Journal of Korean Society of Water and Wastewater
Vol.23, No.4, pp.471-479, August, 2009

상하수도학회지, 논문
23권 4호, pp.471-479, 8월, 2009

개질된 Nanoscale Zero-Valent Iron을 이용한 질산성질소 처리

Removal of Nitrate by modified Nanoscale Zero-Valent Iron

김홍석[1] · 안준영[1] · 황경엽[1] · 박주양[2] · 황인성[1]*

Hong-Seok Kim[1] · Jun-Young Ahn[1] · Kyung-Yup Hwang[1] · Joo-Yang Park[2] · Inseong Hwang[1]*

1 부산대학교 사회환경시스템공학부, 2 한양대학교 토목공학과

(2009년 2월5일 접수; 2009년 6월11일 수정 2009년 8월14일 채택)

Abstract

A Nanoscale Zero-Valent Iron(NZVI) was modified to build a reactor system to treat nitrate. Shell layer of the NZVI was modified by slow exposure of the iron surface to air flow, which produced NZVI particles that are resistant to aerial oxidation. A XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) analysis revealed that the shell consists of magnetite (Fe_3O_4) dominantly. The shell-modified NZVI(0.5 g NZVI/ 120 mL) was able to degrade more than 95% of 30 mg/L of nitrate within 30 hr^{-1} (pseudo first-order rate constant(k_{SA}) normalzed to NZVI surface area (17.96 m^2/g) : 0.0050 $L \cdot m^{-2} \cdot hr^{-1}$). Ammonia occupied about 90% of degradation products of nitrate. Nitrate degradation efficiencies increased with the increase of NZVI dose generally. Initial pH values of the reactor systems at 4, 7, and 10 did not affect nitrate removal rate and final pH values of all experiments were near 12. Nitrate removal experiments by using the shell-modified NZVI immobilized on a cellulose acetate (CA) membrane were also conducted. The nitrate removal efficiency of the CA membrane supported NZVI (k_{SA}= 0.0036 $L \cdot m^{-2} \cdot hr^{-1}$) was less than that of the NZVI slurries(k_{SA}= 0.0050 $L \cdot m^{-2} \cdot hr^{-1}$), which is probably due to less surface area available for reduction and to kinetic retardation by nitrate transport through the CA membrane. The detachment of the NZVI from the CA membrane was minimal and impregnation of up to 1 g of NZVI onto 1 g of the CA membrane was found feasible.

Key words : Nanoscal Zero-Valent Iron, Oxidation-resistant Shell, Cellulose Acetate Membrane, Nitrate, Immobilization

주제어 : 나노크기 영가철, 산화방지 껍질, 셀룰로스 아세테이트 지지체, 질산성질소, 고정화

1. 서 론

환경부/농림부 합동 소규모수도시설 종합개선안(2006) 및 환경부 자료(환경부, 2007)에 따르면 2005년 기준 마을상수도 및 소규모급수시설은 총 22,725개소로 해당 급수인구는 약 250만명을 상회하고 있다. 지자체 수질분석 결과 전체 시설의 10%가 법정수질기준을 만족하지 못하고 있으며, 수질항목 중 질산성 질소가 기준초과 빈도가 단연 높으며, 상수 뿐만 아니라 지하수에서도 주변 축산폐수, 비료의 사용으로 인한 질산성질소 오염이 전체의 약 25%를 차지하

* Corresponding author Tel:+82-51-510-3523, Fax:+82-51-514-9574, E-mail: ihwangy@ipusan.ac.kr(Hwang, I.S.)

는 것으로 나타났다. 질산성 질소는 지구상 대표적인 상수원 오염물질로서 농업관련 비료사용, 오수 및 축산폐수 배출, 산업폐수 배출 등에 근원된다. 과량의 질산성 질소는 인체로 흡수될 경우 아질산으로 변하여 적혈구와 결합, methaemoglobin을 형성하여 유아의 청색증을 유발하고 특히 dimethyl nitrosamine이란 발암물질의 생성에 기여하기 때문에 우리나라와 비롯한 많은 국가들이 음용수 중의 질산성 질소 농도를 WHO 권고기준인 10 mg N/L 이하로 규제하고 있다.

질산성 질소의 기존처리법은 이온교환수지, 역삼투법, 생물학적 탈질 등이 있으나, 고비용이 소요되며 운전이 어려운 단점이 있어, 최근 보다 효율적이고 경제적으로 질산성 질소를 제거하는 방법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 영가철을 이용한 질산성 질소의 환원은 국내외 연구진의 많은 관심과 노력이 있었으나, 대부분 암모니아로 환원되어 2차오염이 유발되며, 상용 영가철을 이용시 반응속도가 느리고, 반응시 pH가 증가하므로 산 주입이 요구된다는 한계점이 있어 질산성 질소를 집중적으로 처리하기 위한 영가철 반응기는 아직 실용화에 이르지 못하고 있다(Alowits and Scherer, 2002; Huang and Zhang, 2002; 민지은 등, 2006).

