

ORIGINAL ARTICLE

## 표면개질된 영가철 나노입자를 이용한 질산성 질소 제거율 향상에 대한 연구

임태숙 · 조윤철 · 조장환 · 최상일\*

광운대학교 환경공학과

### A Study on Enhancement of Nitrate Removal Efficiency using Surface-Modified Zero-Valent Iron Nanoparticles

Taesook Lim, Yunchul Cho, Changhwan Cho, Sangil Choi\*

Dept. of Environmental Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

#### Abstract

In order to treat groundwater containing high levels of nitrate, nitrate reduction by nano sized zero-valent iron (nZVI) was studied using batch experiments. Compared to nitrate removal efficiencies at different mass ratios of nitrate/Fe<sup>0</sup>, the removal efficiency at the mass ratio of 0.02% was the highest(54.59%). To enhance nitrate removal efficiency, surface modification of nZVI was performed using metallic catalysis such as Pd, Ni and Cu. Nitrate removal efficiency by Cu-nZVI (at catalyst/Fe<sup>0</sup> mass ratio of 0.1%) was 66.34%. It showed that the removal efficiency of Cu-nZVI was greater than that of the other catalysts. The observed rate constant ( $k_{obs}$ ) of nitrate reduction by Cu-nZVI was estimated to 0.7501 min<sup>-1</sup> at the Cu/Fe mass ratio of 0.1%. On the other hand, TEM images showed that the average particle sizes of synthetic nZVI and Cu-nZVI were 40~60 and 80~100 nm, respectively. The results imply that catalyst effects may be more important than particle size effects in the enhancement of nitrate reduction by nZVI.

**Key words** : Nitrate, Zero-valent iron, Nano particle, Surface modification, Metallic catalyst

#### 1. 서론

우리나라의 지하수 일반오염물질별 초과율(MOE, 2009)을 살펴보면, 일반세균, 질산성 질소, 대장균군수 등의 순으로 나타난다. 그 중 질산성 질소는 일반적으로 농업 비료와 축산사업 등 인간 활동에 의해 다량으로 토양내로 유입된 암모니아성 질소가 질산화 반응을 거치면서 전환된 생성물이다. 토양내에서 질산성질소는 빗물에 의해 용탈되어 쉽게 지하수로 흘러들어가 지하수 오염을

일으킨다. 특히 토양과의 결합력이 약하여 지하수 속도에 따라 오염이 빠르게 확산되는 특징이 있다. 현재 물부족 현상으로 지하수 사용의존도가 높아지고 있어 보다 안전한 수질을 공급하기 위해 체계적인 관리 및 유지가 시급하다.

최근 들어 지하수에 존재하는 질산성 질소를 처리하는데 있어 영가철의 활용도에 대한 관심이 높아지고 있다. 영가철은 상대적으로 무해하고 가격이 저렴하며, 질산성질소 외의 다른 오염물질(염화유기화합물, 비소,

Received 12 January, 2016; Revised 14 March, 2016;  
Accepted 24 March, 2016

\*Corresponding author : Sangil Choi, Department. of Environmental Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea  
Phone : +82-2-940-5183  
E-mail : sichoi@kw.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

6가크롬)에 대해서도 우수한 분해 능력을 나타낸다 (Cheng et al., 1997).

한편, 질산성 질소에 대한 처리효율을 향상시키기 위해 영가철을 나노사이즈로 합성하여 적용하는 연구도 활발히 진행 중이다. 영가철 나노입자에 의한 질산성 질소 주요 제거기작은 크게 2가지로 구분될 수 있다. 첫째, 질산성 질소가 암모니아 질소로의 환원됨으로서 제거될 수 있고, 둘째 영가철 나노입자 표면에 흡착되어 제거될 수 있다(Huang and Zhang, 2005). 또한 영가철의 반응성을 높이고 효과를 지속시키기 위해 금속촉매(Pd, Ni, Ag 등)를 영가철 표면에 부착시키는 방법이 있다. 금속촉매로 개질된 영가철 나노입자는 영가철만 사용 할 때 보다 탁월한 질산성 질소 제거율을 나타내는 것으로 알려져 있다. pH 6과 pH 7에서 유사일차 반응의 속도상수는 각각  $0.053 \text{ min}^{-1}$ 과  $0.0408 \text{ min}^{-1}$  이었다(Xie and Shang, 2006).

