

## 2가철 시멘트 수화물에 의한 질산성 질소의 제거

### Removal of Nitrate by Ferrous Cement Hydrates

강완협 · 박태숙 · 박주양\*

Kang, Wan-Hyup · Park, Tae-Sook · Park, Joo-Yang\*

한양대학교 토목공학과

(2004년 10월 27일 논문 접수; 2005년 1월 24일 최종 수정논문 채택)

#### Abstract

Ferrous cement hydrates made from hydrating Portland cement doped with Fe (II) were reported to reductively dechlorinate chlorinated organics and to reduce Cr (VI) to Cr (III). In this study, kinetics of nitrate removal by ferrous cement hydrates were investigated. Nitrate removal kinetics were characterized by experimental variables such as cement hydration, amount of cement addition, Fe (II) dose, pH, and by-products. As a result, hydrated cement showed better performances than non-hydrated cement due to the formation of LDH (layered double hydroxide). Doping of Fe (II) into the cement was found to improve removal efficiency at high pHs by association with Fe (II) sorbed on cement hydrates as a reactive reductant. Reduction of nitrate produced ammonium as a major product, which accounted for 63.5% of the final products, and nitrite (0.15%) as a minor product. These results indicate that the developed media are effective as sorbent/reducing agents in the nitrate removal and the reaction mechanisms of nitrate removal are sorption and reduction.

**Key words:** nitrate, ferrous cement hydrates, layered double hydroxide, sorption, reduction

**주제어:** 질산성 질소, 2가철 시멘트 수화물, LDH, 흡착, 환원

#### 1. 서론

지하수에 대한 생활용수로서의 의존도가 증가함에 따라 깨끗한 지하수의 보존을 위한 노력과 함께 오염된 지하수의 정화 기술 확보는 매우 중요하다. 특히 질산성 질소( $\text{NO}_3^-$ )에 의한 지하수 오염은 2002년 환

경부 조사에 따르면 1522개 조사지역 중 농업지역과 공단지역, 그리고 일반폐기물지역 등 44개의 지역에서 음용수 수질 기준(10mg/L)보다 3배 이상의  $\text{NO}_3^-$ 가 검출되는 등 전국적으로 오염되어 있어, 이에 대한 대책 마련이 필요하다(환경부, 2002).

$\text{NO}_3^-$ 를 제거하는 기술로는 이온교환, 역삼투, 생물학적 탈질, 화학적 환원 등이 있다. 이들 기술 중 이

\*Corresponding author Tel : +82-2-2290-0411, E-mail : jooypark@hanyang.ac.kr (Park, J.Y.)

온교환법과 생물학적 탈질법이 가장 널리 사용되고 있다. 이온교환법은  $\text{NO}_3^-$ 를 완전히 분해 시키지 못하며, 잦은 재생이 필요하다는 단점이 있으며, 종속성 미생물을 이용한 탈질(heterotrophic denitrification)은 반응이 느리고 불완전하며, 외부 탄소원 투여와 잉여 슬러지의 발생으로 운영비가 과도하게 소모되는 문제를 가지고 있다(Batchelor and Lawrence, 1978; Moon et al., 2004). 최근에는 2가와 3가의 금속으로 이루어진 green rust나 수산화 철, 0가철( $\text{Fe}(0)$ )을 이용한 화학적 환원처리 방법이 주목을 받고 있다(최승희·김지형, 2003; Hansen et al., 1996; Cheng et al., 1997; Huang et al., 1998; Alowitz and Scherer, 2002; Su and Puls, 2004). 그러나  $\text{Fe}(0)$ 은  $\text{NO}_3^-$ 를 환원시켜 더욱 엄격한 수질기준이 적용되는 물질인 암모니아성 질소를 생성하며, 오염물질의 높은 제거율을 얻기 위해서는 많은 양의 금속과 반응시간을 요구하는 점이 단점으로 지적되고 있다. 또한, 환원능력을 가지고 있는 2가철( $\text{Fe}(II)$ )은 재활용이 가능하다는 점에서 경제적이지만 실질적으로  $\text{Fe}(II)$ 만을 이용하면 반응속도가 느리고, 많은 양이 필요하여 이를 보완하기 위해 추가적으로 매질을 첨가하는 기술이 필요하다. 이에 최근 염소계 유기화합물 및  $\text{Cr}(VI)$  제거에 있어서 강력한 환원능을 보이고 있는  $\text{Fe}(II)$ 로 개질된 시멘트 매질(2가철 시멘트 수화물)에서의  $\text{NO}_3^-$ 의 거동을 관찰하였다. 시멘트는  $\text{Fe}(II)$ 로 개질되었을 경우, 수화되면서 green rust와 같이  $\text{Fe}(II)$ 을 포함한 LDH(layered double hydroxide) 계열의 광물 형성을 촉진시켜 염소계 유기용제의 환원성 분해 뿐만 아니라 중금속에 대해서도 효과적인 이온교환/흡착능을 보여주고 있다(박현진 등, 2003; 김중호 등, 2004; Hwang and Batchelor, 2000; Park et al., 2003). 또한, 이 기술을 이용한 화학적 처리 기술은 저렴한 매질 사용에 의한 경제성과 분해성 고형화/안정화(degradative solidification/stabilization, DS/S) 기술에 의한 폐기물 및 토양/지하수 오염물질 처리 적용성에서 주목받고 있어 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다(김중호

