

흙드 실리카가 영가철에 의한 질산성질소 환원에 미치는 영향

The Effect of Fumed Silica on Nitrate Reduction by Zero-valent Iron

조동완 · 전병훈 · 김용제* · 송호철^{†,*}
 Dong-Wan Cho · Byong-Hun Jeon · Yongje Kim* · Hocheol Song^{†,*}

연세대학교 환경공학부, *한국지질자원연구원
 Department of Environmental Engineering, Yonsei University
 *Geologic Environment Division, KIGAM

(2010년 1월 14일 접수, 2010년 6월 4일 채택)

ABSTRACT : The effect of silica(fumed) on nitrate reduction by zero-valent iron(ZVI) was studied using batch experiment. The reduction of nitrate was tested in three different aqueous media including de-ionized water, artificial groundwater and real groundwater contaminated by nitrate. Kinetics of nitrate reduction in groundwater were faster than those in de-ionized water, and first-order rate constant(k_{obs}) of ZVI/silica(fumed) process was about 2.5 time greater than that of ZVI process in groundwater. Amendment of Silica(fumed) also decreased ammonium presumably through adsorption on silica surface. The pHs in all processes increased due to oxidation of ZVI, but the increase was lower in groundwater due to buffering capacity of groundwater. The result also showed amount of reduced nitrate increased as initial nitrate concentration increased in groundwater. Separate adsorption isotherm experiments indicated that fumed silica itself had some degree of adsorption capacity for ammonium. The overall results indicated that silica(fumed) might be a promising material for enhancing nitrate reduction by ZVI.

Key Words : Zero-valent iron, Silica, Reduction, Nitrate, Ammonium

요약 : 다양한 반응조에서 흙드 실리카(silica(fumed))가 질산성질소 처리를 위한 영가철 공정에 미치는 영향을 알아보기 위한 회분실험(batch experiment)을 수행하였다. 반응조는 질산성질소만 주입한 경우, 질산성질소와 지하수 환경에 존재하는 이온들을 주입한 경우, 실제 질산성질소로 오염된 지하수로 구성하였다. 지하수 환경을 가진 반응조에서 질산성질소 환원 속도가 빠르게 진행되었으며, 영가철/흙드 실리카 공정이 영가철 단독 공정에 비해 약 2.5 배의 반응 상수값(k_{obs})을 나타냈다. 전반적으로 주요 부산물인 암모늄은 영가철 단독 공정에서 약 70% 환원율로 발생하였으며, 영가철/흙드 실리카 공정의 경우에는 암모늄 발생율이 저감되었다. 수중 pH 는 영가철이 산화되면서 pH 가 상승하였으며, 지하수 환경에서는 상대적으로 낮게 유지되었다. 모든 반응조에서 영가철/흙드 실리카 공정의 pH 가 낮게 유지되었으며, 지하수 환경에서 질산성질소가 고농도로 존재할 경우에는 저농도에 비해 pH 상승폭이 큰 것으로 나타났다. 또한 등온흡착실험을 수행한 결과, 흙드 실리카가 암모늄에 대한 흡착능을 보였다. 전반적인 결과들을 통해 흙드 실리카가 질산성질소를 처리하는 영가철 공정에 유용한 매질임을 확인하였다.

주제어 : 영가철, 실리카, 환원, 질산성질소, 암모늄

1. 서론

전세계적으로 지하수에 널리 퍼져 있는 질산성질소는 부영양화의 원인으로 작용하는 대표적인 오염물질이다. 또한 질산성질소로 오염된 음용수를 섭취 시 어른의 경우에는 신장을 통해 쉽게 배설되기 때문에 비교적 독성이 적지만, 생후 6개월 미만의 유아에게는 10 mg NO₃⁻-N/L 이상의 질산성질소가 피부와 입술이 푸른색을 띠게 되는 청색증(Methemoglobinemia)을 유발시켜 치명적일 수 있다.¹⁾ 세

계 각국에서 질산성질소 농도를 규제하고 있는데 미국 환경청(US EPA)에서는 10 mg NO₃⁻-N/L, 유럽 연합(EU)은 11.3 mg NO₃⁻-N/L, 세계보건기구(WHO)는 10 mg NO₃⁻-N/L 이하 기준을 채택하고 있다.

영가철은 다양한 오염물질에 대한 환원제로 염소계 화합물,^{2~4)} 나이트로 화합물,^{5,6)} 크롬,^{7~9)} 비소¹⁰⁾ 등을 처리하는데 유용한 것으로 알려져 있다. 최근에는 영가철로 질산성질소를 환원/제거시키는 연구가 활발하다.^{11~14)} 영가철과 질산성질소의 반응 시 일반적으로 수중 pH가 4 이하에서 반응이

[†]Corresponding author : E-mail : hsong@kigam.re.kr TEL : 042-868-3373 FAX : 042-868-3414

활발하게 일어난다.^{15,16)} 수중 pH 4 이상에서는 영가철 표면에 철 수산화물이 생성되기 시작하면서 영가철의 반응성이 급격하게 감소하게 된다.¹⁶⁾ 그래서 영가철의 반응성을 유지하기 위해 산성 용액이나 유기 완충제를 주입한 연구가 수행되기도 하였다.^{17,18)} 그러나 현장이나 실제 공정에 도입하기 어렵다는 단점을 갖고 있다. 그래서 영가철 표면에 대한 산전처리(acid pre-treatment),¹⁹⁾ 구리 촉매²⁰⁾ 및 수중 온도의 상승¹³⁾에 의한 영가철의 반응 촉진에 대한 연구가 수행되고 있다.