본 연구에서는 영가철 나노입자의 제조방법 및 금속촉매에 의한 표면개질 여부에 따른 질산성 질소 제거특성을 파악하고자 하였다. 제조한 영가철 나노입자를 사용하여 질산성 질소의 제거효율을 파악하였으며, 영가철 나노입자의 물리·화학적 특성을 조사함으로써 질산성 질소 제거효율에 영향을 미치는 인자를 파악하였다. 또한 질산성 질소 제거효율의 향상을 위하여 다양한 금속촉매를 이용하여 영가철 나노입자 표면을 개질하여 수중의 질산성 질소 제거 효율을 비교하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 영가철 나노입자의 제조

영가철 나노입자는  $\text{Fe}^{2+}$ 를 sodium borohydride로 환원시키는 화학적 제조법에 의해 준비하였다(He and Zhao, 2007). 탈이온수(Deionized Water)는 질소 기체로 15분 동안 퍼징(purging)하여 용존산소를 제거함으로써 영가철 나노입자가 수용액 내 산소에 의해 산화되는 것을 방지하였다. 준비된 탈이온수에  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여  $\text{Fe}^{2+}$ 의 농도를 1 g/L로 조절하였다. 준비된 수용액내  $\text{Fe}^{2+}$ 를  $\text{Fe}^0$ (영가철)로 환원시키기 위해 sodium borohydride를  $\text{BH}_4^-/\text{Fe}^{2+}$ 를 2.0 몰비(mole ratio)로 투입하였다. 이때  $\text{Fe}^{2+}$ 의 산화환원반응 과정에서 발생하는 수소가 축적되는 것을 방지하기 위하여 15분 동안 진공

펌프를 이용하여 제거하였다. 제조 후 수용액상에 잔류하는 다른 이온의 영향을 제거하기 위해 질소기체로 퍼징한 탈이온수를 이용하여 수 회 세척한 후 사용하였다. 제조된 영가철 나노입자의 크기 및 형태를 확인하기 위해 TEM (transmission electron microscope)을 사용하였다. 분석 시 적용된 가속전압은 120 V 이었고, 전자현미경 사진은 slow scan CCD 카메라를 이용하여 획득하였다. 한편, 영가철 입자의 비표면적을 측정하기 위해 BET analyzer (ASAP 2020 specific surface area and porosity analyzer)를 사용하였다.

### 2.2. 영가철 나노입자의 표면개질

제조된 영가철 나노입자는 질산성 질소와의 반응성 향상을 위하여 다양한 금속촉매를 이용하여 표면개질을 수행하였다. 이러한 표면개질은 영가철 나노입자의 표면에 수소화를 유발하게 된다. 사용된 금속촉매는 Pd, Ni 및 Cu이었으며, 표면개질시 metallic catalyst/ $\text{Fe}^0$  비율은 0.1% (w/w)로 고정하였다. 또한 개질된 영가철 나노입자에 대해서도 상기 언급한 동일한 방법으로 TEM과 BET분석을 수행하였다.

### 2.3. 질산성 질소 제거

질산성 질소 대비 영가철 나노입자의 최적 주입량을 조사하기 위해 nitrate/ $\text{Fe}^0$ 비율을 0.02, 0.04, 0.20 및 2.00% (w/w)로 조절하여 회분식 실험을 수행하였다. 상기 회분식 실험에서 도출된 최적의 nitrate/ $\text{Fe}^0$  비율을 근거로 하여, 다양한 금속촉매로 표면개질된 영가철 나노입자를 이용하여 질산성 질소 제거효율 향상에 대한 회분식 실험을 추가적으로 수행하였다. 표면 개질된 영가철 나노입자의 질산성 질소 제거속도를 알아보기 위해 반응시작으로부터 각각 15, 30, 45 및 60분이 경과한 후 시료를 분취하여 IC (ion chromatography) (Metrohm 850 professional IC, Switzerland)를 이용하여 질산성 질소의 농도를 분석하였다. 사용된 IC 컬럼은 A Supp5 150 column, 이동상 물질은 3.2 mM  $\text{NaCO}_3$ 과 1.0 mM  $\text{NaHCO}_3$ 의 혼합액이며 흐름속도는 0.7 mL/min 이었다. 모든 실험에서 대조군으로 사용하였으며 각 실험에서 얻어진 측정값은 3회 반복하여 평균값을 구하였다. 또한 질산성 질소의 영가철 나노입자에 의한 탈질화반응으로 생성된 암모니아성질소( $\text{NH}_4\text{-N}$ )는 이온전극법(Thermo

