

청정환경기술

전기영동법으로 알루미늄에 침적된 영가 철 나노입자에 의한 질산성 질소의 환원

류원선*

홍익대학교 화학공학과
121-791 서울시 마포구 상수동 72-1

(2009년 9월 8일 접수; 2009년 9월 27일 수정본 접수; 2009년 9월 27일 채택)

Reduction of Nitrate-Nitrogen by Zero-valent Iron Nanoparticles Deposited on Aluminum via Electrophoretic Method

Won Ryoo*

Department of Chemical Engineering, Hongik University
72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul, Korea 121-791

(Received for review September 8, 2009; Revision received September 27, 2009; Accepted September 27, 2009)

요 약

최근 주요 수질오염 물질로 대두되고 있는 질산성 질소의 제거를 목적으로 영가 철 나노입자에 의한 질산성 질소의 환원반응성을 평가하였다. 영가 철 나노입자의 제조방법에 따른 반응성 차이를 규명하기 위해 유기용매 상에 계면활성제를 첨가하여 나노미터 크기 수준의 수용액 분산상에서 입자를 합성하는 마이크로에멀전 방법과, 수용액 상의 철 이온을 환원시켜 입자를 합성하는 두 가지 방법으로 영가 철 나노입자를 합성하였다. 또한 전기영동법으로 알루미늄에 침적시킨 영가 철 나노입자에 의한 질산성 질소 제거속도를 측정하고, 고정화되지 않은 나노 철 입자에 의한 반응속도와 비교하였다. 환원반응을 질산성 질소에 대한 1차 반응으로 가정하여 수용액 방법 및 마이크로에멀전 방법으로 제조된 영가 철 나노입자의 반응성을 평가한 결과, 반응속도상수는 각각 $1.40 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 와 $3.49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로서 비표면적에 비례하여 증가하였다. 알루미늄에 침적된 나노입자는 현탁된 나노입자의 반응과 비교하여 약 30% 감소된 반응속도를 보였으나, 과량의 질산성 질소가 존재하는 경우 나노 철의 단위 질량당 질산성 질소의 제거효율 면에서 더 우수한 특성을 보였다. 나노 철 입자의 현탁액은 반응시간 30분 이내에 반응속도가 감소하는 경향을 보였으나, 알루미늄에 침적된 나노 철 입자는 3시간 이상 활성을 유지하였으며, 최종 생성물로 기체 질소를 발생시키는 것을 확인하였다.

주제어: 질산성 질소, 영가 철, 나노입자, 마이크로에멀전, 전기영동 침적

Abstract : Reductive reactivity of zero-valent iron nanoparticles was investigated for removal of nitrate-nitrogen which is considered one of the major water pollutants. To elucidate the difference in reactivity between preparation methods, iron nanoparticles were synthesized respectively from microemulsion and aqueous solution of ferric ions. Iron nanoparticles prepared from microemulsion were deposited on aluminum by electrophoretic method, and their reaction kinetics was compared to that of the same nanoparticles suspended in aqueous batch reaction. With an approximation of pseudo-first-order reaction, rate constants for suspended nanoparticles prepared from microemulsion and dilute aqueous solution were $3.49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and $1.40 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectively. Iron nanoparticles supported on aluminum showed *ca.* 30% less reaction rate in comparison with the identical nanoparticles in suspended state. However, supported nanoparticles showed the superior effectiveness in terms of nitrate-nitrogen removal per zero-valent iron input especially when excess

* E-mail: wsryoo@hongik.ac.kr

amounts of nitrates were present. Iron nanoparticles deposited on aluminum maintained reductive reactivity for more than 3 hours, and produced nitrogen gas as a final reduction product of nitrate-nitrogen.

Keywords: Nitrate nitrogen, Zero-valent iron, Nanoparticle, Microemulsion, Electrophoretic deposition

1. 서 론

2. 실 험

나노 기술의 발달에 따라 최근 환경 분야에서 영가 철 나노 입자의 활용에 대한 관심이 집중되고 있다. 영가 철 나노 입자는 강한 산화 경향으로 인해 중금속이온(Hg^{2+} , Cd^{2+}), 염화유기화합물, 질산 음이온(NO_3^-)과 같은 오염물질들을 환원시켜 효과적으로 제거하거나 위해성이 저감된 물질로 전환시킬 수 있다[1-3]. 이와 같이 환원반응을 통해 제거될 수 있는 오염물질 중에서 질산성 질소는 최근 지하수 및 지표수의 주요 수질오염 물질로 대두되고 있다. 환경부의 2008년 지하수 수질측정망 운영결과[4]에 따르면 질산성 질소의 오염기준(10 ppm) 초과 비율이 23.2%를 차지하여 미생물에 의한 오염(38.4%) 다음으로 심각한 수질오염물질이 되고 있음을 알 수 있다. 질산성 질소는 화학적으로 안정하지만, 미생물에 의하여 아질산성 질소로 전환되어 혈액의 산소전달계 기능을 저해하여 치명적인 질병을 일으키는 것으로 알려져 있다[5].

