

이중용매에서 제조된 나노영가철을 이용한 질산성질소의 환원반응성 평가

박희수 · 박용민 · 오수경 · 이성재* · 최용수 · 이상협[†]

한국과학기술연구원 환경기술연구단
136-791 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1
*주식회사 지오웍스

151-742 서울대학교 에너지자원기술연구소 135동 410호
(2008년 3월 5일 접수, 2008년 7월 23일 채택)

Evaluation of Denitrification Reactivity by the Supported Nanoscale Zero-Valent Iron Prepared in Ethanol-Water Solution

Heesu Park, Yong-Min Park, Soo-Kyeong Oh, Seong-Jae Lee*, Yong-Su Choi and Sang-Hyup Lee[†]

Center for Environmental Technology Research, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

*Geoworks, Research Institute for Energy and Resources 135-410, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 5 March 2008; accepted 23 July 2008)

요 약

오염 지하수 처리를 위한 획기적인 방법으로 높은 반응성을 가진 나노영가철이 최근 주목을 받고 있다. 그러나 미세한 분말형태로 인하여 현장공법에 적용이 제한되어 나노영가철을 입자형태의 지지체에 부착시켜서 투수성을 유지하여 실용성을 높인 방법이 제시되었다. 본 연구에서는 지지체의 존재 하에 생성된 나노영가철이 제조방법에 따라 어떤 특성의 변화를 보이는지 분석하고 이에 따른 반응성의 차이를 평가하였다. 지지체로는 이온교환수지를 선택하였으며 분산제를 포함한 에탄올/물의 이중용매를 사용하여 나노영가철을 제조한 후 그것의 물리적, 화학적 특성 및 반응성을 기존의 물만을 사용하여 제조한 경우와 비교하였다. 이중용매 상에서 제조된 반응물질은 비표면적이 $38.10 \text{ m}^2/\text{g}$, 철함량이 22.4 mg Fe/g 으로 수용액상에서 제조된 반응물질 보다 비표면적과 철 함량이 각각 20%와 23% 증가하였으며 질산성질소를 이용한 반응성 평가에서도 0.462 h^{-1} 의 반응상수값을 보이며 61% 증가한 반응성을 나타냈다. 단위표면의 반응상수 또한 증가하여 단위 면적에서의 반응성도 향상된 나노영가철을 얻을 수 있었다. 제조된 반응물질은 높은 반응성과 지지체의 사용으로 실제 오염 지하수 등의 처리에서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대되어진다.

Abstract – Nanoscale zero-valent iron(nZVI) is famous for its high reactivity originated from its high surface area and it has received considerable attentions as one of the latest innovative technologies for treating contaminated groundwater. Due to its fine powdery form, nZVI has limited filed applications. The efforts to overcome this shortcoming by immobilizing nZVI on a supporting material have been made. This study investigated the differences of resin-supported nZVI's characteristics by changing the preparation methods and evaluated its reactivity. The borohydride reduction of an iron salt was proceeded in ethanol/water solvent containing a dispersant and the synthesis was conducted in the presence of ion-exchange resin. The resulting material was compared to that prepared in a conventional way of using de-ionized water by measuring the physical and chemical characteristics. BET surface area and Fe content of nZVI-attached resin was increased from $31.63 \text{ m}^2/\text{g}$ and 18.19 mg Fe/g to $38.10 \text{ m}^2/\text{g}$ and 22.44 mg Fe/g , respectively, by switching the solution medium from water to ethanol/water with a dispersant. The reactivity of each material was tested using nitrate solution without pH control. The pseudo first-order constant of 0.462 h^{-1} suggested the reactivity of resin-supported nZVI prepared in ethanol/water was increased 61 % compared to that of the conventional type of supported nZVI. The specific reaction rate constant based on surface area was also increased. The results suggest that this new supported nZVI can be used successfully in on-site remediation for contaminated groundwater.

