



영가철 나노입자가 충전된 컬럼을 이용한 질산성 질소 환원 성능 평가

Evaluation of nanoscale zero valent iron filled column for nitrate reduction

홍영표·서영교·김효원·황유훈*

Youngpyoe Hong·Younggyo Seo·Hyowon Kim·Yuhoon Hwang*

서울과학기술대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology

pp. 211-220

pp. 221-233

pp. 235-242

pp. 243-251

pp. 253-259

pp. 261-268

pp. 269-277

pp. 279-289

ABSTRACT

In this study, we compared the MZVI (Microscale Zero-Valent Iron) and NZVI (Nanoscale Zero-Valent Iron) for reactivity and mobility in a column to reduce nitrate, which is a major pollutant in Korea, and investigated the effect of operational parameters on the NZVI filled column. For the comparison of MZVI and NZVI, samples were collected for 990 minutes using fractionator in the similar operation conditions (MZVI 10g, NZVI 2g). The nitrate reduction efficiency of NZVI was about 5 times higher than that of MZVI, which was about 7.45% and 38.75% when using MZVI and NZVI, respectively. In the mobility experiment, the MZVI descended due to gravity while NZVI moved up with water flow due to its small size. Furthermore, the optimum condition of NZVI filled column was determined by changing the flow rate and pH. The amount of Fe ions was increased as the pH of the nitrate solution was lowered, and the nitrate removal rate was similar due to the higher yield of hydroxyl groups. The removal rate of nitrate nitrogen was stable while flow rate was increased from 0.5 mL/min to 2.0 mL/min (empty bed contact time: 2.26 min to 0.57 min). NZVI has a high reduction rate of nitrate, but it also has a high mobility, so both of reactivity and mobility need to be considered when NZVI is applied for drinking water treatment.

Key words: Microscale zero valent iron, Nanoscale zero valent iron, Nitrate reduction, Water treatment column

주제어: 마이크로영가철, 나노영가철, 질산성 질소, 수처리 컬럼

1. 서 론

환경 나노 기술은 첨단 소재의 합성 및 응용에 기초한 개선에 있어 새로운 도구를 제공하고 기능화 되어 환경 분야에 활발히 적용되고 있다 (Adeyemi et al., 2016). 나노 영가철(Nanoscale Zero-Valent Iron; NZVI)은 기존의 마이크로 영가철(Microscale ZVI; MZVI)에 비해 뛰어난 반응성과 높은 비표면적으로 인해 토양

및 지하수 내의 여러 유기오염물질의 처리에 널리 사용되고 있으며 (Crane and Scott, 2012), 최근에는 perchlorate (Cao et al., 2005), brominated compounds (Li et al., 2007) 등 신종독성물질의 처리를 위한 연구에도 적용되고 있다. 또한 Pd, Ni 등의 전이금속을 이용하여 나노 영가철의 성능을 향상시킨 후 고분자 전해질 등의 지지체에 고정시켜 오염물질 분해에 이용한 연구결과도 보고된 바 있다. NZVI의 표준 산화 환원 전위($E_0 = -0.44$ V)는 오염 물질과의 높은 반응 속도를 허용하고, 수계에서의 독성 오염 물질에 대한 친화도

Received 2 March 2018, revised 24 April 2018, accepted 27 April 2018

*Corresponding author: Yuhoon Hwang (E-mail: yhhwang@seoultech.ac.kr)

를 높이며, 영가철을 Fe^{2+} 및 결국 Fe^{3+} 로 산화하는 동안 전자 전달에 의해 효율적으로 환원제 및 산화제로 만든다 (Fu et al., 2014).

이와 같은 나노 영가철의 성질을 활용하여 토양 및 지하수 복원 분야 적용에 대한 활발한 연구가 진행되어 왔다 (Fu et al., 2014; Mueller et al., 2012). 특히, 나노 영가철의 토양 주입을 통한 원위치 처리에 대한 다수의 연구 결과가 보고되었다 (Kocur et al., 2014; O'Carroll et al., 2013). 나노 영가철의 작은 크기로 인하여 토양 내부에서의 유동이 활발할 것으로 기대하였으나, 실제로는 응결현상으로 인하여 이동성이 상당히 저하된다는 현장 실험 결과가 주를 이룬다 (Bennett et al., 2010). 응결 현상의 억제를 통해 이동성을 향상시키기 위하여 계면활성제 (Gomes et al., 2014), 고분자 (Krol et al., 2013), 합성 점토 (Hwang et al., 2014) 등을 활용한 표면 개질을 통해 분산성을 향상시키기 위한 노력이 있어 왔다. 사전 연구로써 수행되었던 에틸렌 글리콜로 표면 개질된 나노 영가철의 경우에는 분산성이 일반 나노 영가철에 비하여 크게 향상되는 것으로 보고 된 바 있다 (Ruiz-Torres et al., 2018).

그러나 나노 입자의 환경 분야 적용에 있어서 가장 우려가 되는 부분은 나노 입자 자체의 환경에서의 위해성이다. 나노 입자는 일반적인 물질에 비하여 특수한 성질을 가질 수 있는 것으로 알려져 있으며, 작은 입자 크기로 인하여 체내에 유입되는 경로가 다양하다. 나노 영가철의 경우에는 그 독성이 타 나노 입자에 비하여 높지 않은 수준인 것으로 알려져 있으나 (Jang et al., 2014; Kumar et al., 2017), 지하수로의 유입이 가능한 지역에서의 적용은 시민들에게 불안감을 안겨 줄 수 있다.

