



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0108040
(43) 공개일자 2010년10월06일

(51) Int. Cl.

C02F 1/70 (2006.01) C02F 1/58 (2006.01)

C02F 101/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0026480

(22) 출원일자 2009년03월27일

심사청구일자 2009년03월27일

(71) 출원인

광주과학기술원

광주 북구 오룡동 1번지

(72) 발명자

최희철

광주광역시 북구 첨단과기로 261(오룡동) 광주과학기술원 환경공학과

류안나

광주광역시 북구 첨단과기로 261(오룡동) 광주과학기술원 환경공학과

(74) 대리인

특허법인이상

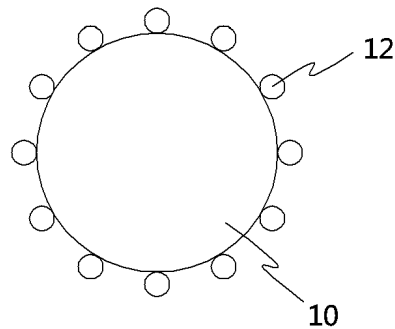
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 이중금속 나노영가철을 사용한 질산성질소 환원방법

(57) 요약

이중금속 나노영가철을 사용한 질산성질소의 환원방법을 제공한다. 질산성질소의 환원방법은 표면에 용매가 존재하는 나노영가철을 제공하는 단계, 및 상기 나노영가철과 질산성질소를 접촉시켜 상기 질산성질소를 환원시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NN03940

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 국가지정연구실사업

연구과제명 반응성 환경나노입자 수처리 응용기술

기여율

주관기관 광주과학기술원

연구기간 2005년 04월 01일 - 2010년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

표면에 용매가 존재하는 나노영가철을 제공하는 단계; 및
상기 나노영가철과 질산성질소를 접촉시켜 상기 질산성질소를 환원키는 단계를 포함하는 오염물 환원방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 용매는 탈이온수 또는 탈이온수와 알코올의 혼합용액인 질산성질소의 환원방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 나노영가철은 표면에 금속촉매가 고정된 이중금속 나노영가철인 것을 특징으로 하는 질산성질소의 환원방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 금속촉매는 니켈(Ni), 팔라듐(Pd) 또는 구리 (Cu)인 것을 특징으로 하는 질산성질소의 환원방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 질산성질소의 환원은 5℃ 내지 35℃의 반응온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 질산성질소의 환원방법.

청구항 6

제1항에 있어서
상기 질산성질소의 농도는 처리수 내에 수백 ppm 내지 수만 ppm 함유된 것을 사용하는 질산성질소의 환원방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 오염물 분해방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이중금속 나노영가철을 사용한 질산성질소 환원방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 질산성 질소는 산업폐수, 축산폐수 또는 지하수 등에 광범위하게 나타나는 오염물질로 잘 알려져 있다. 질산성 질소로 오염된 물을 섭취할 경우 인체에 심각한 악영향을 끼치는 물론 이러한 오염물질이 생태계에 유입되는 경우 부영양화를 일으킬 수 있다.

[0003] 이러한 질산성 질소를 제거하기 위한 기술로는 생물학적 탈질법, 이온교환법 또는 금속 촉매법등이 있다. 생물학적 탈질법은 처리 속도가 매우 느리며 처리수 내의 미생물의 먹이가 되는 탄소의 공급을 유지해 주어야 하며 처리수의 농도 등의 변화가 생길 시 급작스런 환경 변화로 인해 미생물의 농도를 유지하기가 어렵다. 또한 처리 후 미생물과 탄소 제거가 필요하다는 단점이 있다. 이온교환법은 고농도의 소금물이 필요하며, 이에 따른 농축염을 처리해야 하는 단점이 있다. 또한, 오염물질 처리 후 처리수의 부식성이 문제점으로 나타난다.

[0004] 한편, 기존의 금속촉매법은 질산성질소 처리 가능한 농도가 수십 ppm에 지나지 않는다. 특히 종래에 공지되어

있는 표면에 용매가 존재하지 않는 나노영가철을 이용한 질산성질소 제거의 경우 처리 가능한 질산성질소의 농도가 수십 ppm에서 최고 400ppm이었다. 그러나 이러한 조건의 질산성 질소를 처리하는데에도 수십분 이상이 소요되며, 반응조 내의 pH를 산성 내지 중성으로 유지하거나, 반응 온도를 상승시키는 등의 방법을 요하고 있다.

[0005] 따라서, 질산성질소 제거시 처리 시간 향상, 2차 오염 방지 및 오염물질의 환원효율을 향상시킬 수 있는 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명의 과제는 수천 ppm 단위의 고농도 질산성질소의 처리 시간을 단축시키고, 처리수의 2차 오염 방지 할 수 있는 이중금속 나노영가철을 사용한 질산성질소의 환원방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0007] 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명은 이중금속 질산성질소의 환원방법을 제공한다. 상기 이중금속 질산성질소의 환원방법은 표면에 용매가 존재하는 나노영가철을 제공하는 단계 및 상기 나노영가철과 질산성질소를 접촉시켜 상기 질산성질소를 환원시키는 단계를 포함한다.

[0008] 상기 용매는 탈이온수 또는 탈이온수와 알코올의 혼합용액일 수 있으며, 상기 나노영가철은 표면에 금속촉매가 고정된 이중금속 나노영가철일 수 있다. 여기서, 상기 금속촉매는 니켈(Ni), 팔라듐(Pd) 또는 구리 (Cu)일 수 있다.

[0009] 상기 질산성질소의 환원은 5℃ 내지 35℃의 반응온도에서 수행될 수 있으며, 이때 상기 질산성질소의 농도는 처리수 내에 수백 ppm 내지 수만 ppm 함유된 것을 사용할 수 있다.

