

## 메조기공 실리카에 부착된 영가철을 이용한 질산성 질소의 환원

### Reduction of Nitrate-nitrogen by Zero-valent Iron Adhered in Mesoporous Silicas

연경호<sup>1</sup> · 이승학<sup>1</sup> · 이관용<sup>1</sup> · 박용민<sup>1</sup> · 강상운<sup>2</sup> · 이재원<sup>3</sup> · 최용수<sup>1</sup> · 이상협<sup>1,\*</sup>

Kyeong-Ho Yeon<sup>1</sup> · Seunghak Lee<sup>1</sup> · Kwanyong Lee<sup>1</sup> · Yong-Min Park<sup>1</sup> · Sang-Yoon Kang<sup>2</sup> ·  
Jae-Won Lee<sup>3</sup> · Yong-Su Choi<sup>1</sup> · Sang-Hyup Lee<sup>1,\*</sup>

1 한국과학기술연구원 환경기술연구단

2 특허청 화학생명공학본부 무기화학심사팀

3 주식회사 지오웍스

(2006년 12월 29일 논문 접수; 2007년 1월 19일 최종 수정논문 채택)

#### Abstract

For environmental remediation of a contaminated groundwater plume, the use of zero-valent metal represents one of the latest innovative technologies. In this study, the effects of denitrification by zero-valent iron adsorbed in mesoporous silicas have been studied for groundwater contaminant degradation. The mesoporous silica was functionalized with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) ligands and the zero-valent iron precipitated in the mesopore of granular silica was made by  $\text{FeCl}_2$  and  $\text{NaBH}_4$ . Hydrogen was exchanged with  $\text{Fe}^{2+}$  ions in the granular silicas. And then the ions were reduced by sodium borohydride in the mesoporous silicas. The surface area of the silica determined via the BET method ranged from 858 to 1275  $\text{m}^2/\text{g}$ . The reductive reaction of nitrate-nitrogen indicated that the degradation of nitrate-nitrogen appeared to be pseudo first-order with the observed reaction rate constant  $k_{\text{obs}}$  ( $0.1619\text{h}^{-1}$ ) and to be directly proportional to the specific surface area. Therefore, the mesoporous silica with nano zero-valent iron proposed as a novel treatment strategy for contaminated groundwater was successfully implemented herein for the removal of nitrate-nitrogen.

**Key words:** Mesoporous silica, nitrate-nitrogen, zero-valent iron, groundwater, permeable reactive barrier

**주제어:** 메조기공 실리카, 질산성 질소, 영가철, 지하수, 반응벽체

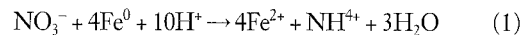
\*Corresponding author Tel: +82-2-958-6945, Fax: +82-2-958-5839, E-mail: yisanghyup@kist.re.kr (Lee, S.H.)

## 1. 서 론

최근 환경부가 국정감사 자료로 제출한 수질측정망 운영결과에 의하면, 지난 2001년부터 2004년까지 전국 지하수 수질측정망 운영결과, 생활오수 축산폐수 비료 등이 오염원인 질산성질소의 기준초과가 가장 빈번했던 것으로 나타났다. 오염우려지역을 대상으로 한 지방환경청 지하수수질 측정결과, 2004년에만 총 1,469개의 조사시료 중 7.1%인 105개가 수질기준을 초과하였으며, 측정항목별로는 일반세균 39%, 질산성질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) 24%, 트리클로로에틸렌(TCE) 13%, 염소이온( $\text{Cl}^-$ ) 13%, 테트라클로로에틸렌(PCE) 6%, pH 5% 순이었으나, 2004년부터 측정항목에 추가된 일반세균을 제외하면 지난 4년간 질산성질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ )에 의한 지하수오염이 가장 심각(평균 36%)한 것으로 나타났다. 일반지역을 대상으로 한 시·도별 지하수 수질 측정결과에서도 질산성질소 초과가 가장 많이 나타났으며, 특히 전국 16개 시·도중 대전의 지하수 수질이 가장 나쁜 것으로 드러나 해당지자체의 지하수관정 및 오염물질관리에 각별한 주의가 필요한 것으로 드러났다(환경부, 2005). 특히 질산성 질소에 의한 지하수 오염은 전국적으로 보고되어 있는데 오염기준치가 10mg/L인데 반하여 그 오염범위는 50~60mg/L이며 특히 전북 고창지역은 축산폐수로 인한 오염으로 180mg/L로 조사되어 있으나 비공식적으로는 축산폐수에 의한 오염이 심한 지역은 400~500mg/L 정도로 알려져 있어 이에 대한 우선적인 대책마련이 필요한 실정이다(환경부, 1997; 이병희, 2005). 최근 지표수 사용량의 급증으로 생활오수로서 지하수에 대한 의존도가 점차 높아지고 있다. 이러한 현실에서 지하수 보존과 오염된 지하수의 정화기술 확보에 대한 노력이 어느 때보다 절실히 요구되고 있다.