또한 원위치 처리로 나노 영가철을 주입할 경우에는 그 회수를 전제로 하지 않으며, 사용 후 산화철로의 전환 후 방치하게 된다. 나노 영가철의 가격은 상당히 저렴한 편에 속하나, 회수 후 재사용이 가능하면 그 경제성이 더욱 상승할 수 있을 것으로 기대된다. 이와 같은 위해성 및 회수의 관점에서 고려할 때, 나노 영가철을 컨트롤 가능한 반응조의 형태로 적용하는 방안을 고려할 수 있다.

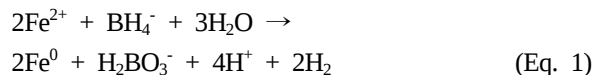
나노 영가철을 활용한 하수 처리 공정 등은 회수 및 재사용을 전제로 하여 연구된 바 있으며, 실험실 규모 뿐 아니라 파일럿 규모로써의 운전도 보고된 바 있다 (Li et al., 2014a; Li et al., 2014b). 대체로 완전 혼합 반응

조 및 회수 공정을 사용하고 있으나, 본 연구에서는 나노 영가철이 충전된 컬럼 형태의 접촉 반응조의 적용 가능성을 평가하고자 하였다. 이러한 컬럼 형태의 양수처리로서의 적용에 대한 연구는 미진한 실정이며, 양수 처리 시에는 압력의 증가와 영가철의 이동에 의한 음용수로의 유입 등의 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 질산성 질소를 활용하여 마이크로 영가철과 나노 영가철의 반응성을 비교하였고, 두 경우에 있어서 이동성에 어떠한 차이가 있는지 관찰하였다. 또한 나노 영가철 충전 컬럼 운전 시 pH, 유량 등의 운전 조건 변화를 통해 나노 영가철을 양수 처리용 충전 컬럼으로의 적용 시의 최적 조건을 파악해 보려고 한다.

2. 연구방법

2.1 반응성 컬럼의 제조

나노 영가철의 합성을 위하여 수소화붕소나트륨 (NaBH_4)에 의한 화학적 환원법을 사용하였다. 황산제일철 용액과 수소화붕소나트륨 용액의 혼합을 통해 나노 영가철이 합성되었으며, 상세한 합성 과정은 사전 연구에서 보고한 바와 동일하게 진행하였다 (Hwang et al., 2014).



반응 도중의 산화를 막기 위하여 플라스크에 질소 가스를 지속적으로 주입하였다. 주입이 완료된 이후 30분 동안 계속 교반하여 반응이 완전히 일어날 수 있도록 하였다. 반응이 완료된 후 생성된 나노 영가철은 원심분리기를 이용하여 수집한 후 초순수 및 에탄올(99.9%)로 세척한 후 진공오븐을 이용하여 60°C 에서 4시간동안 건조하였다. 준비된 시료는 혐기성 챔버에 보관하여 추가적인 산화를 방지하였다. 합성된 나노 영가철은 약 40~100 nm 내외의 크기를 보인다고 사전연구에서 보고된 바 있다 (Hwang et al., 2014).

반응성 컬럼은 내경 1.2 cm, 높이 20 cm의 Pyrex 컬럼을 이용하여 제작하였다. 컬럼의 충전재로 모래를 충전하였고, 컬럼의 중간에 나노 영가철 및 마이크로 영가철 (Junsei, 90%, 250 mesh, 63 μm)을 충전하였다. 컬럼의 제작 중의 산화를 방지하기 위하여 컬럼의 제작은 혐기성 챔버에서 진행하였다.



2.2 반응성 컬럼을 이용한 질산성 질소 제거 실험 방법

2.2.1 입자 크기에 따른 비교

반응성 컬럼에 마이크로 영가철과 나노 영가철은 유사한 충전 높이를 가질 수 있도록 각각 10 g, 2 g을 충전하여 각각의 컬럼을 준비하였다. 초순수에 질산칼륨(KNO_3)을 용해시켜 질산성 질소 10 mg-N/L 용액을 제조하였으며, 정량 펌프를 사용하여 상향류로 0.5 mL/min으로 유입하였고, 컬럼 상단으로 유출되는 처리수는 분획 분취기를 사용하여 15분 간격으로 채취하였다.

2.2.2 운전 조건에 따른 변화

2.2.1과 동일하게 나노 영가철 2 g이 충전된 반응성 컬럼을 준비하여 실험하였다. pH의 영향을 살펴보기 위하여 초기 pH 5.97인 질산성 질소 10 mg-N/L 용액 1 L에 5 M HCl과 5 M NaOH를 각각 10 μL 주입하여 pH를 각각 3.47과 9.10으로 조정하여 실험하였다. 같은 양의 산과 염기를 주입함으로써 산도 및 알칼리도의 주입에 따른 영향을 살펴보고자 하였다.