효과

[0010] 상술한 바와 같이 표면에 용매가 존재하는 이중금속 나노영가철을 사용하여 고농도의 질산성질소를 제거하였다. 상기 표면에 용매가 존재하는 이중금속 나노영가철을 이용하는 경우 나노영가철의 건조 과정이나 질산성질소 처리를 위한 과정 중 대기 중의 산소 노출에 의한 산화와, 나노영가철간의 응집을 방지하여 처리 효율을 증진시킬 수 있다. 따라서 종래에는 수십 ppm에서 최고 400ppm의 범위 내에서 수십분 이상이 걸리던 질산성질소의 환원을 본 발명의 질산성질소 환원방법을 이용하여 수천 ppm 이상의 고농도 질산성질소를 수분 내에 초고속으로 환원시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0011] 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 이하, 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 동일한 구성요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.

[0012] 실시예 1: 이중금속 나노영가철의 제조

[0013] 철염 수화물 및 환원제를 혼합하여 나노영가철을 제조할 수 있다. 상기 철염 수화물은 $FeSO_4 \cdot 6H_2O$, 또는 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 일 수 있다. 상기 환원제는 $NaBH_4$ 일 수 있다.

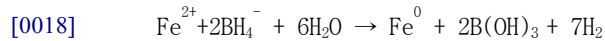
[0014] 상기 철염 수화물 및 환원제는 용매에 용해하여 각각 철염 용액 및 환원 용액 상태로 혼합할 수 있다. 이 경우, 상기 용액들 내에 나노영가철이 침전될 수 있다.

[0015] 상기 용매는 탈이온수, 또는 알코올 및 탈이온수의 혼합용액일 수 있다. 바람직하게는 상기 용매는 알코올 및 탈이온수의 혼합용액일 수 있다. 상기 알코올 및 탈이온수의 혼합용액을 사용하는 경우, 상기 나노영가철의 크기를 감소시킬 수 있다.

[0016] 상기 침전된 나노영가철을 상기 용액으로부터 분리하고, 불순물 제거를 위해 알코올로 세척할 수 있다. 이어 탈이온수를 사용하여 알코올을 제거할 수 있다.

[0017] 일 예로서, 상기 철염수화물이 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이고, 상기 환원제가 NaBH_4 인 경우에 하기 반응식 1에 따라 나노영가철이 생성될 수 있다.

반응식 1



[0019] 이와 같이 제조된 나노영가철은 1nm 내지 100nm의 크기 범위를 가질 수 있다. 상기 나노영가철의 경우 마이크로 사이즈의 영가철 보다 질량대비 부피가 수십배 이상 커서 반응표면적이 크므로 오염물과 빠르게 반응할 수 있다.

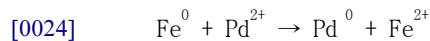
[0020] 상기 나노영가철 및 금속촉매 전구체를 혼합하여 상기 나노영가철의 표면 상에 금속촉매 입자를 고정시킬 수 있다.

[0021] 상기 나노영가철 및 금속촉매 전구체의 혼합에 의해 상기 금속촉매 전구체는 상기 나노영가철과 반응하고, 금속촉매 전구체로부터 환원된 금속촉매 입자는 상기 나노영가철의 표면에 고정될 수 있다.

[0022] 이때, 상기 나노영가철의 표면에 상기 금속촉매 입자가 고정되는 경우, 상기 나노영가철은 Fe^{2+} 로 산화될 수 있다.

[0023] 일 예로서, 상기 금속촉매 전구체가 PdCl_2 인 경우에, 상기 PdCl_2 와 접촉되는 부분의 상기 나노영가철은 하기 반응식 2에 따라 Fe^{2+} 로 산화될 수 있다.

반응식 2



[0025] 상기 금속촉매 전구체는 PdCl_2 , NiCl_2 , 또는 CuCl_2 일 수 있다. 상기 나노영가철의 표면 상에 고정된 금속촉매 입자는 Pd, Ni 또는 Cu 입자일 수 있으며, 바람직하게는 Pd 또는 Ni 입자일 수 있다.

[0026] 상기 금속촉매 전구체들은 상기 나노영가철에 대해 0.2% 내지 2% 중량비를 첨가할 수 있으며, 바람직하게는 0.2%를 첨가할 수 있다. 상기 혼합은 10℃ 내지 30℃의 온도에서, 30분 내지 1시간 동안 수행할 수 있으며, 이때 상기 혼합속도는 100rpm 내지 150rpm로 수행할 수 있다.

[0027] 그러나, 상기 나노영가철의 표면에 금속촉매 전구체를 고정시키는 단계는 생략될 수도 있다.

[0028] 도 1은 금속촉매 입자가 고정된 나노영가철의 구조를 나타내는 모식도이다.

[0029] 도 1을 참조하면, 상기 나노영가철(10)은 구형을 가질 수 있으며, 상기 나노영가철의 표면에 금속촉매 입자(12)가 고정될 수 있다.

[0030] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0031] 실험예 1: 이중금속 나노영가철의 특성 평가

[0032] 700mL의 탈이온수 및 300mL의 알코올을 혼합한 용매에 철염 수화물로서 10g의 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Duksan 사)를 용해하

여 철염용액을 제조하였다. 이어, 50mL의 탈이온수에 환원제로서 1.8g의 NaBH₄(Sigma-Aldrich 사)를 용해하여 환원용액을 제조하였다.

[0033] 상기 철염용액 및 환원용액을 혼합하여 나노영가철을 제조하고, 이를 알코올 및 탈이온수를 사용하여 차례로 세척하였다.

[0034] 나노영가철이 수용된 플라스크에 Ni 전구체로서 나노영가철에 대한 0.2% 중량비의 NiCl₂를 첨가한 후, 교반기를 사용하여 혼합함으로써 Ni 입자가 고정된 이중금속 나노영가철을 제조하였다.

[0035] 이때, 상기 플라스크 내부는 질소로 충전하였으며, 상기 혼합은 20℃의 온도에서 30분간 수행하였다. 이때, 혼합속도는 150rpm으로 하였다. 상기 Ni 입자가 고정된 나노영가철을 탈이온수로 세척하고, 하기 특성 분석을 수행하였다.