Nanoscal Zero-valent Iron(NZVI)은 기존의 마이크로 크기의 영가 철에 비해 뛰어난 반응성으로 인해 질산성 질소뿐만 아니라 토양 및 지하수 내의 여러 유기오염물질의 처리에 널리 사용되고 있으며(Wang and Zhang, 1997; Lien and Zhang, 1999), 최근에는 perchlorate, brominated compounds 등 신종독성물질의 처리를 위한 연구에도 적용되고 있다(Xiong et al, 2007; Lim et al., 2007). 또한 Pd, Ni 등의 전이금속을 이용하여 나노 영가철의 성능을 향상시킨 후 고분자 전해질 등의 지지체에 고정시켜 오염물질 분해에 이용한 연구결과도 보고된 바 있다(Wu and Ritchie, 2006; Huang, et al. 2007; Meyer and Bhattacharyya, 2007; Xu and Bhattacharyya, 2007). 하지만 나노크기의 사이즈로 인해 공기와 접촉할 경우 급속한 산화반응이 일어나면서 순간적으로 산화되어 버리는 단점을 가지고 있으며(Nurmi et al., 2005; Lowry et al., 2005) 기존에 널리 사용되는 NZVI는 $NaBH_4$ 등의 강력한 환원제를 이용하여 산화철을 환원시켜 합성하게 되는데 이렇게 합성된 NZVI에 함유된 일부 붕소 화합물이 인체에 유해한 독성을 띄는 물질이기 때문에 수계로 유입될 경우 문제가 될 가능성이 크다(Chen et al., 2004). 또한 토양 처리를 위한 NZVI 이용시 전처리 없이 바로 주입되는 것과는 달리 수처리 공정에서 NZVI를 단순 주입할 경우 그 위해성이 명확하게 입증되지 않은 나노크기의 철 입자가 수계에 어떠한 악영향을 미칠지 모르는 것이 현실이다. 그러므로 뛰어난 반응성을 가지는 NZVI를 상수처리 공정에 효율적으로 적용하기 위해서는 앞서 언급한 급속한 산화반응 및 수계로의 나노입자 유실을 방지하기 위한 전처리 및 개질기술의 개발이 필요하다.

본 연구는 상수처리 시설에 NZVI를 적용하기 위해 산화방지를 위한 NZVI의 개질 및 NZVI 고정화 매질개발에 초점을 맞추어 진행되었다. 산화방지 NZVI 개발을 위해 본 연구진에 의해 이미 일부 수행된 바 있는 산화방지 shell을 가지는 NZVI를 제조하였으며(안준영 등, 2008), 이러한 shell을 가지는 NZVI의 특성을 파악하기 위해 입자가속기를 이용한 XANES(X-ray Absorption Near-Edge Structure) 분석을 수행하였다. 개질된 NZVI의 성능 및 질산성질소 분해능을 평가하여 이 매질의 적용가능 여부를 우선 평가하였으며, 그 후 NZVI를 고정시킬 매질로 cellulose acetate (CA)를 선정하여 NZVI의 성공적인 지지체 고정 여부와 이렇게 제조한 CA 지지체 고정 NZVI를 이용하여 질산성질소의 분해특성을 평가하였다. 회분식 실험 위주로 진행된 본 연구는 향후 컬럼실험을 위한 기초자료로 활용될 것이며 이를 통해 효과적인 NZVI 기반 상수처리기술의 개발이 이루어질 것으로 기대된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용한 Nanoscale Zero-Valent Iron(NZVI)은 3가철 산화물을 300 ~ 600℃에서 수소를 이용하여 환원시키는 방법을 이용하여 생산된 상용 나노영가철(RNIP-10DS, Toda Kogyo Corporation, Japan)을 구매하여 사용하였으며 그 물리화학적 특성을 다음 **Table 1**에 정리하였다. 질산성질소 수용액은 KNO_3(99%, Junsei)를 사용하여 제조하였으며, NZVI를 고정시킬 지지체의 재료로는 cellulose acetate(39.7 wt.% acetyl content, Aldrich)를 이용하였고 기타 시약으로는 ethanol(99.9%, Aldrich), aceton, NaOH(97%, Kanto), HCl(35%, Matsunoen)등의 시약을 이용하였다.

Table 1. Characteristics of commercial NZVI(Toda Kogyo Corp.)

pH (solution in water)	BET (m^2/g)	Density (g/m^3)	α-Fe(0)(wt.%)	Fe_3O_4(wt.%)
11	22.7	1.27	65	35

상하수도학회지, 논문
23권 4호, pp.471-479, 8월, 2009

2.2. 실험방법

2.2.1. 산화방지 shell 형성

NZVI는 구입하여 혐기성 챔버(Shell Lab, USA)내에서 무산소상태로 보관하였으며 산화방지 shell 형성을 위하여 인위적으로 일정유량(4 mL/min)의 공기를 접촉시켰다(안준영 등, 2008). 공기 접촉은 250 mL Schlenk flask에 fresh한 NZVI를 5 g씩 담은 후 MFC(mass flow controller)를 이용하여 4 mL/min의 유량으로 제어하여 24시간 동안 반응시켰으며 공기 접촉 제어 전처리 작업이 끝난 샘플은 vial에 담아 밀봉하여 혐기성 챔버에서 보관하였다. 이렇게 제조한 NZVI는 일반대기 중에서 산소와 급격하게 반응하지 않으며 안정한 상태를 유지하게 되며 질소가스를 이용하여 증류수내의 산소를 제거하고 실험한 다른 연구에서와는 다르게 산소를 포함하는 단순 증류수만을 이용하여 실험을 수행하였다.

2.2.2. CA(Cellulose Acetate) 지지체에 고정된 NZVI 제조

나노 영가철을 고정할 지지체의 합성방법은 기존의 연구(Wu and Ritchie., 2006)를 참고하였다. 에탄올/아세톤을 2/8(v/v) 비율로 혼합한 용액 10 mL를 비이커에 넣어 스터링 바를 이용하여 교반하면서 준비한 후 CA/아세톤(CA: 아세톤의 12%(wt.)) 혼합액을 26.4 g 준비하여 첨가한다. 에탄올/아세톤 용액과 CA/아세톤 용액을 혼합하면 점성을 띄는 액체가 형성된다. 그 점액을 계속 교반하면서 기 제조한 NZVI를 첨가하면 점액과 NZVI가 혼합된 액체를 제조할 수 있게 된다. 혼합시킨 NZVI 함유액은 유리재질로 된 평편한 바닥에 쏟아 부은 다음 약 1 mm 공간을 가지는 닥터블레이드를 사용하여 얇은 막의 형태가 되도록 펴서 건조시킨다. 약 1분이 지나 막의 형태가 나타나면 에탄올 용액에 담그어 유리판에서 제거한 다음 실험을 위한 사용 시까지 에탄올 용액에 보관한다.