최근에는 크롬을 제거하기 위한 영가철 공정에 비결정질 실리카 광물을 주입하여 효율을 증대시키고 영가철의 비활성화를 방지하는 연구가 수행되었으며,²¹⁾ 알루미늄-층간가교점으로 합성된 벤토나이트를 이용하여 영가철 표면에 대한 질산성질소의 물질 이동(mass transfer)을 돕고 환원 반응을 촉진시켰다.²²⁾ 상기된 내용과 같이 매질을 첨가하여 영가철 공정의 효율을 증대시키고 부가적인 반응을 기대할 수 있는 연구가 관심을 끌고 있다. 또한 지하수 환경에 존재하는 이온들이 영가철 공정에 미치는 영향에 대한 실험도 다양한 오염 물질을 대상으로 수행되고 있다.^{23,24)}

흡드 실리카(Silica(fumed))는 7 nm의 입자크기를 가진 실리카 광물로 약 500 m²/g 표면적을 가지며, 침전제나 소금과 같은 식재료에 첨가하는 안티케이킹 재료(anticaking agent)로 사용되고 있다. 본 실험에서는 흡드 실리카를 반응 촉매제로 사용하여 흡드 실리카가 영가철 공정에 미치는 영향을 다양한 반응조를 이용하여 규명하고자 한다. 질산성질소 농도, 부산물로 발생하는 암모늄 농도, 수중 pH의 변화에 대해 관찰하고 부가적으로 흡드 실리카의 암모늄 흡착에 대한 실험을 수행하였다.

2. 실험 재료 및 방법

본 실험은 100 mesh 이하의 입자 크기를 가지는 순도 99.9%의 영가철(Aldrich)과 7 nm의 입자크기를 가진 흡드 실리카(Aldrich)를 추가적인 정제 없이 사용하였다. 반응조는 총 3 가지 종류의 용액으로 구성되어 있다. 질산성질소 표준용액(nitrate standard solution)은 NaNO₃ 시약(Aldrich)을 이용하여 1000 mg/L NO₃⁻ 로 조성하였다. 조성된 질산성질소 표준용액을 희석하여 만든 용액은 DW 반응조, DW 반응조와 동일한 방법으로 조성한 후 CaCl₂, MgSO₄, NaHCO₃을 첨가하여 만든 인공 지하수는 GW-1 반

Table 1. Chemical composition of reactors for DW, GW-1 and GW-2 solutions (unit : mg/L)

Sample	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
DW	7.8	-	-	-	-	-	20.7
GW-1	8.0	44.4	30.9	35.6	91.3	93.8	22.3
GW-2	7.6	71.4	31.0	52.7	147.8	41.8	156.0

응조, 실제로 충청남도 홍성에서 채취한 질산성 질소로 오염된 지하수는 GW-2 반응조로 명시하였다. 용액들에 존재하는 이온들의 농도는 Table 1 에 나타났다. 플라스틱 용기(plastic bottle)를 사용하여 각각 반응조들에 영가철은 0.5 g, 흡드 실리카는 0.1 g 을 넣었으며, 용액의 부피는 동일하게 20 mL 씩 주입하였다. 반응 시간은 4, 8, 12, 24, 36 시간으로 5 구간을 설정하였다.

흡드 실리카의 암모늄에 대한 흡착능력을 알아보기 위해 수행된 흡착 실험에서는 염화암모늄(NH₄Cl)을 1 L 증류수에 주입하여 조성한 저장용액(stock solution)을 이용하여 암모늄 농도별(NH₄⁺ = 4-82 mg/L)로 구성된 용량 20 mL 플라스틱 반응조들에 흡드 실리카를 0.1 g 씩 주입한 후 24 시간 반응시켰다.

모든 실험은 반응 시간 동안 수욕조(shaking water bath)를 이용하여 온도는 25℃, 속도는 150 rpm 으로 유지하였다. 반응 시료들은 0.45 μm 플루오르화 비닐리덴(PVDF) 재질의 실린지 필터(syringe filter)를 이용하여 여과시켰다. 질산성질소 농도는 이온 크로마토그래피(ion chromatography, Dionex-120)를 이용하여 분석하였고, 암모늄 농도는 UV-VIS 분광 광도계(DR/4000)로 암모늄 농도를 측정할 수 있는 시약(ammonia cyanurate reagent powder pillows, HACH)을 이용하여 분석하였다. 칼슘과 마그네슘 농도는 유도 결합 플라즈마(ICP-AES, HORIBA Jobin Yvon)를 이용하여 분석하였으며, 탄산염 농도는 적정기(basic titrino, Methromn 794)로 분석하였다.

질산성질소의 환원에 대한 반응 속도는 식(1) 과 같이 유사 일차 반응모델(pseudo first-order kinetic model)을 이용하여 모사하였다. 이 모델은 질산성질소 제거 속도에 대한 지표로, k_{obs} 는 반응 상수(observed first-order rate constant)이며, C 는 수중에 잔존하고 있는 오염물의 농도이며, C_0 는 초기 오염물질 농도이다. 반응 상수는 $\ln(C/C_0)$ 값을 반응 시간에 따라 나열한 후, 추세선을 첨가하여 기울기 값을 구하고 그 값을 반응 상수값(k_{obs})으로 표현하였다.

$$d[C]/dt = -k_{obs}[C] \quad (1)$$

는 흡착제에 흡착된 양(mg/g)을 의미한다.