Key words: Nanoscale Zero-Valent Iron, Nitrate, Groundwater, Reactivity

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yisanghyup@kist.re.kr

1. 서 론

반응벽체 기법은 지하수의 자연적인 흐름을 이용하기에 에너지를 필요로 하지 않으며 특별한 운영기술 없이 지하수의 오염물질을 제거할 수 있다는 장점을 가졌다. 이런 이유로 최근 오염된 지하수의 처리방법으로 주목을 받고 있는데 오염원을 제거하는 반응벽체 내의 충전물질로는 영가철이 널리 이용되어져 왔다. 영가철은 환원제로 무독성이며 자연계에 존재하고 가격이 저렴하다는 장점을 가지며 염화유기화합물(trichloroethene, hexachlorobenzene, chloroform), 농약(lindane과 DDT), 중금속 이온(수은, 카드뮴, 6가 크롬), 질산성질소 등과 같은 여러 유해물질을 산화시켜서 덜 유해한 물질로 분해한다[1, 2]. 그러나 낮은 반응성과 질산성질소 같은 오염물질의 경우 반응이 산성 pH 영역에서만 지속적으로 진행된다는 것이 한계점으로 지적되어왔다. 따라서 영가철의 반응성을 증가시키기 위한 연구가 여러 과학자들에 의해 진행되어왔다.

반응성 향상과 관련된 연구는 크게 두가지로 나눌 수 있다. 첫째로는 영가철의 크기를 줄여 그에 따른 비표면적을 증가시켜서 반응성을 향상시키려는 시도이며, 둘째로는 Pd, Pt, Ag, 또는 Ni과 같은 다른 촉매금속으로 영가철 입자를 코팅시키는 것이다. 영가철에 의한 오염물질의 환원처리과정은 금속의 표면에서 전자를 전달받아 일어나는 반응이므로 영가철의 효율은 그 표면적에 비례하여 증가한다. 영가철의 크기를 나노사이즈로 줄여서 비표면적을 혁신적으로 증가시켜 반응성을 향상 시키고 용액의 pH를 산성으로 유지하지 않고도 질산성질소를 지속적으로 제거한 결과들이 여러 과학자들에 의해 보고되어왔다[3, 4]. 이들 연구에서는 FeCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 의 수용액을 NaBH_4 로 환원시키는 간단한 방법을 이용하여 나노영가철을 제조하였다.

크기, 모양, 그리고 표면 성상은 나노금속입자의 물리적, 화학적, 광학적, 전기적 성질을 조절하는데 중추적 역할을 한다. 그러나 제조 방법에 따른 특성의 변화와 이에 따른 반응성의 차이에 관한 연구는 아직 미미하다. Lo와 그의 그룹에서는 반응에 사용되는 Fe^{+2} 용액의 초기농도를 달리하여 나노영가철을 합성하고 생성된 물질의 크기, 비표면적, 질산성질소에 대한 환원 반응성을 측정하였다. 그들의 실험 결과에 의하면 낮은 농도에서 제조된 나노영가철일수록 크기가 작고 높은 비표면적과 반응성을 보여서 합성시의 철이온의 농도가 중요한 인자임을 밝혀냈다[5]. 다른 연구자들은 에탄올과 물의 이중용매를 이용하거나 분산제를 첨가하여 생성물의 반응성의 향상을 관찰하였다[6, 7].

그러나 향상된 반응성은 공기 및 수분과 더 급속히 반응하여 쉽게 산화될 수 있어 장기간의 보관을 피하고 제조 후 곧바로 사용되어야 한다. 또한 미세 분말 구조로 인해 취급이 용이하지 않아 직접 투입하는 방법 이외의 지하수 현장 정화 공법에 적용이 제한되어 왔다[8]. 이에 나노크기의 영가철을 지지체에 부착시켜서 높은 반응성을 유지하고, 반응벽체 등의 현장공법에서 입자의 뭉침 없이 높은 투수성을 유지하여 실용성을 높인 방법이 제시되었다[8-11].

이에 본 연구에서는 이러한 선행연구를 한 단계 발전시켜서 이중용매와 분산제를 사용하여 향상된 나노입자의 반응성이 지지체의 존재 하에서도 유지되도록 하였다. 반응성을 평가하기 위해서 지속적으로 지하수 오염문제를 일으키는 질산성질소를 선택하였다. 질산성 질소는 질소의 순환과정 중의 한 형태로 상품화된 비료, 분뇨, 축산폐수 등이 주요오염원이며 토양으로 유입된 후 높은 용해도로 인

