다. 합성지하수에서의 나노영가철에 의한 질산성질소의 환원반응속도 측정은 순수질산성질소의 반응상수 측정 시와 동일한 방법으로 수행되었다. Fig. 6에 제시된 결과 또한 합성지하수 내에서 질산성 질소의 제거 양상이 서로 다른 반응상수를 갖는 두 부분으로 나누어지는 것으로 나타났다. 실험결과로부터 얻어진 반응상수는 초기 3시간 이내의 값이 0.078h⁻¹로 순수 질산성질소용액을 사용하였을 때보다 81% 감소하였으며, 3시간 이후에 그 값은 0.0021h⁻¹로 감소하였다.

아직까지 지하수에서처럼 여러 경쟁이온 및 유기물이 공존하는 경우에 영가철에 의한 질산성질소의 환원반응이 어떻게 영향 받는지에 관한 체계적이고 심도있는 연구는 미흡하다고 할 수 있다. 최근의 연구 중 PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻의 순서로 질산성질소의 환원반응 속도가 증가했으며 이를 인산, 황산, 염화이온이 산화철의 표면에 부착하는 강도 또는 친밀도에 반비례하는 결과로 설명한 결과가 있지만, 초기 수소이온의 농도(3.0mM)가 갈수록 하였기 때문에 Cl⁻와 SO₄²⁻의 농도가 동일하지 않다는 단점이 있다(Su, 2004). 비

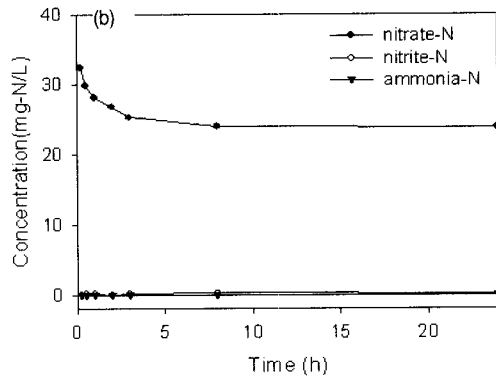
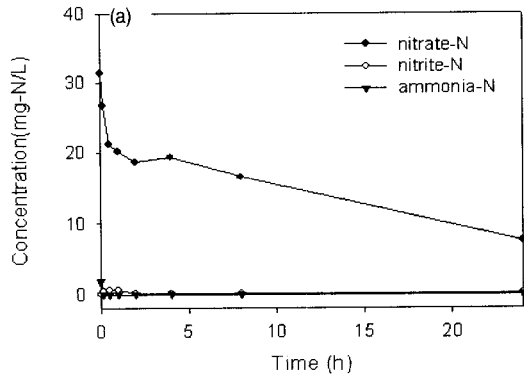


Fig. 7. Concentration profiles of nitrate, nitrite, and ammonia with time during nitrate reduction by supported nanoscale zero valent iron at uncontrolled pH; (a) NO₃ in deionized water and (b) NO₃ in simulated groundwater.

슷한 연구로는 합성 지하수를 이용하여 전기화학적으로 질산성질소를 제거하는데 있어서 Cl⁻ 이온과 SO₄²⁻ 이온의 영향에 관하여 조사한 것이 있다. 전기화학적으로 질산성 질소를 제거하는 방법은 전자의 제공에 의해서 반응이 진행된다는 원리에 맞춰보아서 영가철에 의한 질소 환원방법과 비슷하다. 하지만 그들의 결과는 앞의 연구결과에 반대된다. 250mg/L의 NaCl과 Na₂SO₄를 각각 합성지하수에 추가로 첨가한 뒤의 질산성질소의 제거는 다량의 염소이온이 공존할 때는 제거율이 71%에서 43%로 낮아진 반면, 황산이온의 경우 63%의 제거율로 그 영향력이 미미하였다(Dash, 2005). 이처럼, 영가철에 의한 환원반응에서 여러 이온 및 물질의 효과는 앞으로 많은 연구가 이루어져야 할 분야이다.

영가철을 이용한 질산성질소의 환원반응에서는 반응중간물질인 아질산성질소와 주요반응부산물인 암

모이아의 생성이 관건이다. 회분식 실험(batch test)에서의 시간에 따른 이들 물질의 농도를 질산성질소와 같이 Fig. 7에 나타내었다. 앞에서 제시되었듯이 질산성 질소는 시간에 따라 감소함을 보였으며 아질산성 질소와 암모니아는 높은 농도로 축적 되지 않고 대부분 축적되지 않았다. 아질산성질소는 반응과정 중에 빨리 암모니아로 전환되기 때문에 축적되지 않았으며, 생성된 암모니아는 모두 이온교환수지에 흡착 제거되는 것으로 판단된다. 특히, 합성지하수 제조시에 투입된 Na^+ , Ca^{2+} , K^+ 와 같은 양이온을 측정하였을 때, Ca^{2+} 와 K^+ 처럼 이온교환순서에서 상위에 있는 이온들은 모두 제거되었으며, 이들 이온의 존재하에서도 암모늄 이온은 측정 한계 이하로 관측되며 높은 제거효율을 보였다. 그렇지만, 암모니아의 낮은 수질 기준을 고려하면 여전히 질산성질소가 주요염원인 지점에서 암모늄이온의 축적이 발생하는지를 지켜볼 필요가 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 높은 비표면적을 바탕으로 환원능이 극대화된 나노영가철을 이온교환능을 가진 지지체에 흡착시킨 후 반응물질의 특성 변화 및 질산성질소의 제거능력을 평가하였다. 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Borohydride에 의한 환원반응으로 생성된 나노 영가철은 cluster를 형성하며, 지지체의 표면 및 기공 내에 침착하였다. 흡착량은 6.86mg/g 이었으며 비표면적은 지지체를 사용하지 않은 경우($37.83\text{m}^2/\text{g}$)보다 증가하여 $56.00\text{m}^2/\text{g}$ 의 값을 보였다. 흡착등온식으로부터 이온교환수지는 입구가 넓은 기공을 가지고 있음을 발견하였다.