2.2.3. 질산성질소의 회분식 분해실험

분해대상물질인 질산성질소(NO_3-N)는 KNO_3를 이용하여 제조하였으며 그 농도는 30 ppm이며 반응조는 투명한 120 mL 유리병과 샘플링이 가능한 실리콘 셉터가 장착된 cap으로 구성하였다. NZVI는 경우에 따라 0.2, 0.5, 1 g으로 각각 다르게 주입하였으며 CA 지지체는 제조 후 1 g을 측정하여 실험에 사용하였다. 반응조내 질산성질소 수용액은 headspace가 거의 없도록 하였으며 200 rpm의 속도로 orbital shaker에서 반응시켰다. 샘플링은 셉터가 있는 cap 부분을 통하여 syringe를 이용 3 mL 액을 채취 후 5C 여과지로 필터링하여 분석하였다. pH 조절실험에서는 각각 NaOH와 HCl을 이용하여 pH를 10과 4로 고정하였다. 또한 Matlab 프로그램(version 7.1, The Mathworks, Inc.)을 이용하여 일차반응속도상수(k)를 구하여 분해경향을 분석하였다.

2.2.4. 오염물질 농도 및 기기분석

질산성 질소와 암모니아는 Auto Analyzer (AA3, Bran+ Luebbe)를 이용하여 분석하였다. 반응물질의 형상 및 원소분석에는 SEM-EDS(Hitachi S-4800, Japan)를 사용하였는데 반응물질의 표면을 osmium으로 코팅하여 전도성을 부여한 다음 SEM으로 표면형상을 관찰하였으며, 가속전압은 5 kV에서 측정배율 10,000배로 측정하였다. 개질된 NZVI의 구성성분을 확인하기 위해 XANES 분석을 수행하였다. 입자가속기를 이용한 XANES(X-ray Absorption Near-Edge Structure) 분석의 경우 포항가속기센터에 의뢰하여 분석하였다. 반응 후 반응조내에 존재하는 용존성, 부유성 철의 성분의 합은 반응액을 0.45 μm 공극을 가진 nylon membrane filter (47 mm, Whatman)에 거른 후 완전분해하여 ICP-MS (PerkinElmer Elan DRC-e, USA)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질된 NZVI의 특성평가

본 실험에 사용한 NZVI는 수계내에서 독성을 발현할 수 있는 붕소 화합물을 함유하지 않는 방법으로 합성되었으며, 붕소를 함유한 합성 NZVI와 함께 NZVI 연구에 가장 많이 사용되고 있는 매질이어서 연구진행 중 문헌고찰 시에도 많은 도움이 될 것으로 예측된다. 상수처리 공정의 특성상 별도로 혐기성 반응조를 꾸미기가 쉽지 않기 때문에 반응조에 사용할 NZVI의 경우 산화방지를 위한 전처리 과정이 필수적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 본 연구진이 이미 연구한 미량의 공기와 fresh NZVI를 접촉하여 산화방지 shell을 형성하는 방법을 이용하여 일반 대기중에서도 안정한 NZVI를 제조하였으며 이 반응매질의 물리화학적 특성을 평가하기 위해 TEM, XRD, XPS, BET 등의 분석을 수행하여 17.96 m^2/g의 비표면적을 가지며, 약 5 nm 두께의 산화방지 shell이 형성된 것을 확인하였으며 그 성분은 FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeOOH 등 여러 가지 후보군을 가질 수 있는 것으로 알려졌다(안준영 등, 2008).

산화방지 shell을 가지는 NZVI를 이용할 경우 상수처리 공정에 효율적으로 NZVI 매질을 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 보다 정확한 shell의 구성성분 및 그 함량을 확인하기 위해 개질된 NZVI와 일반 대기에서 급속산화시킨 NZVI, 두 샘플에 대해 XANES 분석을 수행하여 비교하였으며 그

결과를 **Table 2**에 나타내었다. 표에서 나타난 바와 같이 개질된 NZVI에서는 Fe(0)와 magnetite (Fe_3O_4)가 대부분인 것으로 나타났으나, 급속산화시킨 NZVI에는 완전히 산화된 형태의 산화철인 hematite(Fe_2O_3)가 30% 이상 존재함을 확인할 수 있었다. 구매한 상태의 NZVI의 구성성분이 Fe(0) 65%, magnetite(Fe_3O_4) 35%인 것을 감안하면 산화방지를 위해 미량공기의 인위적 접촉과정에서 약 5%의 표면 Fe(0) 성분이 Fe_3O_4로 전환되면서 표면을 감싸는 것으로 판단된다. 그리하여 semi-conductor로 알려진 표면의 Fe_3O_4가 전자는 이동시키면서 산소로 인한 산화는 방지하는 역할을 하는 것으로 예상된다. 이러한 전처리 NZVI의 경우 그 shell에 대한 연구가 이루어진바 없기 때문에 비교는 불가능하지만 일반적인 NZVI의 경우 그 표면이 FeO 위주로 이루어져 있다는 Sun et al, (2006)의 결과 등을 참고할 수 있을 것으로 판단된다. 급속산화시킬 경우 중심부에는 Fe(0) 성분이 남아있어도 표면이 hematite(Fe_2O_3)로 산화되어 전자전달이 일어나지 못하기 때문에 오염물질에 대한 분해능을 발현하지 못하는 것으로 예측된다.