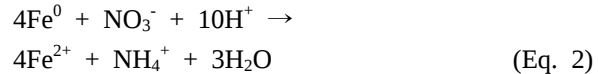
유량 변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 나노 영가철 2 g이 충전된 반응성 컬럼에 질산성 질소 10 mg-N/L 용액을 각각 0.5 mL/min, 1 mL/min, 2 mL/min으로 유량을 2배씩 늘려가며 연속적으로 각각 990분, 약 48시간 동안 운전하였다.

2.3 분석

합성된 나노 영가철은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, JEM-2010, JEOL, Japan) 및 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, DE/D8 Advance, Bruker, Germany)를 사용하여 특성을 평가하였다.

영가철이 충전된 컬럼의 반응성을 측정하기 위하여 질산성 질소의 암모니아로의 환원 반응을 이용하였다. 초기 시료의 물질 수지 분석을 통하여 질산성 질소가 암모니아로 전환되는 것을 확인하였으며, 이는 사전 연구에서 밝혀진 질산성 질소의 암모니아로의 환원 반응과 일치하였다 (Hwang et al., 2010; Hwang et al., 2011). 따라서 암모니아의 농도를 측정하여 질산성 질소 환원 여부를 판단하였다. 반응식을 통하여 생성물인 암모니아, Fe^{2+} 의 증가와 OH^- 의 증가에 따른 pH의 상승을 통하여 영가철에 의한 환원 반응이 잘 일어나고 있는지를 평가하였다. 마이크로 영가철 및 나

노 영가철의 NH_4^+ , Fe^{2+} , pH를 측정하고 $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ (%)를 산출하여 질산성 질소의 제거율을 비교하고, Fe 이온/ Fe^0 (%)를 산출하여 Fe^0 1 g당 Fe 이온으로 전환된 값을 비교하였다.



암모니아의 농도를 측정하기 위하여 인도페놀법을 사용하였다 (APHA, 2005). 발색 반응에 영향을 미칠 수 있는 철 이온의 간섭을 막기 위하여 탄산나트륨 용액을 사용하여 시료의 전처리를 진행하였다. 2.5 mL의 시료에 125 μL 의 1M 탄산나트륨 용액을 주입하여 pH를 중화시키고 용존 철 이온의 침전을 유도하였다. 용존 철 이온은 탄산 철의 형태로 침전하며, 침전이 완료된 후 상등액을 취하여 실제 발색 반응에 사용하였다. Biochrom Ltd 사의 UV-Vis를 사용하여 파장 640 nm에서 암모늄 이온의 흡광도를 측정하였다. 철 이온 농도의 측정은 시료를 2~5배 희석하여 정량범위가 0.1~5 mg/L인 Humas Co., LTD사의 HS 2300 model을 사용하였으며, pH 측정은 Isteck사의 pH meter를 사용하였다.

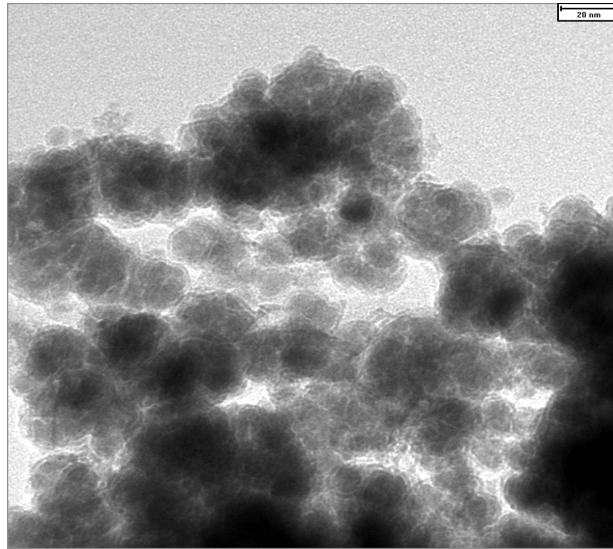
컬럼 운전 중 영가철의 이동성을 관찰하기 위하여, 990분간의 실험이 종료된 이후 컬럼의 사진을 통해 이동성을 비교하였으며, 유출 수 내의 철 이온 농도를 측정하여 실제로 유출된 양을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

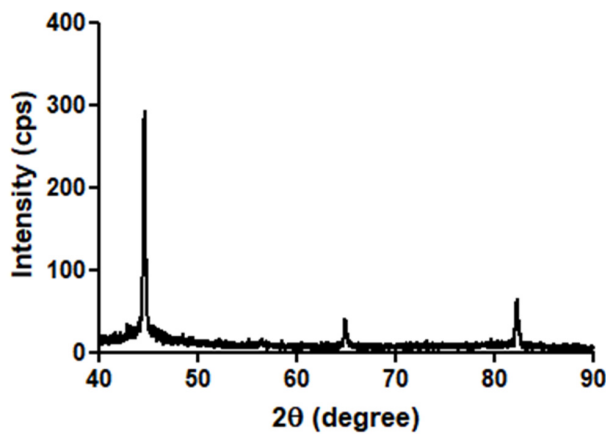
3.1 합성된 나노 영가철 성상 확인

실험실에서 합성한 나노 영가철의 입자 크기 및 결정성을 확인하기 위하여 투과 전자현미경 및 X선 분광광도계를 사용하여 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 나노 영가철은 약 15~30 nm 내외의 구형 입자로서 형성되었으며, 각 입자들이 서로 응집하여 두께 30~40 nm를 가지는 체인 형태로 존재하였다. 특히 나노영가철의 중앙부와 표면의 색이 다른 것을 알 수 있는데, 이것은 산화 피막의 형성에 의한 코어-셸 구조를 나타낸다. 이러한 구조는 동일한 합성 조건을 사용한 사전 연구와 유사한 결과이다 (Hwang et al., 2014). Fig. 1(b)에는 X선 분광광도계의 결과를 나타내었으며, 44.7, 64.8, 82.2°에서 피크를 나타내었다. 이와 같은 결과는 영가철의