Scientific Orion4-star, ISE)을 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 영가철 나노입자의 주입량에 따른 질산성질소 제거율

본 실험에서는  $\text{Fe}^{2+}$ 의 주입농도를 고정시키고 질산성 질소의 농도를 변화하였다.  $\text{nitrate}/\text{Fe}^0$ 가 0.02, 0.04, 0.20 그리고 2.00 (w/w)%일 때, 질산성 질소의 제거효율은 각각 54.59, 38.83, 25.88 그리고 11.07%로 나타났다(Fig. 1). 이러한 결과는 영가철 나노입자의 농도가 높아짐에 따라 입자사이의 엉김현상이 가속화되어 활성 표면적(active surface) 또는 유효 표면적(effective surface)이 감소됨에 따라 질산성 질소의 환원능이 감소되었기 때문으로 판단된다(Cho and Choi, 2009). 본 실험에서는 엉김현상 줄이고 유효 표면적을 유지할 수 있는 적정 Nitrate/ $\text{Fe}^0$  비를 찾을 수 없었다.

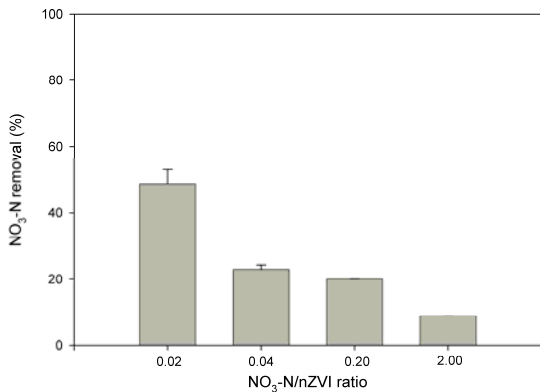


Fig. 1. Nitrate removal efficiencies at different nitrate/nZVI ratios.

#### 3.2. 영가철 나노입자의 접촉시간에 따른 질산성질소 제거율

영가철 나노입자에 의한 질산성 질소 제거반응에서 최종산물은 일반적으로 암모니아성 질소 ( $\text{NH}_3$  또는  $\text{NH}_4^+$ )로 알려져 있다(Table 1)(Cheng et al., 1997; Chen et al., 2005; Zhang et al., 2006). Fig. 2는 영가철 나노입자와 반응한 수용액내의 질산성 질소와 암모늄 이온을 반응시간에 따라 측정한 결과이다. 초기 15분 동안에는 반응이 활발하여 질산성 질소 48.82%가 환원됨에 따라 암모니아성 질소 31.38%가 발생하였다. 반응시작 60분이 경과한 후 질산성 질소는 54.59%가 제거되었으며, 암모니아성질소는 53.56% 생성되었다. 제거된 질산성 질소와 생성된 암모늄 이온간의 물질수지 (mass balance)로 부터 영가철 나노입자에 의한 질산성 질소의 환원 최종산물은 암모늄 이온임을 확인할 수 있었다. 반응시작 15분 이후에는 상대적으로 반응속도가 빠르지 않았으며, 60분 이후에도 반응속도는 반응시작 15분 이후와 유사할 것으로 판단된다.

영가철 나노입자에 의한 질산성 질소 제거반응에서 pH 변화를 조사하였다. 대조군(영가철 나노입자만 주입한 용액)의 초기 pH는 7.1 이었으며, 총 반응시간(60분) 동안 변화가 없었다. 그러나 질산성 질소의 환원반응이 진행되는 반응기에서는 반응 시작 15분 후에 pH를 측정 한 결과 7.6이었으며, 60분이 경과된 후의 pH는 7.8 이었다. 일반적으로 영가철은 수중에서 물분자, 질산염과 반응하여 수산화 이온을 방출하면서 식(1), (2)와 같이 pH를 상승시킨다(Cho et al., 2010).