3.2. 개질된 NZVI를 이용한 질산성질소 분해특성

3.2.1. 질산성질소 분해 및 분해부산물 확인

개질된 NZVI를 제조한 후 일반대기 중에서 공기와 접촉시킬 경우 급속하게 산화되지 않고 안정한 것은 이미 확인하였으며 그 NZVI를 이용하여 질산성질소에 대한 분해능을 평가하였다. 또한 상수도 처리 시스템에서는 질산성 질소도 중요한 오염지표이지만 질산성 질소가 처리된 후 발생하는 암모니아의 발생도 문제시 되고 있다. 그 때문에 개질된 NZVI를 이용한 질산성 질소의 분해능 평가 및 분해부산물 분석에 대한 결과를 **Fig. 1**에 나타내었다. 개질된 형태의 NZVI 0.5 g을 주입한 경우 30 ppm (120 mL)의 질산성질소를 약 30시간에 95% 이상 분해하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 일반 마이크로 형태의 ZVI 보다는 빠르나 Sohn et al.(2006)이 보고한 합성 NZVI와 비교하면 상당히 낮은 수준의 분해능인 것으로 나타났다. Sohn et al.(2006) 등이 보고한 합성 나노영가철은 Fe(0)의 순도 (99% 이상)가 높고 환원제로 사용한 $NaBH_4$ 때문에 존재하게 되는 보론(B)에 의한 촉매반응 등으로 인해 그 분해능이 뛰어나지만, 상수처리시 보론 화합물의 독성이 영향을 미칠 염려가 있다. 반면 구매한 상용 Toda NZVI의 경우 상대적으로 Fe(0)의 함량이 낮지만 (Fe(0) 65%, Fe_3O_4 35%) 독성화합물이 없으며 대량 생산으로 인한 적용이 용이하기 때문에 상수처리의 실험에는 낮은 반응성에도 불구하고 더 적합하다고 판단된다.

질산성질소 분해부산물의 경우 Fig. 1에서 나타나듯이 질산성질소가 제거되면서 암모니아가 발생하기 시작하여 반응 끝에서는 질산성 질소의 대부분이 암모니아로 전환되는 것을 확인할 수가 있다. Mass balance 역시 반응중간 부분에서 약 80%로 조금 부족하지만 결국은 95% 이상 만족하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 볼 때 본 연구에서 사용한 Toda NZVI를 이용하여 질산성질소를 분해할 경우 질소로 전환되기를 기대했던 것과는 달리 대부분이 암모니아로 전환되었다. 하지만 본 연구자와 공동연구를 수행하고 있는 연구진이 본 연구결과와 연계하여 암모니아를 전

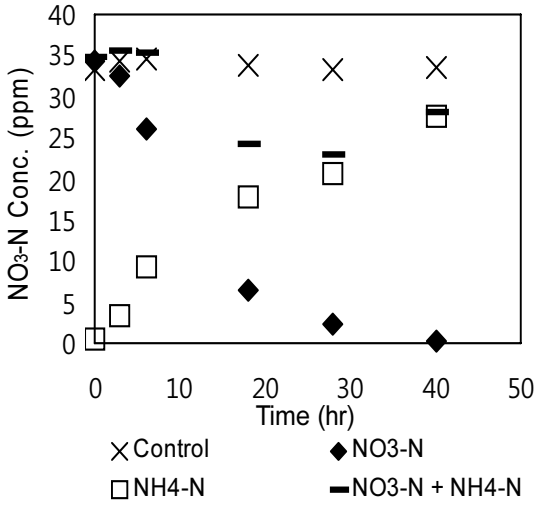

Fig. 1. Kinetics of nitrate removal and ammonia production.

Table 2. Results of XANES analysis for shell modified NZVI and rapidly oxidized NZVI

Iron species	개질된(Shell modified) NZVI	급속산화(Rapidly oxidized) NZVI
Fe(0)	0.605	0.323
Fe_3O_4	0.362	0.357
Fe_2O_3	-	0.320
FeOOH	0.033	-

상하수도학회지, 논문
23권 4호, pp.471-479, 8월, 2009

기분해법으로 처리하려는 연구를 수행하고 있으므로 차후 두 가지 연구를 연계할 경우 암모니아의 분해 가능할 것으로 판단된다.

3.2.2. NZVI 첨가량 및 초기 pH의 영향

개질된 NZVI를 이용하여 향후 컬럼실험을 수행할 경우 NZVI 첨가량이 중요한 변수로 작용할 수 있다. NZVI 첨가량을 결정하기 위한 기본 실험으로 NZVI 첨가량에 따른 질산성질소의 분해능을 비교하는 실험을 수행하였으며 그 결과를 **Fig. 2**에 나타내었다. NZVI 첨가량을 0.2, 0.5, 1 g으로 달리하여 질산성 질소 분해능을 평가한 결과 각각 반응조의 1차분해속도상수 k값이 0.043, 0.089, 0.11 hr^{-1}로 이며 이를 비표면적으로 정규화하면 각각 0.0024, 0.0050, 0.0061 $L \cdot m^{-2} \cdot hr^{-1}$으로 나타낼 수 있다. 이는 기존의 다른 연구결과(Sohn et al., 2006)에 비해 낮은 결과로서 나노 영가철의 합성방법 및 전처리 방법에 따른 결과라고 판단된다. NZVI 첨가량이 2배 증가한 것에 비해 분해능은 크게 증가하지 않는 것으로 보아 0.5 ~ 1 g 사이의 첨가량이 적당한 것으로 판단된다.

NZVI를 이용한 질산성질소 분해의 경우 반응조내의 pH가 큰 변수로 작용한다. 일반적으로 낮은 pH에서 분해반응이 활발하게 일어나기 때문에 pH 상승을 야기하는 NZVI를 주입할 경우 적절한 pH 조절이 필수적이다. 회분식 반응조의 초기 pH를 각각 4, 7, 10으로 조절하여 실험한 결과 분해반응초기에는 낮은 pH에서 조금 더 빠른 분해경향을 보였으나 최종 분해속도에는 별 차이를 보이지 않았으며 최종 pH의 경우 모든 반응조에서 약 12인 것으로 측정되었다. 많은 다른 연구에서 보이듯이 컬럼실험을 수행할 경우 외부에서 지속적인 pH 조절용액의 주입이 필요할 것으로 판단된다.