[0036] 도 2a는 나노영가철의 전자투과현미경(Transmission Electron Microscope) 이미지이고, 도 2b는 나노영가철의 XRD 분석결과를 나타내는 그래프이다.

[0037] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 나노영가철은 약 30~50 nm 정도의 사이즈를 가지며, 비결정질의 결정을 갖는 것을 알 수 있다.

[0038] **실시예 2: 이중금속 나노영가철을 사용한 질산성질소의 분해**

[0039] 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 질산성질소 분해방법을 나타내는 흐름도이다.

[0040] 도 3를 참조하면, 표면에 용매가 존재하는 나노영가철을 제공할 수 있다(S21). 상기 표면에 용매가 존재하는 나노영가철을 제공하기 위해 상기 나노영가철을 상기 용매로 세척할 수 있다. 상기 용매는 탈이온수일 수 있다. 상기 나노영가철은 단일의 나노영가철 또는 표면에 금속촉매 입자가 고정된 이중금속 나노영가철일 수 있다.

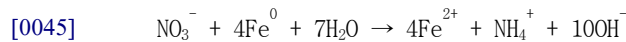
[0041] 상기 표면에 용매가 존재하는 나노영가철은 대기 중에서 산화되어 환원효율이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 또한 표면의 용매가 나노영가철들 사이의 계면에 위치하여 상기 나노영가철들이 응집되는 것을 방지할 수 있다.

[0042] 상기 이중금속 나노영가철과 질산성질소를 접촉시켜 상기 질산성 질소를 환원시킬 수 있다(S22).

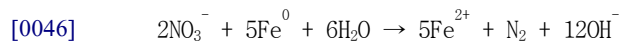
[0043] 이때, 상기 질산성질소의 농도는 처리수 내에 질산성 질소가 수백 ppm 내지 수만 ppm 함유된 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 수백 ppm 내지 수천 ppm 함유된 것을 사용할 수 있다. 종래에는 처리가능한 질산성 질소의 농도가 400ppm 이하에서 수십분이 걸리는 다소 낮은 환원률을 나타내었다. 그러나, 본 발명에 따른 표면에 용매가 존재하는 이중금속 나노영가철은 수천 ppm의 질산성질소를 수분 내 환원 가능하도록 환원효율이 증가될 수 있다. 상기 질산성질소를 제거하기 위한 반응온도는 5℃ 내지 35℃로 유지할 수 있다.

[0044] 상기 질산성 질소의 환원은 하기 반응식들 3, 4 또는 5에 의해 제거될 수 있다.

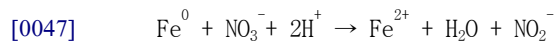
반응식 3



반응식 4



반응식 5



- [0048] 즉, 상기 이중금속 나노영가철은 질산성 질소와 접촉하여 산화되고, 질산성 질소는 NH_4^+ 및 OH^- , N_2 및 OH^- , 또는 NO_2^- 및 H_2O 로 분해될 수 있다. 이에 따라 처리수는 OH^- 의 발생에 의해 염기성 또는 중성으로 유지될 수 있다.
- [0049] 처리수가 염기성 또는 중성으로 유지되는 경우에 상기 나노영가철의 부식을 방지할 수 있다. 따라서, 처리 조건을 산성으로 유지해야하는 마이크로 사이즈의 영가철을 이용할 때와 달리 처리수의 pH 조절이 필요하지 않으며, 반응 후 산성 용액의 중화나 영가철의 부식에 의한 철 이온발생에 의한 2차 처리를 요하지 않는다.
- [0050] 또한, 이중금속 나노영가철의 경우 질량대비 부피가 커서 반응표면적이 크므로 질산성 질소와 빠르게 반응할 수 있다. 이와 더불어, 상기 표면에 용매가 존재하는 나노영가철은 나노영가철의 건조단계에서 발생할 수 있는 표면의 산화와 입자간의 응집을 최소화 할 수 있으므로 상기 질산성질소의 환원속도를 더욱 빨라지도록 할 수 있다.
- [0051] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0052] **실험예 2: 이중금속 나노영가철에 의한 질산성질소 환원 실험**
- [0053] 혐기성 챔버에서 나노영가철, Ni 및 Pd 입자가 각각 고정된 이중금속 나노영가철, 질산성 질소(KNO_3)(99.99%, Aldrich) 및 완충용액을 세럼병에 주입하였다. 이어, 교반기를 사용하여 상기 세럼병을 혼합함으로써 오염물질을 환원시켰다. 상기 완충용액은 탈이온수를 사용하였으며, pH는 조절되지 않았다. 상기 혼합속도는 60rpm으로 하였다.
- [0054] 상기 나노영가철, 금속촉매 입자가 고정된 이중금속 나노영가철들의 농도에 따른 질산성 질소의 분해력을 측정하고자, 상기 나노영가철, 금속촉매 입자가 고정된 이중 나노영가철의 농도는 각각 10g/L씩 주입하였으며, 상기 질산성 질소의 농도는 1000ppm으로 하였다. 이때, 반응조는 20℃로 유지하였다.
- [0055] 반응 후의 각 샘플의 상등액을 채취하고 이온크로마토그래피(Ion chromatography)를 이용하여 NO_3^- 의 농도, NO_2^- 의 농도 및 pH를 측정하였다.
- [0056] 이하, 나노영가철은 NZVI, Ni 입자가 고정된 이중금속 나노영가철 및 Pd 입자가 고정된 이중금속 나노영가철을 각각 Ni-NZVI 및 Pd-NZVI로 지칭한다.
- [0057] 도 4a 내지 도 4c는 NZVI, Ni-NZVI 및 Pd-NZVI를 이용한 질산성질소의 환원 실험결과를 나타내는 그래프이고, 표 1은 환원시 발생하는 암모늄의 농도를 나타낸다.
- [0058] 도 4a 내지 도 4c는 NZVI, Ni-NZVI 및 Pd-NZVI를 이용한 질산성질소의 환원 실험결과를 나타내는 그래프이고, 표 1은 환원시 발생하는 암모늄의 농도를 나타낸다.
- [0059] 도 4a 내지 도 4c, 및 표 1를 참조하면, 표면에 용매가 존재하는 NZVI, Ni-NZVI, 및 Pd-NZVI는 1분 이내에 1000 ppm의 고농도 질산성 질소를 환원시키는 것을 알 수 있다. 종래의 마이크로 사이즈의 영가철, 또는 표면에 용매가 존재하지 않은 나노사이즈의 영가철들은 100 ppm 범위의 질산성질소 제거에 수십분이 걸리는 것과 비교할 때 본 발명과 같이 표면에 용매가 존재하는 NZVI, Ni-NZVI 및 Pd-NZVI는 초고속 환원력을 가지고 있어 기존의 기술로 처리가 어려운 고농도의 산업폐수 등에 존재하는 질산성질소 제거에 탁월한 능력을 가지고 있음을 보였다(도 4a).
- [0060] 또한, Ni-NZVI와 Pd-NZVI의 경우 질산성 질소의 환원시 아질산성질소가 거의 발생되지 않았으며, NZVI의 경우도 50 ppm 수준의 소량의 아질산성질소를 발생시켰다.
- [0061] NZVI의 경우 1000 ppm의 질산성질소중 총질소의 6%에 해당하는 아질산성질소 생성 이외의 94%에 해당하는 암모늄을 발생시켰으나, Ni-NZVI와 Pd-NZVI의 경우 아질산성질소는 거의 생성시키지 않았고 대략 총질소의 85% 정도에 해당하는 암모늄을 발생시켰다. 따라서 남은 15%의 질소에 대해서는 영가철에 의한 질산성질소의 분해 경로에 따라 질소 가스로 분해되었다고 할 수 있다. 따라서 본 실험에서 Ni-NZVI와 Pd-NZVI가 NZVI에 비해 더 높은

