

《原著》

## 영가철과 여러 가지 산화철 조합공정을 이용한 질산성질소 환원에 관한 연구

송호철<sup>1</sup> · 전병훈<sup>2</sup> · 조동완<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup>세종대학교 환경에너지융합학과

<sup>2</sup>연세대학교 환경공학부

<sup>3</sup>한국지질자원연구원 지구환경연구본부

## Nitrate Reduction by Fe(0)/iron Oxide Mineral Systems: A Comparative Study using Different Iron Oxides

Hocheol Song<sup>1</sup> · Byong-Hun Jeon<sup>2</sup> · Dong-Wan Cho<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environment and Energy, Sejong University

<sup>2</sup>Department of Environmental Engineering, Yonsei University

<sup>3</sup>Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

### ABSTRACT

This paper presents the feasibility of using different iron oxides (microscale hematite (HT), microscale magnetite (MT), and nanoscale maghemite (NMH)) in enhancing nitrate reduction by zero-valent iron (Fe(0)) under two solution conditions (artificial acidic water and real groundwater). Addition of MT and NMH into Fe(0) system resulted in enhancement of nitrate reduction compared to Fe(0) along reaction, especially in groundwater condition, while HT had little effect on nitrate reduction in both solutions. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) analysis showed association of MT and NMH with Fe(0) surface, presumably due to magnetic attraction. The rate enhancement effect of the minerals is presumed to arise from its role as an electron mediator that facilitated electron transport from Fe(0) to nitrate. The greater enhancement of MT and NMH in groundwater was attributed to surface charge neutralization by calcium and magnesium ions in groundwater, which in turn facilitated adsorption of nitrate on Fe(0) surface.

**Key words :** Zero valent iron (Fe(0)), Iron oxide, Nitrate, Groundwater, Electron mediator

### 1. 서 론

질산성질소는 농업 및 축산업이 활발한 농업 지대에 있는 지하수에서 주로 발견되는 높은 수용성의 대표적인 비점오염원 물질이다. 질산성질소는 인간이 섭취 시 암을 유발하거나 내분비계 교란물질인 것으로 보고되어 왔으며, 특히 유아에게 청색증을 유발하는 것으로 알려져 있다 (Hamlin, 2006; Hamlin et al., 2008). 미국 환경청(USA Environmental Protection Agency)은 음용수의 질산성질소 농도 기준치를 10 mg-N/L로 규제하고 있으며, 우리나라

라도 같은 기준을 적용하고 있다(Kite-Powell et al., 2006; Fenton et al., 2009; Burow et al., 2010).

영가철은 지하수 내의 여러 가지 유/무기 물질을 처리하는 데 적용되어져 왔으며, 최근에는 영가철을 이용한 질산성질소 처리에 대한 선행연구가 보고되었다(Cho et al., 2011). 영가철의 반응성은 영가철 자체의 특성 뿐 아니라 pH, 공존 이온들, 온도, 물질 전달, 그리고 용존 산소 등 다양한 인자들이 반응에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 반응성을 증진시키기 위한 여러 연구가 진행되어왔다(Ginner et al., 2004; Huang & Zhang, 2005; Ahn

\*Corresponding author : dwcho@yonsei.ac.kr

Received : 2014. 1. 10 Reviewed : 2014. 1. 21 Accepted : 2014. 1. 22

Discussion until : 2014. 4. 30 까지

et al., 2008; Tang et al., 2012). 그 중 일부 연구에서는 영가철에 의한 질산성질소 처리 효율을 높이기 위해 여러 가지 종류의 충전제를 개발하고 적용한 사례도 있다 (Liao et al., 2003; Ruangchainikom et al., 2006; Cho et al., 2010; Zhang et al., 2011; Xu et al., 2012; Xu and Wang, 2013). 그 중 나노입자 크기의 마그네타이트 (magnetite)는 영가철 반응에 보조제로 첨가할 경우, 영가철의 반응성을 증진시키는 것으로 보고되었다(Wu et al., 2009; Lv et al., 2012). Wu et al.(2009)는 첨가한 마그네타이트가 영가철 표면 상에서 전자 전달체 역할을 함으로써 영가철에 의한 6가 크롬의 환원을 증진시키는 것으로 보고하였으며, Lv et al.(2012)는 나노 영가철/나노 마그네타이트 반응조에서 나노 마그네타이트가 나노 영가철 표면의 급격한 산화를 방지하여 지속적인 반응성을 유지하도록 도움을 준다고 보고하였다.

