

## ZanF를 이용한 질산성 질소 환원 및 암모늄부산물 동시제거

이승학· 이광현· 이성수· 박준범  
서울대학교 지구환경시스템공학부  
e-mail : carisma@snu.ac.kr

### 요 약 문

Reduction of nitrate by zero valent iron ( $Fe^0$ ) has been previously studied, but the proper treatment for the by-product of ammonium has not been reported. However, in terms of nitrogen contamination, ammonium may be regarded as another form of nitrogen contaminants since it can be oxidized to nitrate again under aerobic conditions. This study is focused on simultaneous removal of nitrate and its by-product of ammonium, with the ZanF (Zeolite anchored Fe), a product derived from zeolite modified by Fe(II) chloride followed by reduction with sodium borohydride. Batch experiments were performed without buffer at two different pH condition with ZanF, iron filing, Fe(II)-sorbed zeolite, and pure zeolite to estimate the nitrate reduction and the ammonium production. At higher pH, removal rate of nitrate was reduced in both ZanF and iron filings. ZanF removed 60 % of nitrate at initial pH of 3.3 with no production of ammonium, while iron filing showed equivalent production of ammonium to the reduced amount of nitrate. In terms of nitrogen contamination, ZanF removed about 60 % and 40 % at initial pH of 3.3 and 6, respectively, while iron filing presented negligible removal against total nitrogen including nitrate and ammonium.

**key word** : ZanF, nitrate, ammonium, reduction, zeolite

### 1.서론

질산성 질소에 의한 지하수 및 지표수 오염은 농업지역과 공업지역을 중심으로 심각하게 보고되고 있다. 인체로 흡수된 질산성 질소는 소화기관을 거치면서 아질산성 질소로 환원되는데 이는 청색 유아증(blue baby syndrome)과 같은 질병을 유발하기도 한다. 이에 미환경청(U.S EPA)에서는 질산성 질소에 대한 먹는 물 수질 기준을 10 mg N/L(0.71mM)로 규정하고 있다. 또한 질산성 질소는 조류(algae)의 번식을 촉진시켜 부영양화를 초래할 수 있는 것으로 알려져 이에 대한 처리와 정화 필요성을 절실하게 하고 있다. 지금까지 보고되고 있는 질산성 질소의 처리기법은 여러 가지가 있지만, 최근 영가 철에 의한 질산성 질소의 환원이 여러 연구자들에 의해 보고 있다(Blowes et al. 1997; Alowitz and Scherer, 2002; Westerhoff, 2003). 특히 최근 오염 지하수 정화를 위한 반응벽체 정화기법이 활발히 연구되고 있는 상황에서, 질산성 질소로 오염된 지하수를 정화하는데 있어, 벽체 내 반응물질로 영가 철의 적용이 고려되고 있다. 실제 trichloroethylene(TCE)로 오염된 지하수를 정화하기 위해 적용된 반응벽체에서 질산성 질소의 농도저감 효과가 보고된 사례도 있다(Yabusaki et al. 2001). 하지만 이 연구들에서는 영가 철을 통한 질산성 질소의 환원 산물로 암모니아성 질소가 보고되었고, 암모니아성 질소가 지하수 순환 과정을 통해 지표수로 유출되어 호기성 상태에 놓일 경우 다시금 아질산성 질소와 질산성 질소로 산화될 수 있음을 고려할 때, 암모니아성 질소 역시 또 다른 형태의 질소 오염물로 간주할 수

있고, 이에 대한 적절한 대응이 필요하다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는, 암모니아성 질소에 대해 이온 교환능이 큰 제올라이트를 기본 물질로 하고, 이에 영가 철을 결합시킨 형태인 ZanF(Zeolite anchored Fe)라는 물질을 개발하였고, 이를 이용해 질산성 질소의 환원과 더불어 암모니아성 질소를 동시에 제거하는 실험을 수행하였다.