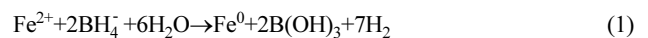
하여 쉽게 지하수 오염을 일으킨다. 특히 토양과의 결합력이 약하여 거의 지하수 속도와 비슷하게 움직이므로 오염이 빠르게 확산되는 특징을 가진다. 질산성 질소는 과량이 섭취되었을 때 유아에게서 청색유아증과 같은 치명적인 질병을 일으키며 하천으로 유입되어 부영양화를 야기하므로 많은 나라에서 주요 오염물질로 관리되고 있다. 최근 환경부가 발표한 2006년 지하수 수질 측정망 운영 결과에 의하면 질산성 질소는 전체 초과율의 81%에 해당하는 일반오염물질(일반세균, 질산성질소, 염소이온, pH, 대장균군수) 중에서 일반 세균에 이어 두번째로 높은 초과빈도를 보였다[12]. 이처럼 여전히 많은 지역에서 질산성질소에 의한 오염이 꾸준히 보고되고 있는 상황이므로 지속적인 연구가 필요하다. 질산성질소를 처리하는 방법은 여러 가지가 알려져 왔지만 지표수 사용량의 급증으로 생활용수로서 지하수에 대한 의존도가 점차 높아지고 있는 상황과 여전히 관측되는 높은 오염농도와 초과빈도수를 고려하면 지하수내의 질산성질소를 처리하기 위한 효과적이고 경제적인 제거 방법을 찾기 위한 계속된 노력이 필요하다. 나노영가철을 부착시킬 지지체로는 질산성질소 환원반응의 주요 부산물인 암모니아성 질소를 제거할 수 있도록 이온교환수지를 선정하였다. 특성분석을 통하여 제조된 반응물질의 물리화학적 변화를 분석하고 회분식 실험을 통하여 반응성의 차이를 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 나노 영가철의 생성 및 부착

지지체로는 양이온 교환 능력이 있으며 염소, 크롬산(chromate) 등과 같은 산화제에 매우 안정하여 상업적으로 널리 쓰이는 Amberlyst 15 wet(Rohm and Haas Company, USA)을 선택하였다. 이 지지체는 styrene divinylbenzene copolymers를 가교시켜 제조되었으며 술포산기($-\text{SO}_3\text{H}$)를 이온교환기로 가지는 강산성 이온교환수지이다. 또한 중간크기의 기공이 38 nm인 메조기공 물질로, 나노영가철의 분산을 위한 넓은 표면적을 제공하며 물질전달의 제한이 적으므로 적합한 지지체로 사료된다[11].

나노 영가철을 제조하기위해선 널리 쓰이고 있는 2가 또는 3가 철이온을 sodium borohydride로 환원시키는 방법을 선택하였다.



위의 반응을 지지체 존재 하에서 진행시켜 나노입자가 지지체에 부착되어있는 상태로 생성되게 하였으며, 나노영가철의 물성과 반응성을 변화시키기 위해 Wang 등이 사용한 방법을 기초하여 분산제가 혼합된 에탄올/물의 이중용액을 용매로 사용하고 기존의 물만을 사용하여 제조한 경우와 비교하였다[6].

먼저 에탄올과 물이 4:1의 비율로 혼합된 이중용매에 분산제 polyethylene glycol을 용해시킨 후 FeCl_2 를 녹여 0.35 M의 철용액을 준비하고 비교실험을 위해 물만을 용매로 사용하여 동일한 농도의 철용액도 제조하였다. 준비된 용액을 4 g의 이온교환수지가 들어 있는 두개의 병에 head space 없이 채운 후 교반기에 거치하고 상온에서 24시간 동안 순환시켰다. 상등액을 버린 후 지지체에 흡착되지 않은 과량의 철이온을 탈이온수로 세척하여 제거한 후에 0.5 M 농도의 sodium borohydride(NaBH_4 , 98%, Sigma, USA) 용액 20 mL를 수소발생에 유의하며 조심스럽게 가해주었다. 환원반응이 진행되면서 지지체가 영가철 특유의 검정색으로 변하는 것을 육안으로

쉽게 확인할 수 있었다. 30분의 반응시간 후에 제조된 반응물질을 탈이온수로 세척한 후 즉각적인 산화를 방지하기 위해 에탄올로 가볍게 행군다. 다시 한 번 탈이온수로 세척한 후 진공오븐을 사용하여 건조시킨 후 무산소조에 보관하였다.