영가 나노 철은 강한 환원성을 갖지만 나노입자의 분말 상태로 취급이 어렵고, 질산성 질소를 제거하는 실제 수처리 시스템에 적용하는 데 많은 어려움이 따른다. 따라서 실제 수처리 시스템에 적용하여 질산성 질소를 제거하고자 하는 목적으로 지지체에 고정된 영가 철 나노입자를 활용하는 연구가 발표되었는데, 그 예로서 흑연 판상에 나노입자 형태로 합성된 영가 철과[6], 메조기공을 갖는 실리카에 부착된 경우[7], 그리고 이온교환수지 내에 부착되도록 합성된 나노 철[8]의 반응성에 대한 연구를 들 수 있다. 질산성 질소 환원반응에서 지지체는 수용액 상에서 나노 철 입자를 고정하여 반응물질의 투입 및 회수를 용이하게 할 뿐만 아니라, 반응물질의 전자 전달에 관여하고 반응표면적과 물질전달 효율 면에서 영가 철의 반응성과 질산성 질소의 제거 효율에 중요한 영향을 미칠 수 있으나, 아직까지 이에 대한 연구는 활발히 이루어지지 못하고 있는 실정이다.

이에 본 연구에서는 영가 철 나노입자의 제조방법 및 지지체의 채용 여부에 따른 환원 반응성의 변화를 평가하고자 영가 철 나노 입자를 제조하고 희생 산화전극으로 작용할 수 있는 알루미늄 표면에 고정하여 질산성 질소에 대한 환원반응성을 평가하였다. 마이크로에멀전과 묽은 수용액을 이용하는 두 가지 방법을 통해 영가 철 나노입자를 제조하고, TEM과 SEM 및 BET 비표면적 분석을 통해 제조된 나노 철 입자들의 성상을 분석하였다. 제조된 영가 철 나노입자를 전기영동 침적법으로 알루미늄에 고정화하여 질산성 질소의 환원속도를 측정하였으며, 현탁 상태의 영가 철 나노입자에 의한 환원반응성과 비교하였다.

2.1 영가 철 나노입자의 합성 및 분석

본 연구에서는 영가 철 나노입자를 제조하기 위해 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich, USA)의 3가 철(Fe^{3+})을 sodium borohydride (NaBH_4 , $\geq 98.5\%$, Sigma-Aldrich, USA)로 환원시키는 방법을 택하였으며, 공기 중의 산소로 인한 영가 철의 산화를 방지하기 위하여 모든 제조과정과 보관은 대기압의 질소(99.9%) 조건에서 수행하였다.

균일한 입도분포를 갖는 나노 철 입자를 제조하기 위하여 Li et al.[9]이 사용한 마이크로에멀전 방법을 참고하였으며, 연속상 유기용매로 isooctane (2,2,4-trimethylpentane, 99%, Sigma-Aldrich, USA)과, 계면활성제로서 aerosol-OT (AOT, sodium dioctyl sulfosuccinate, 98%, Sigma-Aldrich, USA)를 선택하였다. AOT를 0.1 M 농도로 포함하는 isooctane 용액에 0.04 M의 FeCl_3 수용액을 2 vol.% 가하여 투명한 연황색의 마이크로에멀전 용액을 제조하고, 여기에 급조된 NaBH_4 수용액을 천천히 가하면서 이후 1시간 동안 격렬하게 교반시켜 주었다. 철 이온의 충분한 환원을 위해 NaBH_4 는 필요한 양량의 150%를 가하였고, 나노 액적의 크기를 제어하고자 하는 목적으로 마이크로에멀전 계의 물/계면활성제의 몰 비가 20이 되도록 하였다. 이 때 반응조 내의 마이크로에멀전 용액은 연황색이 사라지면서 약한 탁도를 보이는 무색이 되었다가 전체적으로 검은색을 띠게 되었으며, 교반이 중지된 후에는 나노 철 입자들의 응집이 진행됨에 따라 침전물을 형성하였다. 회수된 침전물은 메탄올/클로로포름(부피비 1:1) 혼합용액과 에탄올(HPLC grade, Sigma-Aldrich, USA), 아세톤(HPLC grade, Sigma-Aldrich, USA)의 순서로 세척되었으며, 세척액의 전기전도도를 측정하여 (AMEL 160 conductivitymeter, USA) 전해질이 완전히 제거된 것을 확인하였다.

마이크로에멀전 방법에 의하여 합성된 영가 철 나노입자와의 비교를 위하여 FeCl_3 농도가 0.04 M인 묽은 수용액 상에서 동일한 환원제를 사용하여 철 나노입자를 합성하였다. 마찬가지로 50% 과량의 NaBH_4 를 천천히 가하면서 수용액을 교반하였는데, 연황색의 수용액이 검은색으로 변하면서 침전물을 형성하는 과정은 마이크로에멀전 방법에서보다 급격하게 진행되었다. 또한 나노 철 입자의 응집현상이 확인하여 교반 중인 수용액 안에서 육안으로 볼 수 있는 큰 입자들이 부유하는 것을 관찰할 수 있었다. 회수된 나노 철 입자들은 위와 동일한 세척과정을 거쳐 밀폐된 아세톤 액에 보관하였다.

두 가지 방법으로 제조된 영가 철 나노입자의 입도 및 성상을 조사하기 위하여 TEM (Phillips EM400ST) 촬영을 실시하였고, 증류수에 1개월간 방치하여 산화된 나노 철에 대하여 동

적 광산란 분석(Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK)을 통해 수력학적 직경을 측정하였다. 철 나노입자의 비표면적을 측정하기 위하여 질소를 이용한 BET 흡착분석(NOVA 2000, Quantachrome, USA)을 시행하였다.