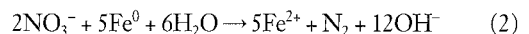
지금까지 개발되고 적용되어온 오염 지하수 처리기법은 다양하지만, 최근 지하수 현장처리공법으로 반응벽체 기법이 큰 주목을 받으면서 영가 금속에 의한 환원적 처리기법에 대한 관심이 증가하고 있다. 90년 후반의 연구와 현장정화 사례를 살펴보면, 염화유기화합물(TCE, PCE 등), 6가 크롬(hexa-valent chromium), 비소(arsenate or arsenite) 등의 지하수 오

염물질들이 영가 철에 의해 무해한 형태로 환원되어 처리되었음을 알 수 있다(Leah, 1994). 하지만, 영가 철에 의한 질산성 질소의 환원은 아직 연구단계에 있으며, 실제 지하수내 질산성 질소를 처리하기 위한 목적으로 영가 철을 적용한 사례는 없었다. 다만, 트리클로로에틸렌(trichloro ethylene, TCE)으로 오염된 지하수를 정화하기 위해 적용된 영가 철에 의해 지하수내 공존하던 질산성 질소의 농도저감이 관찰되었다는 보고(Sintar, 1996)가 있을 뿐이다. 기존 연구자들에 의해 제시된 영가 철에 의한 질산성 질소의 제거 기작(Choe, 2000)은 다음과 같다.



식 (1)에서 알 수 있듯이, 대부분의 연구자들은 영가 철을 이용해 질산성 질소를 환원 처리할 경우 암모니아성 질소가 최종 산물로 생성됨으로써 지하수내 이차 오염을 유발할 수 있다는 문제를 지적하였으며, 이러한 반응조차 주변 pH 조건이 산성조건이 아니면 원활하지 않다고 보고하였다. 즉, 다른 오염물질을 처리하기 위해 사용된 기존의 영가 철 형태를 지하수내 질산성 질소 제거에 그대로 적용해서는 적절한 지하수정화를 이룰 수 없다는 것을 알 수가 있다.

영가 철과 산화환원반응에 민감한 오염물질 사이의 반응기작에 대한 기존 연구는 반응물질인 영가 철의 반응성이 그 비표면적에 비례하여 증가한다는 사실을 보고하였다. 이에 영가 철의 크기를 나노크기로 조절함으로써 비표면적을 증가시키고 반응성을 향상시켜 질산성 질소의 환원처리에 적용한 연구(Choe, 2000)가 수행된 바 있다. 이 연구에서는 질산성 질소 환원의 최종산물이 질소가스( $\text{N}_2$ )로 확인되었으며, 일반적인 지하수 pH인 6~8 사이의 조건에서도 반응이 원활히 일어나는 것으로 보고하였다. 본 연구에서 제시된 나노 영가철에 의한 질산성 질소의 제거 기작은 다음과 같다.



하지만, 나노 영가철의 경우 분말구조로 인해 취급이 용이하지 않고 공기 중이나 수중에서 쉽게 산화되어 오염 지하수 현장정화와 같은 분야로의 적용이 제

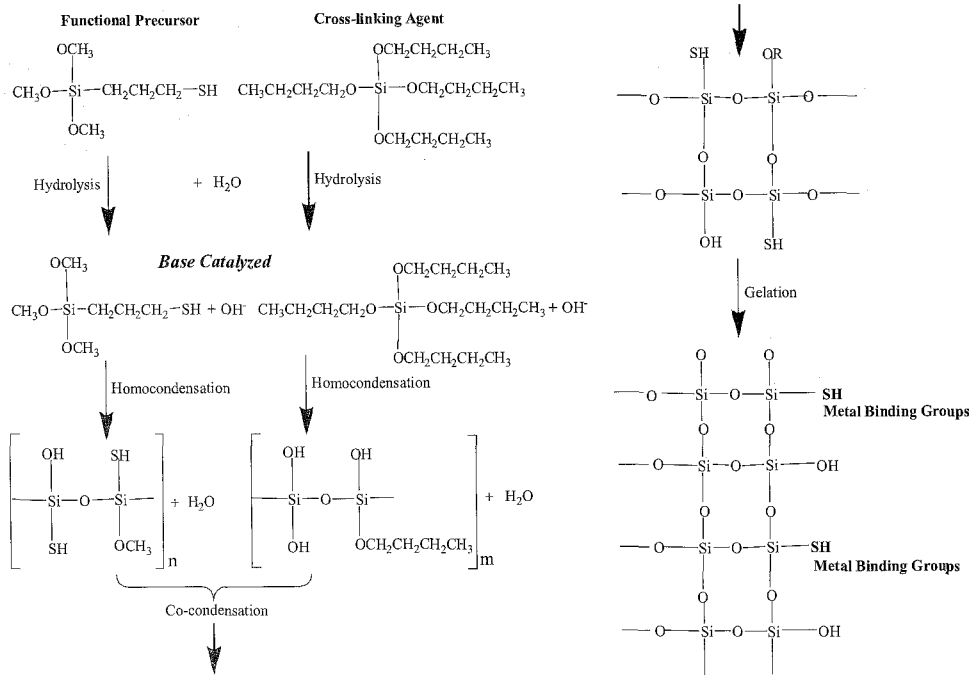


Fig. 1. Synthesis of mesoporous silica beads.