분광광도계 결과를 나타내는 JCPDS (00-006-0696)의 결과와 일치하며 기존에 보고된 연구 결과와도 일치하는 바이다 (Hwang et al., 2011).



(a)



(b)

Fig. 1. Characteristics of prepared nZVI (a) TEM image, (b) XRD pattern.

3.2 입자크기에 따른 질산성 질소 환원 효율 비교

Fig. 2(a)에 마이크로 영가철 및 나노 영가철이 충전된 컬럼의 운전 시간에 따라 생성되는 암모늄이온 농도를 나타내었다. 마이크로 영가철과 나노 영가철 모두 초기 1~2시간 동안 유출되는 암모늄 농도가 크게 상승한 후 안정화되는 경향을 나타내었다. 그리고 반응 시간으로 설정한 990분 이후에도 암모늄 이온 농도가 감소하지 않는 것으로 보아 파괴되지 않고 영가철이 계속 질산성 질소와 반응하고 있다고 판단할 수 있다.

생성된 암모늄 이온의 농도를 바탕으로 환원 효율을 평가한 결과를 Table 1에 NH_4^+ 생성량/ NO_3^- 주입량 (%)으로 나타내었다. 마이크로 영가철의 경우에는 7.45%로 낮게 나타났으나, 나노 영가철의 경우에는 1/5의 양만 사용하였음에도 환원 효율이 38.75%로 약 5배가량 높은 값을 나타내어 나노 영가철의 반응성이 상당히 우수함을 확인하였다. 주입한 영가철의 절대 양이 감소하였음에도 환원 효율이 크게 증가한 것은 질산성 질소의 환원 반응이 영가철의 표면에서 일어나는 것을 반영한 결과로써, 영가철의 질량보다는 표면적에 영향을 크게 받음을 확인할 수 있었다.

마이크로 영가철 및 나노 영가철 충전 컬럼 운전 시간에 따른 pH 변화를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 두 경우 모두 초기에 pH 9 내외로 시작하였지만, 약 100분 이후에는 크게 다른 pH 조건을 나타내었다. 마이크로 영가철의 경우에는 pH가 7.2~7.3으로 안정화된 반면에 나노 영가철의 경우에는 pH 8.7~9.0에서 안정화되어 크게 높은 pH 값을 보였다. 높은 pH는 질산성 질소 환원 반응에서 생성되는 OH^- 의 농도가 높다는 것을 반증하며, 나노 영가철의 높은 반응성과 일치하는 결과를 보였다. Eq. 2에 따라 질산성 질소 환원 반응이 일어남에 따라 암모니아가 생성되며 동시에 H^+ 이온이 소모되는

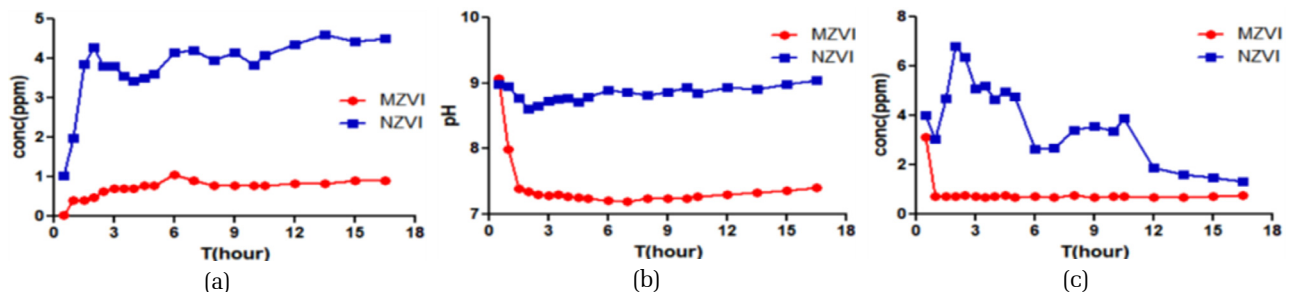


Fig. 2. Operation performance of reactive columns with different size of ZVI (a) Ammonia concentration in effluent, (b) Effluent pH, (c) Iron concentration in effluent.



Table 1. Reactive column operation with different size of ZVI (MZVI, NZVI)

	MZVI	NZVI
Flow rate (mL/min)	0.5	
Time (min)	990	
Empty bed contact time (min)	2.26	
Applied ZVI mass (g)	10	2
Nitrate reduction efficiency (%)	7.47	38.75

것으로, 즉 OH^- 농도가 상대적으로 상승하는 것을 알 수 있다. 따라서 나노 영가철의 경우에 암모늄 이온의 생성량이 5배가량 높았으며, 소모되는 H^+ 이온의 양도 5배 이상 높을 것으로 예측할 수 있으며, 이는 pH 측정과 일치한다.