2.2 전기영동법에 의한 영가 철 나노입자의 고정화

콜로이드 입자로서 철 나노입자는 표면전하를 가지기 때문에 전기장의 영향을 받게 되는데 나노 철 입자의 경우 약산성에서 양의 표면전하를 띠는 것으로 알려져 있다[10]. 본 실험에서는 마이크로에멀전으로 제조된 나노 철 입자를 아세트산이 첨가된 아세톤에 분산시키고, 전기영동 방법으로 스테인레스 스틸 용기를 양극으로 사용하여 음극 재료인 알루미늄 망(expanded mesh, 21×30 cm, 두께 0.4 mm, Exmet, USA)에 나노입자를 침적시켰다. 이때 나노철 입자가 응집하여 침전되는 것을 방지하기 위하여 현탁액을 교반하였으며, 30분 동안 48 V의 직류전압을 가하였다. 스테인레스 스틸 용기와 알루미늄 망 사이의 거리는 1 cm로 유지하였다. 나노철 입자가 침적된 알루미늄 망은 에탄올이 담긴 초음파 세척기(NXP-1002, 40 kHz, 70 watt, NEXUL, Korea)를 이용해 세척하고, 질소(99.9%) 분위기 하에서 건조한 후, 침적 전 후의 질량을 비교하여 침적된 나노입자의 양을 결정하였다. SEM(SNE-1500M, SEC, Korea)촬영을 통하여 나노 철 입자가 침적된 표면의 성상을 조사하였다.

2.3 질산성 질소의 환원반응 속도 측정

제조된 두 종류의 영가 철 나노분말과 알루미늄 표면에 고정화된 나노철의 질산성 질소 제거효율을 평가하기 위하여 KNO₃ (99%, Sigma-Aldrich, USA)로부터 만들어진 200 mg-N/L 농도의 질산성 질소 수용액 (NO₃⁻-N: 45.2 ppm)을 사용하였다. 각각의 실험에서 500 mL의 질산성 질소 수용액을 플라스크 또는 비이커에 채운 뒤 헬륨 가스로 폭기하고, 질산성 질소에 대한 철의 몰 비율이 각각 4와 10이 되도록 영가 철 나노분말 또는 고정화된 나노 철을 투입하였다. 플라스크 내의 공기를 헬륨으로 치환하여 밀봉하고, 온도가 25°C로 유지되는 shaking bath에서 200 rpm으로 교반하였다. 정해진 시간에 채취된 시료는 주사기용 필터(0.2 μm, PTFE, Milipore, USA)를 통해 거르고, 이온크로마토그래피(Waters 626 IC system, USA)를 이용하여 질산성 질소의 잔류농도를 측정하였다. 분석에 사용된 컬럼은 IC-Pak Anion HR(Waters, USA)이며, 1.2 mM Na₂CO₃/1.2 mM NaHCO₃ 혼합 수용액을 이동상으로 하여 1.0 mL/min의 유량 조건에서 분석을 시행하였다. 반응이 시작된 후 6시간이 경과한 시점에서 플라스크 내의 기체를 주사기로 채취하여 가스 크로마토그래피(DS6200, Donam Inst., Korea)를 통해 최종 생성물로서 질소 기체의 발생 여부를 확인하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 제조된 영가 철 나노입자의 특성

마이크로에멀전 방법과 묽은 수용액 방법으로 제조된 철 나

노입자의 침전물은 육안으로 관찰하였을 때 검은색의 입자로서 동일한 형태를 보였으나, 현탁액에서의 응집 및 침강 특성 면에서는 큰 차이를 관찰할 수 있었다. 초음파 발생기를 이용해 철 나노입자를 아세톤에 분산시켰을 경우, 마이크로에멀전 방법으로 제조된 나노 입자들이 응집하여 침강하는데 걸리는 시간은 10~12시간 정도인데 반하여, 수용액 방법으로 제조된 나노입자는 4~5시간 내에 완전히 침강하는 특성을 보였다. 이런 현상은 제조된 입자의 평균 크기 차이에 기인하는 것으로, 큰 입자일수록 입자 간에 강한 반 데르 발스 인력이 작용하고, 따라서 빠른 속도로 응집 및 침강이 진행되는 것으로 볼 수 있다.

동일한 배율로 촬영된 Figure 1의 TEM 사진들을 통해 두 가지 방법으로 제조된 나노 철 입자의 형태를 비교할 수 있는데, 마이크로에멀전 방법에 의하여 제조된 나노 철 입자(a)가 수용액 방법에 의하여 제조된 나노 입자(b)보다 크기가 더 작고 균일한 것을 볼 수 있다. 마이크로에멀전을 이용하여 미세 입자를 합성하는 경우, 나노미터 수준으로 크기 조절이 가능한 분산상의 내부 또는 계면에서 화학반응이 국한되도록 함으로서 비교적 균일한 분포를 갖는 나노입자를 얻는 것으로 알려져 있다[9]. 간접적이거나 보다 정량적인 입도분석을 위해 각각의 방법에 의하여 제조된 나노 철 입자를 1 개월 동안 증류수에 방치하여 산화시킨 후 동적 광산란 실험으로 수력학적 직경(D_{th})을 측정하고, 그 결과를 BET 비표면적 측정 결과와 함께 Table 1에 나타내었다. 물/Aerosol-OT/iso-octane 마이

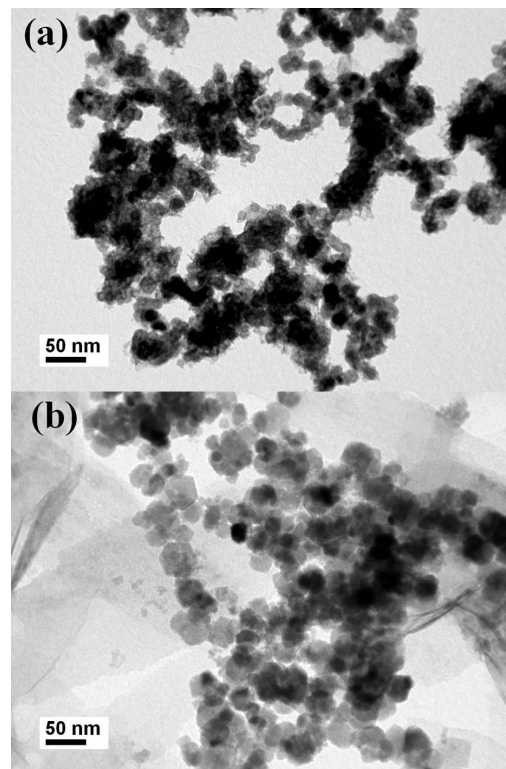


Figure 1. TEM images of iron nanoparticles prepared by microemulsion method(a) and aqueous solution method(b).