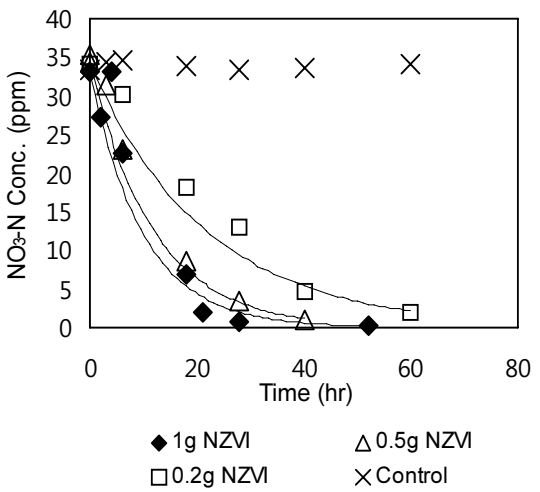

Fig. 2. Kinetics of nitrate removal by NZVI.

3.3. Cellulose acetate 지지체 고정 NZVI의 특성평가

3.3.1. 지지체 고정 NZVI를 이용한 질산성질소 분해

공기접촉하여 개질한 산화방지 NZVI와 cellulose acetate 지지체를 이용하여 지지체에 고정된 형태의 NZVI 반응매질을 제조하여 질산성 질소의 분해능을 평가하였다. 0.5 g의 NZVI를 포함하는 CA 지지체 1.5 g의 성능을 비교평가하기 위해 0.5 g의 NZVI만을 포함하는 반응조와 1 g의 CA 지지체 성분만을 포함하는 반응조를 대조군으로 구성하여 실험하였으며 그 결과를 **Fig. 3**에 나타내었다. 0.5 g의 NZVI만을 포함하는 반응조는 이전 실험과 유사한 분해능을 보였으며 CA 지지체에 고정된 NZVI를 가진 반응조는 그보다 조금 더 느린 분해능을 보였다. 그리고 CA 지지체만을 포함하는 반응조에서는 반응초기에 약간의 질산성질소 감소가 관찰되었으나 19%의 감소가 일어난 후에는 더 이상 질산성질소의 농도가 감소하지 않고 유지되는 모습을 보였다. 이러한 초기의 질산성질소 감소는 CA 지지체에 질산성질소가 흡착되면서 발생한 현상으로 예측된다. 지지체에 고정된 NZVI 반응조의 경우 지지체내에 NZVI가 고정되어 있기 때문에 수용액상에서 바로 질산성질소와 반응하던 것보다 접촉성 면에서 떨어지기 때문에 분해능이 느려진 것으로 예측된다. 지지체에 부착된 형태의 NZVI의 질산성질소 분해능을 평가한 다른 연구(박희수 등, 2007; 연경호 등, 2007)에 따르면 질산성질소의 분해동력학적 경향은 크게

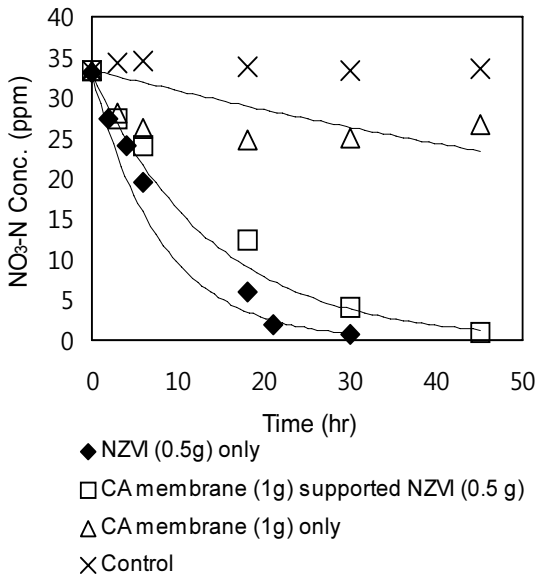

Fig. 3. Kinetics of nitrate removal by NZVI supported on cellulose acetate membrane.

두 부분으로 나뉘는데 지지체 표면의 NZVI를 이용한 초기의 급속한 분해반응과 지지체 내부의 분해반응이 늦게 일어나는 후반으로 구성된다. 하지만 본 연구결과에서는 두 구간의 구분이 명확하게 드러나지 않았다. 이는 지지체의 성분 및 NZVI가 지지체에 고정되는 형태 등의 차이에서 기인하는 것으로 예상되며 그 고정형상의 확인 및 비교가 필요하다고 판단된다. 하지만 전체적인 반응속도를 비교해 본 결과 비슷한 분해능을 보이는 것으로 나타났다.

3.3.2 지지체내 NZVI 밀도에 따른 분해능 비교

지지체가 없는 반응조 실험에서는 적절한 NZVI양을 예측하였으나 주입된 NZVI의 전부가 지지체에 고정되어 분해반응을 일으키는지는 다시 평가해 보아야 할 내용이다. 같은 양의 CA 지지체 (1 g)를 준비한 후 각각 다른 양의 NZVI (0.2, 0.5, 1 g)를 첨가하여 지지체내 NZVI의 밀도에 따른 질산성질소 분해능을 비교하고자 하였다. NZVI가 주입된 세 가지의 반응조 모두 CA 점액 속에서 부유하는 모습을 보였으나 밀도 차이로 인한 색의 차이는 크게 나는 것을 확인할 수가 있었다. 완성된 지지체 고정 NZVI 매질에서는 세 종류 모두 지지체내에 NZVI가 고정되어 있음을 확인할 수 있었으며 이를 이용하여 질산성 질소 분해실험을 진행하였으며 그 결과를 **Fig. 4**에 나타내었다. 단순 NZVI만을 주입하여 첨가량의 영향을 비교하였던 실험과 비슷하게 CA 지지체에 고정한 NZVI를 이용한 실험에서도 첨가량에 의한 밀도차이는 분해능에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났