질산성 질소 환원 반응 생성물 중 하나인 철 이온을 Fig 2(c)에 나타내었다. 운전 시간 동안 측정된 최대 철 농도는 마이크로 영가철의 경우에는 0.3 mg/L로 낮은 농도였으나, 나노 영가철의 경우에는 7.0 mg/L로 상대적으로 높았다. 이와 같은 결과는 사진을 통해 관찰한 철 입자의 컬럼에서의 이동과 밀접히 연관되어 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 상대적으로 큰 입경을 갖고 무거운 마이크로 영가철은 중력으로 인해 컬럼의 하단으로 하강하였다고 판단된다. 반면에 작은 입경을 갖고 가벼운 나노영가철의 경우 상단으로 이동하여 유출되었고, 이에 따라 유출된 영가철의 양이 마이크로 영가철에 비하여 21배 높은 결과가 나타났다. 사진으로 촬영한 이동성 관측과 철 이온 농도 수치 모두 나노영가철이 높게 나왔는데, 이것은 양수 처리에서 나노 영가철을 사용할 경우, 높은 이동성으로 인하여 처리수에 유입될 수 있기 때문에 후단의

폭기 공정 등을 통해 적절히 제어할 필요가 있다고 판단되었다.

그러나 두 경우 모두 시간에 따라 점차 농도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 마이크로 영가철의 경우에는 대부분의 시료에서 0.3 mg/L 이하의 낮은 철 농도를 나타내었다. 나노 영가철의 경우에는 최대 7.0 mg/L 까지 검출되었으며, 990분간의 운전 이후에는 1.4 mg/L로 감소하였다. 질산성 질소의 환원 효율은 유지되는 반면에 생성되는 철 이온의 농도가 감소하는 것은 높은 pH 조건에 따라 철 입자 표면에 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 또는 FeOOH 등으로 이루어진 산화 피막이 형성되어 유출되는 철 이온의 양이 감소한 것으로 판단된다 (Park et al., 2007).

마이크로 영가철과 나노 영가철의 운전 효율을 비교한 결과, 나노 영가철이 마이크로 영가철에 비하여 반응성이 크게 높음을 확인할 수 있었으며, 이는 나노 영가철의 높은 비표면적에 기인하는 것으로 판단할 수 있었다. 나노 영가철을 사용함으로써 적은 양으로도 높은 환원 효율을 얻을 수 있었으며, 우려하였던 철의 유출도 일정 시간의 운전 후 안정화되었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 나노 영가철을 본 연구에서의 대표 소재로 선정하여, pH 및 유속에 대한 영향을 평가하였다.

3.3 pH 변화에 따른 nZVI의 질산성 질소 환원 반응성 평가

pH 변화에 따른 나노 영가철의 반응성 변화를 살펴보기 위하여 질산성 질소 용액의 pH를 3.47, 9.10으로 변화시켜 실험을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 4 및

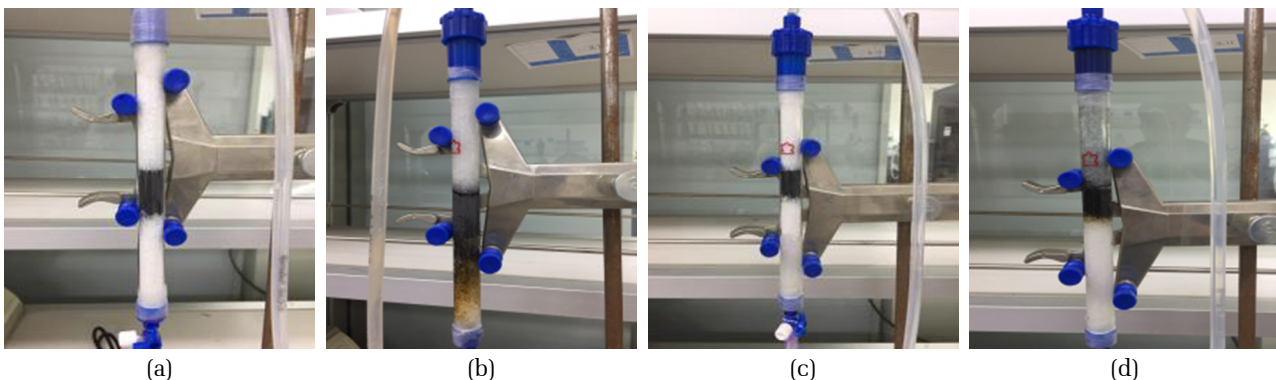


Fig. 3. Mobility of ZVI after 990 min of operation (a) MZVI-before experiment, (b) MZVI-after experiment, (c) nZVI-before experiment, (d) nZVI-after experiment.