Table 1. The characteristics of iron nanoparticles prepared by microemulsion method and aqueous solution method

	Microemulsion	Aqueous solution
Hydrodynamic diameter of oxide particles, D_H	18.2 ± 3.6 nm	30.5 ± 18.7 nm
BET specific surface area	39.2 m ² /g	21.3 m ² /g

크로에멀전 계는 물과 계면활성제의 조성에 따라 분산된 수용성 액적의 크기를 수 나노미터에서 수십 나노미터까지 제어할 수 있는 것으로 보고되어 있다[11]. 앞서 Li et al.[9]은 물 / CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)/1-butanol/n-octane 마이크로에멀전 계를 이용하여 입자 크기가 약 10 nm로 균일한 영가 나노 철을 합성하여 발표한 바 있다. 본 실험에서는 Zulauf and Eicke[11]의 연구 결과에 따라 분산된 수용액상의 액적 크기가 10 nm로 되는 조성을 선택하였고, 이에 상응하는 나노입자를 얻을 수 있었다.

3.2 전기영동에 의한 영가 철 나노입자의 알루미늄 표면 침적

영가 철 나노입자는 수용액 상의 질산성 질소를 환원시키는 탁월한 반응성을 가지지만, 미세 분말의 성상으로 인해 취급이 어렵고 실제 수처리 시설에 적용하기에 많은 어려움이 따른다. 따라서 최근에는 높은 환원성을 유지하면서 영가 나노 철을 담체에 고정화시켜 수처리 분야에 적용하는 방법에 관심이 집중되고 있는데, 그 예로서 메조 기공을 갖는 실리카에 부착되도록 영가 철을 합성하는 방법[7]과 지지체로서 이온교환수지에 고정화된 영가철의 반응성에 대한 연구가 발표된 바 있다[8]. 또한 Luo et al.[12]은 니켈, 철, 알루미늄과 같은 금속 나노입자를 고정화하는 방법으로 유기용매 상으로부터 전기영동에 의한 침적을 연구하여 발표하였다. 본 실험에서는 수용액 내에서 영가 철에 대한 희생 전극으로 작용할 수 있는 알루미늄 지지체의 채용 여부에 따른 환원반응성의 변화를 관찰하기 위해, 전기영동 방법으로 영가 철 나노입자를 침적하고 그 성상과 특성을 평가하였다.

Yang and Lee[10]의 연구에서 철 나노입자는 약산성(~pH 6) 환경에서 표면에 양전하를 띠며, 약 +30 mV의 제타전위를 갖는 것으로 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 아세트산이 첨가된 아세톤을 분산매로 하여 지지체로 사용될 알루미늄에 음전위를 가하여 양전하를 띤 철 나노입자가 부착되도록 하였다. 두 전극 사이의 전기장에 의하여 나노 철 입자가 음극으로 이동하는 것을 확인할 수 있었는데, 전기영동이 진행됨에 따라 알루미늄 망 근처에서 철 입자의 농도가 짙어지고, 상대적으로 스테인레스스틸 용기 벽면 근처에서는 현탁액이 투명해지는 것을 볼 수 있었다. 약 25분 동안 4,800 V/m의 전기장이 인가되었을 때, 투입된 1.500 g의 철 나노입자가 모두 침적되어 현탁액이 완전히 투명해지는 것을 관찰하였다. 나노 철이 침적되기 전 후의 알루미늄 질량을 비교하여 투입된 나

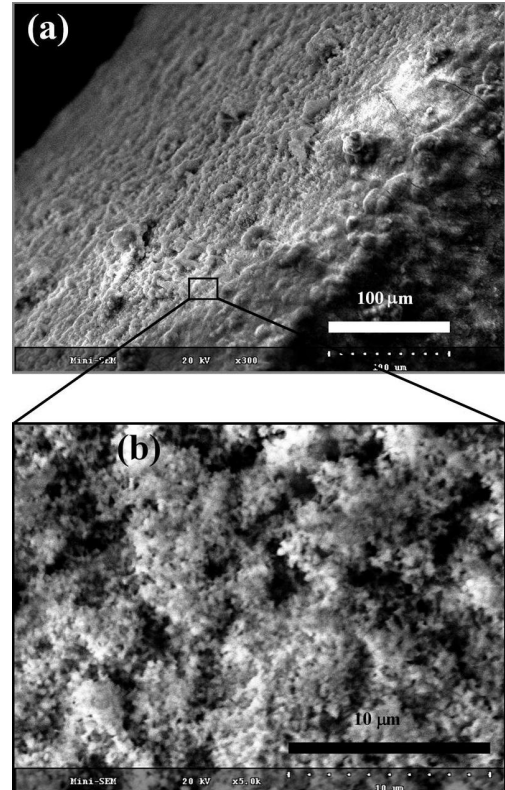


Figure 2. SEM images of aluminum mesh coated with iron nanoparticles at magnifications of $\times 300$ (a) and $\times 5,000$ (b). The iron nanoparticles were prepared by microemulsion method, and fixed to the surface by electrophoretic deposition. Photomicrograph (b) is a magnified image of the box area specified in the lower part of (a).