본 연구진의 선행 연구에서는 영가철 공정에 입상 철 수산화물(Granulr ferric hydroxide)를 주입하여 수용액상에서 마그네타이트를 생성시켜 지하수 환경에서 질산성질소 제거율을 크게 증진시켰다(Song et al., 2013). 그러나 타 선행 연구에서는 지하수 환경이 아닌 증류수 조건에서는 단순한 마그네타이트 주입은 영가철 반응에 큰 영향을 주지 않은 것으로 관찰되었다(Xu et al., 2012). 따라서 마그네타이트에 의한 영가철 반응 증진 효과는 수용액의 조건에 따라 다르게 나타날 수 있으며, 이에 대한 구체적인 정보는 아직 부족한 상태이다.

본 연구에서는 두 가지 형태의 수용액(증류수와 지하수)을 이용하여 영가철 공정에 미치는 마그네타이트의 영향을 살펴보고자 하였다. 또한, 마그네타이트의 산화된 형태라고 알려진 마그헤마이트(maghemite) 광물의 영향도 알아보고자 하였다. 마그헤마이트는 일부 연구자들에 의하면 영가철 표면을 덮을 경우 비활성화 층을 이루는 것으로 여겨져 왔다. 그리고 헤마타이트(hematite)를 이용하여 자성이 없는 철 산화물들도 증진 효과가 있는지 관찰하였다. 증진 효과가 뚜렷한 철 산화물들의 경우에는 영가철 반응조에서 광물 용량에 따른 영향 실험을 수행하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

실험에 사용된 철 산화물들은 마이크로 크기(입자 크기 <math>< 5 \mu\text{m}</math>, 95%)의 헤마타이트(HT), 마이크로 크기(입자 크기 <math>< 5 \mu\text{m}</math>, 95%)의 마그네타이트(MT)와 나노 크기(입자 크기 <math>< 50 \text{ nm}</math>,  $\geq 99\%$ )의 마그헤마이트(NMH)로 Sigma-

Aldrich(USA)로부터 구입하여 사용하였다. 영가철(Fe(0))은 125-150  $\mu\text{m}$  크기로 일본의 Junsei(Japan) 회사에서 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 용액 중 하나인 오염 지하수(GW)는 대한민국 충청남도 홍성에서 채취하여 플라스틱 용기에 봉인하여 실험실에 가져와 사용하였다. GW 용액 성상은 칼슘 이온 107, 마그네슘 이온 35, 나트륨 이온 10, 칼륨 이온 5, 중탄산염 이온 121, 염소 이온 138, 황산염 이온 32, 질산성질소 32 mg/L이며, 용액 pH는 7.3이다. 또 다른 용액 중 하나인 증류수 시료(AAW)는 질산성질소로 오염된 산성폐수를 가정하여 제조하였으며, 제조는 질산나트륨 시약을 증류수에 용해시킨 후 1 N HCl 용액으로 용액 pH를 3.2로 조절한 후, 용액의 질산성질소 농도를 GW 용액의 질산염 농도 수준과 유사한 29.9 mg/L로 조절하였다.

### 2.2. 실험 방법

모든 실험은 회분식 실험으로 진행되었으며, 반응 용기는 25 mL 부피의 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 반응조를 이용하였다. GW와 AAW 용액 두 가지 조건에서 영가철/철 산화물 공정들의 질산염 환원 반응 속도를 비교하기 위해 20 mL 용액을 0.2 g 영가철과 0.1 g 철 산화물들(HT, MT, NMH)을 해당 반응 용기들에 주입하여 실험을 수행하였다. 24시간 동안 정해진 시간에 따라 샘플링하여 0.45  $\mu\text{m}$  PVDF 필터(Whatman, USA)로 여과하였다. 영가철과 철 산화물들의 용량에 따른 질산염 제거율 변화를 관찰하기 위해 영가철 용량은 0.02-1 g, MT와 NMH 용량은 0.02-0.4 g까지 변화시켜 24시간 반응 후 샘플링하였다. 반응 용기는  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  온도 조건에서 150 rpm 속도로 교반기에서 반응시켰고, 마찬가지로 정해진 시간에 따라 샘플링 하여 여과한 후 냉장 보관( $4^\circ\text{C}$ )하였다. 여과된 반응 용액들의 pH는 일본의 Horiba 회사 제품을 사용하여 측정하였다. 암모늄 이온 농도는 C-MAC 회사 제품의 네슬러(Nessler) 발색 용액들을 발색시킨 후 DR/4000 분광 분석기로 측정하였다. 그 밖에 양이온은 유도 결합형 플라즈마 분광분석기(inductively coupled plasma-Atomic Emission Spectroscopy)로, 음이온은 이온 크로마토그래피로(ion chromatography) 농도를 측정하였다. 반응 후 영가철/철 산화물들의 표면 대한 성상을 살펴보기 위해 24시간 동안 반응시킨 반응물들(영가철, 영가철/MT, 그리고 영가철/NMH)을 용액에서 분리시켜 증류수로 여러 번 세척 후 건조시켰다. 건조시킨 반응물들은 전계방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, Sirion, 네덜란드)로 성상 분석을 수행하였다.