환원력을 보임을 알 수 있다(도 4b).

[0062] 또한, 질산성질소 용액에 NZVI나 Ni-NZVI 또는 Pd-NZVI를 주입할 경우 pH가 8이상으로 상승한다. 그러나 반응후에는 pH가 10 이상으로 상승하는 것을 볼 수 있다. 이는 영가철이 물을 분해하면서 수소가스와 OH⁻ 이온을 발생시켜 pH가 증가한 것으로, 반응 후의 용액은 공기중에 노출되면 이산화탄소에 의해서 중화될 수 있다(도 4c).

표 1

[0063]

	NH ₄ ⁺ production as % of Total N
NZVI	94
Ni-NZVI	85.63
Pd-NZVI	83.26

[0064] **실험예 3: 나노영가철의 농도에 따른 질산성질소 분해능력 평가**

[0065] 도 5a 및 도 5b는 Ni-NZVI와 Pd-NZVI의 주입 농도에 따른 질산성질소의 환원능력을 나타내는 그래프이다.

[0066] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, Ni-NZVI와 Pd-NZVI의 주입량을 3, 5, 10g/L로 달리하여 질산성 질소를 분해하는 경우 주입량이 높을수록 질산성 질소의 분해 속도는 증가하였다.

[0067] 도 6a 및 도 6b는 Ni-NZVI와 Pd-NZVI의 주입 농도에 따른 질산성질소의 환원에 따른 아질산성질소의 발생량을 나타내는 그래프이다.

[0068] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, Ni-NZVI와 Pd-NZVI의 주입량이 높을수록 질산성질소의 환원과정에서 아질산성질소의 발생량도 줄어들었다. Ni-NZVI의 주입량이 10g/L 와 5g/L인 경우, 및 Pd-NZVI의 주입량이 10g/L인 경우에는 아질산성질소가 거의 생성되지 않았다.

[0069] Ni-NZVI 및 Pd-NZVI의 분해 능력을 비교하면 Ni-NZVI가 질산성 질소에 대해 더 좋은 분해 능력을 보였다. Pd는 기존에 가장 뛰어난 촉매로 알려져 있으나 가격이 비싸다는 단점이 있었다. 그러나 본 실험에서 Ni-NZVI이 Pd-NZVI에 비해 더 뛰어난 환원력을 보임으로써 Ni을 촉매로 이용하면 효율성뿐만 아니라 비용절감 면에서도 이득을 얻을 수 있다.

[0070] **실험예 4: 반응 후 용액 내의 금속 용출 여부 확인**

[0071] 기존의 영가철을 이용한 질산성 질소 분해에 관한 연구는 대부분 산성조건에서 반응이 이루어졌다. 이는 영가철의 부식을 촉진시켜 질산성 질소의 환원이 향상되는 반면 용액 내 Fe²⁺이 증가하는 결과를 초래한다.

[0072] 따라서 상기 실시예 1에 따라 제조된 Ni-NZVI 또는 Pd-NZVI를 이용하여 질산성 질소를 분해한 후 상등액내의 Fe²⁺, Ni²⁺ 및 Pd²⁺ 용출여부를 측정하였다. 상등액의 금속이온의 농도는 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer)를 이용하여 분석하였다.

[0073] 표 2는 본 발명의 실시예에 따른 Ni-NZVI 또는 Pd-NZVI를 이용한 질산성질소 분해 실험후 상등액 내의 금속 존재 여부에 관한 실험 결과이다.

표 2

[0074]

이온 종류	Ni-NZVI			Pd-NZVI		
	3g/L	5g/L	10g/L	3g/L	5g/L	10g/L
Fe ²⁺	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출
Ni ²⁺	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출
Pd ²⁺	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출

[0075] 상기 표 2의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 본 발명의 실시예 1 에서 제조된 Ni-NZVI 또는 Pd-NZVI를 이용한 질산성질소 환원 반응에서는 Fe^{2+} 뿐만 아니라 Ni^{2+} 또는 Pd^{2+} 이온이 검출되지 않았다. 이는 반응시 pH 조건이 알칼리 상태이며, 나노영가철이 질산성질소를 환원시키면서 Fe^{2+} 이온으로 녹아나오지 않고 나노산화철로 변화되기 때문이다. 또한 NZVI 표면에 코팅된 Ni 또는 Pd 금속은 나노산화철에 여전히 금속 상태로 존재하기 때문이다.