2-2. 제조된 반응물질의 특성 평가

두가지 방법으로 제조된 반응물질들의 성상을 다음의 방법을 이용하여 측정하였다. 표면특성의 차이를 scanning electron microscopy (FE-SEM, S-4700, Hitachi, Japan)를 촬영하여 분석하였고, 반응성에 직접적인 영향을 미치는 비표면적은 질소기체를 이용하여 BET 흡착분석(Sorptomatic 1990, Thermo electron Corporation, USA)을 통하여 측정하였다. 제조방법에 따른 지지체에 부착되는 영가철의 함량을 부착된 모든 2가의 철이온이 과량의 NaBH_4 에 의해 모두 환원된다는 가정 하에 2가철을 KCl과 질산으로 추출하여 원자흡광분도계(SOLAAR M, Thermo Electron Corporation, USA)를 이용하여 측정하였고 잔류하는 붕소를 inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy(Varian 710-ES Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 측정하였다[13].

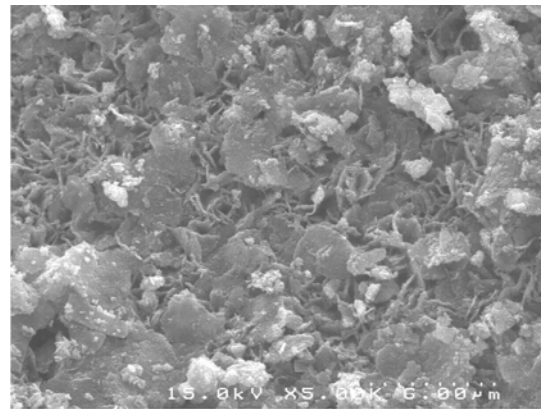
2-3. 질산성질소의 환원 반응성 평가

제조된 반응물질의 반응성은 영가철이 환원처리할 수 있는 여러 오염물질 중 질산성질소를 이용하여 평가하였다. 회분식 실험에 사용된 질산성질소의 농도는 50 mg-N/L이며, 지하수의 낮은 산소 농도를 묘사하기 위해 아르곤 가스로 10분 동안 미리 폭기하였다. 100 mL 용량의 serum bottle를 질산성질소용액으로 채운 후 앞에서 제조한 두 가지의 반응물질을 각각 투입하였다. 밀봉한 뒤 shaking incubator에 거치하고 상온에서 155 rpm으로 24시간 동안 교반하며 주사기를 이용하여 정해진 시간에 샘플을 채취하고 0.45 μm membrane syringe filter로 거른 후 ion chromatography(Dionex ICS-1000, USA)를 이용하여 질산성질소와 아질산성질소의 농도를 분석하였다. 분석에 사용된 칼럼은 IonPac AS9-HC (Dionex, USA)이며, 9.0 mM의 sodium carbonate 용액을 eluent로 1.0 mL/min 속도로 흘려주었다.

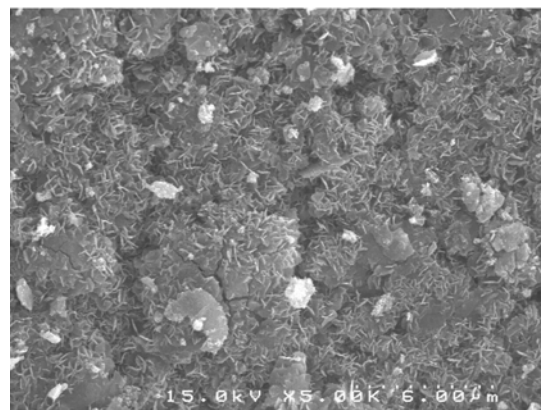
3. 실험결과 및 토론

3-1. 특성 평가

단일용매와 분산제를 포함한 이중용매에서 각각 합성된 나노영가철의 표면 특성을 SEM 사진을 찍어서 비교하였다. Fig. 1은 동일 배율에서 촬영된 것으로 이중용매상에서 보다 미세한 형태로 나노영가철이 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 나노영가철의 반응성은 비표면적과 철의 함량에 의해 결정된다. 지지체로 사용된 이온교환수지 자체의 BET 표면적은 78.41 m^2/g 으로 영가철이 부착할 수 있는 충분한 표면을 제공한다. 분산제를 함유한 이중용매 상에서 이온교환수지에 부착되어 생성된 나노영가철의 경우 Table 1에 나타난 바와 같이 BET 표면적이 38.10 m^2/g 으로 수용액상에서 제조된 경우의 값인 31.63 m^2/g 보다 약 20% 정도 향상되었다. 추출을 통해 측정된 반응물질 그램 당 포함된 철의 함량도 이중 용매에서 제