## 2.본론

ZanF는, 이가 철을 포함한 용액에 제올라이트를 반응시킴으로써 제올라이트 pore 내로 이가 철을 이온교환하고, 유도된 이가 철을  $\text{NaBH}_4$ 로 환원시킴으로써 제작하였다. ZanF의 성능을 확인하기 위해 두 가지 pH 조건에서 buffer를 사용하지 않고, 질산성 질소에 대한 제거 실험을 수행하고 이때 질산성 질소의 농도변화와 반응이 진행됨에 따라 나타나는 pH 변화, 그리고 발생하는 암모니아성 질소의 양을 측정하였다. 실험에 사용한 반응물질로는 ZanF, 40 mesh iron filing, 이가 철 용액과의 이온교환과정까지만 마친 제올라이트, 아무런 처리를 하지 않은 천연제올라이트가 있다. 그림 1의 (a)와 (b)에서는 각각 초기 pH가 3.3 일 때와 6일 때 반응이 진행됨에 따른 반응계의 pH 변화를 보여준다.

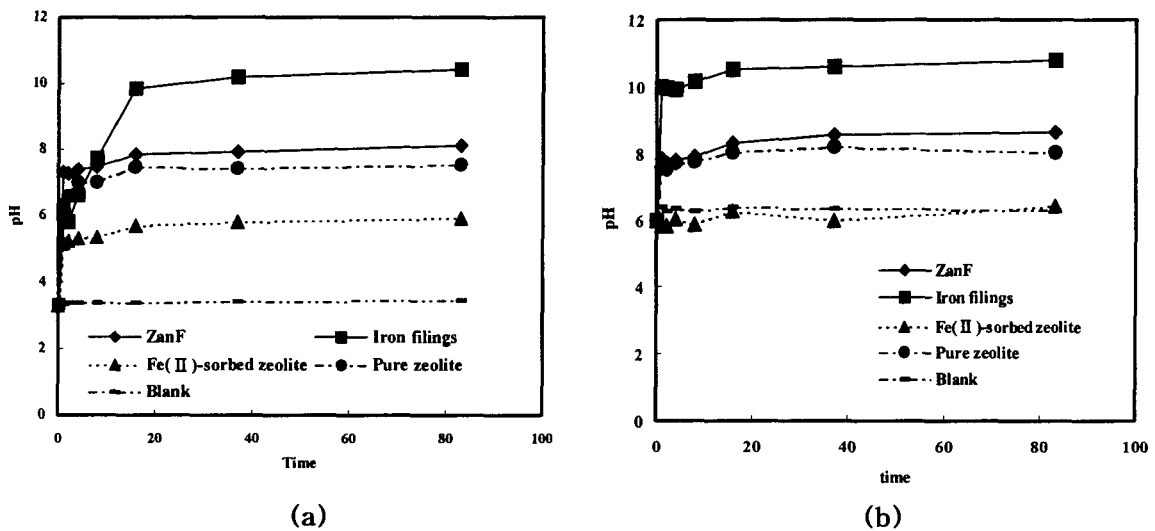


그림 1 반응진행에 따른 반응계 내 pH의 변화

반응초기에 ZanF와 iron filing에서 pH의 급격한 증가가 관찰되었는데 이는 영가 철에 의한 질산성 질소의 환원과정(식 1)에 수소이온이 참여하기 때문이다. 이후 반응이 진행됨에 따라 점차적인 pH증가를 보이고 ZanF의 경우 8 부근에서, iron filing의 경우 10 부근에서 안정화된다.



천연제올라이트와 이온 교환된 제올라이트에서도 pH 증가가 관찰되었는데 이는 제올라이트의 이온교환능에 의한 수소이온의 흡착에 의한 것으로 판단된다. 그림 2의 (a)와(b)는 각각 초기 pH가 3.3 일 때와 6일 때 반응시간에 따른 질산성 질소의 농도변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 제거효과는 높은 pH에서 현저히 감소함을 알 수 있다. 이는 기존연구 내용과 일치하는 결과로 높은 pH에서는 반응에 참여하는 수소이온의 농도가 낮고 철수산화물이 반응표면에 침적함에 따라 환원반응이 원활히 이루어지지 않기 때문으로 해석할 수 있다.