[0076] 이에 따라 Ni-NZVI 또는 Pd-NZVI를 이용한 질산성질소의 환원과정에서는 금속 이온 용출에 의한 2차 오염에 대한 우려가 없다.

[0077] **실험예 5: 산업폐수 내 고농도 질산성질소 환원**

[0078] 산업폐수나 축산 폐수의 질산성 농도는 지하수 중의 질산성 농도에 비해 수백 배 높은 수천 ppm 이상인 경우가 많다. 따라서, 질산성질소의 농도가 1000ppm 이상인 고농도에서 이중금속 나노영가철의 환원력을 테스트하였다. 이중금속 나노영가철로는 Ni-NZVI를 사용하였고, 나노영가철의 주입량은 10g/L, 질산성질소의 농도는 2000ppm과 4000ppm이었다.

[0079] 도 7a는 Ni-NZVI을 이용한 질산성질소의 환원능력을 나타내는 그래프이고, 도 7b는 Ni-NZVI을 이용한 질산성질소의 환원에 따른 아질산성질소의 발생농도를 나타내는 그래프이다.

[0080] 도 7a와 도 7b를 참조하면, Ni-NZVI은 수천 ppm 단위의 질산성 질소도 매우 빠른 시간 내에 효과적으로 분해하는 것으로 나타났다. 10g/L의 Ni-NZVI로 아질산성질소의 생성 없이 2000ppm의 질산성질소를 1분 이내에 완전 분해가 가능하였다. 4000ppm의 경우 질산성질소가 초기 1분 이내에 67% 이상 분해가 되었고, 20분 이내에 91% 이상이 분해가 되었다.

[0081] 단, 4000ppm의 경우 반응 시작 20분 후에 총질산성 질소의 약 5.6%에 해당하는 167ppm 정도의 NO_2^- 이 생성되었다. 4000ppm이상의 질산성질소의 환원에 대해서 Ni-NZVI는 여전히 뛰어난 환원력을 보였고 발생된 아질산성질소도 시간에 따라 이 역시 계속적으로 환원되면서 농도가 감소함을 알 수 있다. 그러나, 처리속도를 더욱 빠르게 단축시키면서 아질산성질소의 생성을 감소시키기 위해서는 Ni-NZVI의 주입량을 증가시킬 수 있다.

[0082] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0083] 도 1은 금속촉매 입자가 고정된 나노영가철의 구조를 나타내는 모식도이다.

[0084] 도 2a는 나노영가철의 전자투과현미경(Transmission Electron Microscope) 이미지이다.

[0085] 도 2b는 나노영가철의 XRD 분석결과를 나타내는 그래프이다.

[0086] 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 질산성질소 분해방법을 나타내는 흐름도이다.

[0087] 도 4a 내지 도 4c는 NZVI, Ni-NZVI 및 Pd-NZVI를 이용한 질산성질소의 환원 실험결과를 나타내는 그래프이다.

[0088] 도 5a 및 도 5b는 Ni-NZVI와 Pd-NZVI의 주입 농도에 따른 질산성질소의 환원능력을 나타내는 그래프이다.

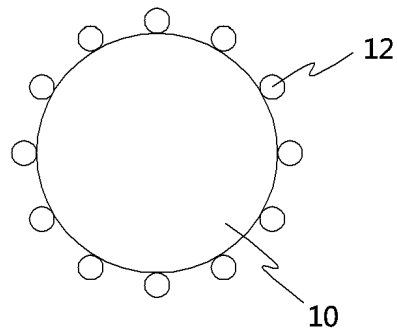
[0089] 도 6a 및 도 6b는 Ni-NZVI와 Pd-NZVI의 주입 농도에 따른 질산성질소의 환원에 따른 아질산성질소의 발생량을 나타내는 그래프이다.

[0090] 도 7a는 Ni-NZVI을 이용한 질산성질소의 환원능력을 나타내는 그래프이다.

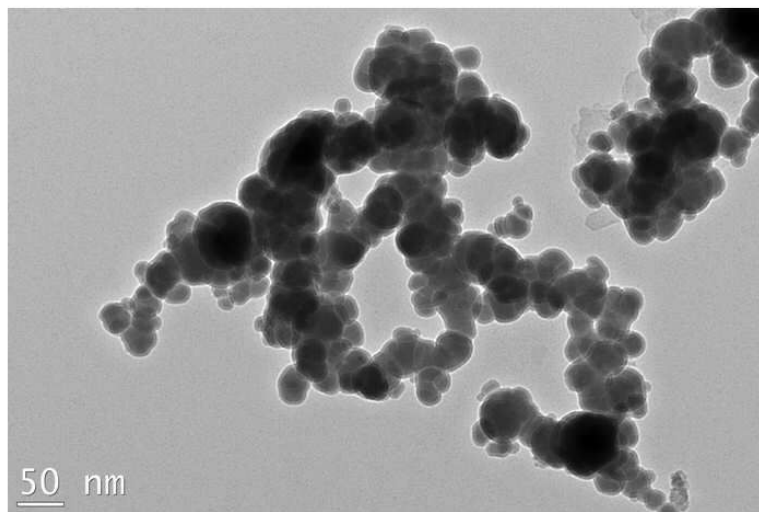
[0091] 도 7b는 Ni-NZVI을 이용한 질산성질소의 환원에 따른 아질산성질소의 발생농도를 나타내는 그래프이다.

