

Technical University of Denmark



Optimization of Synthesis Condition for Nanoscale Zero Valent Iron Immobilization on Granular Activated Carbon

Mines, Paul D.; Andersen, Henrik Rasmus; Hwang, Yuhoon; Mines, Paul D.; Lee, Wontae

Published in:

Journal of Korean Society of Environmental Engineers

Link to article, DOI:

[10.4491/KSEE.2016.38.9.521](https://doi.org/10.4491/KSEE.2016.38.9.521)

Publication date:

2016

Document Version

Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):

Mines, P. D., Andersen, H. R., Hwang, Y., Mines, P. D., & Lee, W. (2016). Optimization of Synthesis Condition for Nanoscale Zero Valent Iron Immobilization on Granular Activated Carbon. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 38(9), 521-527. DOI: 10.4491/KSEE.2016.38.9.521

DTU Library

Technical Information Center of Denmark

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

영가철이 고정된 입상활성탄 제조를 위한 최적 합성조건 도출 Optimization of Synthesis Condition for Nanoscale Zero Valent Iron Immobilization on Granular Activated Carbon

황유훈[†] · Paul D. Mines* · 이원태** · Henrik R. Andersen*
Yuhoon Hwang[†] · Paul D. Mines* · Wontae Lee** · Henrik R. Andersen*

서울과학기술대학교 환경공학과 · *덴마크공과대학 환경공학과 · **금오공과대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology

*Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark

**School of Civil and Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

(Received August 19, 2016; Revised September 5, 2016; Accepted September 13, 2016)

Abstract : Nanoscale zero valent iron (nZVI) has been intensively studied for the treatment of a plethora of pollutants through reductive reaction, however, the nano size should be of concern when nZVI is considered for water treatment, due to difficulties in recovery. The loss of nZVI causes not only economical loss, but also potential risk to human health and environment. Thus, the immobilization onto coarse or structured support is essential. In this study, two representative processes for nZVI immobilization on granular activated carbon (GAC) were evaluated, and optimized conditions for synthesizing Fe/GAC composite were suggested. Both total iron content and Fe⁰ content can be significantly affected by preparation processes, therefore, it was important to avoid oxidation during preparation to achieve higher reduction capacity. Synthesis conditions such as reduction time and existence of intermediate drying step were investigated to improve Fe⁰ content of Fe/GAC composites. The optimal condition was two hours of NaBH₄ reduction without intermediate drying process. The prepared Fe/GAC composite showed synergistic effect of the adsorption capability of the GAC and the degradation capability of the nZVI, which make this composite a very effective material for environmental remediation.

Key Words : Granular Activated Carbon, Nanoscale Zero Valent Iron, Oxidation-Reduction, Impregnation

요약 : 나노 영가철은 산화환원기작을 통하여 염소계 유기화합물과 같은 물질을 효과적으로 처리할 수 있다고 알려져 있지만, 작은 사이즈로 인하여 회수가 어려운 단점으로 인하여 실제 수처리 공정에서는 유출 등의 우려로 널리 적용되지 못하였다. 이와 같은 한계를 극복하기 위하여 활성탄과 같은 담체에 고정화 하여 사용하는 연구가 활발히 진행되었다. 본 연구에서는 활성탄에 영가철의 고정화 시 대표적으로 사용되는 고온 및 상온의 두 가지 경로에 대해 평가하였으며, 결과를 바탕으로 최적의 합성 조건을 도출하였다. 효과적인 나노영가철/입상활성탄 복합체를 합성하기 위해서는 높은 철 함량과 더불어 영가철의 분율을 높이는 것이 중요하며, 이를 위해서는 합성 과정에서 형성되는 철 산화물 및 수산화물의 형성을 억제하는 것이 중요한 것으로 나타났다. 또한 영가철의 분율을 높이기 위한 환원 시간 및 중간 건조 과정의 유무 등 합성 조건의 영향을 살펴보았으며, 그 결과 중간 건조 과정 없이 바로 NaBH₄를 이용한 환원 조건을 약 2시간 이상 유지하는 것이 최적 조건임을 확인하였다. 합성된 나노영가철/입상활성탄 복합체는 활성탄의 흡착 능력과 영가철의 환원 능력을 동시에 보유함으로써 나이트로벤젠과 같은 환원이 가능한 오염물질의 제거에 효과적으로 나타났다.