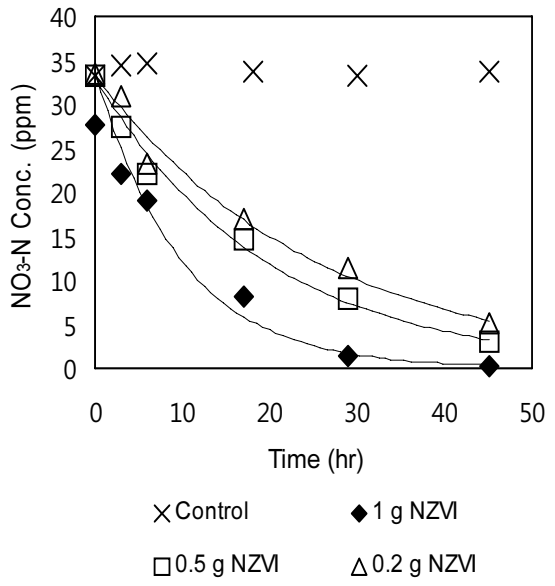

Fig. 4. Effect of NZVI dose on nitrate degradation kinetics in supported NZVI system.

다. 하지만 단순 NZVI 0.2, 0.5, 1 g만을 이용했던 실험의 k값(0.043, 0.089, 0.11 hr^{-1})에 비해 NZVI 0.2, 0.5, 1 g을 1 g의 CA 지지체에 고정하여 질산성 질소를 분해했던 실험의 k_{obs}값(0.034, 0.064, 0.091 hr^{-1})이 전반적으로 낮은 경향을 보이고 있었다. 이는 앞서 언급했듯이 지지체내 NZVI 고정에 의한 질산성질소와의 접촉성 감소 때문인 것을 다시 한 번 뒷받침하는 결과라고 판단된다.

3.3.3. Cellulose acetate 지지체내 NZVI의 고정 효율성

CA 지지체에 고정된 NZVI의 경우 컬럼실험 및 상수시설에 적용하기 위해서는 NZVI가 지지체에 고정이 잘 되어 수체로 유입되지 않아야 한다. 회분식 실험에서는 반응조를 200 rpm으로 교반하였기 때문에 반응이 종료된 약 30시간 이후에는 교반시 떨어져 나온 CA 지지체의 일부를 육안으로 확인할 수 있었다. 컬럼실험에서는 적정한 교반 속도를 설정하거나 컬럼의 유출부에 간단한 필터장치를 하는 것도 고려하여야 할 중요한 요소라고 판단된다.

지지체에서부터 녹아나거나 떨어져 나와 수용액상에 존재하는 NZVI의 양을 측정하기 위해서 반응이 끝난 반응조에서 샘플을 채취하여 ICP분석을 수행하였다. 1 g의 CA 지지체에 NZVI 0.5, 1 g을 첨가했던 반응조를 대상으로 하였으며 용액상의 용존성 및 부유성 NZVI 농도를 측정한 결과, 반응조에 초기 주입된 총 NZVI 농도는 3,000 mg/L인데 반해 용액상에 존재하는 용존성, 부유성 철 농도의 합은 0.5, 1 g NZVI 주입 샘플이 각각 0.3, 0.8 mg/L로 총 농도 대비 약 0.02% 정도로 극히 적은 양이었으므로 NZVI는 CA 지지체에 효과적으로 고정되어 있음을 알 수 있었다. 타 연구(Wu and Ritchie, 2006; Meyer and Bhattacharyya, 2007)에서는 이가전이금속을 사용하여 반응성을 향상시킨 반면 본 연구는 산화방지 성능을 가진 NZVI를 이용하는 것에 초점을 맞추었기 때문에 반응성이 상대적으로 느린 단점을 극복하기 위해 주입량을 최대화 하고자 하였으며 이를 위해 NZVI가 지지체에 잘 고정되는지를 확인하였다. 용존성 및 부유성 철 입자의 농도가 상대적으로 낮은 것으로 보아 과량의 NZVI 주입을 통한 반응성 향상이 가능할 것으로 판단된다.

3.3.4. Cellulose acetate 지지체내 NZVI의 고정형상

지지체에 고정되어 있는 NZVI의 형태를 관찰하기 위해 SEM-EDS 분석을 수행하였다. 그 결과를 **Fig. 5**에 나타내었는데 SEM 결과(**Fig. 5**(a) × 10,000, 5(c) × 5,000)만으로는 어느 부분이 NZVI 인지 확실한 구분이 가지 않았다. 그래서 EDS 분석을 수행한 결과(**Fig. 5**(b), 5(d)) 표면에서는 철 성분을 찾기가 힘들었다. 이는 NZVI가 지지체내에