도면

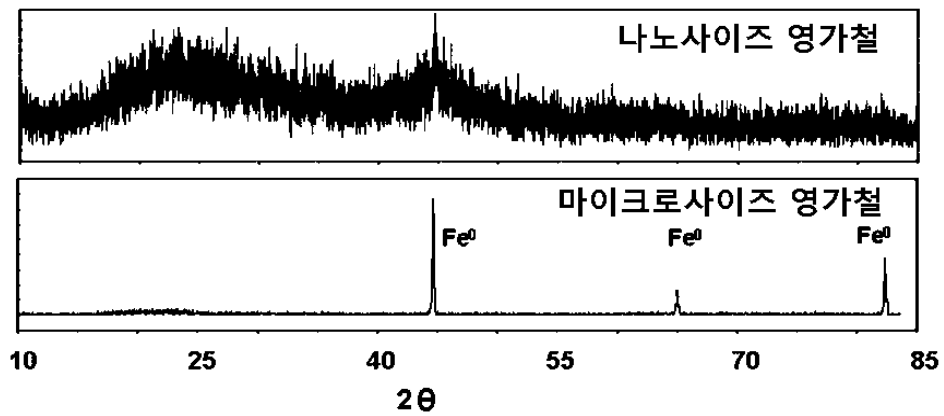
도면1



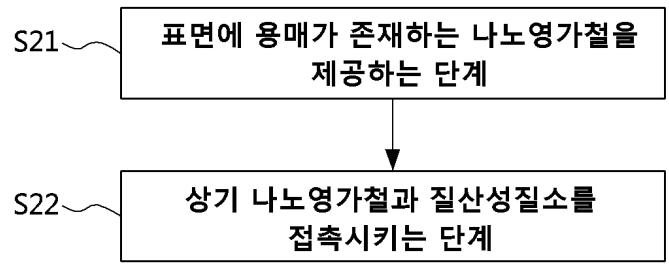
도면2a



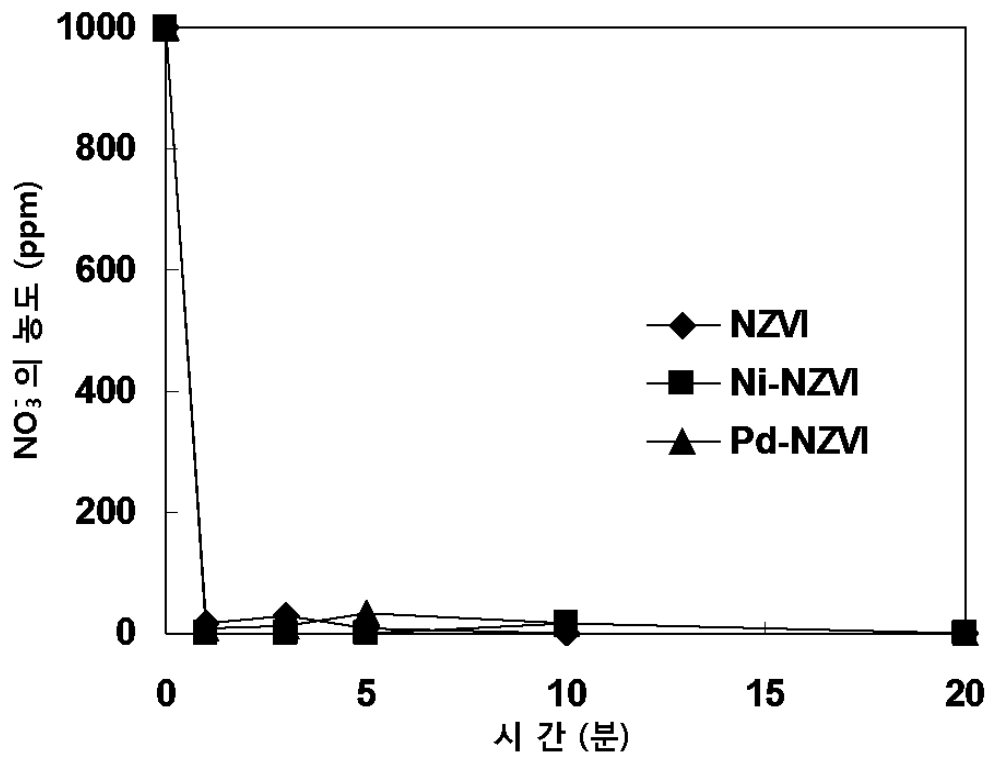
도면2b



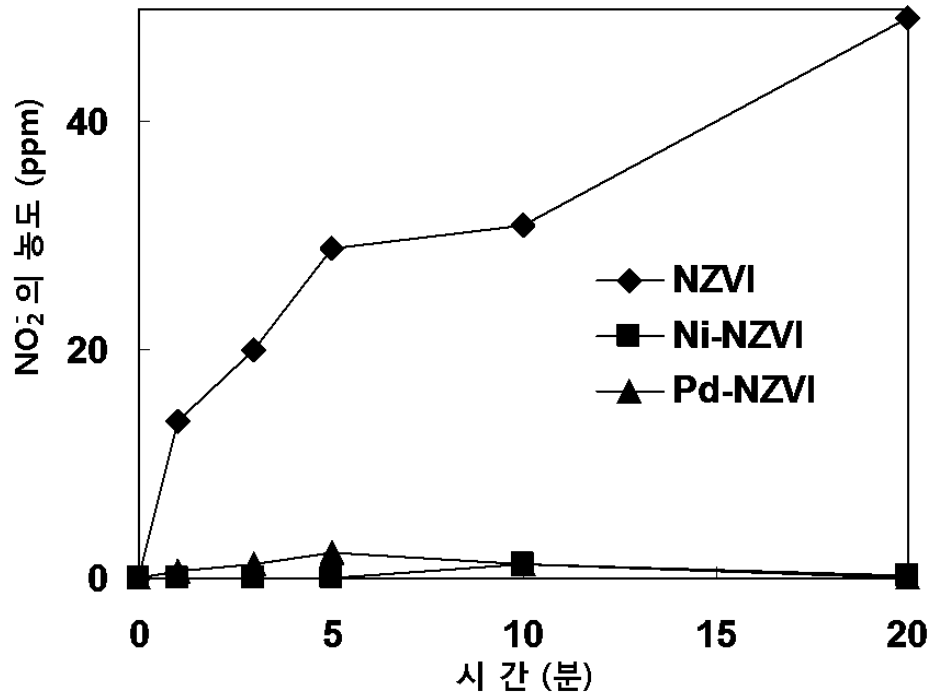