등, 2004; 정용진 등, 2004; Hwang and Batchelor, 2001).

따라서 본 연구에서는  $\text{NO}_3^-$ 를 제거하기 위하여 시멘트 수화물의 적용가능성을 평가하였고, 제거율을 향상시키고자  $\text{Fe}(II)$  개질에 의한 영향을 회분식 실험을 수행하여 고찰하였다. 또한, 시멘트의 수화 여부, 시멘트의 첨가량,  $\text{Fe}(II)$ 의 농도, pH, 부산물 등의 여러 가지 실험변수에 의한 영향을 고찰하여 반응기작 및 최적의 반응조건을 찾고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

시멘트는 쌍용시멘트 사의 보통 포틀랜드 시멘트(Type I)를 사용하였으며, 본 시료의 화학 조성은 Table 1에 나타난 바와 같다(쌍용시멘트, 2002).  $\text{Fe}(II)$ (99.5%, ferrous sulfate)은 Acros Organics,  $\text{NO}_3^-$ (99.7%, potassium nitrate)는 Aldrich Chemical로부터 구입하여 실험에 사용하였다. pH 변화에 따른 동력학 고찰을 위하여 사용한 염산은 적정 pH 유지를 위해 2N로 제조하여 적정량을 탈이온수(deionized water)에 용해시켜 사용하였다.

### 2.2. 회분식 슬러리 반응조

Fig. 1은 본 실험에 사용된 회분식 반응조를 나타낸 것이다. 1L 용량의 filtering flask를 회분식 슬러리 반응조로 사용하였으며, 반응기 내에는 실험 전 30분 동안 아르곤 가스를 주입시켜 무산소 상태를 유지시켰다. 반응은 magnetic bar를 이용하여 상온( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ )에서 균일하게 혼합시키면서 진행하였으며, 발생하는 가스를 측정하기 위해 manometer를 설치하였다. 시멘트와 수용액의 비는 중량비(w/w)로서 0.05가 되도록 시멘트와 탈이온수를 채운 뒤  $\text{NO}_3^-$ 를 주입하였다.

Table 1. Chemical composition of the Portland cement

Oxide	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	LOI*
Composition (wt %)	63.41	21.96	5.27	3.44	2.13	0.15	1.02	1.86	0.78

\*Loss on ignition.

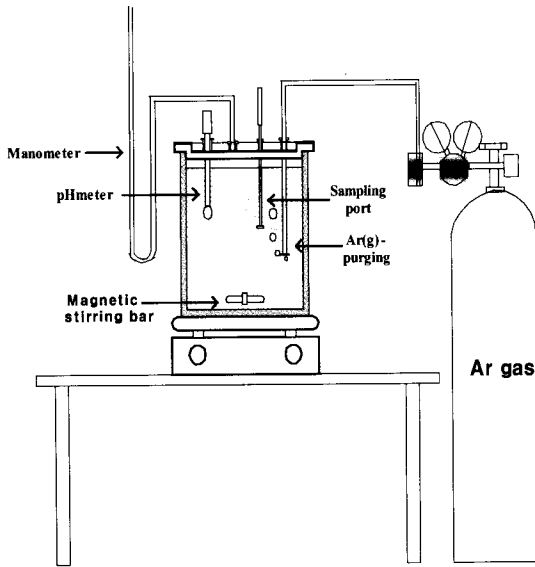


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

### 2.3. 시멘트에 의한 $\text{NO}_3^-$ 제거 실험

시멘트에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 시 시멘트 수화물내의 유효성분으로 추정되는 LDH 계열의 광물 형성을 촉진시키기 위하여 수용액상에 시멘트를 18시간 동안 수화반응 시킨 후  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 동력학을 관찰하였다. 또한, 시멘트에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 기작을 규명하기 위해 흡착실험을 수행하였다. 흡착실험은 수용액과의 비 5%의 시멘트를 18시간 동안 수화반응 시킨 후 다양한  $\text{NO}_3^-$ 의 농도(0.5~10mM)를 주입하여 2시간 동안 반응시켜 시료를 분석하였다. 2시간 반응시킨 후  $\text{NO}_3^-$ 를 분석한 이유는 수화반응 실험을 통하여 유효성분이 강화된 수화시킨 시멘트는 30분 이내에  $\text{NO}_3^-$ 를 70% 이상 제거하며 그 이후의  $\text{NO}_3^-$ 의 농도는 거의 평형상태에 도달하였기 때문이다.