2. 나노 영가철로 흡착된 이온교환수지를 이용한 질산성 질소 제거반응에서 초기에는 0.4255h^{-1} 의 반응상수 값을 나타내었고 그 이후에는 물질 전달의 한계와 표면에 형성되는 산화철로 인해 0.0436h^{-1} 로 감소하였다. 또한 주요 반응부산물인 암모니아에 대한 제거능 평가 실험에서는 고농도의 암모니아를 단시간 내에 제거함을 확인하였다.

3. 여러 이온이 공존하는 합성지하수를 이용하여 동일한 방식으로 질산성질소의 제거반응을 평가하였

다. 반응상수는 초기에는 0.078h^{-1} , 후반부에는 0.0021h^{-1} 를 나타내었다. 합성지하수 내에 Ca^{2+} , K^+ 등 경쟁 양이온이 존재함에도 지지체인 이온교환수지에 의한 암모늄의 제거는 탁월하였다. 그러나 장기적인 처리 능력에 대한 평가가 앞으로 수행되어야 할 것이다.

따라서, 나노 영가철이 흡착된 이온교환수지를 반응 벽체 공법의 충전물로 사용하면 질산성 질소를 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 예측되며, 높은 반응성으로 인하여 벽체의 두께를 최소화하고 굴착비용을 저감할 수 있어 시공비의 절약 등 경제성을 확보할 수 있을 것으로 기대되어진다.

감사의 글

본 연구는 2006-7년 환경부 '차세대핵심환경사업'의 지원을 받아 시행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 BET 분석을 수행해주신 KIST의 안영락씨에게 감사드립니다.

참고문헌

1. 연경호 등 (2007) 메조기공 실리카에 부착된 영가철을 이용한 질산성 질소의 환원, *상하수도학회지*, **21**(1), pp. 139-147.
2. 이순진 등 (2006) 대구 지역 지하수 수질추정망의 수질 특성분석(1), *대한상하수도학회·한국물환경학회 공동 춘계학술발표회 논문집*, pp. 1143-1152.
3. 이승학 (2005) 무기 오염물에 대해 부착능과 환원능을 동시에 가지는 반응벽체 내 신물질 개발과 그 적용성 평가, 공학박사 학위논문, 서울대학교.
4. 환경부 (2007) *2006년 지하수 수질추정망 운영결과*.
5. Alowitz, M.J., Scherer, M.M. (2002) Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal, *Environmental Science & Technology*, **36**(3), pp.299-306.
6. Dash, B.P., Chaudhari, S. (2005) Electrochemical denitrification of simulated groundwater, *Water Research*, **39**, pp. 4065-4072.
7. Groen, J.C., Perez-Ramirez, J. (2004) Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis, *Applied Catalysis, General*, **268**, pp. 121-125.
8. Huang, Y.H., Zhang, T.C. (2002) Kinetics of nitrate reduction by iron at near neutral pH, *Journal of Environmental Engineering-Asce*, **128**(7), pp. 604-611.

9. Li, X.Q., Elliott, D.W., Zhang, W.X. (2006) Zero-valent iron nanoscales for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **31**(4), pp. 111-122.
10. Liou, Y.H., Lo, S.L., Kuan, W.H., Lin, C.J., Weng, S.C. (2006) Effect of precursor concentration on the characteristics of nanoscale zerovalent iron and its reactivity of nitrate, *Water Research*, **40**(13), pp. 2485-2492.
11. Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E. (2000) Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solution using supported, nanoscale zero-valent iron, *Environmental Science & Technology*, **34**(12), pp. 2564-2569.
12. Siantar, D.P., Schreier, C.G., Chou, C.S., Reinhard, M. (1996) Treatment of 1,2- dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts. *Water Research*, **30**(10), pp. 2315-2322.
13. Su, C.M., Puls, R.W. (2004) Nitrate reduction by zerovalent iron: effect of Ferrate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate, *Environmental Science & Technology*, **38**(9), pp. 2715-2720.
14. Wang, C.B., Zhang, W.X. (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Environmental Science & Technology*, **31**(7), pp. 2154-2156.
15. Yang, G.C.C., and Lee, H.-L. (2005) Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways, *Water Research*, **39**, pp. 884-894.
16. Zhang, W.X. (2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *Journal of Nanoparticle Research*, **5**(3-4), pp. 323-332.