Table 1. Possible reaction pathways for nitrate reduction by nZVI particles

Reaction	References
$10\text{Fe}^0 + 6\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{OH}^- + 3\text{N}_2$	Cheng et al., 1997
$\text{Fe}^0 + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^-$	Cheng et al., 1997
$5\text{Fe}^0 + 2\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Fe}^{2+} + \text{N}_2 + 12\text{OH}^-$	Cheng et al., 1997
$4\text{Fe}^0 + \text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 10\text{OH}^-$	Chen et al., 2005
$4\text{Fe}^0 + \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	Zhang et al., 2006
$\text{NO}_2^- + 3\text{Fe}^0 + 10\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	Zhang et al., 2006

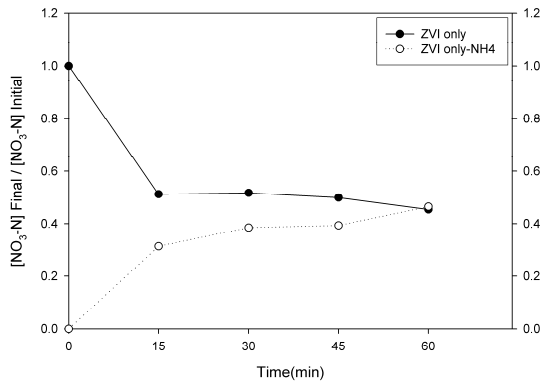
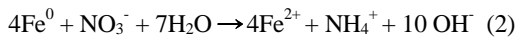
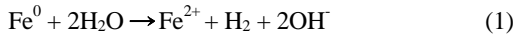


Fig. 2. Ammonium ion production from nitrate reduction by nZVI.



다양한 환원된 형태의 질소화합물이 발생할 수 있지만 용존산소가 없는 무산소 조건에서는 일반적으로 암모니아성 질소로 환원된다(Barber and Stuckey, 2000). 이러한 암모니아성 질소는 pH에 따라 암모늄 이온과 암모니아로 존재할 수 있는데, pH10 이상의 염기성 환경에서 암모니아가 월등히 많은 양이 존재하며 pH7 이하에서는 암모늄이온이 암모니아로 전환이 활발하지 않았을 것으로 판단된다(Candido et al., 2011)

### 3.3. 표면개질된 영가철 나노입자의 질산성질소 제거율

영가철은 Ag, Pd, Pt, Ni, Cu 등의 다양한 금속촉매와 함께 사용할 경우 단독으로 사용할 때보다 높은 반응성 및 안정성 그리고 부산물 생성 방지 등의 장점이 있다(Hosseini et al., 2011). 이러한 현상은 촉매수화(catalytic hydrogenation) 및 전기화학적 영향(electrochemical effect)과 관련이 있다고 알려져 있다. Fig. 3은 금속촉매인 Pd, Ni 및 Cu을 영가철에 첨가하여 각각의 변화를 시간별로 조사한 결과를 나타내었다. Pd-nZVI, Ni-nZVI 그리고 Cu-nZVI에 따라 질산성 질소의 최종 제거율은 각각 47.13, 48.26 그리고 66.34%로 나타났다.

이러한 결과는 표면개질에 사용된 금속촉매 중 Cu가 다른 금속촉매보다 수소화반응(hydrogenation)이 높기 때문으로 판단된다(Hosseini et al., 2011). 즉, Cu-nZVI

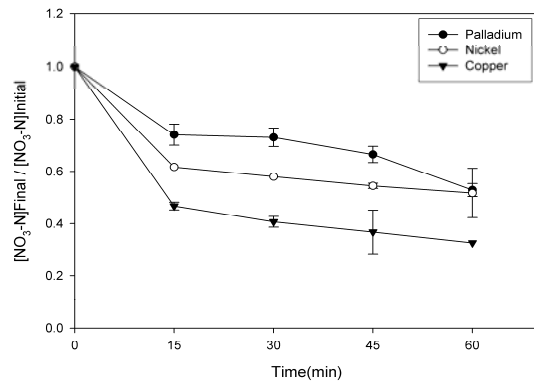


Fig. 3. Nitrate removal efficiencies by Pd-nZVI, Ni-nZVI and Cu-nZVI (bimetallic = 0.1 wt% of nZVI).

에서 생성된 원자수소(atomic hydrogen)가 추가적으로 질산성 질소를 환원시킨 것으로 판단된다.