### 2.4. 2가철 시멘트 수화물에 의한 $\text{NO}_3^-$ 제거 실험

2가철 시멘트 수화물의  $\text{NO}_3^-$ 의 제거능을 고찰하기 위하여 시멘트와 탈이온수를 채운 뒤 적정량의 Fe(II) 수용액을 주입하였다. 시멘트와 수용액의 비는 중량 비로서 0.05, 수화반응 시간은 18시간으로서 시멘트에 의한  $\text{NO}_3^-$  제거 실험과 동일한 조건을 유지하였다. 산화를 방지하기 위하여 Fe(II) 수용액은 산을 적정량 첨가하여 pH 2 이하로 제조하였다. Fe(II) 주입량에 의한 영향을 알아보기 위하여 Fe(II)의 농도를

25mM, 50mM, 100mM, 200mM, 300mM로 각각 다르게 하여  $\text{NO}_3^-$  제거 동력학을 관찰하였다. 또한, 최적의 pH 조건을 알아내기 위하여 pH를 7.0, 9.8, 12.5로 고정하여 각 pH에서의 제거능을 관찰하였다. pH 조절을 위해 염산을 2 N로 제조하여 적정량 첨가하였다.

### 2.5. 분석 방법

시멘트 수용액 또는 Fe(II)로 개질된 시멘트 수용액 상에  $\text{NO}_3^-$ 를 주입한 후 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하여  $\text{NO}_3^-$  농도 뿐만 아니라 부산물로 존재할 수 있는  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 의 이온 농도와 질소 가스 농도를 분석하였다. 또한, 시간 경과에 따른 pH를 측정하여 반응상태를 분석하였다. 각 조건들로부터 채취한 시료( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ )의 잔류농도는 standard methods(Clesceri et al., 1998)에 따라  $\text{NO}_3^-$ 는 브루신법을 이용하였으며,  $\text{NO}_2^-$ 는 디아조화법,  $\text{NH}_4^+$ 는 인도페놀법으로 흡광광도계(Spectronic 20)를 이용하여 측정하였다. 반응기 내의 질소가스 성분 분석은 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 가스 크로마토그래프(Younglin-600D GC, Korea)를 이용하였다. GC 분석 시, 운반 가스로는 헬륨가스를 사용하였고, injector의 온도는 50°C, detector의 온도는 120°C, oven의 온도는 120°C이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 시멘트에 의한 $\text{NO}_3^-$ 의 제거

시멘트에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 시 시멘트를 수화시켰을 경우 생성되는 유효반응성분으로서 LDH계 광물이 미치는 영향을 알아보기 위하여 수화반응을 시키지 않은 시료와 18시간 동안 수화반응 시킨 시료의  $\text{NO}_3^-$  제거 동력학을 비교, 분석하였다. 또한, 수화반응 시킨 시멘트의 첨가량(3%, 5%, 7.5%)을 다르게 하여 매질 첨가량에 따른 제거량을 관찰하였다. 각각의 조건에서 반응 시간별  $\text{NO}_3^-$ 의 농도를 Fig. 2에 나타내었다. 실험결과, 매질 첨가량이 많을수록, 동일한 매질 첨가 시 수화반응 시킨 시료에서  $\text{NO}_3^-$ 의 제거능이 우수함을 확인할 수 있다. 수화반응 시킨 시료(5% 시멘트)는 반응시간 30분 이내에  $\text{NO}_3^-$ 를 71.5% 이상 제거하는 반면, 수화시키지 않은 경우는

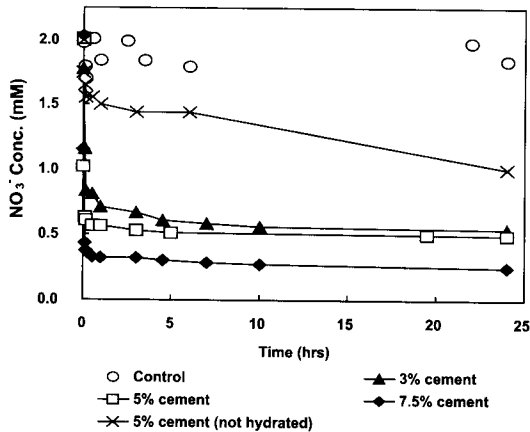


Fig. 2. Kinetics of nitrate removal by cement.