한되어 왔다. 이에 지하수 내 질산성 질소를 효과적으로 처리하기 위해서는 일반적인 지하수 pH 조건에서 뛰어난 반응성을 바탕으로 이차오염물질의 생성이 없이 질산성 질소를 환원함과 동시에 현장공법으로의 적용이 가능한 반응물질의 개발이 필수적이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 메조크기의 균일한 기공을 가지는 실리카 입자상 물질을 합성하고 그 표면에 나노크기의 영가철을 부착시킴으로써 나노철을 포함한 입자상 반응물질을 개발하여, 나노크기의 영가철이 지니는 급격한 산화문제를 해결하고 현장 적용성을 증가시켜 반응벽체나 양수처리기법과 같은 현장 지하수 처리공법에 적용하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

기존 나노 영가철 분말의 경우 공기 중에서 쉽게 산화되며 취급이 용이하지 않은 단점을 보완하기 위해 2~10nm 크기의 기공을 균일하게 가지는 메조기공 구조체를 합성하고 그 기공 구조 내에 환원능을 가지는 나노 영가철을 부착시킴으로써 높은 비표면적을 유지하면서도 현장적용이 용이한 구조적 안정성을 가지는 반응물질인 나노 영가철이 부착된 메조기공

입상 실리카를 만들어 질산성 질소의 환원실험에 사용하였다.

### 2.1. 실리카 메조구조체 합성

기능성 구형입자(functionized spheres)를 형성하기 위해 MPTS(3-mercaptopropyltri methoxy silica)과 TBOS(tetrabutyl orthosilicate)를 함께 혼합하여 CTAB(cetyltrimethyl ammonium bromide)를 포함하는 알칼리 용액상에 첨가하였다(Nooney, 2001). 메조구조체는 TBOS의 소수성 용액상과 CTAB의 친수성 용액상의 표면에 형성된다. 기능화된 메조구조체는 TBOS 용액상에서 10, 15, 20, 25mole % MPTS의 농도별로 합성 되었다. 10mole % MPTS 구형입자상 물질을 합성하기 위해 증류수 35g에 CTAB 0.63g을 용해한 후 2M NaOH 3.72ml를 첨가하는데 이때 초기 pH는 12.90~13.01로 측정되었다. 충분히 혼합된 4.04g TBOS와 0.275g MPTS를 미리 준비된 CTAB 용액 속에 천천히 첨가하고 혼합된 반응용액은 십자형 마그네틱바(20mm)를 이용한 등근바닥플라스크 내에서 150~250rpm으로 48시간 동안 혼합하였다. 가수분해와 축합반응을 통한 졸-겔 공정에 의해 메조기공 입상 실리카가 형성되었으며 합성에 대한 반응

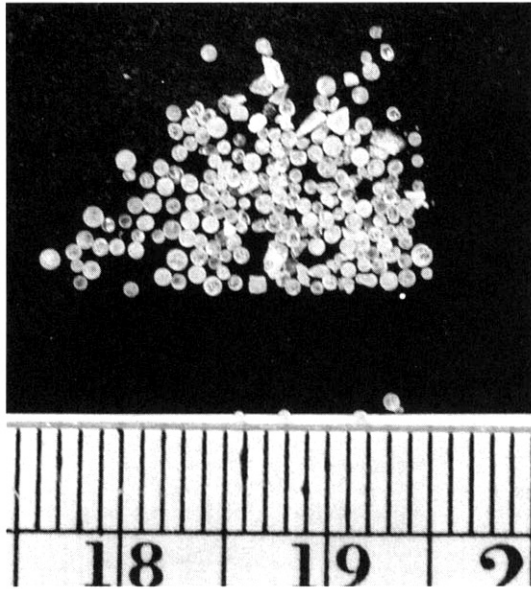


Fig. 2. Photograph of mesoporous silica beads.