### 3. 실험 결과 및 토의

#### 3.1. 반응매체들의 특성 분석

Table 1에 실험에 사용된 영가철, HT, MT, 그리고 NMH의 BET 비표면적 분석 결과를 나타내었다. 상대적으로 입자크기가 큰 영가철은 0.56 m<sup>2</sup>/g으로 가장 작은 표면적을 가지는 것으로 나타났으며, 마이크로 크기를 가지는 HT와 MT는 각각 5.26과 6.05 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 가진 것으로 관찰되었다. 나노 크기의 NMH는 가장 높은 표면적인 40.06 m<sup>2</sup>/g의 수치를 보였다. 영가철 단독 공정과 영가철/철 산화물들(MT, NMH) 조합 공정에서 나온 반응물들의 표면에 대한 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM) 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 반응 후 영가철 표면 분석 결과, 침상의 침전물들이 표면에 붙어있는 것으로 관찰되었다. 이는 반응 중에 발생하는 2가철이 높은

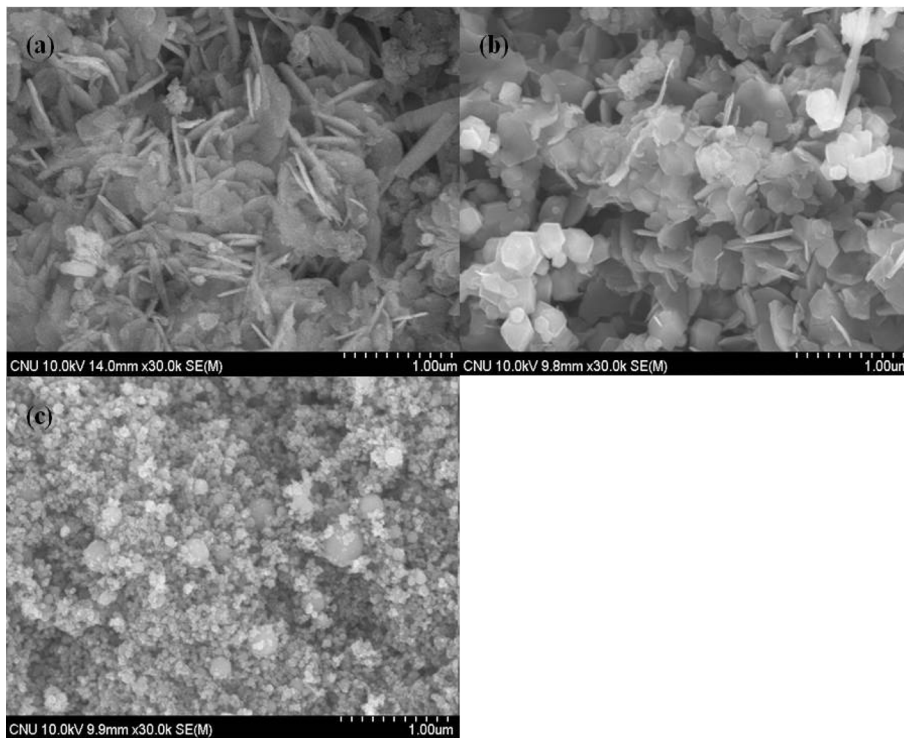
**Table 1.** BET surface area of used materials (a) Fe(0), (b) HT, (c) MT, and (d) NMH

Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
Fe(0)	0.56
HT	5.26
MT	6.05
NMH	40.06

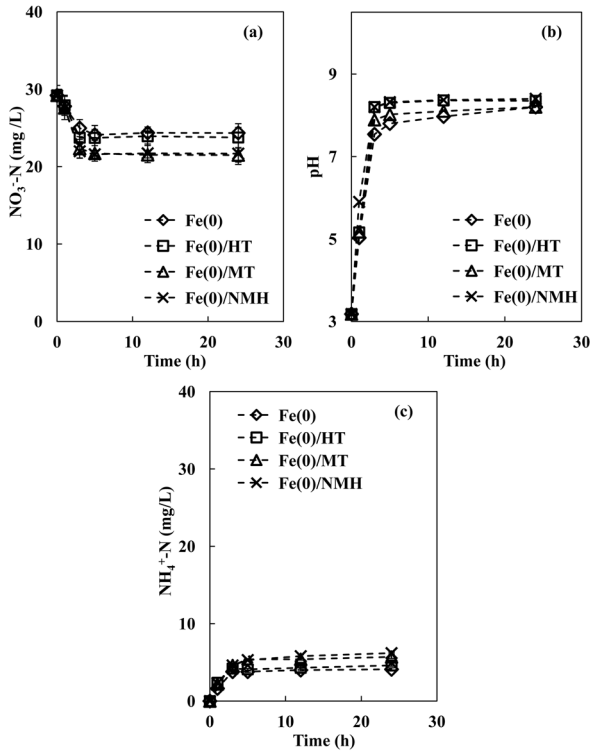
수중 pH 조건에서 발생하는 철 부산물들이나 칼슘/마그네슘계 침전물들(탄산칼슘, 탄산마그네슘 등)이 영가철 표면을 덮은 것으로 추정된다(Fig. 1a). Fig. 1b를 보면, MT로 추정되는 마이크로 크기의 육각형 입자들이 영가철 표면을 덮고 있는 것으로 나타났다. 또한, 나노 크기의 NMH 입자들도 영가철 표면을 고르게 덮고 있는 것을 확인하였다(Fig. 1c). 영가철 표면에서 관찰되는 안정된 철 산화물들의 침착은 영가철과 철 산화물들 모두 자성을 지니고 있어 용이하게 서로 붙어 있는 것으로 사료된다(Bae and Lee, 2010).