상하수도학회지, 논문
23권 4호, pp.471-479, 8월, 2009

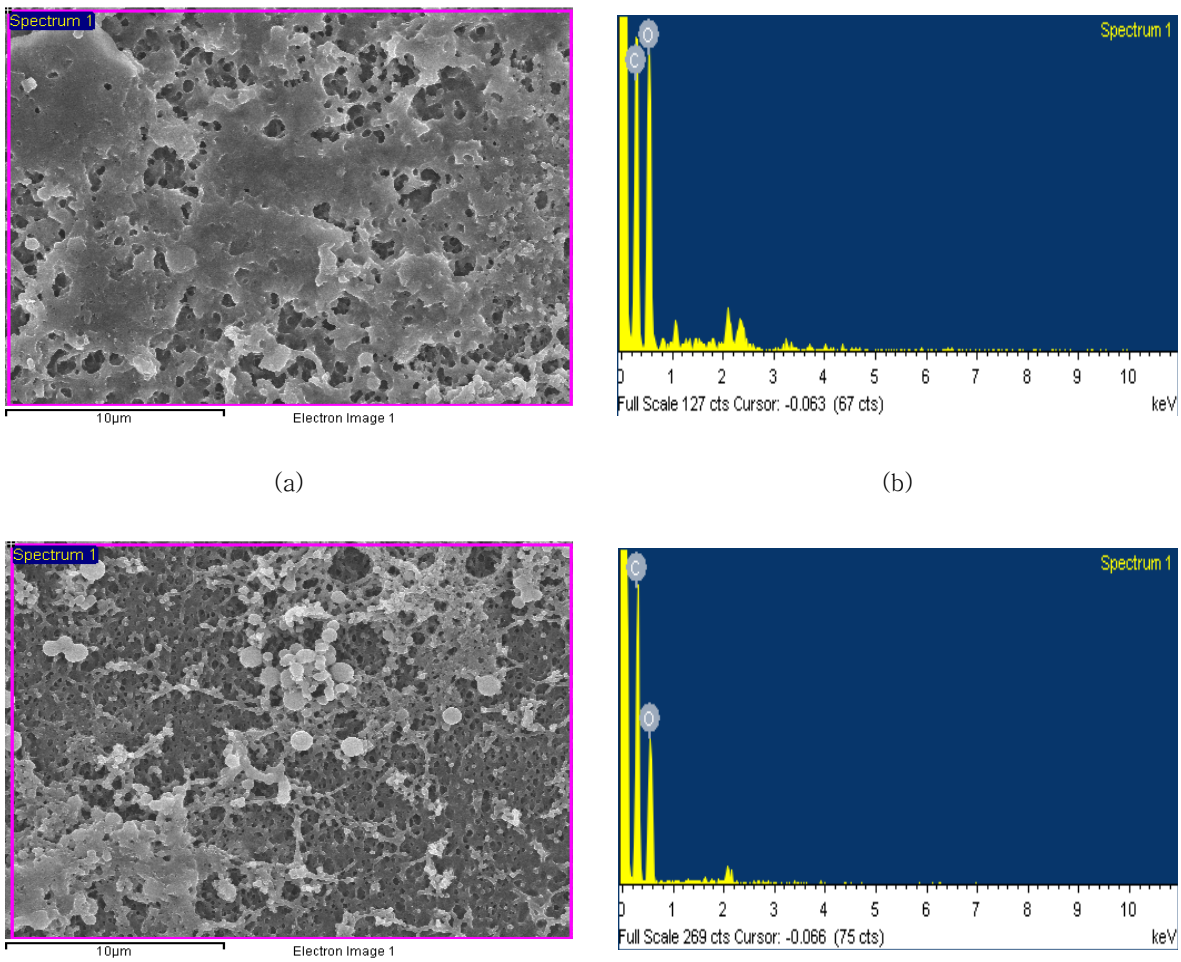

Fig. 5. SEM((a) ×10,000 and (c)) and EDS((b) ×5,000 and (d)) analyses for NZVI supported on cellulose acetate membrane.

잘 고정이 되고 있음을 반증하는 결과라고 판단된다. 하지만 이는 지지체 외부에 일부 NZVI가 드러나는 다른 연구결과(박희수 등, 2007)와는 다른 결과이다. 이는 고정방법의 차이에서 발생한 차이라고 여겨진다. 다른 연구의 경우 기 준비된 지지체를 2가철 수용액에 넣은 다음 $NaBH_4$ 등의 환원제를 넣어 NZVI를 합성하기 때문에 지지체의 외부에도 일부 NZVI가 존재하는 것을 확인할 수 있으나 본 실험의 경우 지지체 합성시에 NZVI를 주입하기 때문에 상대적으로 지지체 외부에 NZVI가 적게 존재하는 것으로 판단된다. NZVI가 모두 지지체의 내부에 존재하기 때문에 다른 연구에서 나타나는 반응초기의 급격한 분해반응이 나타나지 않는 것으로 판단되며 철이 표면에 드러나지 않으면서도 질산성질소의 분해반응이 일어나는 것은 CA 지지체를 질산성질소가 이동하여 지지체내의 철과 반응하여 분해되기 때문인 것으로 판단된다. 이처럼 개질된 NZVI를 CA 지지체에 고정하여 질산성질소 제거 매질로 사용한 경우 일정한 분해능을 가지면서 지지체에 잘 고정되어 수체로 NZVI가 유실된 위험이 없으므로 상수처리를 위한 적절한 연구결과로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 뛰어난 반응성을 가지는 NZVI (Nanoscale Zero-Valent Iron)를 질산성질소 제거를 위한 상수처리에 적용하기 위하여 회분식 실험을 수행하였으며 산화방지용 개질 및 지지체 고정 연구에 대한 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었으며 이는 향후 컬럼실험의 기초자료로 활용될 것이다.

1) 미량의 공기를 인위적으로 접촉하여 NZVI 표면에 산화방지 shell을 형성하여 대기중에서 안정한 상태의 NZVI를 제조하였으며 XANES 분석결과 산화방지 shell은 semi-conductor로 알려진 magnetite(Fe_3O_4)를 주성분으로 하는 것으로 나타났다. 이를 이용하여 추가적인 혐기성 설비없이 NZVI를 질산성질소 처리에 적용가능할 것으로 판단된다.

2) 개질된 NZVI를 이용할 경우 약 30 ppm의 질산성질소를 30시간동안 95% 이상 분해시킬수 있는 분해능이 확인되었으며 이는 기존의 마이크로크기 영가철보다는 빠르지만 나노크기 영가철보다는 느린 것으로 나타났다. 분해된 질산성질소의 대부분은 암모니아로 전환되는 것으로 나타났으나 이는 향후 전기분해조와 연계하여 최종처리가 가능할 것으로 판단된다. NZVI 첨가량이 증가할수록 분해능 역시 증가하는 경향은 보였으나 비례하지는 않고 농도가 증가할수록 분해능 증가정도는 조금씩 감소하는 경향을 보이는 것으로 보아 약 6~8 g/L의 주입량이 적당한 것으로 판단된다. pH 역시 컬럼실험 시 지속적으로 4 내외로 유지하여야 할 것으로 판단된다.