흡드 실리카의 암모늄에 대한 흡착능을 알아보기 위한 실험 결과는 식(2)에 대입하여 흡착량을 구하였다.

$$q_e = (C_0 - C_t)V/m \quad (2)$$

C_0 와 C_t 는 각각 오염물의 초기와 최종 농도를 의미하며 (mg/L), V 는 용액의 부피(L), m 은 흡착제의 무게(g), q_e

3. 결과 및 고찰

3.1. 질산성질소 농도 변화

영가철 단독 공정과 영가철/흡드 실리카 혼합 공정의 질산성질소 환원 반응 속도를 DW, GW-1, GW-2 반응조에서 비교 실험을 수행하여 Fig. 1에 나타내었으며, 질산성질소

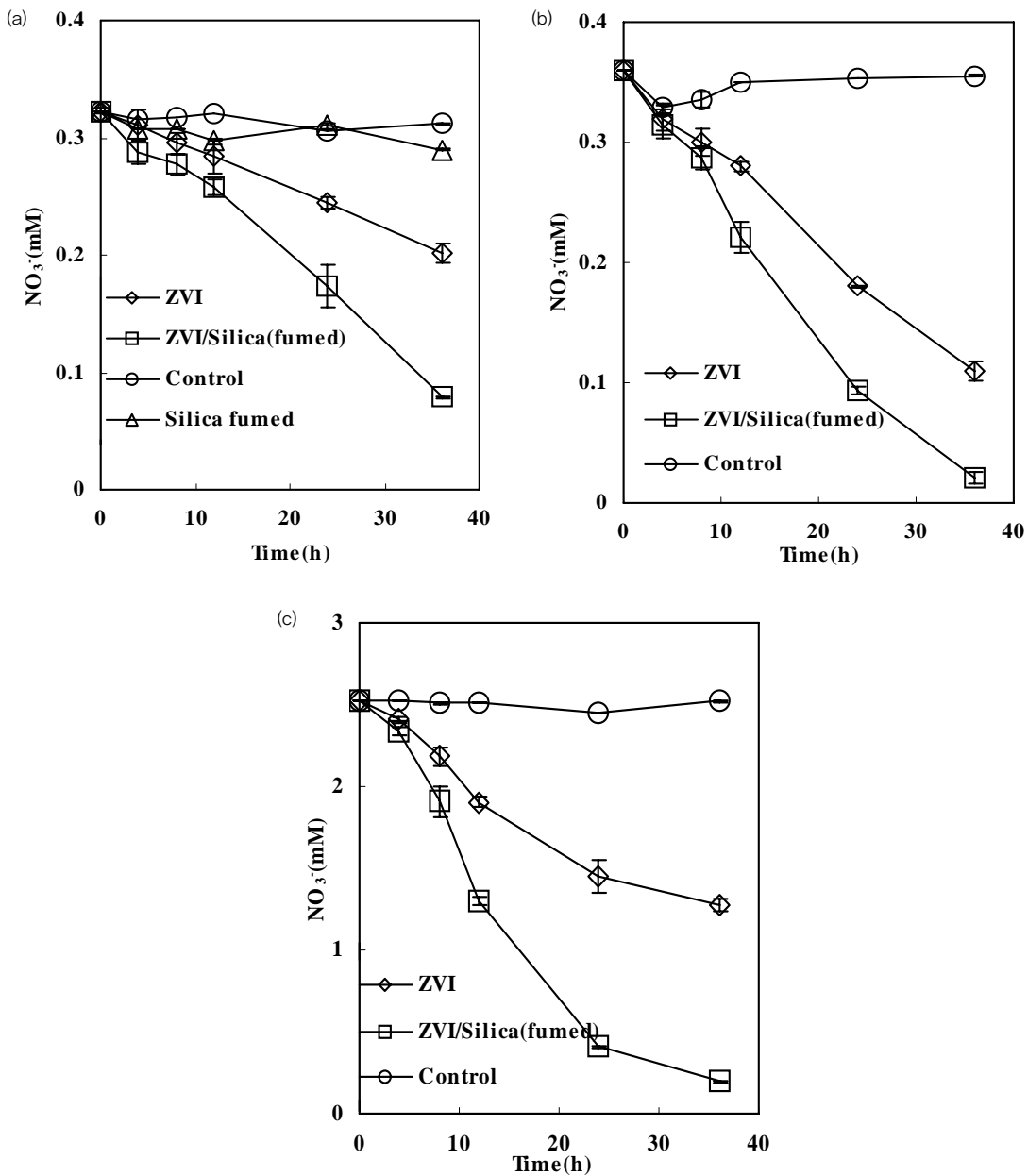


Fig. 1. Nitrate reductions by ZVI and ZVI/Silica(fumed) for DW, GW-1 and GW-2 solutions.

Table 2. Observed first-order rate constants (k_{obs}) of ZVI and ZVI/Silica(fumed) for DW, GW-1 and GW-2 solutions.

	Sample	k_{obs} (1/h)
ZVI	DW	0.013
	GW-1	0.033
	GW-2	0.020
ZVI/silica fumed	DW	0.038
	GW-1	0.079
	GW-2	0.078

환원에 대한 반응 상수값을 Table 2에 나타내었다.

Fig. 1(a)를 보면 DW 반응조에서는 영가철/흡드 실리카 혼합 공정이 반응 상수값(k_{obs})이 0.038 1/h로 영가철 단독 공정(0.013 1/h)보다 약 2.85배 높은 값을 나타내었다. 흡드 실리카 단독 공정에서는 질산성질소가 감소하는 경향을 보이지 않아 질산성질소에 대한 흡착능은 없는 것으로 판단되지만, 영가철과 혼합 시 영가철의 반응성을 증진시키는 효과를 보였다. 영가철이 질산성질소를 환원시키기 위해서는 수소 이온을 다량 소모하기 때문에 수중의 급격한 pH 상승을 가져와 영가철 표면의 철산화물 침전을 가속화시키게 되어 결국 영가철의 비활성화를 일으킨다. 실리카 광물은 수중에서 반응 중 생성되는 철산화물 또는 다른 침전물들을 선택적으로 흡착하여 영가철의 표면 비활성을 줄이고, 실리카 광물 표면에 존재하는 실라노기(Si-OH; $pK_a = 6.8$)에서 수소 이온을 제공하여 pH 완충제 역할을 한다고 보고되었다.²²⁾ 본 실험에서도 흡드 실리카가 상기된 내용과 같은 메커니즘으로 영가철과 질산성질소의 반응을 촉진시킨 것으로 추정된다.