#### 3.2. AAW 용액 내 영가철/철 산화물

AAW 용액은 1 N HCl 용액으로 pH가 3.2로 조절된 산성 용액으로 질산성질소 이외에 염소 이온이 약 35 mg/L 검출되었다. AAW 용액 내에서 영가철/철 산화물 공정들은 전반적으로 반응 초기 3시간 동안 질산염 농도가 급격하게 저감되다가 그 이후로 반응이 더 이상 일어나지 않는 유형을 보였다(Fig. 2a). Fig. 2b를 보면, AAW 용액 내 영가철 공정들 모두 반응 3시간 동안 pH가 3.2에서 9 내외까지 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 영가철에 의한 질산염 환원 반응 과정에서 수소 이온(H<sup>+</sup>)을 소모하기 때문이다. 알칼리 환경에서는 지속적으로 이용 가능한 수소 이온을 부족하여 영가철 공정들의 반응성



**Fig. 1.** FE-SEM images of surfaces of (a) Fe(0), (b) Fe(0) / MT, and (c) Fe(0) / NMH.



**Fig. 2.** Variation of (a) nitrate concentration, (b) solution pH, and (c) generated ammonium concentrations in Fe(0) only, Fe(0)/HT, Fe(0)/MT, and Fe(0)/NMH in AAW solution as a function of time, respectively (Fe(0) = 10 g/L; iron oxide = 5 g/L; Initial nitrate-N concentration = 32 mg/L).

이 저하되는 것으로 추정된다. 또한, 급격한 pH 증가와 함께 인해 철 부산물 및 칼슘/마그네슘계 침전물들이 영가철 표면을 덮으면서 영가철의 비활성화를 가져오는 것으로 알려져 있다(Cho et al., 2010).

영가철에 의한 질산염 환원 반응은 암모늄 이온을 부산물로 생성하였다(Fig. 2c). AAW 용액 내 모든 영가철 공정들에서 질산성질소의 82.4-95.0% 변환율로 암모늄 이온이 생성되는 것으로 나타났다. 선행 연구 결과(Cho et al., 2010; Song et al., 2013)에서 보여진 80-101% 변환율 범주는 대부분의 질산성질소는 영가철에 의해 암모늄 이온으로 변환된다는 본 실험 결과를 뒷받침한다.

철 산화물들 종류에 따른 영가철 반응들을 살펴보면, 영가철 단독 공정과 영가철/HT 조합 공정 간에는 질산성질소 제거율 차이가 거의 나타나지 않았다(Fig. 2a). 이는 HT가 영가철 공정에 영향을 거의 주지 않았다는 것을 말한다. 반면에, 유사한 비표면적을 가진 MT의 경우에는 영가철 단독 공정에 비해 약 3.3% 제거 효율이 증가한 것으로 관찰되었다. 반응 초기 3시간 동안 보여지는 MT에 의한 증진 효과는 MT의 높은 전기 전도도( $10^2$ - $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

와 좁은 밴드갭(0.1 eV)에 기인한 것으로 추정된다. 영가철에 표면에 침착된 MT 입자가 영가철에서 제공하는 전자를 질산염 이온에게 전달하는 전자 전달체 역할을 하는 것으로 사료된다. 영가철/NMH의 경우에는 높은 전기 전도도와 상대적으로 높은 비표면적( $40.06 \text{ m}^2/\text{g}$ )을 가지고 있음에도 불구하고 영가철/MT 제거 효율 19.5%과 유사한 제거 효율인 19.9%을 보였다. 이는 NMH가 갖고 있는 밴드갭의 수치가 2.0 eV로 MT에 비해 전자 전달이 용이하지 않았기 때문으로 사료된다. 전반적으로 AAW 용액 내에서 철 산화물들에 의한 증진 효과가 크지 않은 것으로 나타났다.

