

## 나노크기 미세철입자를 이용한 지하수중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 고속탈질처리에 관한 연구

최승희\* · 장윤영 · 김지형\* · 황경엽

한국과학기술연구원 환경복원연구센터, \*고려대학교 토목환경공학과

### 요 약 문

최근 들어 국외에서는 오염된 지하수의 정화기술로써 0가 금속을 이용한 방법이 높은 잠재력을 가진 신기술로 알려져 있다. 본 연구에서는 0가 금속중 나노크기(1-100nm)를 가진 0가 철입자를 이용하여 수중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 탈질처리하는 실험을 행하였다. 본 실험에서 제조한 나노크기 0가 철입자는 상온상압의 환원적 조건에서 50, 100, 200, 400mg/ℓ의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 반응하여 반응시간 30분안에 95%이상 제거되는 높은 반응성을 보여주었다. 기존의 상업용 철입자(10-100μm)를 이용한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 제거결과에서 보여주는 다량의 철사용, 낮은 적용 오염농도, 그리고 낮은 반응속도등의 문제점에 비하여 나노크기 철 입자는 높은 오염농도범위에서도 적은 철 투입량과 짧은 반응시간 내에 매우 높은 제거효율(10-100배)을 나타내었다. 이러한 결과로 수중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 고속 탈질반응속도에 영향을 주는 중요한 변수는 반응에 참여하는 철 입자의 비표면적임을 알 수 있었다. 본 연구에서 얻은 batch실험 결과를 바탕으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 오염된 지하수의 정화를 위한 현장 적용을 목표로 연속처리 공정의 설계를 위한 토대를 마련하고자 하였다.

---

주제어 : 지하수 정화기술, 0가 금속, 나노크기, 0가 철입자, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 탈질처리, 비표면적

### I. 서 론

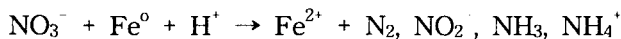
산업규모의 거대화과 인구의 증가 등에 따른 지표수 사용량의 급증으로 생활용수로써 지하수에 대한 의존도가 점차 높아지고 있다. 이러한 현실에서 지하수 보존과 오염된 지하수의 정화기술확보에 대한 노력이 어느 때보다 절실히 요구되고 있다. 특히 지표수 공급이 원활하지 못하여 식수로써 흔히 사용하고 있는 농경지 하부 지하수에서는 질산성 질소(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)가 주 오염 물질로 알려져 있는데 이는 주로 비료와 농약, 축산 폐기물 등에서 유래된다.<sup>1)</sup> 우리나라의 경우도 전국적으로 질산성 질소에 의한 지하수 오염이 보고되고 있는데 오염기준치가 10mg/ℓ인데 반하여 그 오염범위는 50~60mg/ℓ이며 특히 전북 고창지역은 축산폐수로 인한 오염으로 180mg/ℓ로 조사되어<sup>2)</sup> 있으나 비공식적으로는 축산폐수에 의한 오염이 심한 지역은 400~500mg/ℓ 정도로 알려져 있어 질산성 질소의 효율적인 제거기술의 개발이 시

급한 실정이다. 최근 몇 년간 지하수 의존도가 높은 선진국에서 적은 비용으로 효율적인 오염 지하수 처리가 가능한 기술을 확보하기 위하여 여러 가지 in-situ 지하수 복원기술개발에 노력을 기울여 왔는데 이 중 0가 금속(zero-valent metal)을 이용한 화학적 처리 기술은 경제성과 적용성에서 특히 주목을 받고 있어 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히 최근에는 지하수 중 낮은 농도 범위의  $\text{NO}_3^-$  제거에도 높은 처리율을 나타내는 것으로 보고되고 있다.<sup>3)</sup> 0가 금속중 경제성과 반응성에서 가장 선호하는 금속중의 하나인 철분말은 적용성에서 그 잠재성을 인정받고 있으나 오염물의 높은 제거율을 얻기 위하여 많은 양의 철의 사용과 비교적 긴 반응 시간을 요구하는 단점이 있다. 문헌에 의하면 철 투입량의 증가에 따른 처리 효율의 변화는 어느 적정점 이상에서는 크게 차이가 없는 반면 철의 비표면적의 크기는 처리 효율의 변화를 크게 좌우하는 요소임을 나타내고 있다.<sup>4)</sup> 따라서 보다 높은 비표면적 분포를 가진 철분말을 사용함으로써 반응성을 높이는 연구가 필요하다 하겠다. 본 연구에서는 기존의  $\text{Fe}^0$  을 이용한 오염물제거 기술에서 이용되어 온 상업용  $\text{Fe}^0$  의 BET 비표면적( $0.9\text{m}^2/\text{g}$ )보다 월등히 큰 비표면적의 나노크기  $\text{Fe}^0$  ( $31.4\text{m}^2/\text{g}$ )를 수중의  $\text{NO}_3^-$  제거 실험에 사용하였다. 먼저 기존의 철분말과 처리 성능을 동시 비교하여 철의 입자 크기의 차이에 따른 반응 정도의 변화와 초기  $\text{NO}_3^-$  의 농도차이에 따른 처리 효율 변화에 대해 알아보았다. 또한 반응 중의 pH변화와 반응 후 남아있는 반응 생성 물질을 정성 및 정량 분석으로 확인하였다.