Fig. 1(b)를 보면 GW-1 반응조의 반응 상수값(0.033, 0.079 1/h)이 DW 반응조의 반응 상수값(0.013, 0.038 1/h)보다 높은 것으로 관찰되었다. 수중에서 중탄산염이 pH 완충 역할을 하여 반응을 촉진시킨 것으로 사료된다.^{25,26)} 또한 pH가 높은 수중 환경에서 음이온(Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-})이 존재할 경우 2 가철과 3 가철을 만나 그린러스트(green rust)를 생성한다.^{27~35)} 본 실험에서는 육안으로 수중에서 반응 중에 녹색 침전물이 생성되어 부유하는 것을 확인하였다. 그린러스트는 수중에 존재하는 질산성질소를 빠르게 환원시키는 것으로 알려져 있다^{27,28,31)}. 본 실험에서도 지하수 환경에서 그린러스트가 질산성질소에 대한 추가적인 환원제 역할을 한 것으로 추정된다.

Fig. 1(c)를 보면 고농도의 질산성질소로 오염된 GW-2 반응조에서 실험한 수행한 결과, 36시간 동안 GW-1 반응조에서 환원된 질산성질소 농도에 비해 다량의 질산성

질소가 환원되었다. 비교적 낮은 pH 2 조건에서 초기 질산성질소 농도에 대해 영가철과 질산성질소의 반응은 일차 반응(first-order reaction)을 따른다는 것은 보고된 바있다.³⁶⁾ 일차 반응을 따른다는 것은 수중에 존재하는 초기 질산성질소 농도가 높을수록 환원되는 질산성질소 반응속도가 높아지는 것을 의미한다. 본 실험을 통해 초기 pH가 비교적 높은 지하수 환경(>7.5)에서도 초기 질산성질소 농도가 높을수록 환원되는 질산성질소의 양이 높아지는 것을 확인하였다. GW-2 반응조에서도 영가철/흡드 실리카(0.077 1/h)가 영가철 단독 공정(0.020 1/h)에 비해 높은 반응 상수값을 나타내어 모든 반응조에서 흡드 실리카가 영가철의 반응성을 증진시키는 것으로 나타났다.

3.2. 암모늄 농도 변화

모든 반응조에서 영가철 단독 공정과 영가철/흡드 실리카 공정의 주요 반응 생성물로 암모늄이 발생하였다. 36 시간 동안 시간별로 암모늄 발생 농도의 변화를 Fig. 2에 나타냈다.

Fig. 2(a) 를 보면 초기 질산성질소 몰농도 61.4~76.6% 범위의 환원율로 암모늄이 발생하였으며 반응 36 시간 후 최종 암모늄 발생 농도가 0.078 mM 이었다. 반면에 영가철/흡드 실리카 공정에서는 최종적으로 암모늄 발생 농도가 0.004 mM 를 나타내며 거의 검출되지 않았다. 영가철/흡드 실리카 공정에서 제거된 질산성질소의 농도가 높음에도 불구하고 암모늄 농도가 낮은 것은 흡드 실리카 표면에 있는 실라노기가 다음 식(2)와 같이 수소 이온을 방출하고 암모늄 이온을 흡착한 것으로 추정된다.

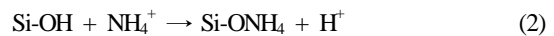


Fig. 2(b)와 같이 GW-1 반응조의 경우 36시간 반응 후 최종 암모늄 발생 농도가 각각 영가철 단독 공정에서 0.23 mM, 영가철/흡드 실리카 공정에서 0.15 mM 값을 나타냈다. 영가철/흡드 실리카 공정에서 영가철 단독 공정 보다 암모늄 농도가 낮게 검출되었지만, DW 반응조에 비해 지하수 환경에서 흡드 실리카의 암모늄 흡착량이 감소하는 것으로 관찰되었다. 다음 식(3)과 같이 GW-1 반응조에 존재하는 칼슘과 마그네슘 등 양전하를 띠는 이온이 실리노기에 흡착되어 상대적으로 암모늄 이온이 실라노기에 흡착되는 것을 방해하는 경쟁이온 역할을 하는 것으로 추정된다.