### 3.3. GW 용액 내 영가철/철 산화물

AAW와 GW 용액 내 영가철 공정들의 반응 속도를 시간대별(반응 3시간과 24시간)로 수치 비교 분석하기 위해 반응 속도 상수값( $k_{\text{obs}}$ )을 아래와 같은 식 (1)을 이용하여 도출하였다.

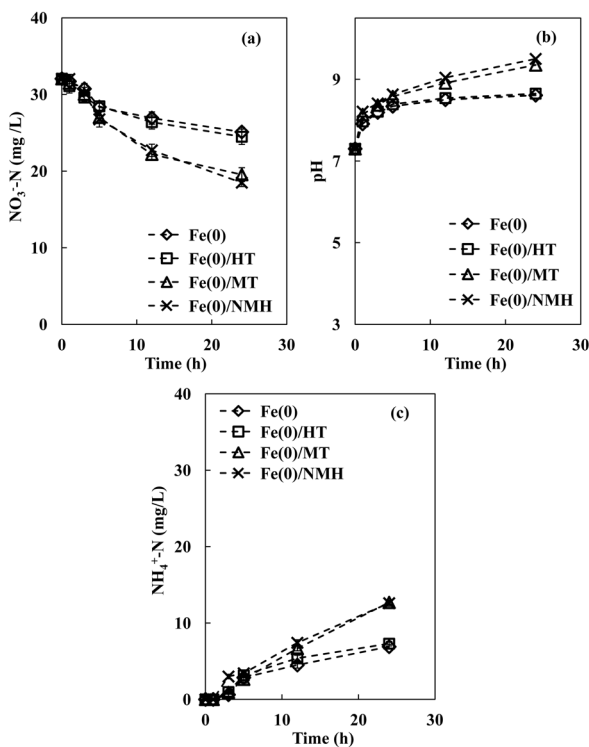
$$\ln \frac{[\text{NO}_3^- - \text{N}]_t}{[\text{NO}_3^- - \text{N}]_0} = -k_{\text{obs}} t \quad (1)$$

$[\text{NO}_3^- - \text{N}]_0$ 와  $[\text{NO}_3^- - \text{N}]_t$ 는 각각 초기 질산성질소 농도(mg/L)와 반응 t 시간에서 측정된 질산성질소 농도(mg/L)를 말한다. 도출된  $k_{\text{obs}}$  값, 질산성질소 제거율(%), 그리고 최종 pH를 Table 2에 도시하였다.

AAW 용액과 달리 GW 용액 내 영가철 공정들에서 질산성질소 환원반응은 비교적 느리게 일어났다(Fig. 3a). 반응 3시간에서  $k_{\text{obs}}$  값을 살펴보면, AAW 용액의 경우에는 0.0689-0.0795 1/h이고, GW 용액의 경우에는 0.0136-0.0269 1/h 범위의 값을 나타내었다. 그러나, AAW 용액에서는 3시간 이후 더 이상의 영가철 반응이 거의 일어나지 않았지만 GW 용액에서는 지속적으로 영가철 반응이 일어나 반응 24시간 후 질산성질소 제거 효율이 21.7-35.3%으로 AAW 용액 내 영가철 공정들의 제거 효율(16.6-19.9%)보다 높은 것으로 나타났다. 또한, AAW 용액과 마찬가지로 지하수 환경에서도 영가철 반응에 의해 제거된 질산성질소는 90% 이상이 암모늄이온으로 변환되었다. GW 용액 내에서 일어나는 영가철 공정들의 지속적인 반응성은 지하수에 존재하는 중탄산염 이온( $\text{HCO}_3^-$ )이 중요한 역할을 한 것으로 추정된다. Fig. 3b를 보면, 상대적으로 높은 pH 조건(7.3)에도 불구하고 중탄산염 이온이 수소 이온을 지속적으로 제공하는 pH 완충 작용을 함으로써 영가철/질산염 반응을 유지한 것으로 보인다. Liu et al.(2009)도 영가철/6가 크롬 이온 반응조에서 중

**Table 2.** Nitrate removal efficiencies (RE) and final pH of Fe(0) / minerals in AAW and GW solutions during reaction times of 3 h and 24 h, respectively. (Initial nitrate-N concentration = 32 mg/L; Fe(0) = 10 g/L; minerals = 5 g/L)