식과 사진은 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 투명한 메조기공 입자상 실리카 물질은 테시케이티에서 건조되며 CTAB 주형분자들은 에탄올에 1M HCl을 혼합한 용액에 의해 컬럼상에서 제거하였다. 또한 미반응된 MPTS는 속슬렛(Soxxhlet) 장치에서 추출 제거하였다. 메조기공 입자상 실리카는 합성과정 중 초기합성 pH 조건, 혼합속도, 가교제(cross-linking agent)의 실리케이트 종류에 따라 입자형성에 영향을 미치는 것으로 조사되었다(Nooney, 2001). Fig. 3에 나타낸 것과 같이 pH를 12.45, 12.68, 12.90, 13.01, 13.13, 13.21, 13.26로 조절하여 입자를 형성한 결과 pH 12.90 미만에서는 입자형성이 되질 않았으며 13.01 초과에서는 1mm 이하의 입자로 형성되었다. 따라서 pH 12.90과 13.01이 최적인 것으로 관찰되었다. 가교제의 실리케이트로 사용되는 TBOS와 TEOS(tetraethyl

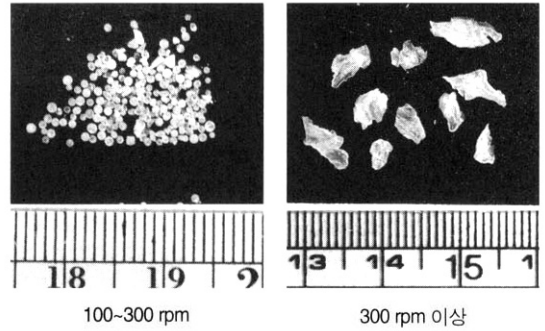


Fig. 4. Effect of agitation speed on bead formation in synthetic procedures.

orthosilicate)를 이용하여 합성한 결과 TBOS에서만 입자형성이 확인되었다. TBOS는 물에서 에멀전(emulsion)을 형성하기에 충분한 소수성(hydrophobic)이지만 TEOS의 경우 에멀전을 형성하기에 TBOS만큼 소수성을 띠지 못하는 것으로 판단되었다. 또한 혼합속도에 따라 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 300rpm 이상에서는 구형입자 형성과정에서 과도한 혼합에 기인하여 구형이 아닌 불규칙한 입자형성이 되는 것으로 관찰되어 100~300rpm이 적합한 것으로 판단되었다.

## 2.2. 메조구조체내의 나노 영가철 부착

2가 철 용액은 염화 2가철(ferrous chloride,  $FeCl_2$ , extra pure reagent, Yakuri Pure Chemicals Co. Ltd., Japan)을 탈이온수(18.2M $\Omega$ , Milli-Q Water, Milli Pore, USA)에 녹여 0.2M로 만들어 사용하였다. 5g의 메조기공구조체와 0.2M 2가 철 용액 1500ml을 2000ml의 테들라백(tedlar bags, Supelco, USA)에 담고 상온에서 24시간 동안 순환시켰다. 메조기공 입상 실리카에 이온 교환된 철이온을 제외한 기공과 입상 실리카 사이에 충전된 철용액을 제거하기 위해 반복

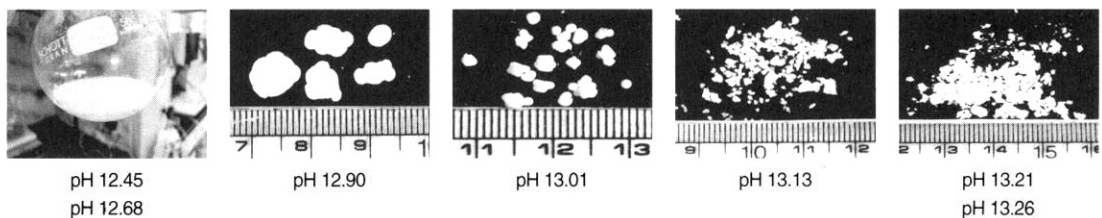
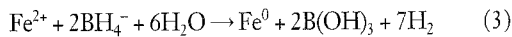


Fig. 3. Effect of pH on bead formation in synthetic procedures.

적으로 증류수를 이용하여 세척하였다. 염화 2가 철 용액의 초기 pH는 4 정도로 나타났으나 24시간 순환 후, 용액의 pH는 약간 증가해 약 5.4의 값을 나타내었다. MINEQL+ (version 4.5, USA) 모델을 통해 pH 4~6의 조건에서 염화 2가철 용액 내에 존재하는 철의 형태를 확인한 결과 대부분 2가 철(ferrous iron)의 형태로 존재함을 확인하였다. 환원과정에 사용된 sodium borohydride(NaBH<sub>4</sub>, 98%, Sigma, USA)의 농도는 식 (3)을 통해 산정되었다.



메조기공 실리카의 합성은 0.2M의 염화 2가 철 1.5L와 24시간 반응시킨 후, 탈이온수로 충분히 세척한 후에 과량의 0.5M sodium borohydride 1.5L를 순환하지 않고 2ml/min의 유량으로 반응시켰다(Sushil Raj Kanel, 2005).