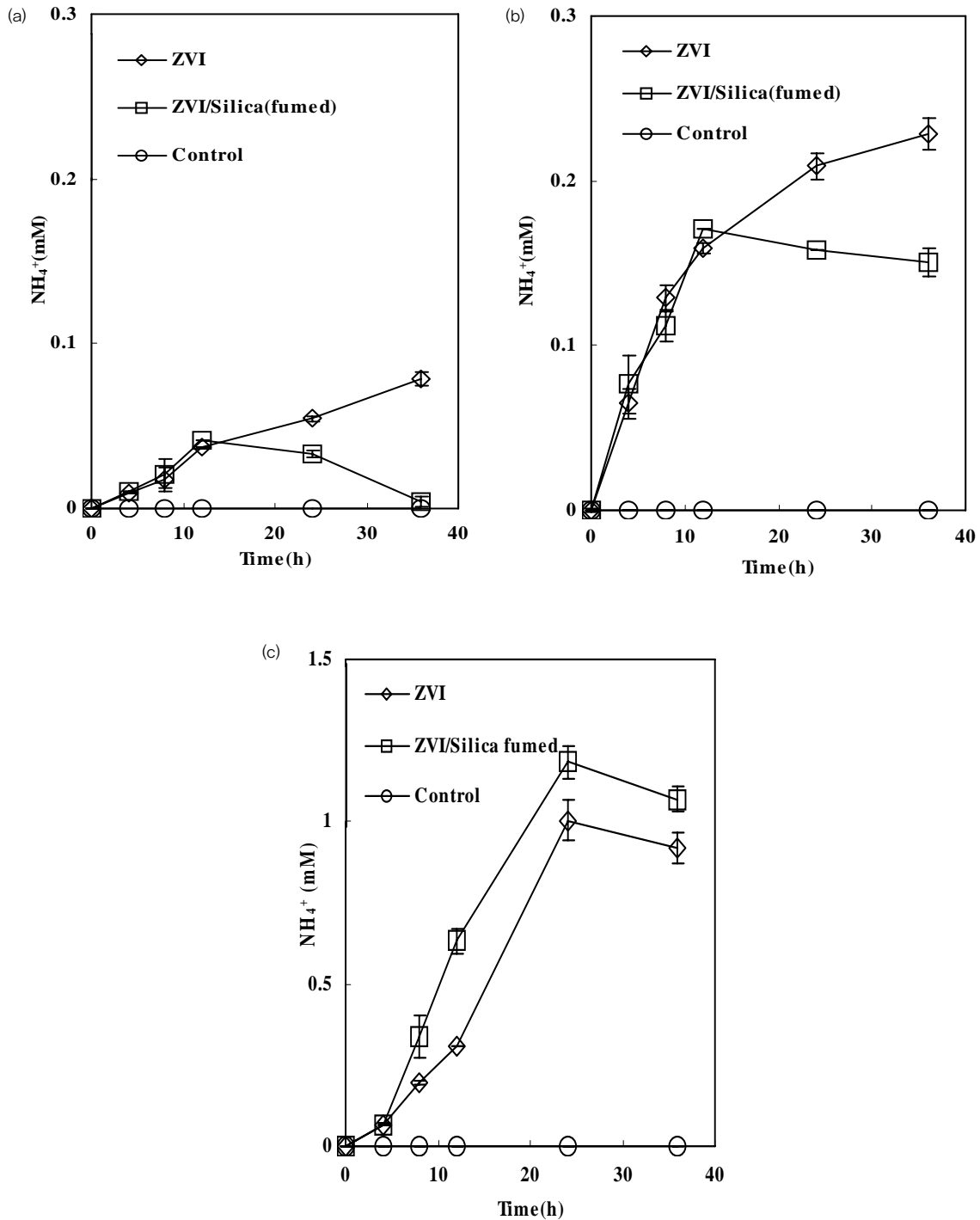


Fig. 2. Ammonium generation during reactions of ZVI and ZVI/Silica(fumed) with nitrate for DW, GW-1 and GW-2 solutions.



Fig. 2(c)를 보면 GW-2 반응조에서 영가철/흡드 실리카 공정에서 영가철 단독 공정보다 높은 암모늄 농도가 검출되

었다. 그러나 제거된 질산성질소의 농도를 비교해보면 영가철 단독 공정은 1.25 mM, 영가철/흡드 실리카 공정은 2.33 mM 이다. 제거된 질산성질소 농도를 최종 암모늄 발생 농도와 비교하여 물질균형(mass balance)을 계산하면 영가철 단

독 공정은 73%, 영가철/흡드 실리카공정은 45% 환원율로 암모늄이 발생한 것으로 나타났다. 영가철/흡드 실리카 공정에서 높은 암모늄 농도가 검출된 것은 흡드 실리카에 암모늄이 흡착된 후 잔존한 암모늄의 농도가 영가철 공정에서 발생한 암모늄의 농도보다 높은 것으로 사료된다.

3.3. 수중 pH 변화

Fig. 3은 영가철 단독 공정과 영가철/흡드 실리카 공정의 시간별 pH 변화를 그래프로 표현한 것이다. 기본적으로 식 (4)–(6) 과 같이 영가철은 수중에서 산소, 물분자, 질산염과 반응 중 수산화 이온을 방출하면서 수중 pH를 상승시킨다.