노철의 97.2%가 알루미늄에 침적되었음을 확인하였다.

Figure 2에 마이크로에멀전 방법으로 제조한 철 나노입자가 전기영동에 의하여 침적된 표면의 SEM 이미지를 나타내었다. 일반적으로 수용액 상에서 전기영동 침적을 수행하였을 때 보이는 기포 형성 없이 비교적 균일하게 침적된 것을 볼 수 있는데, 이것은 나노 철 입자의 분산매로서 수용액이 아닌 아세톤을 사용했기 때문이라고 할 수 있다[13,14]. 한편 표면 전하를 갖는 철 나노입자들은 아세톤과 같은 저유전율 액상에서 응집하는 경향을 보이기 때문에 마이크로미터 이하 수준으로 균일한 침적상태를 얻기는 매우 어려울 것으로 판단된다. 마이크로에멀전 방법으로 제조한 영가 철 나노입자에 대한 입도 분석 및 TEM 결과와 종합해 볼 때, 전기영동에 의하여 철 나노입자들은 아세톤 현탁액 상에서 100~200 nm 크기의 응집체(agglomerate)를 형성하면서 알루미늄 표면에 침적되는 것으로 사료된다.

철 나노입자의 부착 안정성을 확인하기 위하여 알루미늄에 침적된 나노입자를 에탄올 세척조(2 L)에 담고 초음파(40 kHz, 70 watt)를 발생시켜 철 입자의 손실 정도를 측정하였다. 1분간 가해진 초음파에 의하여 약 2%에 해당하는 철 입자가 탈리되었고, 초음파를 가하는 시간을 5분으로 증가시킨 경우

에도 97% 이상의 철 입자가 고정화 상태를 유지하였다. 또한 5분간 초음파를 가한 침적층의 SEM 단면 사진으로부터 나노 철 입자의 침적층이 평균 2.6 μm (표준편차: 0.79 μm) 두께로 알루미늄 표면에 밀착되어 있음을 확인하였는데, 이로부터 전기영동 방법에 의하여 침적된 철 나노입자는 교반되거나 흐름이 있는 반응조 내에서 탈리되지 않고 안정하게 지지된 상태를 유지할 것으로 예상할 수 있었다. 반응조를 200 rpm으로 교반한 본 실험에서는 최대 6시간의 회분 반응시간 동안 알루미늄에 침적된 철 나노입자가 충분한 부착 안정성을 유지하는 것으로 관찰되었다. 실제 수처리 시스템에 적용되는 경우 철 나노입자를 부착시킨 지지체는 최소 1~2 개월의 주기로 교체 회수되어야 하기 때문에[7], 흐름이 있는 처리조 내에서 철 나노입자를 고정화할 수 있는 보다 지속적인 부착 안정성이 요구된다고 할 수 있다. 따라서 금속 지지체에 철 나노입자를 부착하는 기술로서 전기영동 방법의 적용성을 높이기 위해서는 전기장의 세기 및 전류밀도, 침적시간, 전기영동 매질의 종류에 따른 나노입자 침적층의 구조적 안정성에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 할 수 있다.

3.3 영가 철 나노입자의 환원 반응성 평가

알루미늄에 고정화된 나노 철과 현탁액 상태로 분산된 나노 입자의 반응속도를 측정하기 위해 반응시간에 따라 초기 농도 200 mg NO_3^-/L 에 대한 질산성 질소 잔류량의 비율을 구하였다. 이때 초기에 투입된 질산성 질소의 양에 대한 철의 몰 분율(Fe/N)이 10 또는 4가 되도록 하였고, 각각의 결과를 Figure 3과 Figure 4에 나타내었다. 상대적으로 많은 양의 영가 철이 투입된 경우(Figure 3, $\text{Fe}/\text{N} = 10$), 30분이 경과한 후에 마이크로에멀전 방법으로 제조된 나노입자와 알루미늄에 부착된 나노입자, 그리고 수용액 방법으로 제조된 나노입자는 각각 66%, 50%, 34%의 질산성 질소를 환원하였다. 현탁

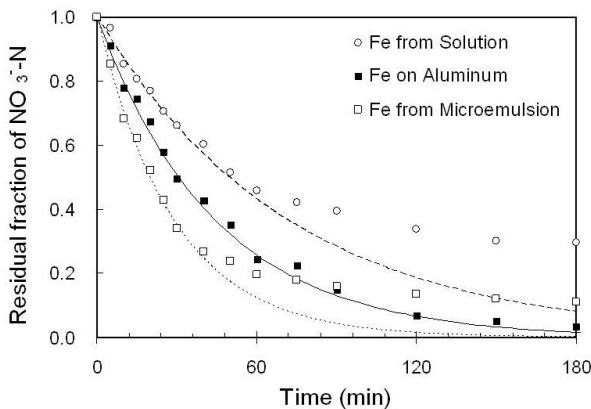


Figure 3. Reduction of nitrate-nitrogen at Fe^0 -to- NO_3^- molar ratio of 10 by various iron nanoparticles prepared from microemulsion(\square), aqueous solution(\circ), and supported on aluminum(\blacksquare). Pseudo-first-order trends fitted from data of the first half an hour are drawn respectively by a dotted(\cdots), a dashed($---$), and a solid line($-$) for each case.