도면3



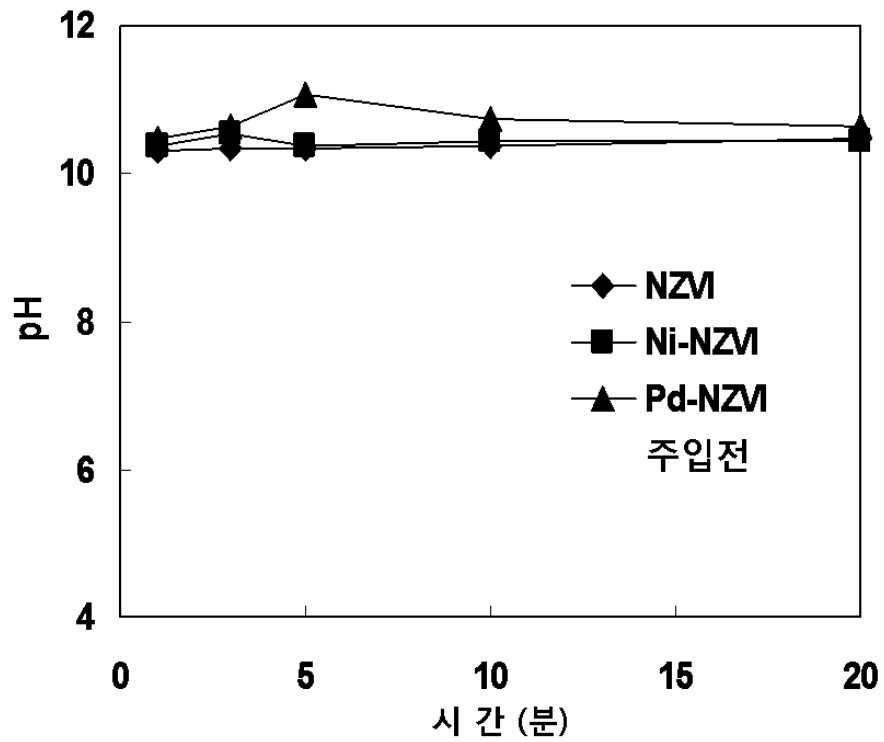
도면4a



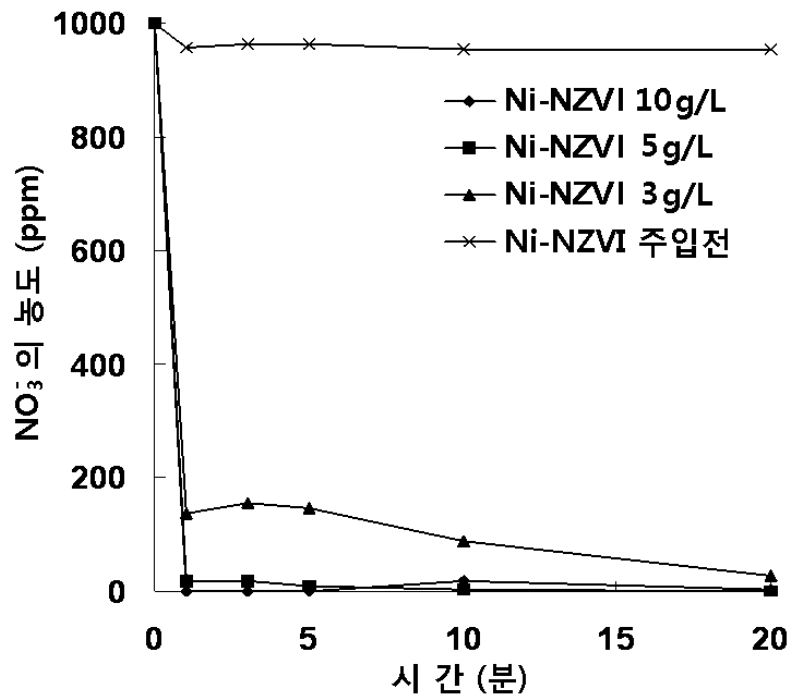
도면4b



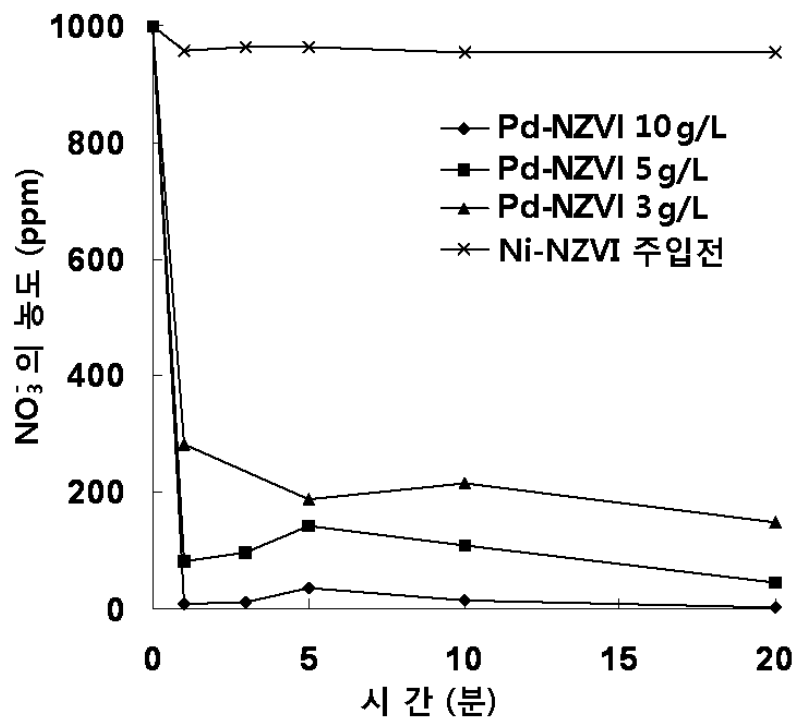
도면4c