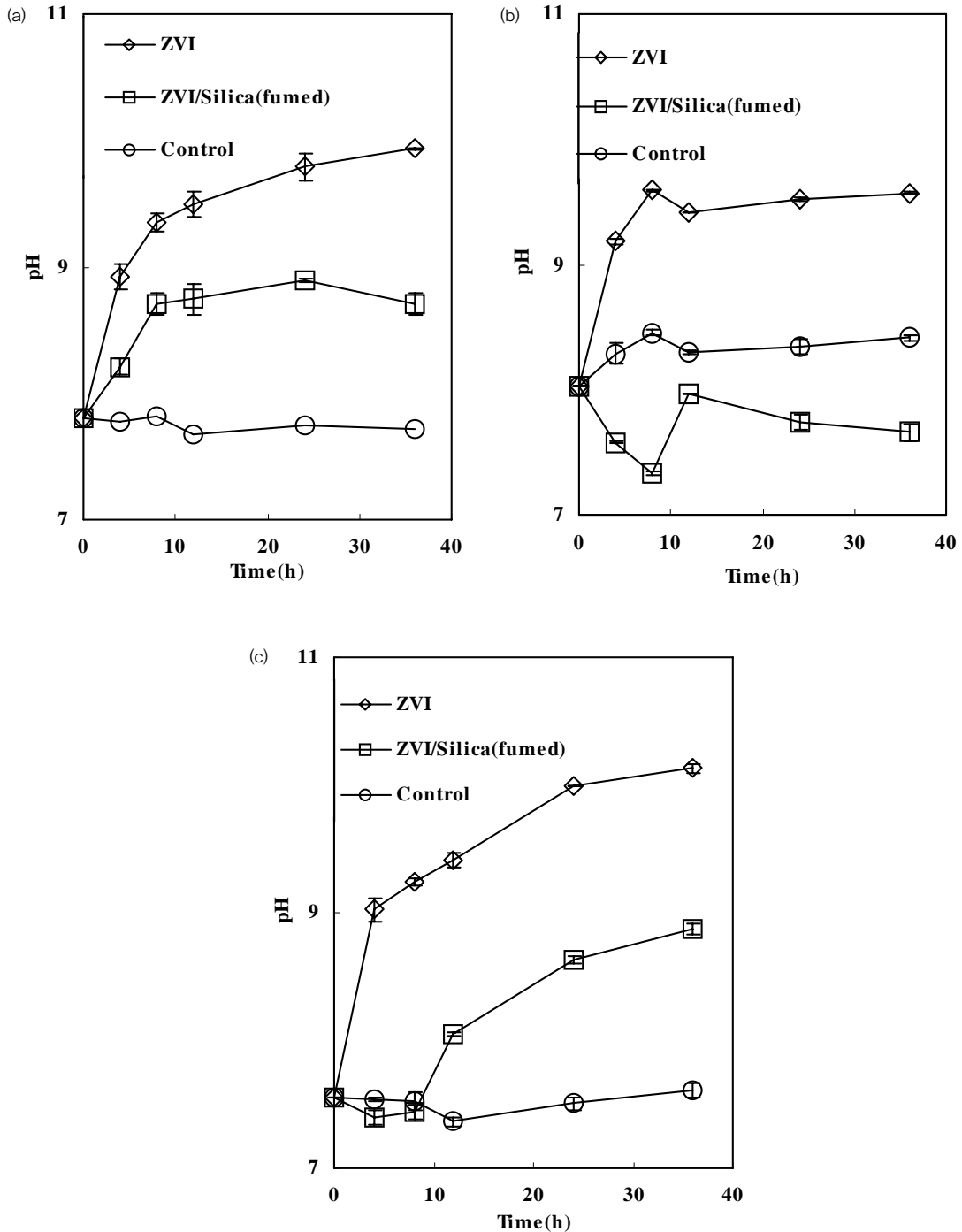
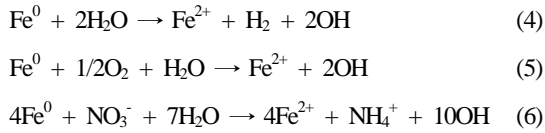


Fig. 3. pH change during reactions of ZVI and ZVI/Silica(fumed) with nitrate for DW, GW-1 and GW-2 solutions.



세계보건기구(WHO)의 수질권장기준에 의거하면 음용수의 pH를 6.5-8.5 범위로 설정하고 있기 때문에 수중 pH를 중성에 근접하게 유지하는 것이 중요하다. Fig. 3(a)를 보면 영가철 단독 공정에서는 4시간 만에 pH가 7.8 에서 8.9 로 급격하게 상승하여 최종 36시간에는 9.9까지 상승하였지만 영가철/흡드 실리카 공정에서는 최종 36시간에 8.7까지 상승하여 영가철 단독 공정보다 pH가 낮게 유지되었다. 영가철/흡드 실리카 공정에서 낮은 pH를 유지한 것은 3.1에서 상기한 내용과 같이 흡드 실리카 표면에 있는 실라노기가 수소 이온을 제공하여 pH 완충제 역할을 한 것으로 사료된다.

Fig. 3(b)를 보면 영가철/흡드 실리카 공정은 초기 pH 8보다 낮은 7.6-7.9 범위로 나타내며 중성 pH를 유지하였다. 또한 영가철 단독 공정에서도 DW 반응조에 비해 환원된 질산성질소의 농도가 높았지만 DW 반응조보다 낮은 9.5를 나타냈다. 그 원인은 수중에 존재하는 중탄산염이 pH 완충제 역할을 하거나 그린리스트가 형성되는 과정 중에 수산화 이온이 포획하면서 전반적으로 DW 반응조에 비해 pH가 낮게 유지되는 것으로 추정된다.

Fig. 3(c)를 보면 영가철 단독 공정과 영가철/흡드 실리카 공정에서 GW-1 반응조에 비해 전반적으로 수중 pH 변화폭이 크게 나타났다. 최종 pH를 비교해보면 pH 완충 작용이 전혀 없는 DW 반응조(9.9, 8.7) 보다도 높게 각각 10.1, 8.9까지 상승하였다. 중탄산염과 흡드 실리카가 pH 완충 작용을 하였음에도 불구하고 고농도의 질산성농도가 환원되는 과정 중에 수소 이온을 다량 소모하여 pH가 크게 상승한 것으로 사료된다.