24 시간 동안 반응시킴에도 불구하고 50% 미만의 제거율로서 반응속도가 매우 느림을 볼 수 있다. 따라서 수화반응에 의해 생성된 시멘트 수화물 내의 LDH계 광물이 효과적으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 흡착에 의해 제거하는 것으로 판단된다. 또한, 수화 생성된 LDH계 광물의 반응성은 30분 이후의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 뚜렷이 저감되지 않고 거의 평형상태에 이르고 있음을 볼 때, 생성 초기에 반응성이 매우 활발한 것으로 보인다.

선행 연구되어진 5% 같은 양의 수화반응 시킨 시멘트를 이용한 Cr(VI) 제거에서도 시멘트 수화물은 상당한 Cr(VI) 제거능을 보여 주었다(Park et al., 2003). 이 경우의 제거기작 또한 수화 생성된 ettringite(Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>) 등 LDH계 광물의 내부(interlayer)에 존재하는 sulfate 등의 음이온과의 치환에 의해 Cr(VI)이 제거되었다. 실제로 반응시간이 경과하면서 시멘트 수화물에 의해 수용액상의 Cr(VI) 농도는 급격히 저감되었고, ettringite 등 수화물 내의 음이온인 sulfate 이온이 치환되기 시작하면서 수용액상의 sulfate의 농도는 급상승하였다. 또한, 최근 조사된 green rust와 같이 LDH 계열의 광물이 염소계 유기용제(Erbs et al., 1999; O'Loughlin et al., 2003; Lee and Batchelor, 2002) 뿐만 아니라 Cr(VI)(Bond and Fendorf, 2003; Loyaux-Lawniczak et al., 2000; Williams and Scherer, 2001; Legrand et al., 2004)을 환원 처리함이 밝혀진 사실은 이 결과를 뒷받침해준다.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 제거가 이온교환에 의한 시멘트 수화물에 의해 흡착된 것을 확인하기 위해서 흡착 실험을 실시

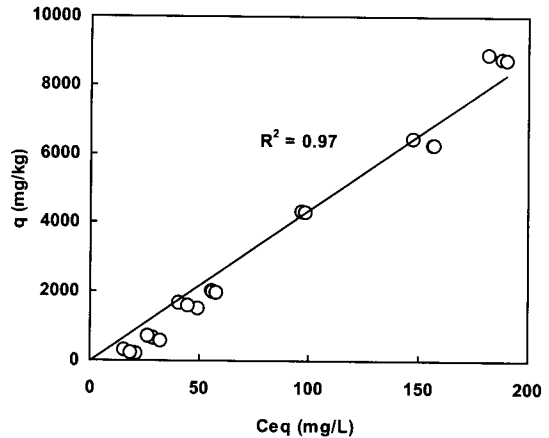


Fig. 3. Equilibrium behavior of sorption of nitrate onto cement hydrates.

하였다. Fig. 3은 시멘트에 의한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 제거 기작이 선형흡착(linear sorption)에 의한 것임을 나타내며 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$q = K_d C_{eq} \quad (1)$$

$C_{eq}$ 는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 평형농도(equilibrium concentration),  $q$ 는 시멘트에 흡착된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 양이다.  $K_d$ 는 선형흡착 계수(linear sorption coefficient)이며, 그 값은 43.6 L/kg이다. 5%의 같은 양의 시멘트를 매질로 사용하였을 때, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 Cr(VI)의 제거에 있어 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 대한 시멘트의 흡착능은 Cr(VI)(Park et al., 2003)에 비하여 약 2배 정도 큰 것을 확인할 수 있었다. 이는 시멘트 수화물 내의 유효반응성분으로 추정되는 ettringite(Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>), monosulfate(Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>12</sub>), chloroaluminate(Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>), hydrocalumite(Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)(OH)<sub>6</sub>(OH) · 3H<sub>2</sub>O) 등 여러 종류의 LDH계 시멘트 광물에 의한 음이온 교환이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 Cr(VI) 이온보다 더 활발히 발생하고 있기 때문으로 판단된다.