(a)



(b)

Fig. 1. SEM images of resin-supported nanoscale zero valent iron prepared in (a) water and (b) ethanol/water with polyethylene glycol.

조된 경우 22.44 mg Fe/g로 기존의 경우보다 23% 증가하였다. 수질오염물질인 붕소의 잔존량을 ICP-AES를 이용하여 측정하였다. 나노영가철의 제조에 사용되어지는 강력한 환원제인 NaBH_4 의 붕소로 인한 문제는 보고되어진바 없으나 낮은 잔존량은 언제나 요구되어지며 분산제를 함유한 이중용매를 사용하여 표면에서의 붕소량을 감소시킬 수 있었다. 이처럼 Table 1은 Wang 등에 의해 제시된 방법을 지지체에 부착시키는 경우에 적용하여도 동일하게 물리화학적 물성이 향상되었음을 보여주고 나노영가철의 환원반응성 또한 증가할 것을 예측할 수 있게 한다.

Wang 등은 용매 분자들에 의해 둘러싸여져 생기는 공간을 subminiature reactor라고 명명하고 이것의 크기와 방향이 그 안에서 생성되는 철 원자의 nucleation에 영향을 미친다고 설명하였다[6]. 에탄올의 분자 형태가 물과 달라서 subminiature reactor가 다르게 형성되어 최종적으로 다른 morphology를 가진 나노영가철이 얻어지는 것으로 유추할 수 있다. 분산제의 역할에 관한 연구도 이루어져왔는데 He와 Zhao는 분산제로 쓰인 녹말이 Fe^{+3} 과 약하게 복합체를 형성하며 철이온-녹말의 상호작용으로 나노영가철을 안정화시킨다는 것을 보고했으며[7], Raveendran 등도 은나노입자 생성 실

Table 1. The characteristics of the resin-supported nanoscale zero valent iron.

	BET surface area (m^2/g)	Fe (mg Fe/g)	B (wt. %)
Prepared in water	31.63	18.19	0.24
Prepared in ethanol/water with a dispersant	38.10	22.44	0.18

험을 통하여 분산제의 hydroxyl기가 수소결합으로 분자 레벨에서 캡슐을 형성하여 나노입자의 형성에 template로 작용한다고 주장하여 Wang등이 주장한 subminiature reactor와 유사한 주장을 펼쳤다 [14]. 그러나 침전형성의 세 단계(particle nucleation, particle growth, secondary changes in the resulting particle suspension by agglomeration)가 매우 복잡하게 진행되는 것을 고려하면 나노입자의 생성과정에 영향을 미치는 인자와 나노입자의 특성에 영향을 미치는 인자의 역할을 규명하기 위한 보다 많은 연구가 필요하다고 하겠다.

3-2. 질산성질소의 환원에 미치는 영향

질산성질소를 이용한 반응물질들의 반응성 평가에서 질산성 질소 용액의 초기 농도는 50 mg-N/L이었으며 pH 조절없이 동일한 질량의 반응물질(5 g/100 ml)을 첨가하여 회분식 실험을 수행하였으며, 기존 연구자들에 의해 제시된 영가철에 의한 질산성 질소의 제거기작은 아래와 같다[15-17].