메조기공 입자상 실리카에 나노 영가철을 코팅시키는 기작은 다음과 같다. 우선, 메조기공 입자상 실리카의 기능기인 황과 결합된 수소이온이 2가 철이온과 이온교환한 후 NaBH<sub>4</sub> 용액을 반응시키면 철이온은 나트륨이온과 이온교환하게 된다. 탈착된 철이온은 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>에 의해 환원되어 나노 영가철로 메조기공 입자상 실리카의 기공 내에 침착하게 된다. 이때 메조기공 내 부착된 나노 영가철은 미세 기공 내 부착된 후 고정화되어 반응 후에도 유출되지 않는 것으로 측정되었다. 10mol % MPTS가 반응된 후 이온교환용량은 1.34meq/g이었으며 나트륨과 이온교환 후 측정된 이온교환용량은 1.28meq/g으로 큰 차이를 나타내지 않음으로서 메조기공 구조체의 리간드에 결합되어 영가철로 환원되는 것이 아니라 리간드에서 탈착된 철이온이 메조기공 내 부착되어 영가철로 존재하는 것이 실험으로 확인되었다.

### 2.3. 영가철이 부착된 메조기공 실리카 물질의 회분식 실험

입자상 실리카의 질산성 질소에 대한 제거 기작 및 그 효율성을 확인하기 위해 다음의 방법으로 회분식 실험을 수행하였다. 원수 내의 질산성 질소는 KNO<sub>3</sub>를 탈이온수에 녹여 만들었고, 이 때 오염액의 초기 농도는 35mg-N/L로 하였으며, 용액의 초기 pH는

6.2였다. 원수는 용액 내 용해된 산소를 제거하기 위해 아르곤 가스(Ar-gas)로 30분간 폭기(Purging)시킨 후 사용하였다. 반응물질 5g씩을 125ml 병에 담고, 위의 방법으로 준비된 용액 100ml를 채운 뒤, teflon-lined septum으로 막고 aluminum seal로 밀봉하였다. 준비된 병을 rotary shaker에 거치하고 상온에서 36rpm으로 24시간 동안 교반하였다. 일정 시간에 거치된 병을 하나씩 뽑아 그 반응시간의 샘플로 사용하였다.

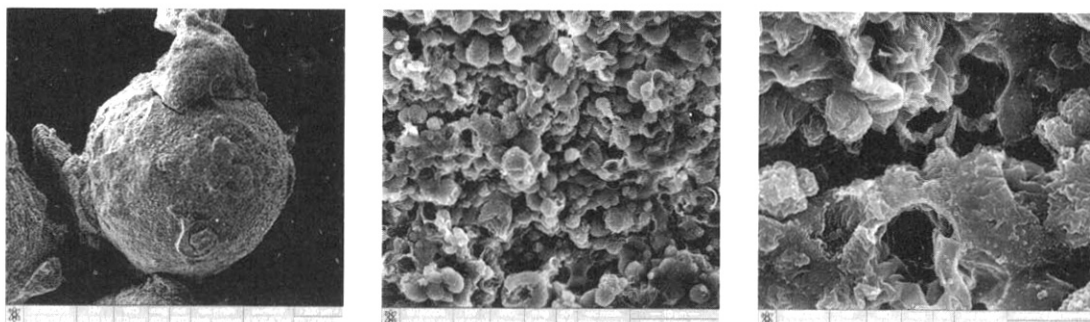
### 3. 실험결과

#### 3.1. 영가철이 부착된 메조기공 입자상 실리카의 특성분석

TBOS에 대한 MPTS의 mole %별 메조기공 입자상 실리카 물질을 합성한 결과 10mole %의 MPTS에서 비표면적이 1275m<sup>2</sup>/g으로 높은 값을 나타내었다. 다른 메조기공 입자상 실리카의 물적 특성(평균입자크기, 이온교환용량, BET 비표면적, 압축강도, 투과계수)을 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 메조구조체의 물리화학적 특성분석 방법으로 비표면적은 surface area and porosimetry analyzer ASAP 2010 (Micromeritics Inc. USA)을 이용하였고, 이온교환용량은 0.5N HCl 용액에 입자상 실리카 1g을 넣어 수소이온으로 기능기의 이온형태를 완전하게 치환한 다음 증류수로 세척한 후 다시 0.5N NaOH 용액 속에 담가두어 기능기에 나트륨이온을 치환시키고 이때 용출된 수소이온을 적정하는 방식으로 측정하였다. 압축강도는 Universal Materials Testing System(model 4465, INSTRON, USA)을 이용하여 Compression rate 0.5mm/min의 조건에서 측정하였다. 투수계수는 칼럼실험을 수행한 뒤 Darcy's law를 적용하여 산정하였다. 이온교환용량의 기능기(functional group)를 제공하는 MPTS의 함량이 증가할수록 이온교환용량은 증가하였으며 BET 비표면적은 감소하였다. 이와 같이 비표면적이 감소하는 원인은, 메조구조는 TBOS의 소수성과 CTAB를 포함하는 수용액의 경계면에서 형성되는데 MPTS 함량이 증가할수록 TBOS의 소수성이 감소되기 때문인 것으로 판단되었다. 또한 입자크기가 증가할수록 압축강도도 증가함으로써 결정구조의 강도가 입자크기에 따라 증가함을 알 수 있었

**Table 1.** Physicochemical characteristics of meso-porous particles

	평균입자크기 (mm)	이온교환용량 (meq/g)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	압축강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	투과계수 (cm/sec)
10mol % MPTS	1.0	1.34	1275	0.4783	1.5 10 <sup>-2</sup>
15mol % MPTS	1.2	1.54	938.1	0.5148	1.7 10 <sup>-2</sup>
20mol % MPTS	1.3	1.78	875.5	0.7428	2.1 10 <sup>-2</sup>
25mol % MPTS	1.5	2.08	858.4	1.0120	2.7 10 <sup>-2</sup>



**Fig. 5.** SEM pictures of zero-valent iron adsorbed mesoporous silica, 800-fold (left), 2000-fold (middle), 8000-fold (right).