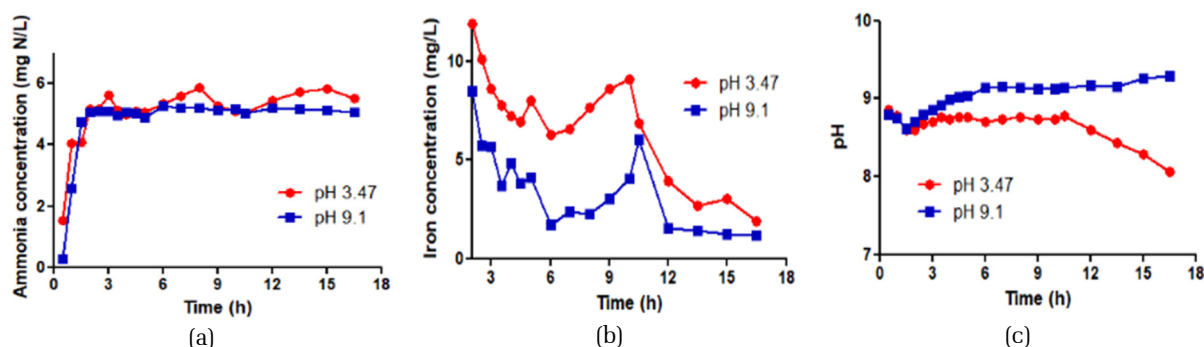


Fig. 4. Effect of pH on reactive column operation (a) Ammonia concentration in effluent, (b) Iron concentration in effluent, (c) Effluent pH.

Table 2. Reactive column operation under different pH condition

	pH3.47 (HCl 50 μ M)	pH9.1 (NaOH 50 μ M)
Time(min)	990	
nZVI(g)	2	
Empty bed contact time (min)	2.26	
Fe ion production (in effluent) (mg)	2.64	1.28
NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ (%)	51	48

Table 2에 정리하였다. 각각의 경우는 HCl 50 μ M 및 NaOH 50 μ M의 질산성 질소 용액으로 진행되었다. 나노 영가철의 반응성은 pH와 밀접하게 연관되어 있으며, 낮은 pH 조건이 유리하다고 알려져 있다 (Hwang et al., 2010). 이는 낮은 pH 조건에서 나노 영가철 표면의 산화철이 용출되어 영가철 표면이 질산성 질소 수용액에 계속 노출됨으로 인해 반응성을 유지할 수 있기 때문이다 (Yan et al., 2010).

Fig 4 (a)에서 확인할 수 있듯이, pH가 낮은 조건에서 암모니아 생성 비율이 약간 더 높게 나타났으며, pH 3.47에서는 평균 51%, pH 9.1에서는 평균 48%로 나타났다. 일반적으로 산성 조건에서 환원 효율이 더 높을 것으로 기대하였으나, 그 차이가 크지 않았던 것은 완충용액을 사용하지 않은 상태에서 pH를 조정함으로써, 주입되는 산이나 염기의 양에 비하여 영가철의 산화에 따라 생성되는 OH⁻의 농도가 높기 때문이라고 판단된다. 이와 같은 예측 결과는 Fig. 3(c)의 시간에 따른 pH 변화 그래프에서 초기 3~4시간 동안은 두 경우 모두 유사한 pH를 가지는 것과 일치하는 결과이다. 그러나 10시간 이후에는 pH 차이가 크게 증가하므로, 운전 기간을 증가시키에 따라 pH의 영향이 더욱 클 것으로 판단된다.

이와 같은 결과는 마이크로 영가철을 사용한 결과

와는 상반되는 결과로써, pH가 높게 유지되었음에도 반응성에는 큰 변화가 없었다. 나노 영가철의 경우에는 비표면적이 마이크로 영가철에 비하여 수십 배 크고, 이로 인하여 일부 물리화학적 특성이 변화하는 것으로 알려져 있다. 특히 영가철 표면에 형성되는 산화 피막에 의한 성능 저하가 나노 영가철의 경우에는 그리 크지 않다고 알려져 있다 (Wang et al., 2009). 이와 같은 현상으로 인하여 nZVI의 반응성이 pH의 변화에도 큰 차이를 보이지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 4(b).에는 유출된 철 이온의 농도를 도시하였으며, 실험 기간 중 유출된 철 이온의 총량을 Table 2에 나타내었다. pH 3.47의 경우 및 pH 9.1의 경우에 각각 2.64 mg 및 1.28 mg으로 나타나, 낮은 pH 조건에서 더 많은 철 이온이 유출되며 이는 영가철 표면에 산화 피막의 형성과 밀접한 연관이 있는 것으로 유추할 수 있다. 유출된 철 이온의 양이 주입된 철의 양에 비하여 극히 적은 것을 감안할 때, 소모된 영가철의 비율이 상당히 낮을 것으로 예측할 수 있으며, 장기적인 운전을 통해 그 효율을 평가할 필요가 있을 것으로 보인다.

3.4 유량 변화에 따른 nZVI의 질산성 질소 환원 반응성 평가

최종적으로 유량을 점차 증가시키에 따른 컬럼의

**Table 3.** Reactive column operation under different flow rate

	Stabilization period	Flow rate 1 mL/min	Flow rate 2 mL/min
Flow rate (mL/min)	0.5	1	2
Time (min)	990	990	875
Applied NZVI (g)	2		
NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ (%)	38.75	45.3	41

운전 효율에 대해 실험하였다. 일반적으로 운전 조건의 변화에 따라 다수의 컬럼을 병렬로 운전하는 것이 일반적이지만, 앞선 실험 결과에서 주입된 영가철의 양이 실제로 사용되는 양보다 크게 많아서 1 사이클의 운전 (약 17시간)으로는 컬럼의 효율을 제대로 측정하는 것이 불가능하였던 한계를 극복하기 위하여, 다수의 사이클을 운전함을 통해 운전 효율이 저감되는 지를 판단해 보고자 하였고, 이를 위하여 점차적으로 유량을 높여가며 파과를 관찰하였다. 또한 안정적으로 운전이 가능한 기간 동안 유량의 변화시켜 유량 변화에 대한 영향도 동시에 파악하고자 하였다.