### 3.4. 표면개질된 영가철 나노입자의 물리적 특성

영가철 나노입자 합성 시 입자 크기와 표면적의 변화는 전구체(Fe<sup>2+</sup>)의 농도와 환원반응 시간에 따라 달라진다(Hwang et al., 2011). Fig. 4는 영가철 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸 것이다. 철 이온의 산화환원반응

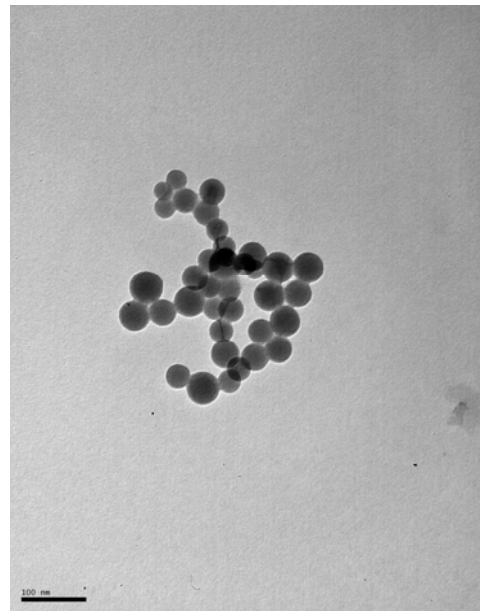


Fig. 4. TEM image of nano-sized ZVI (1 g/L Fe).

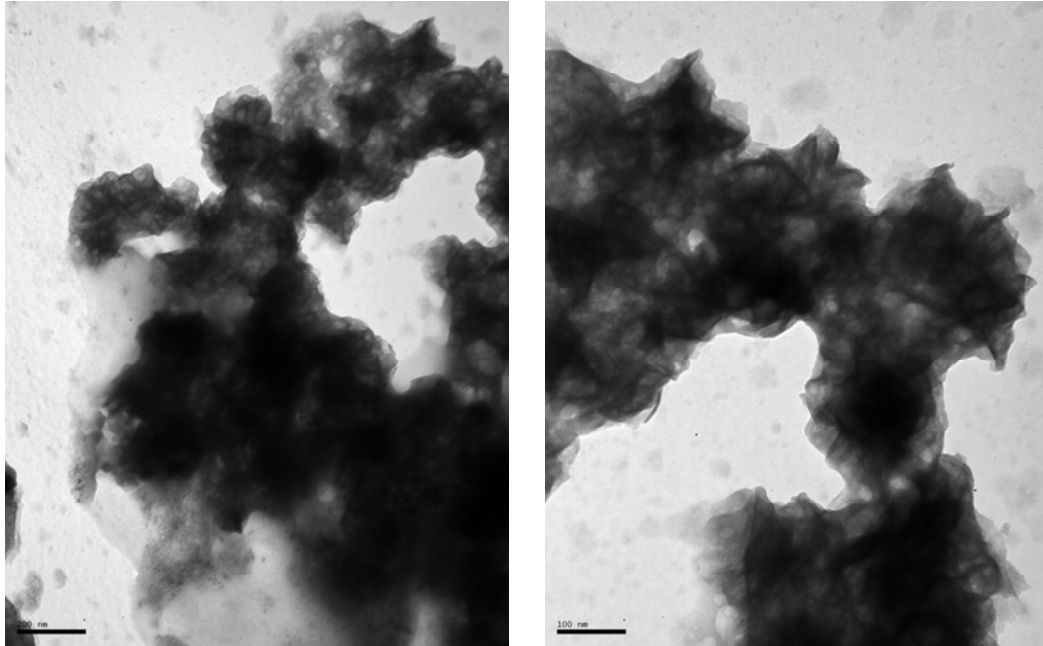


Fig. 5. TEM image of Cu-nZVI (nZVI = 1.0 g/L, Cu = 0.1 wt.% of nZVI).

에 의하여 구형의 영가철 나노입자가 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 입자의 크기는 40~60 nm로 균일하였으나, 각각의 입자가 독립적이지 않고 플라크(floc)의 형태를 보이고 있음을 확인하였다. 이러한 현상은 van der Waals 인력 및 자기상호작용에 의한 것으로 판단된다 (He et al., 2007; He and Zhao, 2008). 금속촉매를 Cu로 사용한 Cu-nZVI의 TEM 이미지에서 영김현상이 우세하였으며, 수지상(dendritic) 형태의 입자임을 확인할 수 있었다(Fig. 5).