3.4. 흡드 실리카의 암모늄에 대한 흡착능 평가

Fig. 4는 암모늄 농도별(4.1-82 mg/L)로 구성된 용액들에 흡드 실리카를 주입하여 등온흡착실험 결과를 나타낸 것이다. 용액의 초기 pH는 7.2 이었으나 흡드 실리카가 수중에서 수소이온을 방출시키면서 최종 pH는 5.8 까지 감소하였다. 암모늄 농도 4.1-32.8 mg/L 범위까지는 암모늄 흡착량이 증가하다가 32.8-82 mg/L 범위에서는

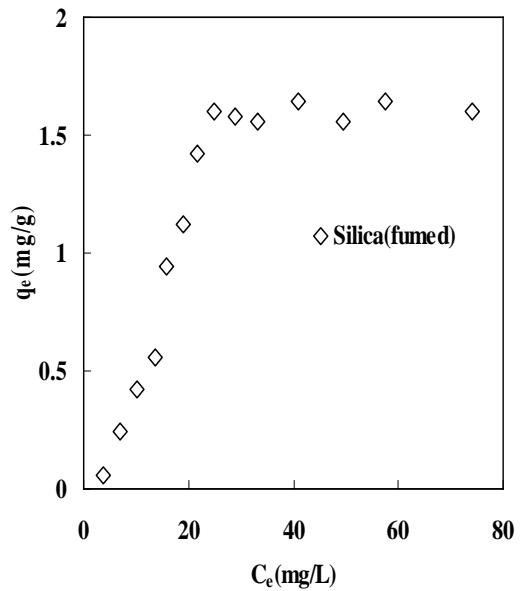


Fig. 4. Adsorption isotherm of ammonium on silica(fumed) (initial pH = 7.2, final pH = 5.8, [NH₄⁺] = 4.1-82 mg/L, contact time = 36 h).

Table 3. Langmuir constant representing maximum mono-layer capacity(q_m) and Langmuir constant related to the energy of adsorption(b)

	q _m (mmol/g)	b(L/mmol)	R ²
silica fumed	0.11	1.49	0.929

암모늄 흡착량이 약 1.6 mg/g을 나타내며 평형을 이루었다. 영가철 공정에 비해 수중 pH가 낮은 상태에서 상대적으로 수소 이온이 암모늄에 대한 경쟁 이온으로 작용하여 높은 흡착량을 보이지 못한 것으로 추정된다. 등온흡착실험 결과를 토대로 식(7)과 같은 Langmuir equation³⁷⁾을 이용하여 최대 일분자층 흡착 수용량에 대한 Langmuir 상수값 q_m(mmol/g)과 흡착에너지 관련 상수값 b(L/mmol)을 Table 3에 나타내었다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e} \quad (7)$$

4. 결론

세 가지 종류의 반응조(DW, GW-1, GW-2)에서 수행된

영가철 단독 공정과 영가철/흡드 실리카 공정 및 흡드 실리카의 암모늄 흡착 실험 결과는 다음과 같다.

- 1) DW 반응조보다 GW-1 반응조에서 질산성질소 환원 반응 속도가 빠르게 나타났다. 또한 상대적으로 GW-1 반응조에 비해 고농도의 질산성질소로 오염된 GW-2 반응조에서 동일한 시간 동안 환원된 질산성질소 농도가 높게 나타났다. 모든 반응조에서 영가철 단독 공정보다 영가철/흡드 실리카 공정에서 질산성질소 환원 반응 속도가 빠르게 나타났다.
- 2) 모든 반응조에서 영가철 단독 공정과 영가철/흡드 실리카 공정의 주요 반응 생성물로 암모늄이 발생하였다. DW 반응조와 GW-1 반응조의 경우, 영가철 단독 공정보다 영가철/흡드 실리카 공정에서 암모늄 농도가 낮게 검출되었다.
- 3) 전반적으로 DW 반응조에서는 pH가 급격하게 상승하였으며, GW-1 반응조에서는 상대적으로 pH가 낮게 유지되었다. GW-2 반응조는 GW-1 반응조에 비해 높은 pH를 나타냈다. 모든 반응조에서 영가철 단독 공정보다 영가철/흡드 실리카 공정에서 수중 pH가 낮게 유지되었다.
- 4) 암모늄 농도별로 흡드 실리카의 등온흡착실험을 수행한 결과, 최대 흡착량은 약 1.6 mg/g 으로 나타났다.

KSEE

사 사

본 연구는 과학기술국제화사업의 글로벌연구실(사업번호 NP2008-019) 연구사업 과 21세기 프론티어 연구개발사업 분야 중 수자원의 지속적 확보기술개발사업단(3-4-3) 기술 개발비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Winton, E. F., Tardiff, R. G., and McCabe, J. L., "Nitrate in drinking Water", *J. Am. Water Works Assoc.*, **63**(2), 95-98 (1971).

2. Gillham, R. W., and O'Hannesin, S. F., "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron," *Ground Water* **32**(6), 958-967(1994).
3. Kim, Y.-H., and Carraway, E., "Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons," *Environ. Sci. Technol.* **34**(10) 2014-2017(2000).
4. Zhang, P., Tao, X., Li, Z., and Bowman, R. S., "Enhanced perchloroethylene reduction in column systems using surfactant-modified zeolite/zero-valent iron pellets," *Environ. Sci. Technol.* **36**(16), 3597-3603(2002).
5. Agrawal, A., and Tratnyek, P. G., "Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal," *Environ. Sci. Technol.* **30**(1), 153-160(1996).
6. Klausen, J., Vikesland, P. J., Kohn, T., Burris, D. R., Ball, W. P., and Roberts, A.L., "Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: solution composition effects on reduction of organohalides and nitroaromatic compounds," *Environ. Sci. Technol.* **37**(6), 1208-1218(2003).
7. Powell, R. M., Puls, W. P., Hightower, S. K., and Sabatini, D. A., "Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation," *Environ. Sci. Technol.* **29**(8), 1913-1922(1995).
8. Zhou, H., He, Y., Lan, Y., Mao, J., and Chen, S., "Influence of complex reagents on removal of chromium(VI) by zero-valent iron," *Chemosphere* **72**(6), 870-874(2008).
9. Liu, J., Wang, C., Shi, J., Liu, H., and Tong, Y., "Aqueous Cr(VI) reduction by electrodeposited zero-valent iron at neutral pH: acceleration by organic matters," *J. Hazard. Mater.* **163**(1), 370-375(2009).
10. Biterna, M., Antonoglou, L., Lazou, E., and Voutsas, D., "Arsenite removal from waters by zero-valent iron: Batch and column tests" *Chemosphere* **78**(1), 7-12(2010).
11. Chen, Y.-M., Li, C. W., and Chen, S. S., "Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal," *Chemosphere* **59**(6), 753-759(2005).
12. Sohn, K., Kang, S. W., Ahn, S., Woo, M., and Yang, S. K., "Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction: Stability, reactivity, and transformation," *Environ. Sci. Technol.* **40**(17), 5514-5519(2006).