		$k_{3h}$ (1/h)	RE_3 h (%)	$k_{24h}$ (1/h)	RE_24 h (%)	Final pH
AAW (pH 3.2)	Fe(0)	0.0689	16.5 ± 0.2	0.0108	16.6 ± 0.2	8.20
	Fe(0) / HT	0.0702	16.8 ± 0.1	0.0110	17.1 ± 0.1	8.21
	Fe(0) / MT	0.0795	19.1 ± 0.3	0.0128	19.5 ± 0.1	8.35
	Fe(0) / NMH	0.0795	19.2 ± 0.2	0.0124	19.9 ± 0.2	8.40
GW (pH 7.3)	Fe(0)	0.0136	4.1 ± 0.1	0.0125	21.7 ± 0.2	8.60
	Fe(0) / HT	0.0179	4.5 ± 0.2	0.0132	23.6 ± 0.2	8.65
	Fe(0) / MT	0.0213	5.8 ± 0.1	0.0199	32.7 ± 0.2	9.35
	Fe(0) / NMH	0.0269	6.3 ± 0.1	0.0216	35.3 ± 0.2	9.50



**Fig. 3.** Variation of (a) nitrate concentration, (b) solution pH, and (c) generated ammonium concentrations in Fe(0) only, Fe(0)/HT, Fe(0)/MT, and Fe(0)/NMH in GW solution as a function of time, respectively (Fe(0) = 10 g/L; iron oxide = 5 g/L; Initial nitrate-N concentration = 32 mg/L).

탄산염 이온이 pH 완충 작용을 통해 6가 크롬 이온 환원시키는 영가철 반응을 돕는 것으로 보고하고 있다.

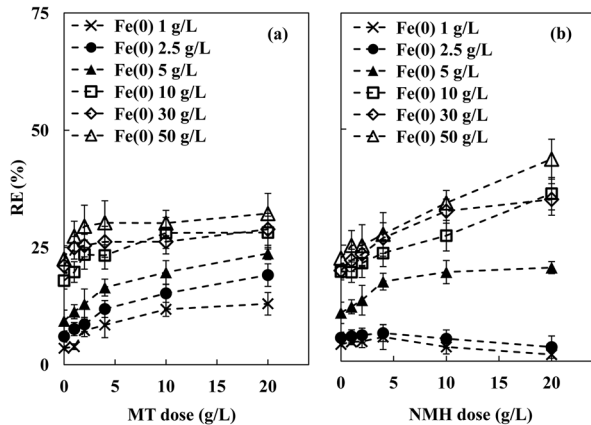
GW 용액 내에서 철 산화물 종류에 따른 영가철 공정들의 제거 효율들을 살펴보면(Table 2), HT가 약 2% 영가철 반응의 증진 효과를 가져온 것은 영가철 반응조에서 생성되는 그린러스트(green rust)와 관련이 있을 수 있다. 탄산염 이온, 염소 이온, 그리고 황산염 이온 등 음이온이 풍부하게 존재하는 지하수 환경에서 영가철 반응 중에 생

성되는 그린러스트는 질산염 이온에 대한 2차적인 환원제 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Hansen et al., 2001; Choe et al., 2004). 영가철 반응에 의해 배출된 2가철 이온들이 HT 표면에 흡착된 후 그린러스트가 생성되어 HT 표면이 2차적인 반응제 역할을 했을 가능성이 있다. 이는 영가철/점토광물이나 영가철/적니 반응조에서 관찰된 점토광물 표면에 그린러스트가 생성되어 보다 높은 질산염 환원 제거율을 보인 선행 연구 실험 결과들과 유사하다(Cho et al., 2010; Cho et al., 2011).

GW 조건에서 MT와 NMH에 의한 증진 효과는 HT에 비해 매우 큰 것으로 나타났다. MT와 NMH의 전자전달체 역할을 증진될 수 있었던 것은 지하수 환경에 존재하는 칼슘과 마그네슘 이온과 관련이 깊다고 할 수 있다. 일반적으로 영가철의 반응에 있어서 반응체의 표면 전하가 오염물질 제거능에 영향을 준다는 것으로 알려져 있다(Lv et al., 2012). Potapova et al.(2011)의 선행 연구 결과에 의하면, 10 mM NaCl 용액 내에서 철 산화물들 표면 전하가 pH 7에서 전하 전위 -28 mV 값을 보였지만, 3.3 mM 농도의 CaCl<sub>2</sub>가 주입된 경우 표면 전하가 알칼리 환경에서도 양전하로 대전되는 것을 관찰되었다. 반응체 표면과 피반응 물질의 전하 형태가 동일한 경우 전기적 반발력(electrostatic repulsion)에 의해 반응이 저하되고, 다른 경우에는 전기적 이끌림(electrostatic attraction)이 반응을 촉진시킬 수 있다. 수중에 존재하는 칼슘과 마그네슘 이온이 MT와 NMH 표면을 알칼리 환경에서 음전하로 대전되어 있는 것을 중화시킴으로써 반응이 촉진된 것으로 추정된다.