나노입자의 비표면적과 활성표면적(active surface)

의 관계를 확인하기 위해, BET analyzer를 이용하여 측정된 비표면적과 질산성 질소 제거율을 비교하였다. 금속촉매 Pd, Ni 그리고 Cu (metallic catalyst/Fe = 0.1% w/w)를 이용하여 표면개질된 영가철 입자들의 비표면적을 비교한 결과를 Table 2에 나타내었다. Pd-nZVI, Ni-nZVI 그리고 Cu-nZVI의 비표면적은 각각 4.12, 3.89 그리고 3.60  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 측정되었으며, 제거된 질산성 질소의 양은 각각  $2.58 \times 10^{-6}$ ,  $3.01 \times 10^{-6}$  그리고  $3.44 \times 10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{g}^{-1} \text{Fe}^0$ 로 조사되었다. Pd-nZVI는 비표면적이 가장 넓었음에도 불구하고 질산성 질소 제거효율은

Table 2. Nitrate removal efficiency by different metallic catalyst modified nZVI

	0.1% (metallic catalyst of Fe)		
	Pd-nZVI	Ni-nZVI	Cu-nZVI
$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1\text{a}}$	4.12	3.89	3.60
$\text{mole/g}^{\text{b}}$	$2.58 \times 10^{-6}$	$3.01 \times 10^{-6}$	$3.44 \times 10^{-6}$
$\text{mole} \cdot \text{m}^{-2}$	$2.51 \times 10^{-6}$	$3.15 \times 10^{-6}$	$3.82 \times 10^{-6}$

a) BET surface area

b) Number of moles of nitrate removal

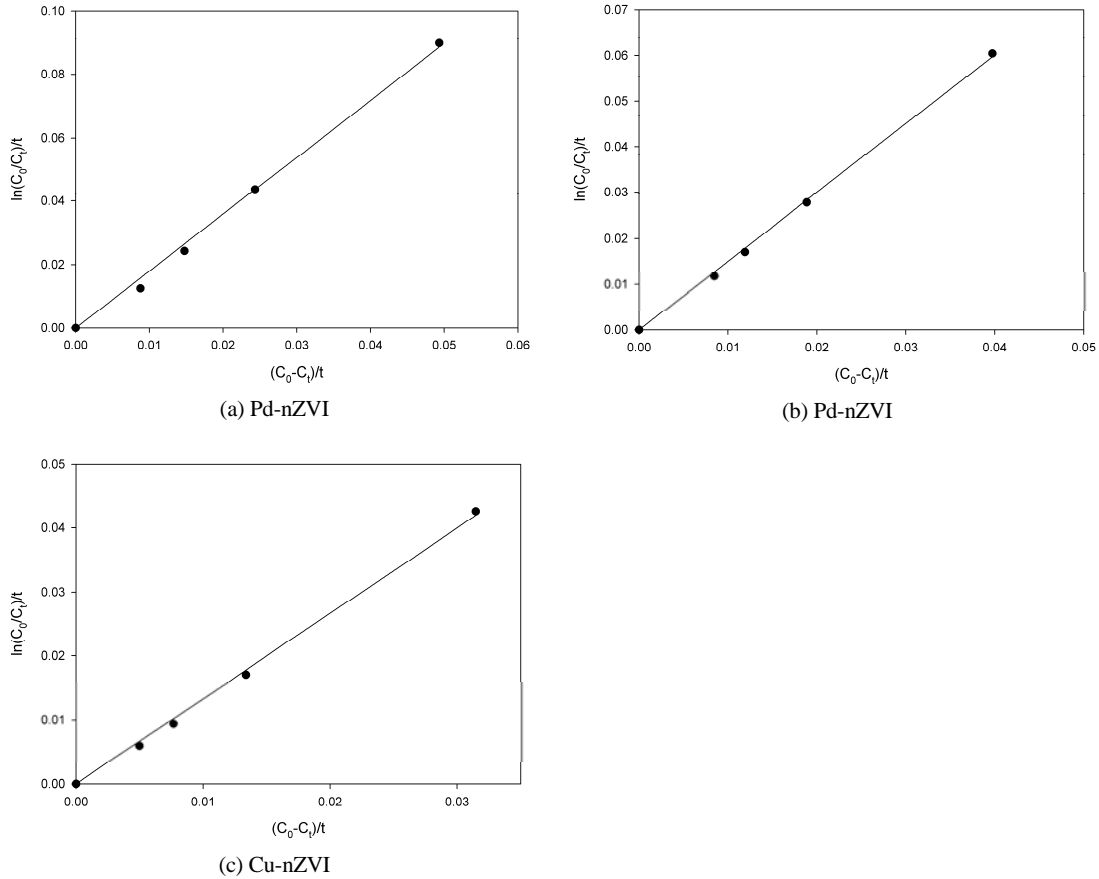


Fig. 6. The observed zero and first order reaction rate constants of nitrate removal by different metallic catalyst modified nZVIs.