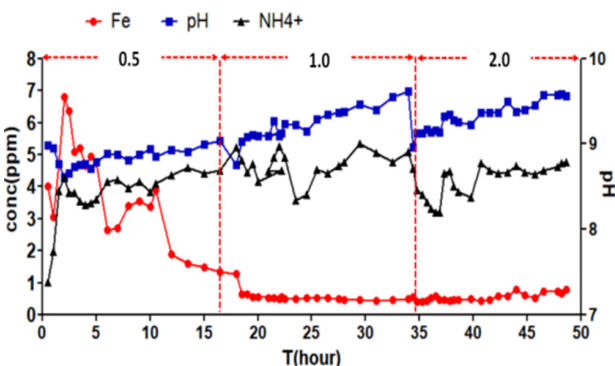
유량이 작을수록 Fe⁰과 질산성 질소의 반응시간이 길어져 제거율이 높을 것으로 예상하였으나 Table 3에서 보듯이 유량을 0.5 mL/min에서 1 mL/min, 2 mL/min으로 증가시켰음에도 암모니아 전환 효율은 38.8~45.3%로 큰 변화를 보이지 않았다. 철 이온 농도의 경우에는 초반엔 높은 농도의 철 이온이 유출수에서 측정되었으나, 18시간 이상의 장기 운전 이후에는 크게 감소하며 낮은 농도로 일정해지는 경향을 볼 수 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 반응 과정에서 발생하는 OH⁻로 인하여 pH가 크게 상승하며, 이에 따라 철 이온이 대부분 산화철 혹은 수산화철 형태로 침전되었기 때문인 것으로 추측할 수 있다. 그러나 유량을 증가시킨 이후에는 유출수의 철 농도는 일정하게

유지되었다. 이는 초기 18시간의 운전 동안 영가철 표면 산화피막 형성 등이 완료되고 이후 안정적인 운전이 실시되었기 때문이며, 이와 같은 결과를 토대로 유량 조건 1을 안정화 기간으로 설정하고, 유량 조건 2와 3을 비교하였다.

유량을 1.0 mL/min에서 2.0 mL/min으로 2배 증가시켰음에도 질산성 질소 처리 효율은 45.3%에서 41%로 약 10% 미만으로 감소하였다. 또한 2 g의 나노 영가철로 약 49시간동안 유량만 바뀌가며 질산성 질소와 반응시켰을 때, 암모니아 농도가 떨어지지 않는 것으로 보아 반응성 컬럼이 파과 되지 않고 반응할 수 있는 영가철이 남아있다고 판단된다. 철 이온 농도의 측정 결과도 유량 변화에 따라 뚜렷한 경향성을 보이지 않았으며, pH의 경우 전체적으로 9~9.5로 일정한 경향을 보이지만 유량 변화 시 초반에 감소했다가 다시 일정하게 증가하는 모습을 보였다.

4. 결 론

본 연구는 영가철이 충전된 컬럼의 오염물질 환원을 위한 처리 공정으로의 적용 가능성을 평가하며, 운전 조건에 따른 변화를 파악하기 위하여 진행되었다. 나노 영가철은 마이크로 영가철에 비하여 5배나 적은 양을 사용하였음에도, 질산성 질소의 환원 효율이 38.8%로 마이크로 영가철의 7.45%에 비하여 약 5배 높아, 나노 사이즈에 기인한 높은 반응성을 확인할 수 있었다. 하지만 작은 사이즈로 인하여 유출되는 철 이온의 양이 마이크로 영가철에 비하여 약 21배 높게 측정되었으며, 컬럼에서 전체적으로 상단부로 이동한 것을 관찰할 수 있었다. pH 및 유량 등의 운전 조건에 따른 영향을 살펴보았을 때, 운전 조건을 변화하였음에도 그 효율의 변화는 크지 않아 적용 가능성이 높은 것으로 판단하였다. pH의 경우에 pH 3.5~9.1 조건에서 1일 미만의 단기 실험에서는 그 차이가 크지 않았으나, 후반부에서 pH의 변화가 관측되어 장기적인

**Fig. 5.** Effect of flow rate on reactive column operation.

영향을 살펴볼 필요가 있다. 유량의 경우에도 약 49시간의 기간 동안 유량을 0.5~2.0 mL/min으로 상승시켰을 때에도 유사한 질산성 질소 환원 효율을 보였다. 본 연구에서 사용한 반응성 컬럼과 간단한 발색 반응을 활용한 암모니아, 철 이온 농도 측정 및 pH 측정을 통하여 영가철이 충전된 반응성 컬럼의 성능을 성공적으로 평가할 수 있었다.