3) Cellulose acetate 지지체 고정 NZVI를 이용할 경우 약 10%의 질산성질소는 지지체에 흡착되며 나머지 질산성질소는 효과적으로 제거되는 것으로 나타났다. CA 지지체에 고정되지 않은 같은 양의 NZVI를 이용한 질산성질소 분해반응에 비해 분해속도상수가 조금 낮아진 현상이 발견되었으나 이는 NZVI가 지지체내에 고정되어 있으면서 지지체를 통한 질산성질소의 이동 및 NZVI와의 접촉으로 인한 분해가 일어나기 때문에 발생하는 현상인 것으로 예측된다. 반응조 용액내의 철 농도는 전체 농도의 0.02% 정도로 극히 낮은 것으로 보아 지지체내에 잘 고정되는 것으로 판단되며 향후 컬럼실험시 지지체내의 NZVI 첨가량은 CA 지지체 1 g 대비 1 g 정도까지는 실험진행에 무리가 없을 것으로 예상된다.

사 사

본 연구는 2008년도 환경부 "차세대 핵심환경기술개발사업"과 2009년도 환경부 「폐기물에너지화 특성화대학원사업」으로 지원받은 과제임

참고문헌

1. 민지은, 김미정, 박재우 (2006) 영가철과 피트를 이용한 질산성질소와 트리클로로에틸렌의 제거, ***대한환경공학회지,*** **28**(10), pp.1074-1081.
2. 박희수, 박용민, 조윤성, 오수경, 강상윤, 유경민, 이성재, 최용수, 이상협 (2007) 이온교환 능력을 가진 지지체에 부착된 나노영가철을 이용한 질산성 질소의 환원과 부산물 제거, ***상하수도학회지,*** **21**(6), pp.679-687.
3. 안준영, 김홍석, 황인성 (2008) 공기접촉 제어를 통한 산화방지 Core-Shell 나노영가철의 제조, ***한국지하수토양환경학회지,*** **13**(6), pp.93-102.
4. 연경호, 이승학, 이관용, 박용민, 강상윤, 이재원, 최용수, 이상협 (2007) 메조기공 실리카에 부착된 영가철을 이용한 질산성 질소의 환원, ***상하수도학회지,*** **21**(1), pp.139-147.
5. 환경부 (2007) ***2006년 지하수 수질 측정망 운영결과***.
6. Alowitz, M.F., and Scherer, M.M. (2002) Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal, ***Environ. Sci. Technol.,*** **36**, pp.299-306.
7. Chen, S.S., Hsu, H.D., and Li, C.W. (2004) A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal, ***J. Nanopart. Res.,*** **6**, pp.639-647.
8. Huang, Y.H., and Zhang, T.C. (2002) Kinetics of nitrate reduction by iron at near neutral pH, ***J. Environ. Eng-ASCE.,*** **128**(7), pp.604-611.
9. Huang, Q., Shi X., Pinto, R.A., Petersen, E., and Weber, Jr., W.J. (2007) Tunable synthesis and immobilization of iron nanoparticles for environmental appliations, ***Proceeding of 233th ACS National Meeting***, Chicago, USA, pp.413-415.
10. Lien, H.L., and Zhang, W.X (1999) Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles, ***J. Envrion. Eng.,*** **125**, pp. 1042-1047.
11. Lim, T.T., Feng, J., and Zhu, B.W. (2007) Kinetics and mechanistic examinations of reductive transformation pathways of brominated methanes with nino-scale Fe and Ni/Fe particles, ***Water Res.,*** **41**, pp.875-883.
12. Lowry, G.L., Liu, Y., Majetich, S.A., Tilton, R.D., and Sholl. D.S., (2005) TCE dechlorination rates, pathways and efficiency of nanoscale iron particle with different properties, ***Environ. Sci. Technol.,*** **39**, pp.1338-1345.
13. Meyer, D.E., and Bhattacharyya, D. (2007) Impact of membrane immobilization on particle formation and trichloroethylene dechlorination for bimetallic Fe/Ni nanoparticles in cellulose acetate membranes, ***J. Phys. Chem. B,*** **111**, pp.7142-7154.
14. Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., and Driessen, M.D., (2005)

상하수도학회지, 논문
23권 4호, pp.471-479, 8월, 2009

Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles : Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics, ***Environ. Sci. Technol.*, 39**, pp.1221-1230.

15. Sohn, K., Kang, S.W., Ahn, S., Woo, M., and Yang, S.K. (2006) Fe(0) Nanoparticles for Nitrate Reduction: Stability, Reactivity, and Transformation, ***Environ. Sci. Technol.*, 40**, pp.5514-5519.
16. Sun, Y.P., Li, X. Q., Cao, J., Zhang, W.X., and Wang, H.P. (2006) Characterization of zero-valent iron nanoparticles, ***Chemosphere*, 120**, pp.47-56.
17. Wang, C.B., and Zhang. W.X., (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, ***Environ. Sci. Technol.*, 31**, pp.2154-2156.
18. Wu, L., and Ritchie, S.M.C. (2006) Removal of trichloroethylene from water by cellulose acetate supported bimetallic Ni/Fe nanoparticles, ***Chemosphere*, 63**, pp.285-292.
19. Xing, Z., Zhao, D., and Pan, G. (2007) Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchane brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles, ***Water Res.*, 41**, pp.3497-3505.
20. Xu J., and Bhattacharyya, D. (2007) Fe/Pd nanoparticle immobilization in microfiltration membrane pores: synthesis, characterization, and application in the dechlorination of polychlorinated biphenyls, ***Ind. Eng. Chem. Res.*, 46**, pp.2348-2359.