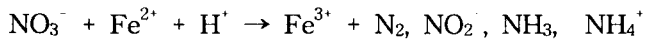
## II. 이론

수용액에서  $\text{Fe}^0$ 에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의 환원 반응 메카니즘은 아직까지 명확하게 규명되지 않은 상태이나 추정되는 몇 가지 가능한  $\text{NO}_3^-$ 의 환원은 크게 다음 3가지 방식으로 나타낼 수 있다.<sup>5)</sup>

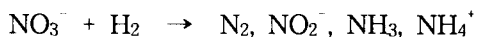
①  $\text{Fe}^0$  표면에서의 직접 환원



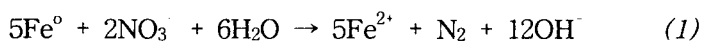
②  $\text{Fe}^{2+}$  에 의한 환원



③ 수중  $\text{Fe}^0$ 의 산화로 발생한  $\text{H}_2$ 에 의한 환원



이 세가지 환원 반응 경로중  $\text{Fe}^0$  표면에서의 직접 환원이 가장 우세한 경로임이 실험으로 밝혀져 있으며<sup>3)</sup> 주요  $\text{NO}_3^-$ 의 제거반응은  $\text{Fe}^0$ 가 내놓은 전자로  $\text{NO}_3^-$ 가 환원이 되면서 탈질이 일어나는 것으로 그 전체반응을 정리하면 반응조건에 따라 아래 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.



이때 발생하는  $\text{OH}^-$ 로 인하여 수중의 pH가 증가할 수 있으며 최적 반응 조건을 유지하기 위하여 pH의 조절이 필요할 수도 있다. 이 반응경로 외에도  $\text{NO}_3^-$ 의 탈질과정 중  $\text{NO}_2^-$ 와  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ 등의 부가 생성물의 형성이 반응조건에 따라 가능한데  $\text{NO}_3^-$ 의 여러 가지 반응 경로는 pH 조건에 의하여 크게 좌우되며 그 반응 경로에 따라서  $\text{Fe}^0$ 에 의한  $\text{NO}_3^-$  처리 결과도 달라질 수 있다.

### III 실험방법

#### 1. 재료

1~100nm의 지름을 갖는 나노크기의  $\text{Fe}^0$  분말은 철화합물을 환원제와 반응하는 과정에서  $\text{Fe}^{3+}$  형태의 철이온을  $\text{Fe}^0$  형태의 철로 환원 침전시켜 얻을 수 있었다. 본 실험에서 제조한  $\text{Fe}^0$ 의 입자 크기를 확인하기 위하여 SEM (Scanning Electron Microscope) 방법으로 철 입자 입도 분포를 측정하였고 BET 표면적을 확인하기 위하여  $\text{N}_2$  gas 흡착에 의한 방법 (Micrometrics, ASAP 2000)에 따라 측정하였다. 또한 시중의 시약용 철 분말(약 10-100 $\mu\text{m}$ 의 입자크기, Junsei Chem.)을 구입하여 BET 표면적을 확인하였고 본 실험에서 제조된 나노크기의 철입자와  $\text{NO}_3^-$ 의 제거효과를 비교하였다.

#### 2. 실험

제조한 나노크기의  $\text{Fe}^0$  분말을 이용하여 수중의  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 효과를 여러 조건에서 알아보기 위하여 batch 실험을 수행하였다. 먼저 수용액중의  $\text{NO}_3^-$  농도 차이에 따른 제거율을 알아보기 위하여 실험 대상  $\text{NO}_3^-$  수용액의 농도를 각각 50mg/l, 100mg/l, 200mg/l, 400mg/l의 4가지로 준비하였다. 각 농도의 용액 125ml가 채워진 serum bottle에  $\text{Fe}^0$ 를 각각 5g씩 넣은 후 crimpstyle Mininert™ valve로 주입구를 밀폐하였다. 반응은 rotary shaker(Glas-Col)를 이용하여 상온( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ )에서 130rpm으로 균일하게 혼합하며 진행시켰다. 또한 수중에서의  $\text{NO}_3^-$ 의 자연 분해에 의한 감소를 보정하기 위하여  $\text{Fe}^0$ 를 넣지 않은 200mg/l  $\text{NO}_3^-$  수용액 blank를 준비하여 같은 조건에서 실험을 함께 수행하였다. 반응 시작 후 5분, 15분, 30분, 60분 간격으로 시료를 채취하여 남아있는  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 의 농도와 pH를 각각 측정하여 시간 경과에 따른 반응상태를 분석하였다. 각 실험 조건에서 3번 이상의 반복 실험을 통하여 재현성 있는 실험결과가 되도록 하였다.