낮았다. 이는 비표면적은 넓어졌으나, 넓어진 표면이 질산성 질소와 반응하지 않는 것으로 해석할 수 있다. Ni-nZVI의 경우, 개질하지 않은 영가철 나노입자의 비표면적( $3.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )과 비슷한 결과를 얻었으며, Cu-nZVI은 비표면적이 가장 작았다. 이에 단위면적당 질산성 질소가 제거되는 양을 비교하기 위하여, 질산성 질소와 반응한 표면개질된 영가철의 총 표면적을 구하였다. 표면적을 이용하여 단위면적당 제거된 질산성 질소의 양은 Pd-nZVI, Ni-nZVI 그리고 Cu-nZVI 순서로 각각  $2.51 \times 10^{-6}$ ,  $3.15 \times 10^{-6}$  그리고  $3.82 \times 10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{m}^{-2}$ 이다. 이로써, Cu로 표면개질된 경우 단위면적당 제거 효율능력이 가장 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 질산성 질소를 분해하는데 있어서 영가철 나노 입자의 비표면적이 단순

크기보다는 유효활성 표면적과 이러한 유효활성 표면적에서 일어나는 촉매수화(catalytic hydrogenation) 및 전기화학적 영향(electrochemical effect)이 더 큰 영향을 미친 것으로 판단된다.

### 3.5. 표면개질된 영가철 나노입자의 동력학적 특성

영가철 나노입자에 의한 질산성 질소 제거율을 검토한 결과 반응시간 초기에 급격한 환원반응에 의해 제거율이 높은 것으로 조사되었다. 시간이 흐름에 따라 농도의 변화량이 미비하였다. 질산성 질소의 제거반응속도는 시간에 따라 반응차수가 변화하는 것으로 가정한다면, 반응식은 식(6)과 같이 나타낼 수 있으며 식(7)과 같은 선형형태(linear form)로 표현 될 수 있다.

**Table 3.** Observed rate constants ( $k_{obs}$ ) of nitrate removal by different metallic catalyst modified nZVIs

	0.1% (metallic catalyst of Fe)		
	Pd-nZVI	Ni-nZVI	Cu-nZVI
$k_{obs}(\text{min}^{-1})$	0.5572	0.6654	0.7501
$R^2$	0.9965	0.9989	0.9981

$$v = \frac{-d[\text{NO}_3^-]}{dt} = \frac{k_{obs} [\text{NO}_3^-]}{K + [\text{NO}_3^-]} \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{[\text{NO}_3^-]_0}{[\text{NO}_3^-]_t}\right) + ([\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_t) = -k_{obs} t \quad (7)$$

여기서  $[\text{NO}_3^-]_0$ 은 질산성 질소의 초기 농도이며,  $[\text{NO}_3^-]_t$ 은 반응 시간에 따른 잔존되어 있는 농도이다.  $k_{obs}$ 는 질산성 질소 농도와 반응 시간에 대하여 선형회귀 분석에 의해 도출된 반응속도상수 값을 나타낸다.

Catalyst/Fe이 0.1 wt%에서 금속촉매에 의한 질산성 질소 제거효과를 Fig. 6에 나타내었으며, 반응속도상수 값을 Table 3에 정리하였다. nZVI와 Pd, Ni, Cu 로 표면개질된 nZVI 를 사용할 경우 0.557, 0.665, 0.750  $\text{min}^{-1}$ 의 반응속도를 나타내었으며, Cu-nZVI는 다른 금속을 사용한 것보다 높은 상수를 나타냈다. 본 연구에서는 K값의 변화에 따른 반응속도상수의 변화는 고려되지 않았다. 이러한 동력학 모델 결과로부터 금속촉매에 의해 개질된 nZVI 표면에서 철수산화층이 형성되기 전에는 수소화 반응으로 인해 질산성 질소가 1차 반응에 의해 제거되었을 것이며, 철수산화물이 생성된 후에는 0차 반응에 의해 질산성 질소가 제거되었음을 제안할 수 있다. 본 실험에서 반응 초기 15분을 전후로 반응속도가 변화하는 것으로 판단되나, 반응구간별로 0차 반응과 1차 반응을 명확하게 구분할 수는 없었다.