**3.4. 영가철과 철 산화물들 용량에 따른 영향**

Fig. 4에 GW 용액 내에서 영가철(1-50 g/L)과 철 산화물들(0-20 g/L)의 용량에 따른 24시간 반응 후 질산성질소 제거율을 나타냈다. 철 산화물들 주입이 없는 조건에서 영



**Fig. 4.** Effect of (a) MT and (b) NMH dose on nitrate removal efficiency in GW solution at different Fe(0) loading (Initial nitrate-N concentration = 32 mg/L; contact time = 24 h; Fe(0) = 1-50 g/L; minerals = 1-20 g/L) \*RE : removal efficiency.

가철 용량을 1부터 30 g/L까지 증가시킨 결과 3.3에서 23.9%까지 증가하였다. 그러나 30 g/L 초과하는 용량이 주입되는 경우 더 이상의 질산성질소 제거율 상승은 없었다. 그 이유는 많은 양의 영가철이 용액 중의 물분자를 환원시킴으로써 발생하는 수산화이온이 용액의 pH를 급격히 증가시킴에 따라 영가철 표면에 피막이 형성되어 전자전달 반응을 저해하기 때문이라고 사료된다. MT의 경우에는 10 g/L까지 비례적으로 제거율이 증가하는 것을 관찰하였다(Fig. 4a). 10 g/L 초과한 경우, 더 이상의 증진 효과가 나타나지 않았다. 마이크로 크기의 MT가 영가철 표면에 포화상태까지 침착된 후에는 더 이상 입자들이 붙지 못하여 영가철 반응을 돕지 못한 것으로 추정된다. 50 g/L 영가철 단독 공정의 질산성질소 제거율 23.9%를 고려하면, 약 38% 제거율을 보인 10 g/L 영가철과 20 g/L MT 조합 공정을 보인 것은 영가철 용량을 조절하기 보다는 MT 용량을 조절하는 것이 질산성질소 제거율 증진시키는데 효과적이라는 것을 알 수 있다. 적은 용량의 영가철 용량(5 g/L 이하) 조건에서 NMH가 오히려 영가철 반응을 저하시키는 것으로 나타났다. 이는 영가철 용량에 비해 큰 용량의 NMH 입자들이 영가철 표면을 덮음으로써 상대적으로 낮은 전기 전도도 때문에 영가철로부터 전달된 전자들을 소모해버리는 것으로 추정된다. 반면에, 영가철 용량이 충분한 10 g/L 이상인 경우에는 NMH의 전자전달체 역할이 활발한 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 영가철에 의한 질산성질소 환원 반응에

미치는 철 산화물들의 영향을 알아보기 위해 두 가지 형태의 용액들(인공 산성 폐수 AAW와 실제 오염 지하수 GW)과 철 산화물들(HT, MT, 그리고 NMH)을 이용하여 비교 연구를 수행하였다. 본 연구로부터 도출된 주요 결과들을 요약 및 정리하면 아래와 같다.

- 1) 영가철에 의한 질산성질소 환원 반응은 AAW 용액에서는 반응초기에는 빠르게 일어났지만 반응 3시간 이후에는 더 이상 진행되지 않았다. 그러나 지하수 환경에서는 중탄산염 이온의 pH 완충작용에 의해 지속적으로 일어났다.
- 2) 철 산화물들 중 HT는 영가철 반응에 큰 영향을 주지 못하였지만, 지하수 환경에서 MT와 NMH는 질산성질소 제거율을 크게 증진시켰다.
- 3) MT와 NMH 용량이 증가함에 따라 질산성질소 제거율은 증가되었는데, NMH 경우에는 낮은 영가철 용량 하에서는 영가철 반응을 오히려 저해하는 것으로 관찰되었다. 영가철 용량을 조절하기 보다는 철 산화물들의 용량을 조절하는 것이 제거 효율을 높이는 것이 용이한 것으로 나타났다.
- 4) 전반적으로 본 실험 결과들을 토대로 지하수 환경에서 영가철 공정에 MT와 NMH를 첨가시키는 것이 질산성질소 제거에 효과적인 것으로 나타났다.

#### 사 사

이 논문은 2011년도 세종대학교 교내연구비 지원에 의한 논문임.