다. 투과계수의 경우, 대수층의 평균 투수계수가 10<sup>-3</sup>cm/sec를 나타내는 것을 고려할 때, 입자상의 투수계수가 이보다 크므로 현장적용에 문제가 없는 것으로 확인되었다.

**Fig. 5**는 나노 영가철이 부착된 메조기공 입자상 실리카의 SEM(FE-SEM, S-4100, Hitachi, Japan) 사진이다. 난석 내 부착된 영가철의 경우 공기 중에서 초기 검정색에서 쉽게 산화되어 붉은 색을 띠는 것을 관찰할 수 있었던 반면 메조기공 입상 실리카의 경우 공기 중에 방치했을 때 초기 검정색을 그대로 띠는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 난석의 경우 부착된 영가철이 탈착되는 특성을 나타내었으나 메조기공의 경우 용액상으로 탈착되는 것을 관찰할 수 없었다. 이러한 이유는 메조크기의 기공 내 나노 영가철이 침적되기 때문이며 미세한 기공 내 부착으로 인해 쉽게 산화되지 않는 것으로 사료된다. 따라서 **Fig. 5**에서 보는 바와 같이 붉은 비표면적으로 인해 나노 영가철의 부착에 용이한 입상 실리카의 구조적 특성을 확인할 수 있었다.

3.2. 나노 영가철로 부착된 메조기공 입자상 실리카를 이용한 질산성 질소의 환원 탈질  
나노 영가철에 의한 질산성 질소의 환원은 식 (4)

에 나타난 유사 일차 반응모델(pseudo first order kinetic model)로 묘사할 수 있다. 이는 오염물의 제거 속도(혹은 반응속도)가 오염물질의 용액 내 잔존농도(C)에 비례한다는 모델로, 이 때  $k_{obs}$ 는 반응상수(observed first-order rate constant)라 하여 반응물질의 반응효율을 나타내는 지표로 사용된다. 반응상수는  $\ln(C/C_0)$ 의 값을 시간에 따라 도시한 후 추세선을 작성하여 그 기울기 값을 사용하였다.

$$\frac{d[c]}{dt} = -k_{obs} [c] \quad (4)$$

식 (5)는 일차 환원반응속도상수를 구하기 위해 시간에 따른 반응결과를 나타낸 것이다. 여기서  $[\text{NO}_3^- - \text{N}]_0$ 은 시간  $t=0$ 에서의 질산성질소 농도이다.

$$\ln \left( \frac{[\text{NO}_3^- - \text{N}]}{[\text{NO}_3^- - \text{N}]_0} \right) = -k_{obs} t \quad (5)$$

나노 영가철이 부착된 메조기공 입자상 실리카에 의한 질산성 질소의 환원반응속도를 알아보기 위해 초기 질산성 질소의 농도를 변화시켜가며 반응속도상수(observed reaction rate constant,  $k_{obs}$ )를 측정하였다. 여기서 속도상수는 오염물의 농도 변화에 따른 반응

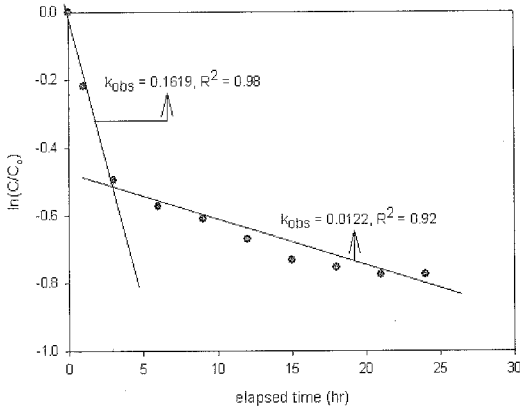


Fig. 6. Nitrate-nitrogen reduction at unadjusted pH 6.2 with Fe-loaded mesoporous silica.

속도의 변화곡선을 이용하여 얻어지는 반응속도상수로 Fig. 6에 나타내었다.