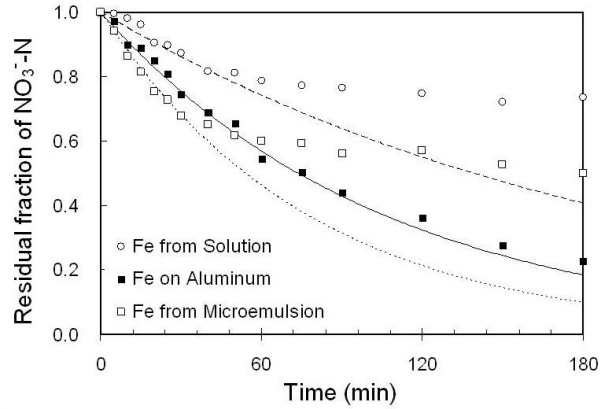


Figure 4. Reduction of nitrate-nitrogen at Fe^0 -to- NO_3^- molar ratio of 4 by various iron nanoparticles prepared from microemulsion(\square), aqueous solution(\circ), and supported on aluminum(\blacksquare). Pseudo-first-order trends fitted from data of the first half an hour are drawn respectively by a dotted(\cdots), a dashed($---$), and a solid line($-$) for each case.

액 상태로 분산된 나노 철 입자는 반응 초기 1시간 동안 비교적 급격하게 질산성 질소를 환원시켰으나, 이후 2시간 동안에는 반응속도가 현저하게 줄어든 것을 볼 수 있다. 반응이 시작된 후 3시간이 경과하였을 때, 마이크로에멀전 방법과 수용액 방법에 의하여 제조된 나노 철 현탁액에는 각각 초기에 투입된 질산성 질소의 11%와 30%가 잔류하는 것으로 측정되었으나, 마이크로에멀전 방법으로 합성하여 알루미늄에 고정화시킨 영가 철은 3시간의 반응시간 동안 지속적으로 질산성 질소를 환원시켜 잔류 비율을 3.4% 까지 감소시키는 결과를 얻었다. 나노 철의 농도에 의한 영향을 무시할 때, 환원 반응은 아래와 같이 질산성 질소의 농도에 대한 유사 1차(pseudo-first-order) 반응으로 표현될 수 있다.

$$-\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_{obs}[\text{NO}_3^-] \quad (1)$$

여기에서 k_{obs} 는 유사 1차 반응속도상수로서, 질산성 질소 잔류 비율의 감소추세로부터 구할 수 있다. 질산성 질소의 농도가 급격히 감소하는 초기 30분간의 농도변화 추세로부터 구한 유사 1차 반응속도상수(k_{obs})를 Table 2에 수록하였다.

마이크로에멀전과 수용액으로부터 합성한 나노철을 현탁하여 질산성 질소를 제거하였을 때의 반응속도상수는 각각 $3.49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $1.40 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 으로서, 표면적에 따라 반응성에 차이를 보였다. 이 같은 경향에 따라 기존 연구[8,15]에서는 반응속도를 수용액 단위 부피당 투입된 영가철의 표면적으로 표준화하고 있는데, 비표면적 반응속도상수(k_{SA})는 다음과 같은 식(2)로부터 계산할 수 있다.

$$k_{SA} = \frac{k_{obs}}{\rho_s} \quad (2)$$

Table 2. The pseudo-first-order rate constants and the surface area-normalized rate constants for the cases of iron-to-nitrate molar ratio, Fe/N = 10 and 4.

Fe nanoparticles		kobs ($\times 10^{-2}$ min^{-1})	kSA ($\times 10^{-4}$ L $\text{min}^{-1}\text{m}^{-2}$)
Fe/N = 10	Suspended in NO_3^- prepared from microemulsion	3.49	4.94
	Suspended in NO_3^- prepared from solution	1.40	3.65
	Supported on aluminum prepared from microemulsion	2.26	-
Fe/N = 4	Suspended in NO_3^- prepared from microemulsion	1.29	4.57
	Suspended in NO_3^- prepared from solution	0.50	3.27
	Supported on aluminum prepared from microemulsion	0.94	-

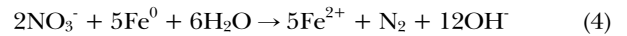
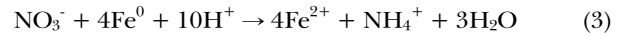
여기에서 ρ_s 는 영가 철의 표면적 농도로 m^2/L 의 단위를 가진다. 초기에 투입된 질산성 질소에 대한 철의 몰분율(Fe/N)을 10으로 하였을 때, 비표면적 반응속도상수는 마이크로에멀전으로부터 합성된 영가 나노 철과 수용액으로부터 합성된 나노 철에 대하여 각각 $4.94 \times 10^{-4} \text{ Lmin}^{-1}\text{m}^{-2}$ 과 $3.65 \times 10^{-4} \text{ Lmin}^{-1}\text{m}^{-2}$ 으로 마이크로에멀전 방법으로 제조한 나노 철이 수용액에 의한 방법으로 제조된 영가 철의 경우에 비하여 약 35% 높은 값을 보였다. 마이크로에멀전 방법으로 제조한 나노 철을 현탁하여 질산성 질소를 제거하였을 때의 반응속도는 유사한 비표면적을 갖는 나노 철($37.83 \text{ m}^2/\text{g}$)에 대한 흡수를 질소를 제거 Lee[10]의 기존 연구결과와 부합되는 것으로, 반응시간이 30분 이상 경과하면서 유사 1차 반응에 의한 농도감소 추세에서 벗어나 3시간이 경과한 시점까지 질산성 질소를 완전히 제거하지 못하는 것으로 나타났다. 이것은 영가 철을 화학양론비에 초과하여 과량으로(Fe/N = 10) 투입하였음에도 불구하고, 반응이 진행됨에 따라 질산성 질소를 환원시킬 수 있는 입자 표면의 영가 철이 점차 소진되기 때문이라고 할 수 있다[7,8,10].