#### 3. 분석

각 조건에서 시간별 채취한 시료중의  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 의 잔류 농도는 공정 시험법에 의하여 철 여과 후 얻어진 여과액을 UV 분광기 (Shimadzu)를 이용하여 측정하였으며 여과지 및 반응 후 철중의 농도도 용출 과정을 거쳐 함께 측정하였다. 또 pH meter를 이용하여 각 시간별 pH의 변화를 측정하였다.

### IV 실험결과 및 고찰

#### 1. 제조 $\text{Fe}^0$ 와 상업용 $\text{Fe}^0$ 의 제거율 비교

본 실험에서 사용한 제조  $\text{Fe}^0$ 의 입자 크기를 SEM으로 측정한 결과 대부분이 100nm 이하의 입경을 보여줌을 확인하였고 이와 비교하여 상업용  $\text{Fe}^0$  분말은 대략 입자 크기가 75 $\mu\text{m}$  정도이다. 입자의 크기에 따른  $\text{NO}_3^-$ 의 제거 효율을 보기 위하여 100mg/l  $\text{NO}_3^-$ 의 5g  $\text{Fe}^0$ /125ml의 비율로 용액에 나노크기의  $\text{Fe}^0$ 와 상업용  $\text{Fe}^0$ 을 각각 넣고 반응시킨 후 시간별 처리결과를 Fig. 1에 나타내었는데  $\text{Fe}^0$ 의 비표면적 차이에 따른 반응성의 향상을 뚜렷이 나타내는 것으로 볼 수 있다. 따라서  $\text{Fe}^0$ 의 비표면적이  $\text{NO}_3^-$ 의 제거반응에 미치는 영향이 큼을 알 수 있다.

## 2. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 초기농도 차이에 따른 제거율

반응에 참여한 나노크기 Fe<sup>0</sup>의 같은 양에 대하여 수중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도 차이에 따른 제거율을 알아보았다. 수중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 각각 50, 100, 200, 400 mg/l 인 수용액에 Fe<sup>0</sup>를 5g Fe<sup>0</sup>/125ml의 비율로 첨가하여 30분간의 반응 기간동안 수중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도 변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 나타낸 blank는 200mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도를 기준으로 Fe<sup>0</sup>를 넣지 않은 것으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 잔류 농도가 거의 일정하여 단순 혼합만으로는 전혀 처리가 되지 않음을 알 수 있다. 전반적으로 초기 농도에 상관없이 15분내에 90%이상의 높은 처리율을 보여주고 있어 지하수중 일반적인 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 오염농도 범위에 적용시 높은 제거 효율로 처리할 수 있는 잠재성을 가지고 있음을 알 수 있다.

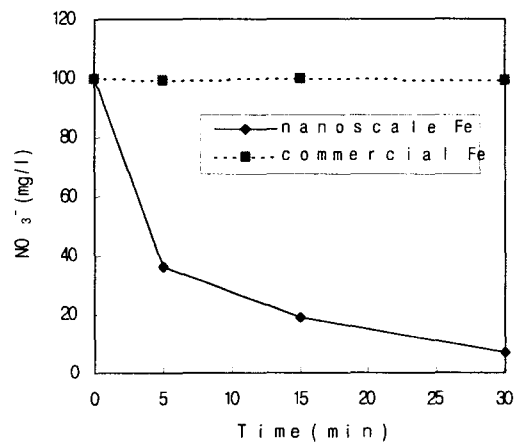


Fig. 1 Reaction of a 100mg/l nitrate with synthesized Fe<sup>0</sup> and commercial Fe<sup>0</sup> (5g Fe<sup>0</sup>/125ml)