입자상 실리카를 이용한 질산성 질소의 제거 양상은 서로 다른 반응상수를 갖는 두 부분으로 나눌 수 있었다. 반응시간 4시간 이내의 첫 번째 반응에서, 나노 영가철로 부착된 메조기공 실리카는 pH가 조절되지 않은 조건임에도 불구하고 0.1619h<sup>-1</sup>의 높은 반응상수를 보여, 나노 영가철(0.004h<sup>-1</sup>)(이승학, 2005)보다 같은 조건에서 약 40배 큰 반응성을 나타내었다. 이와 같이 높은 반응성은 나노 영가철의 경우 실험 과정에서 쉽게 산화되어 버리는 반면 메조기공 실리카의 경우 메조기공 내 침착된 나노 영가철이 쉽게 산화되지 않고 반응할 수 있기 때문인 것으로 판단된다. 첫 번째 반응양상에서의 높은 반응성과는 달리, 4시간 이후 반응에서는 반응상수가 급격히 감소하여, 0.0122h<sup>-1</sup> 값을 나타내었다. 이는 실리카 내에 포함된 Fe의 양이 한정적이어서, 그 반응성이 급격히 소진되기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 24 시간의 반응을 통해 제거된 질산성 질소의 전체량을 비교해 보면, 메조기공 실리카가 초기 질산성 질소의 50%를 제거한 반면, 영가 철의 경우는 15% 수준(이승학, 2005)에 그쳤다. 실험 종료 후 용액 상에 잔존하는 암모늄의 농도를 측정된 결과 측정되지 않는 것으로 판명되었으나 양이온교환능에 기인하여 암모늄이온이 메조기공 실리카에 치환될 수도 있는 것으로 판단되었다. 따라서 부가적인 암모늄이온이 질산성 질소로부터 환원된다 할지라도 환원된 모든 암모늄 이온은 다

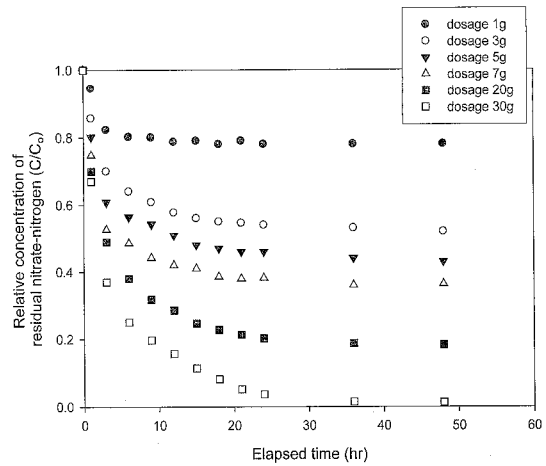


Fig. 7. Nitrate-nitrogen removal effect of various initial absorbent weight.

시 메조기공 실리카에 의해 완전히 제거 가능성이 확인되었다.

### 3.3. 메조기공 입자상 실리카의 주입량에 따른 질산성 질소의 제거효율

나노 영가 철에 의한 질산성 질소의 환원은 사용 가능한 철의 표면적에 큰 영향을 받으므로, 나노 영가철이 부착된 입자상 실리카의 주입량에 따른 질산성 질소의 제거효율을 검토하였다. 나노 영가철이 부착된 입자상 실리카의 주입량은 1, 3, 5, 7, 20, 30g이며 120ml의 앰버유리병(amber glass bottle)에 30mg-N/L의 질산성 질소를 주입하였다. 주입된 질산성 질소를 포함한 용액의 pH는 6.2였으며 pH 제어를 위한 버퍼는 첨가하지 않았다. Fig. 7은 각 실리카 반응물질의 주입량에 따른 질산성 질소에 대한 제거효율을 보여주고 있다. 반응효율은 실리카 반응물질의 주입량이 증가할수록 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 실리카 반응물질의 주입량이 증가함에 따라, 질산성 질소 환원에 참여하는 입상 실리카 메조기공 내 나노 영가철의 농도가 커지기 때문이다. 반응효율은 7g일 때 64%의 질산성 질소를 제거함이 확인되었다. 또한 30g 이상의 주입량에서 질산성 질소를 약 100% 가까이 제거함이 확인되었다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통해 높은 비표면적을 바탕으로 환원능이 극대화된 반응물질은 기존 현장지하수 정화공법인 반응벽체(Permeable Reactive Barrier) 기법과 양수처리(Pump and Treat) 기법 등의 반응물질로 활용될 수 있다. 나노 영가철이 부착된 메조기공 입상 실리카를 반응벽체 공법의 벽체 충전재로 사용할 경우 지하수의 자연적인 흐름을 유지한 상태에서 이차 오염물질의 누출 없이 지하수내 질산성 질소를 빠른 속도로 환원할 수 있을 것으로 판단된다. 개발된 입상 메조기공 실리카는 뛰어난 반응성을 바탕으로, 반응속도와 관련된 설계변수인 벽체의 두께를 최소화할 수 있어 반응벽의 시공절차를 단순화하고, 반응벽 시공비에 가장 큰 부분을 차지하는 굴착비용을 현저히 저감할 수 있을 것이다. 또한 양수처리기법에 적용될 경우 뛰어난 반응성을 바탕으로 반응기의 크기 및 규모를 소형화 및 콤팩트화 할 수 있어 반응기의 운반성 및 이동성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 이를 통해 오염수준이 심각한 지하수대를 이동해 가며 지하수내 질산성 질소의 농도를 빠르게 저감시킴으로써 효과적이고 저렴한 지하수 처리방안을 제안할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 오염된 지하수처리에 철을 이용한 기술이 연구되고 있지만, 영가철의 비교적 낮은 반응성과 실제 다루기 힘든 점들을 과제로 안고 있어 이를 보완하고자 넓은 비표면적을 가지는 메조기공 실리카 입자상에 나노 영가철을 기공 내 포화시켜 상대적으로 많은 나노 영가철이 반응하도록 하였다. 메조크기의 균일한 기공을 가지는 실리카 입자상 물질을 합성하고 메조기공을 나노 영가철로 부착함으로써 상대적으로 큰 비표면적으로부터 환원능이 극대화된 반응물질을 합성하여 질산성 질소를 처리에 대한 연구를 요약하면 다음과 같다.