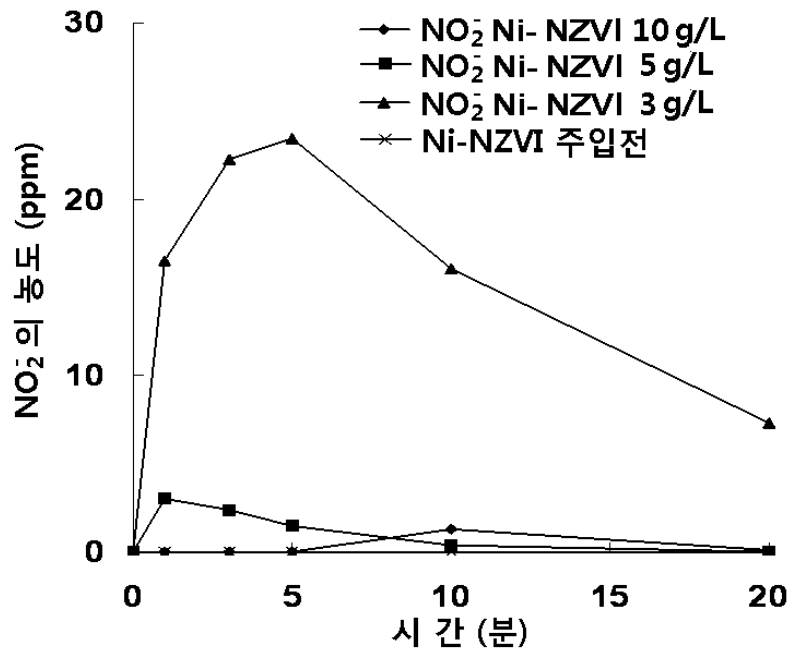
도면5a



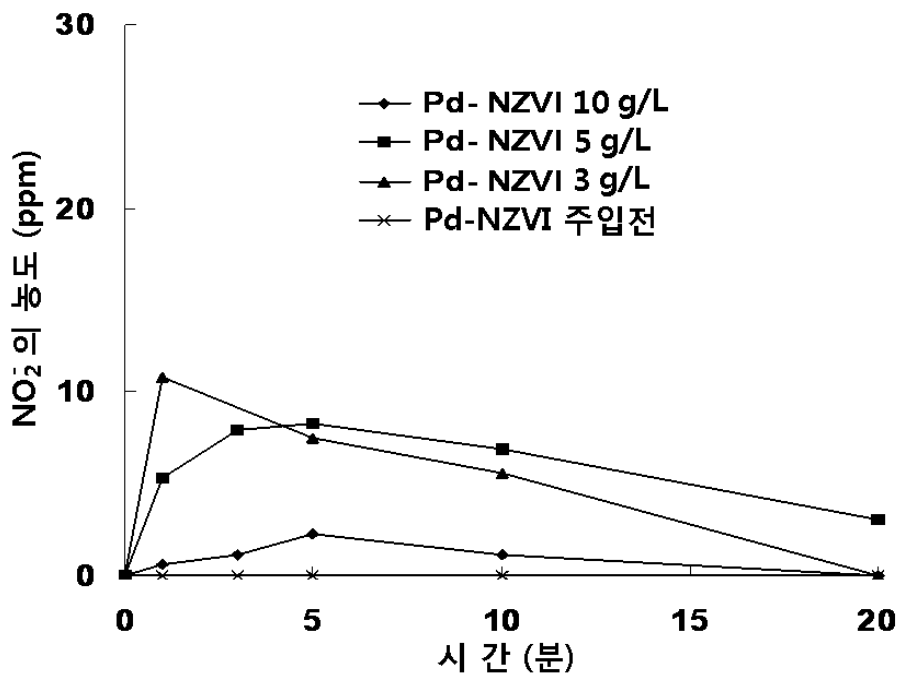
도면5b



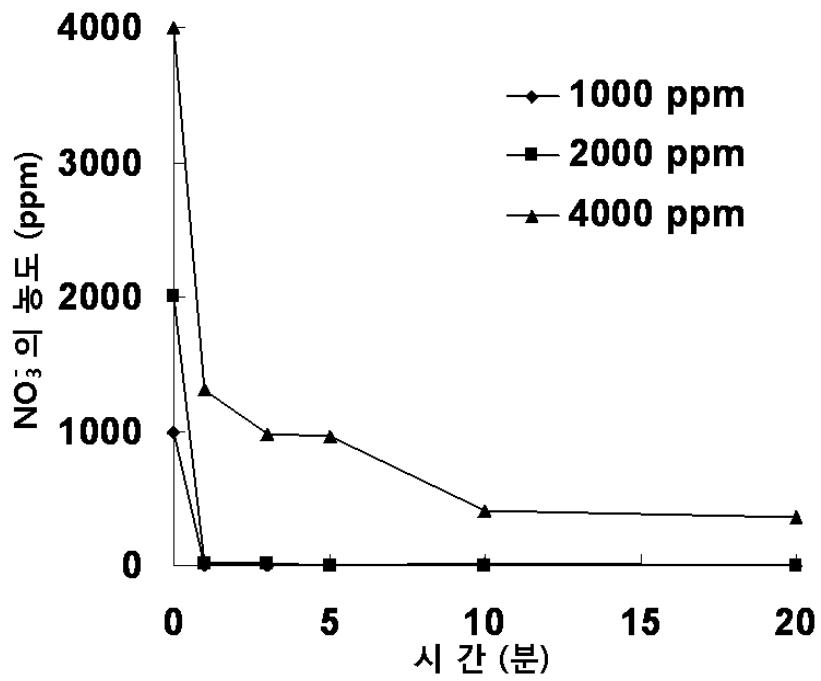
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