#### 참 고 문 헌

- Ahn, S.C., Oh, S.-Y., and Cha, D.K., 2008, Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures, *J. Hazard. Mater.*, **156**, 17-22.
- Bae, S. and Lee, W., 2010, Inhibition of nZVI reactivity by magnetite during the reductive degradation of 1,1,1-TCA in nZVI/magnetite suspension, *Appl. Catal. B: Environ.*, **96**, 10-17.
- Burow, K.R., Nolan, B.T., Rupert, M.G., and Dubrovsky, N.M., 2010, Nitrate in groundwater of the United States, 1991-2003, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 4988-4997.
- Cho, D.-W., Chon, C.-M., Jeon, B.-H., Kim, Y., Khan, M.A., and Song, H., 2010, The role of clay minerals in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron, *Chemosphere*, **81**, 611-616.
- Cho, D.-W., Abou-Shnab, R.A.I., Kim, Y., Jeon, B.H., and

- Song, H., 2011, Enhanced reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron with activated red mud, *Geosys. Eng.*, **14**, 65-70.
- Choe, S., Liljestrand, H.M., and Khim, J., 2004, Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Appl. Geochem.*, **19**, 335-342.
- Fenton, O., Richards, K.G., Kirwan, L., Khalil, M.I., and Healy, M.G., 2009, Factors affecting nitrate distribution in shallow groundwater under a beef farm in South Eastern Ireland. *J. Environ. Manage.*, **90**, 3135-3146.
- Ginner, J.L., Alvarez, P.J.J., Smith, S.L., and Scherer, M.M., 2004, Nitrate and Nitrite Reduction by Fe<sup>0</sup>: Influence of Mass Transport, Temperature, and Denitrifying Microbes, *Environ. Eng. Sci.*, **21**, 219-229.
- Hamlin, H.J., 2006, Nitrate toxicity in Siberian sturgeon (*Acipenser baeri*), *Aquaculture*, **253**, 688-693.
- Hamlin, H.J., Moore, B.C., Edwards, T.M., Larkin, I.L.V., Boggs, A., High, W.J., Main, K.L., and Guillette Jr., L.J., 2008, Nitrate-induced elevations in circulating sex steroid concentrations in female Siberian sturgeon (*Acipenser baeri*) in commercial aquaculture, *Aquaculture*, **281**, 118-125.
- Hansen, H.C.B., Guldborg, S., Erbs, M., and Bender Koch, C., 2001, Kinetics of nitrate reduction by green rusts-effects of interlayer anion and Fe(II): Fe(III) ratio, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 81-91.
- Huang, Y.H. and Zhang, T.C., 2005, Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe<sup>2+</sup>, *Water Res.*, **39**, 1751-1760.
- Kite-Powell, A.C. and Harding, A.K., 2006, Nitrate contamination in Oregon well water: Geologic variability and the public's perception, *J. Am. Water Resour. Assoc.*, **42**, 975-987.
- Liao, C.-H., Kang, S.-F., and Hsu, Y.-W., 2003, Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide, *Water Res.*, **37**, 4109-4118.
- Liu, T., Rao, P., and Lo, I.M.C., 2009, Influences of humic acid, bicarbonate and calcium on Cr(VI) reductive removal by zero-valent iron. Influences of humic acid, bicarbonate and calcium on Cr(VI) reductive removal by zero-valent iron, *Sci. Total Environ.*, **407**, 3407-3414.
- Lv, X., Xu, J., Jiang, G., Tang, J., and Xu, X., 2012, Highly active nanoscale zero-valent iron (nZVI)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions, *J. Colloid Interf. Sci.*, **369**, 460-469.
- Potapova, E., Yang, X., Grahm, M., Holmgren, A., Forsmo, S.P.E., Fredriksson, A., and Hedlund, J., 2011, The effect of calcium ions, sodium silicate and surfactant on charge and wettability of magnetite, *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **386**, 79-86.
- Ruangchainikom, C., Liao, C.-H., Anotai, J., and Lee, M.-T., 2006, Effects of water characteristics on nitrate reduction by the Fe<sup>0</sup>/CO<sub>2</sub> process, *Chemosphere*, **63**, 335-343.
- Song, H., Jeon, B.-H., Chon, C.-M., Kim, Y., Nam, I.-H., Schwartz, F.W., and Cho, D.-W., 2013, The effect of granular ferric hydroxide amendment on the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron, *Chemosphere*, **93**, 2767-2773.
- Tang, C., Zhang, Z., and Sun, X., 2012, Effect of common ions on nitrate removal by zero valent iron from alkaline soil, *J. Hazard. Mater.*, **231-232**, 114-119.
- Wu, Y., Zhang, J., Tong, Y., and Xu, X., 2009, Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1640-1645.
- Xu, J., Hao, Z., Xie, C., Lv, X., Yang, Y., and Xu, X., 2012, Promotion effect of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on nitrate reduction using zero-valent iron, *Desalination*, **284**, 9-13.
- Xu, L.J. and Wang, J.L., 2013, Degradation of chlorophenols using a novel Fe<sup>0</sup>/CeO<sub>2</sub> composite, *Appl. Catal. B: Environ.*, **142-143**, 396-405.
- Zhang, Y., Li, Y., Li, J., Hu, L., and Zheng, X., 2011, Enhanced removal of nitrate by a novel composite: Nanoscale zero valent iron supported on pillared clay, *Chem. Eng. J.*, **171**, 526-531.