### 3.2. 2가철 첨가에 의한 제거능 향상

시멘트 수화물에 의한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 제거능을 향상시키기 위하여 green rust와 같이 Fe(II)을 포함한 LDH 계열의 시멘트 수화물 형성을 촉진시키고자 하였다. 이를 위하여 시멘트에 환원제인 다양한 농도의 Fe(II)을 첨가하여 18시간 동안 교반, 개질시킨 후, 개질된 매질에 대하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 반응성을 관찰하였다. 각각의

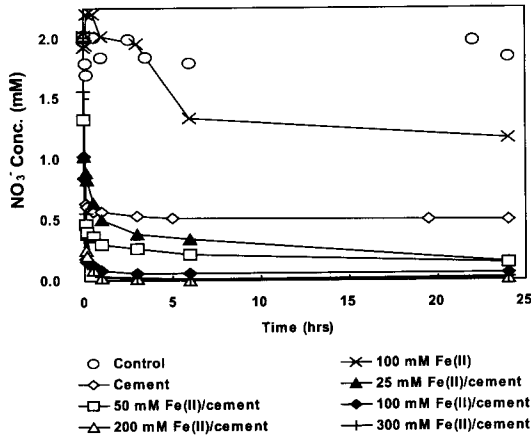


Fig. 4. Kinetics of nitrate removal in Fe(II)/cement systems.

Fe(II) 주입농도에 의한 반응 시간별  $\text{NO}_3^-$ 의 농도를 Fig. 4에 나타내었다.

시멘트 주입 없이 100mM Fe(II)만을 주입 시 수용액상에서의 Fe(II)의 산화로 인하여 시멘트와 Fe(II)이 동시 주입된 다른 매질보다 반응성이 매우 낮으며, Fe(II) 수용액의 환원에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의 제거는 시멘트 수화물의 흡착에 의한 제거보다도 효율이 낮은 것을 알 수 있다. 반면, 시멘트에 Fe(II) 수용액을 첨가하여 개질된 매질에서는 첨가된 Fe(II)의 농도 증가에 따라 반응시간 3시간까지  $\text{NO}_3^-$ 의 제거율이 지속적으로 증가하고, 3시간 이후부터는  $\text{NO}_3^-$ 의 농도의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있다. 따라서 시멘트만을 주입한 매질과 비교해 볼 때, Fe(II)로 개질된 시멘트에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 기작은 흡착과 환원반응이 동시에 수행된 것이라 판단된다. 즉, 시멘트에 주입된 Fe(II)이 시멘트 수화물 내 2가 금속과 치환되어 강력한 환원제로 작용하거나, Fe(II)이 Fe(OH)와 같은 음이온으로 존재할 경우 LDH의 내부 음이온과 치환되어 수용액상에 존재할 때보다 환원력이 강한 흡착 또는 음이온 교환 Fe(II)로 전환된다고 볼 수 있다. 최근 Fe(II)로 개질된 시멘트는 TCE, PCE, VC 등 염소계 유기화합물(박현진 등, 2003; 김중호 등, 2004; Hwang and Batchelor, 2000)의 환원성 분해 및 Cr(VI) 등 중금속 제거(Park et al., 2003)에도 상당한 환원력을 가지고 있다는 것이 밝혀져 Fe(II) 첨가에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의 제거능 향상의 결과를 뒷받침 해준다. 또한 화학적 환원처리에 가장 많이 사용되고 있는 매질인 Fe(0)은 100mg/L  $\text{NO}_3^-$ 를 제거하는데 있어서 591mM

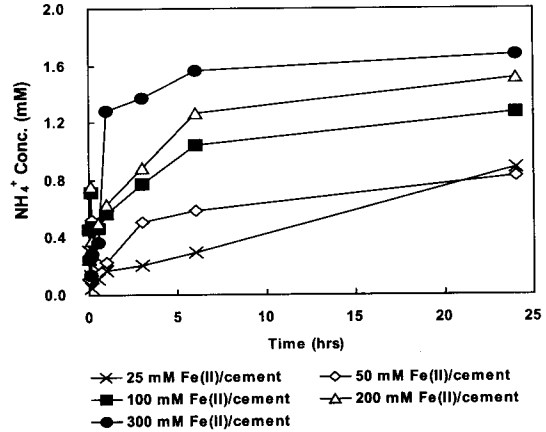


Fig. 5. Kinetics of conversion of nitrate into ammonium.

의 많은 양의 매질을 첨가하여 6시간 이상의 반응시간이 소요된 것(최승희·김지형, 2003)과 비교해 보면, 본 연구에 사용되어진 Fe(II)로 개질된 시멘트는 200mM 이상 Fe(II) 주입시 3시간 이내에  $\text{NO}_3^-$ 를 99% 이상 제거시키고 있어, 본 매질의 우수성을 입증하고 있다.