상대적으로 적은 양의 나노 철을 투입하여, 질산성 질소에 대한 철의 몰분율(Fe/N)이 4인 경우(Figure 4), 표면 영가 철의 소진에 의하여 반응속도가 더 극명하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 반응이 시작된 후 3시간이 경과하였을 때, 마이크로에멀전 방법과 수용액 방법에 의하여 제조된 나노 철 현탁액에는 각각 초기에 투입된 질산성 질소의 50%와 74%가 잔류하여 매우 낮은 제거효율을 보였다. 그러나 이 경우에도 알루미늄에 고정화된 영가 철은 3시간의 반응시간 동안 지속적으로 질산성 질소를 환원시켜 잔류비율을 약 23% 까지 감소시키는 결과를 얻었다.

지금까지의 연구에 의하면[2,3,10] 영가 철에 의한 질산성 질소의 환원반응은 수산화이온 농도에 의하여 크게 좌우되어, 산성 분위기에서 보다 빠른 속도로 반응하는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, Yang and Lee[10]의 연구결과에 의하면,

pH 5에서 1시간 동안의 반응을 통해 약 80%의 질산성 질소가 환원되었고, pH 4 이하에서는 30분 이내에 완전히 환원되었다(초기 질산성 질소 농도: $100 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$, 나노 철 함량 2 g/L). 이와 같은 현상의 이유로 산성 분위기에서는 나노입자의 표면에서 산화된 철이 수용액 상으로 이동하고, 따라서 입자 표면이 반응성을 가지는 영가 철로 유지되는 것을 들 수 있다. 본 실험에서는 질산성 질소를 제거하는 수처리의 실제 적용성을 고려하여 pH를 조절하지 않았기 때문에 초기 30분의 반응시간 이후 현탁된 철 나노입자의 반응성이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 영가 철 나노입자를 알루미늄에 고정화하여 질산성 질소를 제거하는 경우, 동일한 나노입자를 사용하는 현탁액의 경우와 비교하여 약 30% 낮은 반응속도에도 불구하고, 3시간 동안 반응성을 지속적으로 유지하여 더 높은 질산성 질소 제거 효율을 보였다.

현탁된 나노입자에 의한 반응에서와는 달리 알루미늄에 고정된 나노 철의 반응에서는 질산성 질소의 환원 생성물로 질소 기체가 생성됨을 확인하였는데, 이로부터 알루미늄에 부착된 영가 철 나노입자에 의한 환원반응은 나노입자만을 현탁하여 질산성 질소를 환원시키는 반응과는 다른 반응 기작을 통해 진행되는 것으로 볼 수 있다. 기존 연구[10,15,16]에 의하여 제안된 영가 철의 질산성 질소와의 반응 기작은 대별하여 반응 생성물로서 암모늄이온(NH_4^+)이 생성되는 경우와 질소 기체가 생성되는 경우를 들 수 있는데, 각각을 아래와 같이 대표적인 두 가지 반응식으로 나타낼 수 있다.



수용액에 현탁된 일반적인 영가 철 나노입자에 의한 반응의 경우 주로 위 반응식 (3)의 기작을 통해 질산성 질소를 환원시키는 것으로 보고되었으며[10], Liou et al.[15]은 회분 반응에서 암모늄이온의 농도 변화를 측정하여 환원된 질산성 질소의 약 90%가 암모늄이온의 형태로 제거되었음을 보고한 바 있다. 또한 산성 분위기(pH 3)에서 영가 철 나노입자의 반응성이 우월하게 나타나는 것은 식 (3)의 기작에서 수소이온(H^+)이 반응물질로 참여하기 때문이라고 할 수 있다. 따라서 기존 연구[10,15]에서 다루었던 영가 철 나노입자와 유사한 비표면적($34\sim 39 \text{ m}^2/\text{g}$)을 갖는 본 연구의 나노입자는 수용액에 현탁된 상태에서 식 (3)의 기작에 따라 질산성 질소를 암모늄 이온의 형태로 환원시켰으며, 회분반응에서 수용액의 pH를 낮게 유지하지 않았기 때문에 수소이온의 농도가 감소함에 따라 영가 철 나노입자의 초기 반응성이 지속되지 않은 것으로 설명할 수 있다. 알루미늄에 고정된 나노 철의 반응에서는 식 (4)의 기작이 우세하게 작용하여 최종 생성물질로 기체 질소가 생성되었으며, 동시에 알루미늄이 산화됨에 따라 식 (4)의 생성물질인 수산화이온(OH^-)이 제거되면서 철 나노입자가 지속적인 반응성을 유지하게 되는 것으로 추정할 수 있다[2]. 식 (3)의 기작에 의한 생성물인 암모늄이온이 이차적인 수질 오염을 유

발하여 추가적인 제거 과정이 필요한 반면, 질산성 질소를 기체 질소로 제거시키는 환원반응은 실제 수처리 시스템에 유용하게 적용될 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 질산성 질소를 기체 질소의 형태로 환원시키는 기술로서 본 연구에서 제시하는 영가 철의 제조방법과 환원반응 조건 및 그 기작에 대하여는 보다 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