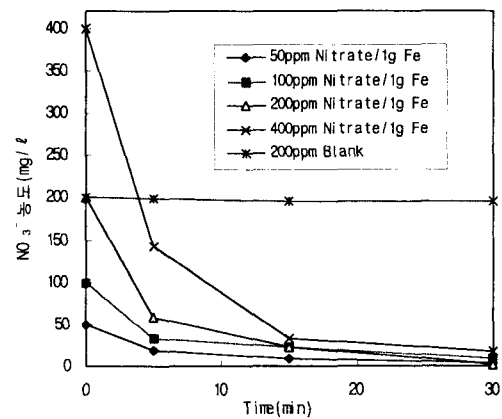


Fig. 2 Effect of initial nitrate concentrations on removal efficiencies (5g Fe<sup>0</sup>/125ml)

## 3. 반응 잔류물 및 pH 변화

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 탈질 반응에서 생길 수 있는 질소화합물로는 미환원반응에 의해 생성된 NO<sub>2</sub>와 생성된 N<sub>2</sub>의 연속환원에 의한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 있을 수 있다. 이들 부산물들 또한 수질 오염원들이므로 반응중 이들의 발생 여부에 대해 알아보기 위하여 각 시간별 이들의 반응잔류물 농도를 측정하여 Fig. 3에 나타내 보았다.

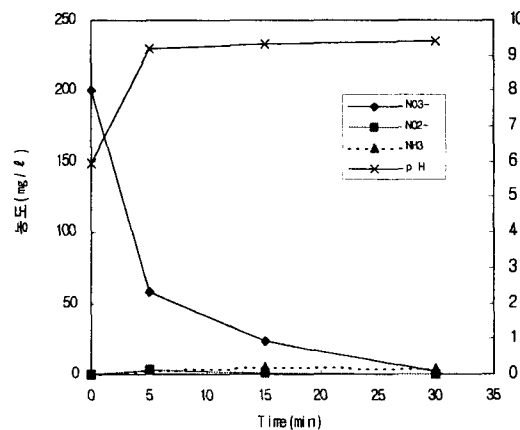


Fig. 3 Residuals in reactions of 200 mg/l nitrate solutions with nanoscale Fe<sup>0</sup> (5g Fe<sup>0</sup>/125ml)

200mg/ℓ의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 처리시 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 잔류 농도는 30분간의 반응 기간 동안 5mg/ℓ 이하의 낮은 값을 나타내어 무시할 만 했다. 또 산화-환원 반응시 반응 과정에 큰 영향을 미칠 수 있는 수중의 pH변화를 반응 시간동안 측정하여 Fig. 3에 함께 나타내었는데 초기에 수용액의 pH가 6정도였으나 반응 시간 내내 9.5정도를 유지함을 알 수 있다.

## V. 결론

0가 금속을 이용한 수중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 제거율을 알아보기 위해 높은 반응성을 나타내는 나노크기의 Fe<sup>0</sup>를 이용한 실험을 수행한 결과 높은 오염 농도 범위(50-400ppm)에서 적은 철 투입량으로 빠른 처리결과(30분이내)를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 문헌에 제시하였던<sup>6)</sup> Fe<sup>0</sup> 분말을 이용한 오염물의 처리율에 있어서 가장 중요한 요소로 비표면적의 영향을 입증한 것이다. 본 실험을 통하여 상온 상압 하에서 Fe<sup>0</sup>를 이용한 수중의 화학적 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 제거 기술은 현재 가장 흔히 쓰이는 생물학적 방법이나 이온교환수지 등을 이용한 기술들에 비해 경제성이나 처리율 면에서 대체가능성이 큰 기술로 여겨진다. 앞으로 본 연구의 batch실험 결과를 바탕으로 오염된 지하수의 현장 적용을 위한 연속 처리 공정 설계와 경제성 있는 나노크기의 Fe<sup>0</sup> 분말의 대량 생산을 위한 연구가 계속 진행되어야 할 것이다.

## 참고 문헌

- 1) 환경부: 환경백서(1997)
- 2) 삼성건설(주) 기술연구소: 유해폐기물 처리기술개발, 환경부 1차년도 보고서(1995)
- 3) Sinter, D.P., C. Schreier, C. Chou and M. Reinhard: Treatment of 1,2-Dibromo-3-Chloro propane and Nitrate-Contaminated Water with Zero-Valent Iron or Hydrogen/Palladium Catalysts. Wat. Res. 30(10), pp.2315-2322(1996)
- 4) Leah J. Mathason and Paul G. Tratnyek : Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal, Environ. Sci. Technol, 28(12), pp.2045-2053(1994)
- 5) Wilson, E.K.: Zero-Valent Metals Provide Possible Solution To Groundwater Problems, C&EN, July 3, pp.19-23(1995)
- 6) Johnson, T.L., M.Scherer and P. Tratnyek: Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal, Environ. Sci. Technol. 30(8), pp.2634-2640(1996)