#### 4. 결론

Pd, Ni 및 Cu와 같은 금속촉매로 개질된 영가철 나노입자를 이용하여 질산성 질소의 제거 효율을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 영가철 나노입자의 환원 능력을 검토하기 위하여  $\text{nitrate}/\text{Fe}^0$ 의 비율을 0.02, 0.04, 0.20 그리고 2.00% (w/w)로 하여 반응 후 잔류 질산성 질소의 농도를 측정

하였다. 그 결과 각각 54.59, 38.83, 25.88 그리고 11.07%로 나타났다. 이러한 현상은 질산성 질소에 비해 상대적으로 영가철 나노입자가 고농도로 존재시 영집현상 (aggregation)으로 인해 활성 표면적이 감소하기 때문으로 판단된다. 따라서 질산성 질소/영가철 나노입자의 비율은 0.02%로 유지하는 것이 바람직하다고 판단된다.

(2) 금속촉매를 이용하여 개질된 영가철 나노입자를 이용한 질산성 질소 제거 실험에서 질산성 질소의 제거 효율은 Pd-nZVI, Ni-nZVI 그리고 Cu-nZVI (metallic catalyst/Fe=0.1%)에서 50.74, 51.87 그리고 66.34%을 나타내었다.

(3) 표면개질된 영가철 나노입자(metallic catalyst/Fe=0.1%)의 단위면적당 질산성 질소 제거량은 Pd-nZVI, Ni-nZVI 그리고 Cu-nZVI 순서로 각각  $2.51 \times 10^{-6}$ ,  $3.15 \times 10^{-6}$  그리고  $3.82 \times 10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{m}^{-2}$ 이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2015년도 광운대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- Barber, W. P., Stuckey, D. C., 2000, Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR): 1, denitrification, Water research, 34(9), 2413-2422.
- Candido, L., Gomes, J. A., 2011, Evaluation of anode materials for the electro-oxidation of ammonia and ammonium ions, Mat. Chem. and Phys., 129, 1146-1151.
- Chen, Y. M., Li, C. W., Chen, S. S., 2005, Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal, Chemosphere, 59(6), 753-759.
- Cheng, I. F., Muftikian, R., Fernando, Q., Korte, N.,

- 1997, Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron, *Chemosphere*, 35(11), 2689-2695.
- Cho, D. W., Jeon, B. H., Kim, Y. J., Song, H. C., 2010, The effect of fumed silica on nitrate reduction by zero-valent iron, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 32(6), 599-608.
- Cho, Y. C., Choi, S. I., 2009, A Study on transport characteristics of CMC-modified zero valent iron (ZVI) nanoparticles in porous media, *J. Soil and Groundw. Environ.*, 14(6), 101-107.
- He, F., Zhao, D., 2007, Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers, *Environ. Sci. and Tech.*, 41(17), 6216-6221.
- He, F., Zhao, D., 2008, Hydrodechlorination of trichloroethene using stabilized Fe-Pd nanoparticles: Reaction mechanism and effects of stabilizers, catalysts and reaction conditions, *Appl. Catal. B: Environ.*, 84(3-4), 533-540.
- He, F., Zhao, D., Liu, J., Roberts, C. B., 2007, Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(1), 29-34.
- Huang, Y. H., Zhang, T. C., 2005, Modeling of nitrate adsorption and reduction in Fe<sup>0</sup>-Packed columns through impulse loading tests, *J. of Environ. Eng.*, 131(8), 1194-1202.
- Hwang, Y. H., Kim, D. G., Shin, H. S., 2011, Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron, *Appl. Catal. B: Environ.*, 105(1-2), 144-150.
- Ministry of Environment, 2009, Groundwater quality measurement network.
- Mossa Hosseini, S., Ataie-Ashtiani, B., Kholghi, M., 2011, Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column, *Desalination*, 276(1-3), 214-221.
- Xie, L., Shang, C., 2006, Effects of copper and palladium on the reduction of bromate by Fe(0), *Chemosphere*, 64(6), 919-930.
- Zhang, H., Jin, Z., Han, L., Qin, C., 2006, Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(1), 345-349.