마이크로에멀전과 묽은 수용액을 이용하는 두 가지 방법으로 염화철을 환원시켜 영가 철 나노입자를 합성하고, TEM과 SEM 및 BET 비표면적 분석을 통해 제조된 나노 철 입자들의 성상을 분석하였다. 마이크로에멀전 방법으로 제조된 철 나노입자는 약 20 nm 이하의 크기로 39.2 m²/g 의 비표면적이 측정되었으며, 수용액 방법으로 제조된 나노입자에 비해 약 2배 정도의 비표면적을 나타내었다. 영가 철 나노입자를 고정화하여 질산성 질소를 환원시키는 반응물질로 사용하고자 마이크로에멀전 방법으로 제조된 영가 철 나노입자를 전기영동에 의해 알루미늄에 침적하였으며, SEM을 이용해 표면침적 상태를 촬영하였다. 알루미늄 표면에 부착된 철 나노입자의 침적층은 수 마이크로미터의 두께를 가지며, 철 나노입자 간의 메조기공과 함께 나노입자 상태의 반응 표면을 유지하는 것으로 관찰되었다. 질산성 질소의 환원반응에 대하여 제조방법에 따른 영가 철 나노입자의 반응성을 비교하기 위하여 질산성 질소의 제거속도를 측정하였는데, 마이크로에멀전 방법과 수용액 방법으로 제조된 철 나노입자는 현탁액 상태에서 각각 4.5~4.9×10⁻⁴ Lmin⁻¹m⁻² 과 3.3~3.7×10⁻⁴ Lmin⁻¹m⁻² 의 비표면적 반응상수(k_{SA})를 나타내었다. 중성 용액에서 시간이 경과함에 따라 반응성이 급격하게 감소하는 현탁액 상태의 나노 철 입자와 비교할 때, 알루미늄에 침적된 철 나노입자는 약 30% 낮은 초기 반응속도에도 불구하고 3시간 이상 지속되는 반응성으로 인해 더 우수한 질산성 질소 제거효율을 보였다. 또한 최종 생성물로 질소 기체를 생성하여, 나노 철 입자의 현탁액 반응을 기술하는 기작과는 다른 반응기작을 통해 질산성 질소를 제거하는 것으로 추론할 수 있다. 전기영동에 의한 침적 방법은 영가 철 나노입자의 탁월한 반응성을 유지하면서 전도성을 갖는 지지체에 고정하는 방법으로서, 최근 수질 오염 물질로 대두되고 있는 질산성 질소를 제거하는 수처리 기술에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 2008학년도 홍익대학교 학술연구진흥비에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Eykholt, G. R., and Davenport, D. T., "Dechlorination of the

- Chloroacetaniline Herbicides Alachlor and Metolachlor by Iron Metal," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1482–1487 (1998).
2. Alowitz, M. J., and Scherer, M. M., "Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 299–306 (2002).
3. Huang, C. P., Wang, H. W., and Chiu, P. C., "Nitrate Reduction by Metallic Iron," *Water Res.*, **32**, 2257–2264 (1998).
4. <http://www.korea.kr/expdoc/viewDocument.req?id=22645>
5. Kapoor, A., and Viraraghavan, T., "Nitrate Removal From Drinking Water-review," *J. Environ. Eng.*, **23**(5), 371–380 (1997).
6. Zhang, H., Jin, Z. H., Han, L., and Qin, C. H., "Synthesis of Nanoscale Zero-valent Iron Supported on Exfoliated Graphite for Removal of Nitrate," *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*, **16**, S345–S349 (2006).
7. Yeon, K.-H., Lee, S., Lee, K., 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," *J. Korean Soc. Water Wastewat.*, **21**, 139–147 (2007).
8. Park, H., Park, Y.-M., Oh, S.-K., Lee, S.-J., Choi, Y.-S., and Lee, S.-H., "Evaluation of Denitrification Reactivity by the Supported Nanoscale Zero-Valent Iron Prepared in Ethanol-Water Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 1008–1012 (2008).
9. Li, F., Vipulanandan, C., and Mohanty, K. K., "Microemulsion and Solution Approaches to Nanoparticle Iron Production for Degradation of Trichloroethylene," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **223**, 103–112 (2003).
10. Yang, G. C. C., and Lee, H. L., "Chemical Reduction of Nitrate by Nanosized Iron: Kinetics and Pathways," *Water Res.*, **39**, 884–894 (2005).
11. Zulauf, M., and Eicke, H. F., "Inverted Micelles and Microemulsions in the Ternary System Water/Aerosol-OT/Isooctane as Studied by Photon Correlation Spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, **83**(4), 480–486 (1979).
12. Luo, K., Shi, N., Cong, H., and Sun, C., "Electrophoretic Deposition of Nickel, Iron and Aluminum Nanoparticles on Carbon Fibers," *J. Sol. State Electrochem.*, **10**(12), 1003–1007 (2006).
13. Ishihara, T., Shimose, K., Kudo, T., Nishiguchi, H., Akbay, T., and Takita, Y., "Preparation of Yttria-stabilized Zirconia Thin Films on Strontium-doped LaMnO₃ Cathode Substrates via Electrophoretic Deposition for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(8), 1921–1927 (2000).
14. Sarkar, P., and Nicholson, P. S., "Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(8), 1987–2002 (1996).
15. Liou, Y. H., Lo, S. L., Lin, C. J., Kuan, W. H., and Weng,

S. C., "Chemical Reduction of an Unbuffered Nitrate Solution Using Catalyzed and Uncatalyzed Nanoscale Iron Particles," *J. Hazard. Mater.*, **127**, 102-110 (2005).

16. Choe, S., Chang, Y.-Y., Hwang, K.-Y., and Khim, J., "Kinetics of Reductive Denitrification by Nanoscale Zero-valent Iron," *Chemosphere*, **41**, 1307-1311 (2000).