1. 메조기공 입자상 실리카에 나노 영가철을 코팅시키는 방법은 메조기공 실리카의 기능기인 황과 결합된 수소이온이 철이온과 이온교환한 후 과량의  $\text{NaBH}_4$  용액과 반응시키면 철이온은 나트륨이온과 이온교환하게 된다. 탈리된 철이온은  $\text{BH}_4^-$ 에 의해 환

원되어 나노 영가철로 메조기공 내에 침착하게 된다. 이와 같이 부착된 나노 영가철은 메조기공 내 위치하여 쉽게 산화되지 않으며 탈착에 의해 입자상 밖으로 쉽게 유출되지도 않는 것으로 관찰되었다.

2. 나노 영가철로 부착된 메조기공 실리카의 특성 분석 결과 TBOS에 대한 MPTS의 mole %별 합성을 하였을 때 10mol % MPTS에서  $1275\text{m}^2/\text{g}$ 의 높은 비표면적을 보였으며 25mol %의 이온교환용량이 2.08 meq/g으로 가장 높았다. 상업용 이온교환수지와 비교하여 유사한 압축강도를 나타내었으며 투수계수 또한 지하수의 평균 투수계수보다 높아 현장에서 사용하기에 적합한 반응물질로 판명되었다.

3. 나노 영가철로 부착된 메조기공 실리카는 pH의 조절 없이도 0.1619h<sup>-1</sup>의 높은 반응상수를 보였으며, 이 결과는 실험에 함께 사용한 나노 영가철(0.004h<sup>-1</sup>)보다 같은 조건에서 약 40배 큰 반응성을 나타내었다. 이러한 결과는 넓은 비표면적을 가지는 메조기공 실리카에 부착된 나노크기의 영가철의 상대적으로 많은 분포를 하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

4. 메조기공 입자상 실리카 물질의 함량에 따른 영향에서는 초기 질산성 질소의 농도를 30mg/L로 하였을 때 메조기공 입자상 실리카의 함량이 1g일 때는 약 22%였으나 7g일 때는 65%의 제거 효율을 보였으며, 30g의 메조기공 입자상 실리카 물질이 주입될 경우 30mg/L의 질산성 질소가 완전히 제거 가능한 것으로 관찰되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2006년 환경부 '차세대핵심환경사업'의 지원을 받아 시행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 이병희 (2005) 고농도 지산 및 아질산성 질소 함유 폐수의 생물학적 탈질에 관한 연구, *상하수도학회지*, 19(4), pp. 446-454.
- 이승학 (2005) 무기 오염물에 대해 부착능과 환원능을 동시에 가지는 반응벽체 내 신물질 개발과 그 적용성 평가, 공학박사 학위논문, pp. 52-70, 서울대학교.
- 환경부 (2005) 2004년 지하수 수질추정망 운영결과.
- 환경부 (1997) 환경백서.



5. Leah J. Mathason and Paul G. Tratnyek (1994) Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal, *Environ. Sci. Technol.* **29**(12), pp. 2045-2053.
6. Robert I. Nooney, Mohan Kalyanaraman, Gordon Kennedy, and Edward J. Maginn (2001) Heavy Metal Remediation Using Functionalized Mesoporous Silicas with Controlled Macrostructure, *Langmuir*, **17**(2), pp. 528-533.
7. Seunghee Choe., Yoon-Young Chang., Kyun-Yub hwang., and Jeehyeong Khim (2000) Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron, *Chemosphere*, **41**, pp. 1307-1311.
8. Sinter, D.P., C. Schreier, C. Dhou and M. Reinhard (1996) Treatment of 1,2-Dibromo-3-Chloropropane and Nitrate-Contaminated Water with Zero-Valent Iron or Hydrogen/Palladium Catalysts. *Wat. Res.*, **30**(10), pp. 2315-2322.
9. Sushil R.K., Bruce M., Laurent C., and Heechul C. (2005) Removal of Arsenic (III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(5), pp. 1291-1298.