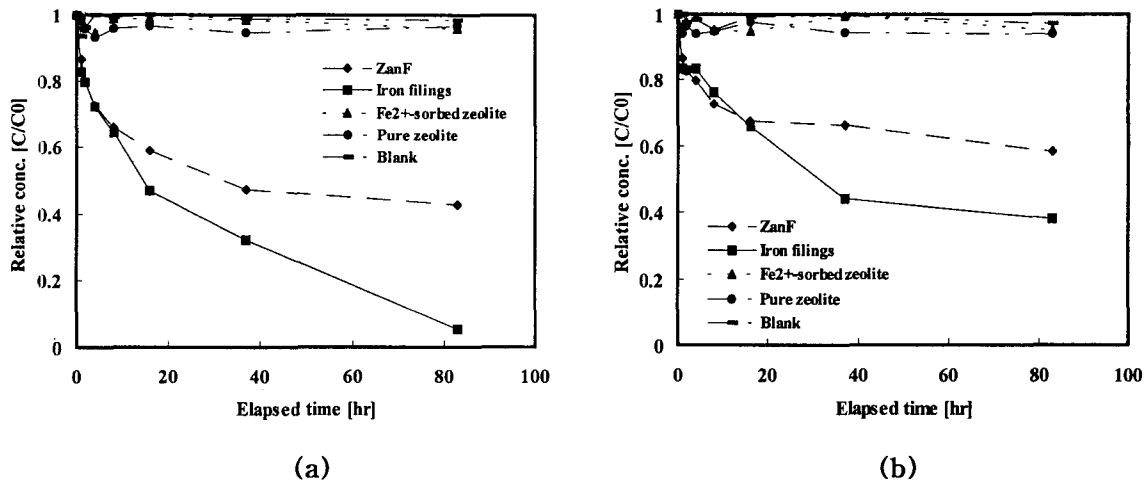


그림 2 각 반응물질의 질산성 질소에 대한 제거효과

각 반응물질의 제거효율을 살펴보면 ZanF의 경우, 80시간의 반응을 통해 초기 pH 3.3과 6에서 각각 초기 질산성 질소의 약 60%와 40%에 해당하는 양을 제거하였고, iron filing의 경우 각 초기 pH 조건에서 약 98%와 60%의 질산성 질소를 제거하였다. 반면, 이온교환된 제올라이트와 천연제올라이트는 질산성 질소에 대한 제거가 일어나지 않았다. ZanF와 iron filing의 질산성 질소에 대한 제거효율 차이는 반응물질을 구성하고 있는 영가 철의 절대량 차이에 기인한 것으로 판단된다. 그림 3의 (a)와 (b)는 각각 초기 pH 3.3과 6에서 ZanF와 iron filing의 질산성 질소 환원에 따른 암모니아성 질소의 발생량을 보여주고 있다. Iron filing의 경우 반응이 진행됨에 따라 암모니아성 질소의 발생이 시작되어 80시간의 반응 후에는 초기 pH 3.3과 6에서 각각 18.31 mg/L와 12.16 mg/L의 농도를 나타내었다. 초기 pH 3.3에서 더 높은 농도의 암모니아성 질소가 관찰되는 것은 더 많은 질산성 질소가 환원되었음을 의미한다. 반면, ZanF의 경우 암모니아성 질소의 발생량은 두 pH의 경우 모두, 전 반응시간을 걸쳐 0.5 mg/L이하로 거의 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 이는 ZanF가 가지고 있는 양이온 교환능에 의해, 질산성 질소의 환원을 통해 발생한 암모니아성 질소가 연속적으로 제거되었기 때문이다.