### 3.3. 2가철 주입량이 $\text{NO}_3^-$ 환원반응에 미치는 영향

Fig. 5는 Fe(II)로 개질된 시멘트에 의해  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 시 환원반응에 의해 주 부산물로 생성된 수중의 암모니아 이온( $\text{NH}_4^+$ )의 농도를 나타낸 것이다. 첨가된 Fe(II) 농도의 증가에 따라  $\text{NH}_4^+$  농도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이것은 2가철 시멘트 수화물 내 유효성분에 의한 환원반응에 기인한다고 판단된다. Fe(0)에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의 환원성 제거 시 발생하는 부산물 또한 본 시스템과 마찬가지로  $\text{NH}_4^+$ 가 대부분 발생된다고 알려져 있다(Cheng et al., 1997; Huang et al., 1998; Su and Puls, 2004).

Fig. 6은 Fe(II) 주입량이  $\text{NO}_3^-$  환원반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, Fe(II)로 개질된 시멘트 수용액상에  $\text{NO}_3^-$ 를 주입한 후 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하여  $\text{NO}_3^-$  농도 뿐만 아니라 부산물로 존재할 수 있는  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 와 질소 가스 농도의 분석 결과를 나타낸 것이다. 이 때 주입한 Fe(II)의 농도는 100mM이며,  $\text{NO}_3^-$ 의 농도는 2mM이다. 반응시간 1일 동안  $\text{NO}_3^-$ 의 환원반응에 의해 생성된 주 부산물은 전술한대로  $\text{NH}_4^+$ (63.5%)이며,  $\text{NO}_2^-$ 는 0.003

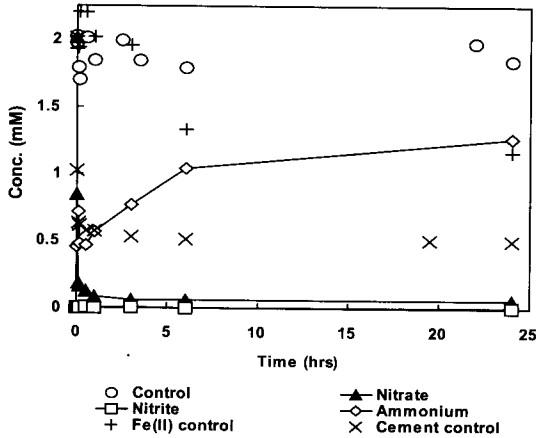


Fig. 6. Disappearance of nitrate and production of by-products in a 5% cement system containing 100 mM Fe(II).

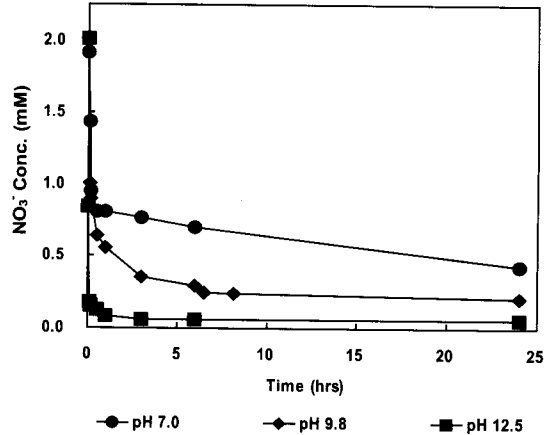


Fig. 7. pH dependence of nitrate removal in Fe(II)/cement systems.

mM(0.15%)로서 미량 검출되었고, 질소 가스는 검출한계 이하로 나타났다. Fe(II)만을 반응시킨 Fe(II) 대조군(Fe(II) control), 시멘트만을 반응시킨 시멘트 대조군(cement control)과 비교해보면 Fe(II) 주입에 의한 개질된 시멘트의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 제거 시 환원반응과 흡착에 의한 영향을 구분할 수 있다. Fe(II) 수용액의 환원반응에 의한 제거율과 Fe(II)을 첨가하지 않은 시멘트 수화물의 흡착에 의한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 제거율은 각각 41.5%와 75.1%이다. Fe(II) 주입에 따라 개질된 시멘트 수화물에 의해 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 제거 시 생성된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도를 보면 환원반응에 의한 제거율은 63.5%, 흡착에 의한 제거율은 대략 36.5%임을 알 수 있다. 즉, Fe(II) 주입에 의해 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 제거 시 전체반응에서 환원반응의 기여도가 증가한 것이다. 이와같이 주입한 Fe(II)은 수용액상에서는 환원능이 뛰어나지 않지만 시멘트 수화물에 주입될 경우, Fe(II)이 시멘트 수화물 내 2가 금속과 치환되어 green rust와 같은 Fe(II)을 포함한 LDH 광물을 형성하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 제거 시 강력한 환원능을 보인 것으로 판단된다.