주제어 : 입상활성탄, 나노영가철, 산화환원, 함침법

1. 서론

국제적인 물 부족 문제가 심화되고 안전한 사회 구축을 위한 안정적인 수질의 물 공급에 대한 수요가 증가함에 따라, 새롭고 효과적이며 적용 가능한 수처리 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 효과적인 수처리를 위한 다양한 소재들이 개발되어 소개되고 있으며, 이는 나노 물질,¹⁾ 생체모방형 분리막²⁾과 같은 신규 소재 개발에서부터 활성탄과 같은 기존 수처리 공정에서 일반적으로 사용되던 물질의 개질³⁾에 이르기까지 다양한 분야에서 이루어지고 있다. 활성탄은 현재까지 수처리 공정에서 널리 사용되는 대표적인 흡착제로써 농약,⁴⁾ 중금속,⁵⁾ 의약품⁶⁾ 등의 다양한

오염물질들을 흡착하여 제거하는 데 널리 사용되어 왔다. 이와 같은 활성탄은 다양한 물질에 대한 흡착 가능성과 저렴한 비용이라는 장점을 가지고 있지만, 오염물질을 실제로 분해하는 처리 기작이 아닌 단지 액상에서 고상으로 이동시키는 데 불과하다는 단점도 가지고 있다.

이와 같은 활성탄의 오염물질 제거 기작에 따른 한계점을 극복하고 오염물질을 실제로 제거/처리할 수 있는 반응성을 부여하기 위하여 활성탄의 표면 및 기공 내에 반응성 나노 금속 입자를 고정화 하는 시도가 있어 왔다. 이산화티탄(TiO₂)의 고정화를 통해 광촉매로써의 능력을 부여하기도 하였고,⁷⁾ 은나노입자(Ag)의 고정화를 통하여 항균성을 부여한 연구 결과도 보고되었다.⁸⁾

[†] Corresponding author E-mail: yhhwang@seoultech.ac.kr Tel: 02-970-6626 Fax: 02-971-5576

본 연구에서 대상으로 삼은 나노 영가철(Nanoscale Zero Valent Iron, nZVI)은 산화환원기작을 통하여 염소계 유기 화합물, 질산성 질소, 나이트로벤젠과 같은 물질을 효과적으로 처리할 수 있다고 알려져 있으며, 수십 나노미터의 크기와 높은 비표면적에서 기인한 높은 반응성을 보유하여 처리 기간을 획기적으로 단축할 수 있다고 알려져 왔다.⁹⁾ 반면에 수십 나노미터의 작은 사이즈로 인하여 회수가 어려움으로써 실제 수처리 공정에서는 유출 등의 우려로 널리 적용되지 못하였다. 이와 같은 적용의 한계를 극복하기 위하여 영가철 나노 입자를 활성탄,¹⁰⁾ 알지네이트,¹¹⁾ 분리막¹²⁾ 등 담체에 고정화 하여 사용하고자 하는 연구가 활발히 진행되었다. 이 중 활성탄을 담체로 한 고정화 기술은 담체의 범용성과 사용의 용이성 등의 장점을 바탕으로 적용 가능성이 높다고 인정되어 활발한 연구가 진행된 바 있다.

여러 연구를 바탕으로 여러 고정화/합성 방법이 제안되어 사용되었으며, 합성 조건에 따라 상당히 다른 성상의 나노 영가철/활성탄 복합체가 제조될 수 있음을 문헌을 통하여 확인할 수 있다. 대표적인 합성 방법으로는 활성탄을 고농도의 철 용액에 침지한 후 고온에서 철 용액의 음이온을 휘발시켜 철을 물리적/화학적으로 고정화하는 방법¹³⁾ 및 상온에서 저농도의 철 용액에 침지하여 철 이온의 화학적 부착을 이용하는 방법¹⁴⁾ 등이 있다.