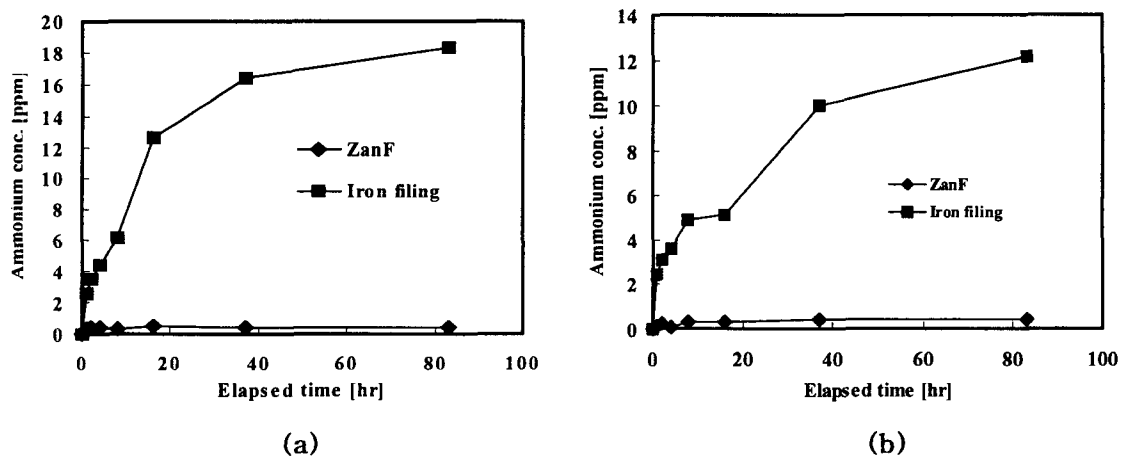


그림 3 ZanF와 iron filing에서 질산성 질소 환원에 따른 암모니아성 질소의 발생

### 3.결론

그림 4의 (a)와 (b)는 각각 초기 pH 3.3과 6에서 ZanF와 iron filing의 반응계 내 총 질

소량(질산성 질소+암모니아성 질소)을 보여주고 있다. 총 질소의 관점에서 보면 iron filing의 제거효율은 10%미만으로 무시할 만한데 반해, ZanF의 경우는 초기 pH 3.3의 경우 62%, 초기 pH 6의 경우 41%의 제거효율을 보임을 알 수 있다. 이를 통해 본 연구에서 개발된 ZanF는 질산성 질소를 처리하는데 그 환원부산물인 암모니아성 질소를 동시에 제거함으로써 질소화합물의 처리에 적합한 물질임을 확인할 수 있었다. 또한 향후 추가적인 연구를 통해 반응벽체 내 반응물질로 적용함으로써 질산성 질소로 오염된 지하수를 정화하는데 적절히 사용될 수 있으리라 기대된다.

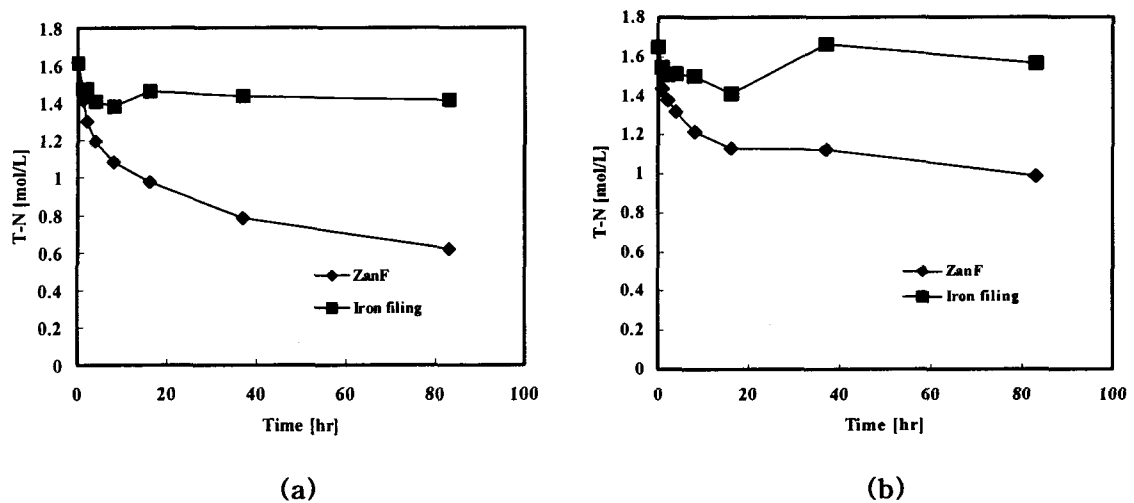


그림 4 ZanF와 iron filing의 총 질소에 대한 제거효과

#### 4. 참고문헌

- 1) Blowes, D. W., Ptacek, C. J., and Jambor, J. L. (1997), In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies, Environ. Sci. and Technol., 31(12), 3348-3357
- 2) Alowitz, M. J., and Scherer, M. M., 2002, Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal, Environ. Sci. and Technol., 36(3), 299-306
- 3) Westerhoff, P., 2003, Reduction of nitrate, bromate, and chlorate by zero valent iron (Fe0), J. Environ. Eng., 129(1), 10-16
- 4) Yabusaki, S., Cantrell, K., Sass, B., and Steefeel, C., 2001, Multicomponent reactive transport in an in situ zero-valent iron cell, Environ. Sci. and Technol., 35(7), 1493-1503