#### 3.4. pH가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 환원반응에 미치는 영향

2가철 시멘트 수화물에 의한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 제거 시 최적의 pH 조건을 알아내기 위하여 pH를 7.0, 9.8, 12.5로 고정하여 pH 변화에 따른 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 제거 동력학을 고찰하였다. 적정 pH 유지를 위해 산을 2N로 제조하여 적정량을 탈이온수에 용해시켜 본 시스템에 첨가하였다. 주입한 Fe(II)과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 각각 100mM과 2

mM이다.

Fig. 7은 각각의 pH에 대하여 반응시간에 따른 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도 변화를 나타낸 것이다. 세 가지 시스템 모두에서 실험 초기에 반응성이 우수하여 1시간 이내에 60% 이상의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 제거되었다. 또한, 알칼리 영역에서 pH가 증가할수록 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 높은 제거율을 나타내어 pH 12.5에서는 100mM Fe(II) 주입만으로도 반응 시간 1일 이내에 97% 이상의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 제거할 수 있었다. 따라서 본 시스템에서는 pH의 변화에 대하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 제거율이 민감하게 변하는 것을 볼 수 있으며, 높은 pH에서 제거 효율이 좋고 pH가 중성으로 낮아짐에 따라 제거율이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 선행 연구되어진 2가철 시멘트 수화물에 의한 염소계 유기화합물의 분해 결과에서도 pH가 12.1~12.8 부근에서 가장 효과적인 환원성 분해능을 보였다(박현진 등, 2003; Hwang and Batchelor, 2000). 화학적 환원처리에 많이 쓰이고 있는 Fe(0)은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 제거 시 중성 pH 이하인 산성 영역에서 가장 높은 효율을 얻을 수 있다고 보고되고 있다(Cheng et al., 1997; Huang et al., 1998). 이는 본 시스템과 Fe(0)에 의한 제거 기작이 다르다는 것을 보여준다. Fe(0)이 화학적 환원반응에 의존하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 제거하는 반면, 본 시스템은 pH 12.0 이상에서 시멘트 수화 반응에 의해 LDH계 광물을 가장 많이 생성시켜 주입된 Fe(II)에 의해 개질된 후 강력한 환원과 흡착에 의해 제거하는 것이다.

## 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{NO}_3^-$ 를 제거하기 위하여 화학적 흡착/환원 처리 방법으로서 시멘트와 Fe(II) 매질을 이용하여  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 동력학을 관찰하였다.  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 시 시멘트의 수화 여부, 시멘트의 첨가량, Fe(II)의 농도, pH, 부산물 등의 여러 가지 실험변수에 의한 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 시멘트에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의 제거율은 시멘트 매질 첨가량이 많을수록, 동일한 매질 첨가 시에는 수화반응 시킨 시료에서 제거능이 우수하였다. 이는 수화반응에 의해 생성된 시멘트 수화물 내의 LDH계 광물이 효과적으로  $\text{NO}_3^-$ 를 흡착에 의해 제거하는 것으로 판단된다.

2. 2가철 시멘트 수화물에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 시, 시멘트에 주입된 Fe(II)이 시멘트 수화물과 반응하여 green rust와 같이 Fe(II)을 포함한 LDH 계열의 시멘트 수화물 형성을 촉진, 강력한 환원제로 작용하여  $\text{NO}_3^-$ 의 제거능이 향상되었다.

3. Fe(II)에 의한 시멘트 개질 시, 첨가된 Fe(II)의 농도 증가에 따라 환원능이 향상되어  $\text{NO}_3^-$ 의 제거율이 증가하였으며,  $\text{NO}_3^-$ 의 환원반응에 의해 생성된 주 부산물은  $\text{NH}_4^+$  (63.5%)이며,  $\text{NO}_2^-$  (0.15%)는 미량 검출되었고, 질소 가스는 검출한계 이하로 나타났다.

4. 2가철 시멘트 수화물에 의한  $\text{NO}_3^-$  제거 시 최적의 pH 조건은 pH 12.5 부근의 알칼리성 영역이며, 이는 pH 12.0 이상에서 시멘트 수화반응에 의해 시멘트 수화물을 가장 많이 생성시키기 때문이다.

5. 2가철 시멘트 수화물에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 기작은 Fe(0)의 화학적 환원처리와는 다른 시멘트 수화물이 주입된 Fe(II)에 의해 개질된 후 환원능이 강화되어 강력한 환원과 흡착에 의해  $\text{NO}_3^-$ 를 제거하는 것이다. 즉, 흡착과 환원반응이 동시에 수행되는 것이다.

## 감사의 글

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2002-003-D00177).