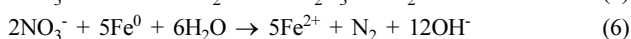
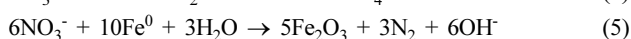
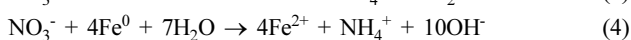
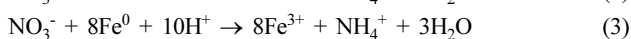
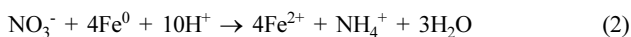


Fig. 2는 시간에 따른 질산성질소의 농도 변화를 나타낸다. 질산성 질소는 반응시작 후 각각 급격하게 감소하였으며 이중용매에서 합성된 반응물질을 사용한 경우에 질산성질소는 반응 시작 후 4시간여 만에 80% 이상 환원되었으며 8시간에는 모두 다 환원되었다. 그러나 수용액상에서 제조된 반응물질을 투입한 경우 8시간 경과 후 10% 정도의 질산성질소가 환원되지 않고 잔존하였다. 참고로 반응중간산물인 아질산성질소의 농도는 무시할 정도로 낮거나 측정되지 않았으며 암모니아 또한 이온교환수지의 작용으로 유출되지 않았다.

일반적으로 영가철에 의한 질산성질소의 환원처리는 질산성질소의 농도에 대하여 유사 일차 반응 모델을 따르는 것으로 알려져 있다.

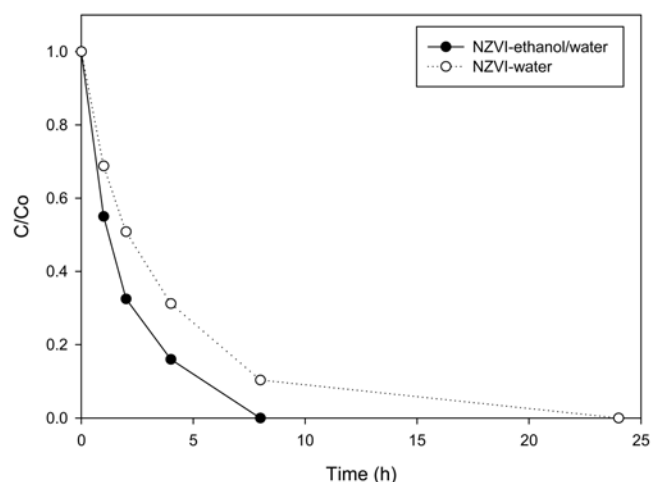


Fig. 2. Nitrate reduction by the resin-supported nZVI prepared in water and ethanol/water. Initial nitrate concentration was 50 mg-N/L. The content of resin covered with nZVI was 5 g/100 mL. Solution's pH was not actively controlled.

Table 2. The pseudo-first-order rate constants and surface area normalized rates for the resin-supported nanoscale zero valent iron^a

	$k_{obs} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$k_{SA} \text{ (h}^{-1}\text{m}^{-2}\text{L)}$
Prepared in water	0.286 ($R^2=0.99$)	0.000181
Prepared in ethanol/water with a dispersant	0.462 ($R^2=0.99$)	0.000237

^aInitial concentration of 50 mg NO_3^- -N/L. The content of resin covered with nZVI was 5 g/100 mL.

$$r = \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = -k_{obs}[\text{NO}_3^-] = -k_{SA}a_s\rho_m[\text{NO}_3^-] \quad (7)$$

$$\ln\left(\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-]_0}\right) = -k_{obs}t = -k_{SA}a_s\rho_mt \quad (8)$$

여기서, $[\text{NO}_3^-]_0$ 은 시간 $t=0$ 에서의 질산성질소 농도이며, k_{obs} 는 유사반응속도상수(observed first-order rate constant)이다. 질산성질소의 환원 속도는 영가철의 표면적에 비례한다. 그러므로 단위 면적에서의 영가철의 반응성을 평가하기위해서 유사반응속도상수를 영가철의 비표면적과 질량에 따라 표준화할(normalization) 필요가 있다. k_{SA} 는 반응물질의 비표면적에 기준한 비반응상수(specific reaction rate constant)이고 a_s 는 비표면적(m^2/g), ρ 는 농도(g/L)로 k_{SA} 는 전 반적인 표면의 반응성을 평가할 수 있는 파라미터이다. 식 (8)를 이용하여 k_{obs} 와 k_{SA} 를 계산할 수 있으며 이와 같은 방식으로 구한 k_{obs} 와 k_{SA} 의 값을 Table 2에 제시하였다. 로그 변환과정으로 인하여 초기 4시간 까지의 결과만을 이용하여 반응상수들을 계산하였다. k_{obs} 는 분산제가 포함된 이중용매에서 제조된 반응물질의 경우 0.462 h^{-1} 로 수용액상에서 제조된 경우보다 1.6배 이상의 높은 반응성을 보였으며 단위 면적에서의 반응성을 나타내는 비반응상수 또한 1.3 배 이상 증가하여 분산제와 이중용매의 사용으로 비표면적의 증가 뿐만 아니라 나노영가철 표면자체의 반응성의 향상을 가져온 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 이중용매 상에서 제조된 반응물질의 투입량에 따른 질산성 질소에 대한 제거효율을 보여주고 있다. 낮은 투입량의 경우 질산성 질소 환원에 참여하는 이온교환 수지에 흡착된 나노 영가철