사 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

- APHA, AWWA, WEF. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed., APHA-AWWA-WEF, Washington, D.C.
- Adeleye, A.S., Conway, J.R., Garner, K., Huang, Y., Su, Y., Keller, A.A. (2016). Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability, *Chem. Eng. J.*, 286, 640-662.
- Bennett, P., He, F., Zhao, D., Aiken, B., Feldman, L. (2010). In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer, *J. Contam. Hydrol.*, 116(1), 35-46.
- Cao, J.S., Elliott, D., Zhang, W.X. (2005). Perchlorate reduction by nanoscale iron particles, *J. Nanopart. Res.*, 7, 499-506.
- Crane, R.A., Scott, T.B. (2012). Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *J. Hazard Mater.*, 211-212, 112-125.
- Fu, F., Dionysiou, D.D., Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *J. Hazard. Mater.*, 267(Supplement C), 194-205.
- Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B. (2014). Electrodialytic remediation of polychlorinated biphenyls contaminated soil with iron nanoparticles and two different surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, 433, 189-195.
- Hwang, Y.H., Kim, D.G., Ahn, Y.T., Moon, C.M., Shin, H.S. (2010). Fate of nitrogen species in nitrate reduction by nanoscale zero valent iron and characterization of the reaction kinetics, *Water Sci. Technol.*, 61(3), 705-712.
- Hwang, Y.H., Kim, D.G., Shin, H.S. (2011). Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron, *J. Hazard. Mater.*, 185(2-3), 1513-1521.
- Hwang, Y., Lee, Y.C., Mines, P.D., Huh, Y.S., Andersen, H.R. (2014). Nanoscale zero-valent iron (nZVI) synthesis in a Mg-aminoclay solution exhibits increased stability and reactivity for reductive decontamination, *Appl. Catal. B Environ.*, 147, 748-755.
- Jang, M.H., Lim, M., Hwang, Y.S. (2014). Potential environmental implications of nanoscale zero-valent iron particles for environmental remediation, *Environ. Health Toxicol.*, 29, e2014022.
- Kocur, C.M., Chowdhury, A.I., Sakulchaicharoen, N., Boparai, H.K., Weber, K.P., Sharma, P., Krol, M.M., Austrins, L., Peace, C., Sleep, B.E., O'Carroll, D.M. (2014). Characterization of nZVI mobility in a field scale test, *Environ. Sci. Technol.*, 48(5), 2862-2869.
- Krol, M.M., Oleniuk, A.J., Kocur, C.M., Sleep, B.E., Bennett, P., Xiong, Z., O'Carroll, D.M. (2013). A field-validated model for in situ transport of polymer-stabilized nZVI and implications for subsurface injection, *Environ. Sci. Technol.*, 47(13), 7332-7340.
- Kumar, D., Roy, R., Parashar, A., Raichur, A.M., Chandrasekaran, N., Mukherjee, A., Mukherjee, A. (2017). Toxicity assessment of zero valent iron nanoparticles on *Artemia salina*, *Environ. Toxicol.*, 32(5), 1617-1627.
- Li, A., Tai, C., Zhao, Z.S., Wang, Y.W., Zhang, Q.H., Jiang, G.B., Hu, J.T., (2007). Debromination of decabrominated diphenyl ether by resin-bound iron nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6841-6846.
- Li, S., Wang, W., Yan, W., Zhang, W. (2014a). Nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the treatment of concentrated Cu(II) wastewater: a field demonstration, *Environ. Sci. Process. Impacts*, 16(3), 524-533.
- Li, S., Wang, W., Liu, Y., Zhang, W. (2014b). Zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for the treatment of smelting wastewater: A pilot-scale demonstration, *Chem. Eng. J.*, 254, 115-123.
- Mueller, N.C., Braun, J., Bruns, J., Cernik, M., Rissing, P., Rickerby, D., Nowack, B. (2012). Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 19(2), 550-558.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C. (2013). Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Adv. Water Resour.*, 51, 104-122.
- Park, H.S., Park, Y.M., Jo, Y.S., Oh, S.K., Kang, S.Y., Yoo,



- K.M., Lee, S.J., Choi, Y.S., Lee, S.H. (2007). Reduction of nitrate using nanoscale zero-valent iron supported on the ion-exchange resin, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 21, 679-687.
- Ruiz-Torres, C.A., Araujo-Martínez, R.F., Martínez-Castañón, G.A., Morales-Sánchez, J.E., Guajardo-Pacheco, J.M., González-Hernández, J., Lee, T.J., Shin, H.S., Hwang, Y., Ruiz, F. (2018). Preparation of air stable nanoscale zero valent iron functionalized by ethylene glycol without inert condition, *Chem. Eng. J.*, 336, 112-122.
- Wang, C.M., Baer, D.R., Amonette, J.E., Engelhard, M.H., Antony, J., Qiang, Y. (2009). Morphology and electronic structure of the oxide shell on the surface of iron nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(25), 8824-8832
- Yan, W., Herzing, A. A., Kiely, C. J., & Zhang, W. (2010). Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water, *J. Contam. Hydrol.*, 118(3), 96-104.

pp. 211-220

pp. 221-233

pp. 235-242

pp. 243-251

pp. 253-259

pp. 261-268

pp. 269-277

pp. 279-289