## 참고문헌

- 김중호 · 강완협 · 박주양 (2004) 시멘트/Fe(II)에 의한 Vinyl Chloride의 환원성 분해 특성, *대한환경공학회지* 26(6), pp. 703-707.
- 김중호 · 강완협 · 황인성 · 박주양 (2004) Cement/Slag/Fe(II)에 의한 TCE 함유 액상폐기물의 분해성 고형화/안정화, *한국폐기물학회지* 21(5), pp. 456-464.
- 박현진 · 황인성 · 손석일 · 박주양 (2003) 시멘트/Fe(II)에 의한 TCE의 환원적 탈염소화 반응의 최적조건, *대한환경공학회지* 25(7), pp. 838-845.
- 쌍용시멘트 (2002) 시멘트 시험 성적.
- 정용진 · 강완협 · 황인성 · 박주양 (2004) Ferrous Cement Paste와 Slag를 이용한 TCE 제거 PRB 매질의 개발, *대한환경공학회지*, 26(9), pp. 994-1000.
- 최승희 · 김지형 (2003) 상업용 0가 철에 의한 질산성 질소의  $\text{N}_2$  gas로의 화학적 탈질 반응 연구 I: 회분식 실험, *한국폐기물학회지* 20(4), pp. 305-312.
- 환경부 (2002) 환경통계연감.
- Alowitz, M.J. and Scherer, M.M. (2002) Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal, *Environ. Sci. Technol.*, 36(3), pp. 299-306.
- Batchelor, B. and Lawrence, A.W. (1978) Autotrophic Denitrification Using Elemental Sulfur, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 50(8), pp. 1986-2001.
- Bond, D.L. and Fendorf, S. (2003) Kinetics and Structural Constraints of Chromate Reduction by Green Rusts, *Environ. Sci. Technol.*, 37(12), pp. 2750-2757.
- Cheng, I. F., Mufikian, R., Fernando, Q. and Korte, N. (1997) Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-Valent Iron, *Chemosphere* 35(11), pp. 2689-2695.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E. and Eaton, A. D. (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Erbs, M., Hansen, H. C. B. and Olsen, C. E. (1999) Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride Using Iron(II) Iron(III) Hydroxide Sulfate (Green Rust), *Environ. Sci. Technol.*, 33(2), pp. 307-311.
- Hansen, H. C. B., Koch, C. B., Nancke-Krogh, H., Borggaard, O. K. and Sorensen, J. (1996) Abiotic Nitrate Reduction to Ammonium: Key Role of Green Rust, *Environ. Sci. Technol.*, 30(6), pp. 2053-2056.
- Huang, C. P., Wang, H. W. and Chiu, P. C. (1998) Nitrate Reduction by Metallic Iron, *Wat. Res.*, 32(8), pp. 2257-2264.
- Hwang, I. and Batchelor, B. (2001) Reductive Dechlorination of

- Tetrachloroethylene in Soils by Fe(II) Based Degradative Solidification/Stabilization, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(18), pp. 3792-3797.
- Hwang, I. and Batchelor, B. (2000) Reductive Dechlorination of Tetrachloroethylene by Fe(II) in Cement Slurries, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(23), pp. 5017-5022.
- Lee, W. and Batchelor, B. (2002) Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 2. Green Rust, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(24), pp. 5348-5354.
- Legrand, L., Figuigui, A.E., Mercier, F. and Chausse, A. (2004) Reduction of Aqueous Chromate by Fe(II)/Fe(III) Carbonate Green Rust: Kinetic and Mechanistic Studies, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(17), pp. 4587-4595.
- Loyaux-Lawniczak, S., Refait, P., Ehrhardt, J.J., Lecomte, P. and Genin, J.M.R. (2000) Trapping of Cr by Formation of Ferrihydrite During the Reduction of Chromate Ions by Fe(II)-Fe(III) Hydroxysalt Green Rusts, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(3), pp. 438-443.
- Moon, H.S., Chang, S.W., Nam, K. and Kim, J.Y. (2004) Effect of TCE and Heavy Metal on the Biological Reactive Barrier System Using Autotrophic Denitrification, Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, The 4th international conference, May 24-27, Monterey, California, USA.
- O'Loughlin, E.J., Kemner, K.M. and Burris, D.R. (2003) Effects of AgI, AuIII, and CuII on the Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Green Rust, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(13), pp. 2905-2912.
- Park, J.Y., Kang, W.H. and Hwang, I. (2003) Hexavalent Chromium Uptake and Release in Cement Pastes, Manuscript submitted to *Environmental Engineering Science*.
- Su, C. and Puls, R.W. (2004) Nitrate Reduction by Zerovalent Iron: Effects of Formate, Oxalate, Citrate, Chloride, Sulfate, Borate, and Phosphate, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(9), pp. 2715-2720.
- Williams, A.G.B. and Scherer, M.M. (2001) Kinetics of Cr(VI) Reduction by Carbonate Green Rust, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(17), pp. 3488-3494.