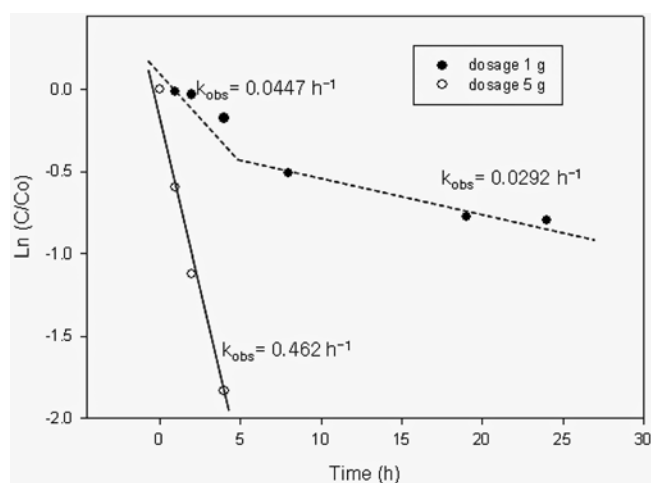


Fig. 3. The dosage effect of resin-supported nZVI on the reduction of nitrate. The supported nZVI was prepared in ethanol/water and initial nitrate concentration was 50 mg-N/L.

의 농도가 감소하므로 질산성질소의 환원반응이 느리게 진행됨을 쉽게 유추할 수 있고 실험결과를 이를 뒷받침한다. 1 g을 투입하였을 때 최근 보고된 것처럼 질산성질소의 제거 양상을 서로 다른 반응상수를 갖는 두 부분으로 나눌 수 있었다[10, 11]. 초기 4시간 이내에서의 반응상수는 0.0447 h^{-1} ($R^2 = 0.98$) 이었으나 그 후 감소하여 0.0292 h^{-1} ($R^2 = 0.97$) 을 나타내었다. 이는 접근성이 우수한 위치에 있는 영가철이 반응에 빠르게 참여하여 소모된 후 상대적으로 접근성이 떨어진 기공 내에 부착되어있는 나노영가철이 후에 반응에 참여하면서 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 또한 2가 또는 3가로 산화된 철이 물 등과 반응하여 생성된 산화철 화합물이 표면 위에 생성되면서 표면을 덮어서 반응성이 줄어드는 것도 생각할 수 있다.

4. 결 론

분산제를 포함한 에탄올/물의 이중용매를 사용하여 지지체 존재 하에 나노영가철을 제조하였다. 제조된 반응물질은 비표면적이 $38.10 \text{ m}^2/\text{g}$, 철 함량이 22.4 mg Fe/g 으로 수용액상에서 기존의 방법으로 제조된 반응물질 보다 20%의 향상된 비표면적과 23% 증가한 철 함량을 나타내었다. 질산성질소를 이용한 반응성 평가에서도 0.462 h^{-1} 의 반응상수를 나타내며 뛰어난 환원능력을 보였다. 단위 면적에서의 반응성을 나타내는 비반응상수 또한 $0.000237 \text{ h}^{-1}\text{m}^2/\text{L}$ 로 수용액에서 제조된 반응물질의 비반응상수인 $0.000181 \text{ h}^{-1}\text{m}^2/\text{L}$ 보다 크게 증가하였다. 분산제와 이중용매의 사용으로 표면적의 증가뿐만 아니라 단위 면적에서의 반응성도 향상된 나노영가철을 얻을 수 있었으며 무엇보다 비드 형태의 지지체에 부착되어있어서 실제 오염 지하수 등의 처리에서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대되어진다.