13. Ahn, S. C., Oh, S. Y., and Cha, D. K., "Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures," *J. Hazard. Mater.* **156**(1-3), 17-22(2008).
14. Liou, Y. H., Lin, C. J., Weng, S. C., Ou, H. H., and Lo, S. L., "Selective decomposition of aqueous nitrate into nitrogen using iron deposited bimetals," *Environ. Sci. Technol.* **43**(7), 2482-2488(2009).
15. Huang, Y. H., and Zhang, T. C., "Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder," *Water Res.* **38**(11), 2631-2642 (2004).
16. Huang, C.-P., Wang, H.-W., and Chiu, P.-C., "Nitrate reduction by metallic iron," *Water Res.* **32**(8), 2257-2264(1998).
17. Su, C., and Puls, R. W., "Nitrate reduction by zero-valent iron: effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate," *Environ. Sci. Technol.* **38**(9), 2715-2720(2004).
18. Yang, G. C., and Lee, H. L., "Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways," *Water Res.* **39**(5), 884-894(2005).
19. Liou, Y. H., Lo, S. L., Lin, C. J., Hu, C. Y., Kuan, W. H., and Weng, S. C., "Methods for accelerating nitrate reduction using zero-valent iron at near-neutral pH: Effects of H₂-reducing pre-treatment and copper deposition," *Environ. Sci. Technol.* **39**(24), 9643-9648(2005).
20. Liou, Y. H., Lo, S. L., Lin, C. J., Kuan, W. H., and Weng, S. C., "Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles," *J. Hazard. Mater.* **B127**(1-3), 102-110(2008).
21. Oh, Y. J., Song, H., Shin, W. S., Choi, S. J., and Kim, Y. H., "Effect of amorphous silica and silica sand on removal of chromium(VI) by zero-valent iron," *Chemosphere* **66**(5), 858-865 (2007).
22. Li, J., Li, Y., and Meng, Q., "Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite," *J. Hazard. Mater.* **174**(1-3), 188-193(2010).
23. Lo, I. M. C., Lam, C. S. C., and Lai, K. C. K., "Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal," *Water Res.* **40**(3) 595-605(2006).
24. Liu, Y., Phenrat, T., and Lowry, G. V., "Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H₂ evolution," *Environ. Sci. Technol.* **41**(22), 7881-7887(2007).
25. Liu, T., Rao, P., and Lo, I. M. C., "Influences of humic acid, bicarbonate and calcium on Cr(VI) reductive removal by zero-valent iron," *Sci. Total Environ.* **407**(10), 3407-3414 (2009).
26. Lai, K. C. K., and Lo, I. M. C., "Removal of chromium(VI) by acid-washed zero-valent iron under various groundwater geochemistry conditions," *Environ. Sci. Technol.* **42**(4), 1238-1244(2008).
27. Westerhoff, P., and James, J., "Nitrate removal in zero-valent iron packed columns," *Water Res.* **37**(8), 1818-1830(2003).
28. Su C., and Puls R. W., "Nitrate reduction by zero-valent Iron: Effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate." *Environ. Sci. Technol.* **38**(9), 2715-2720 (2004).
29. Hansen, H. C. B., Koch, C. B., Nancke-Krogh, H., Borggaard, O. K., and Sørensen, J., "Abiotic nitrate reduction to ammonium: Key role of green rust." *Environ. Sci. Technol.* **30**(6), 2053-2056(1996).
30. Hansen, H. C. B., and Koch, C. B., "Reduction of nitrate to ammonium by sulphate green rust: Activation energy and reaction mechanism", *Clay Miner.* **33**(1), 87-101(1998).
31. Hansen, H. C. B., Guldborg, S., Erbs, M., and Bender Koch, C., "Kinetics of nitrate reduction by green rusts-effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio," *Appl. Clay Sci.* **18**(1-2), 81-91(2001).
32. Choe, S. H., Ljestrland, H. M., and Khim, J., "Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes," *Appl. Geochem.* **19**(3), 335-342(2004).
33. Ruby, C., Upadhyay, C., Gehin, A., Ona-Nguema, G., and Genin, J. M. R., "In situ redox flexibility of Fe(II)-Fe(III) oxyhydroxycarbonate green rust and fougérite," *Environ. Sci. Technol.* **40**(15), 4696-4702(2006).
34. Trolard, F., Bourrie, G., Abdelmoula, M., Refait P., and Feder, F., "Fougérite, a new mineral of the pyroaurite-iowaite group: Description and crystal structure," *Clays Clay Miner.* **55**(3), 323-334(2007).
35. Choi, J., and Batchelor, B. "Nitrate reduction by fluoride green

-
- rust modified with copper," *Chemosphere* **70**(6), 1108-1116 (2008).
36. Fan, X., Guan, X., Ma, J., and Ai, H., "Kinetics and corrosion products of aqueous nitrate reduction by iron powder without reaction conditions control," *J. Environ. Sci.* **21**(8), 1028-1035 (2009).
37. Snoeyink, V.L., "Adsorption of organic compounds", in: Pontius, F.W. (Ed.), *Water Quality and Treatment*. McGraw-Hill, NewYork, pp. 781-876(1990).