감 사

본 연구는 2006-7년 환경부 '차세대핵심환경사업'의 지원과 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2007-355-D00013)이며 이에 감사드립니다. 또한 BET 분석을 수행해주신 KIST의 주인범씨와 실험에 도움을 주신 KIST의 김혜란씨에게도 감사드립니다.

참고문헌

- Choi, S., Lee, S.-H., Chang, Y.-Y., Hwang, K.-Y. and Khim, J., "Rapid Reductive Destruction of Hazardous Organic Compounds by Nanoscale Fe^0 ," *Chemosphere*, **42**(4), 367-372(2001).
- Tratnyek, P. G. and Johnson, R. L., "Nanotechnologies for Environmental Cleanup," *Nanotoday*, **1**(2), 44-48(2006).
- Choi, S., Chang Y.-Y., Hwang, K.-Y. and Kim J., "Kinetics of Reductive Denitrification by Nanoscale Zero-valent Iron," *Chemosphere*, **41**(8), 1307-1311(2000).
- Li, X. Q., Elliott, D. W. and Zhang, W. X., "Zero-valent Iron Nanoscales for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects," *Crit. Rev. Solid State*, **31**(4), 111-122(2006).
- Liou, Y. H., Lo, S. L., Kuan, W. H., Lin, C. J. and Weng, S. C., "Effect of Precursor Concentration on the Characteristics of Nanoscale Zero Valent Iron and its Reactivity of Nitrate," *Water Res.*, **40**(13), 2485-2492(2006).
- Wang, W., Jin, Z.-H., Li, T.-L., Zhang, H. and Gao, S., "Preparation of Spherical Iron Nanoclusters in Ethanol-water Solution for Nitrate Removal," *Chemosphere*, **65**, 1396-1404(2006).
- He, F. and Zhao, D., "Preparation and Characterization of a New Class of Starch-Stabilized Bimetallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3314-3320(2005).
- Wu, L., Shamsuzzoha, M. and Ritchie, S. M. C., "Preparation of Cellulose Acetate Supported Zero-valent Iron Nanoparticles for the Dechlorination of Trichloroethylene in Water," *J. Nanopart. Res.*, **7**, 469-476(2005).
- Ponder, S. M., Darab, J. G. and Mallouk, T. E., "Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solution Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(12), 2564-2569(2000).
- Yeon, K.-H., Lee, S.-H., Lee, K.-Y., Park, Y.-M., Kang, S.-Y., Lee, J.-W., Choi, Y.-S. and Lee, S.-H., "Reduction of Nitrate-nitrogen by Zero-valent Iron Adhered in Mesoporous Silicas," *Journal of the Korean Society of Water and Wastewater*, **21**(1), 139-147(2007).
- Park, H., Park, Y.-M., Cho, Y.-S., Oh, S.-K., Kang, S.-Y., Yoo, K.-M., Lee, S.-J., Choi, Y.-S. and Lee, S.-H., "Reduction of Nitrate using Nanoscale Zero-valent Iron Supported on the Ion-Exchange Resin," *Journal of the Korean Society of Water and Wastewater*, **21**(6), 679-687(2007).
- Ministry of Environment, "2006 Groundwater Monitoring Network Results,"(2007).
- Lee, S.-H., "Development of New Material in Permeable Reactive Barriers Having Both Sorption Capacity and Reduction Ability for Inorganic Contaminants, and Estimation of Its Applicability," Doctoral Dissertation, Seoul National University, Seoul (2005).
- Raveendran, P., Fu, J. and Wallen, S. L., "Completely "Green" synthesis and stabilization of Metal Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(46), 13940-13941(2003).
- Alowitz, M. J. and Scherer, M. M., "Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(3), 299-306(2002).
- Huang, Y. H. and Zhang, T. C., "Kinetics of Nitrate Reduction by Iron at Near Neutral pH," *J. Environ. Eng. -ASCE*, **128**(7), 604-611(2002).
- Siantar, D. P., Schreier, C. G., Chou, C. S. and Reinhard, M., "Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and Nitrate-contaminated Water with Zero-valent iron or Hydrogen/palladium Catalysts," *Water Res.*, **30**(10), 2315-2322(1996).