그러나 각 합성 방법에 따라 생성된 복합체의 성상이 어떻게 변화하는 지, 그리고 변화된 성상을 나타내는 이유에 대한 체계적인 연구는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 대표적으로 사용되는 철의 고정화 방법을 이용해 생성된 복합체의 성상 분석을 통하여 합성 경로에 대하여 밝히고, 환경 정화를 위해 사용할 경우 고려해야 할 인자가 무엇 인지를 도출하였다. 또한 도출된 방법의 최적화를 위하여 환원 시간 및 건조 과정의 유무 등 합성 조건의 영향에 대하여 살펴보았다. 최종적으로 합성된 복합체는 나이트로벤젠과의 반응을 통하여 환원 효율과 반응 기작에 대하여 판단하였다.

2. 연구방법

2.1. 나노 영가철/입상활성탄 복합체의 합성

2.1.1. 고온 조건에서의 합성법

본 합성법은 기존 문헌¹³⁾에서 제시된 합성법을 일부 변경하여 사용하였다. 합성에 사용한 입상활성탄은 NORIT사의 GAC 1240W를 사용하였으며, 유효경 0.6-0.7 mm을 가진다. 먼저 입상활성탄은 초순수로 세척한 후 건조하여 준비하였다. 10 g의 세척된 입상활성탄을 도가니에 담고 11.3 M 질산철(Fe(NO₃)₃·9H₂O) 용액 5 mL를 넣어 준 후 10분간 자력 교반기를 이용하여 교반하였다. 이후 전기로를 사용하여 질산철 용액 내의 질산 음이온을 휘발시켜 철 이온만 남도록 하였으며, 가열 조건은 150℃에서 1시간, 300℃에서 4시간이었고, 분당 3℃ 씩 온도를 증가시켰다. 준비된 시료

는 혐기성 챔버에 보관하여 추가적인 산화를 방지하였다. 상기조건으로 합성된 나노 영가철/입상활성탄 복합체를 고온조건 제조 복합체(Fe/GAC 1)라 명명하였다.

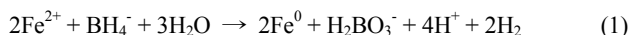
2.1.2. 상온 조건에서의 합성법

본 합성법은 기존 문헌¹⁴⁾에서 제시된 합성법을 일부 변경하여 사용하였다. 10 g의 세척된 입상활성탄을 3구 둥근바닥플라스크에 넣고 150 mL의 0.84 M FeSO₄·7H₂O 용액을 주입한 후 24시간 동안 교반시켰다. 교반시키는 동안의 Fe²⁺의 산화를 막기 위하여 질소 가스를 지속적으로 주입하였다. 24시간의 교반 이후 체(40 mesh, 0.42 mm)를 이용하여 고액 분리 하였으며, 초순수와 에탄올(99.9%)로 세척 후 진공오븐을 이용하여 60℃에서 4시간 동안 건조하였다. 준비된 시료는 혐기성 챔버에 보관하여 추가적인 산화를 방지하였다. 이렇게 합성한 나노영가철/입상활성탄 복합체를 상온조건 제조 복합체(Fe/GAC 2)라 명명하였다.

마지막으로 합성에서 건조 조건의 유무에 따른 영향을 살펴보기 위하여 교반과 세척 공정 이후 시료를 건조하지 않고 바로 NaBH₄를 이용하여 영가철로 환원하였다. 환원에 대한 자세한 조건은 다음 2.1.3에 서술하였다. 상기와 같이 건조 조건을 사용하지 않고 합성한 나노 영가철/입상활성탄 복합체를 상온-무건조조건 제조 복합체(Fe/GAC 3)라 명명하였다.

2.1.3. 영가철로의 환원

입상활성탄에 부착된 철(Fe²⁺/Fe³⁺)을 영가철(Fe⁰)로 환원하기 위하여 NaBH₄에 의한 화학적 환원법을 사용하였다. 철 이온과 NaBH₄의 반응은 아래 반응식과 같이 일어나며, 반응을 통하여 철 이온은 영가철로 환원된다.¹⁵⁾



10 g의 철이 담지된 입상활성탄을 3구 둥근 바닥 플라스크에 담고 150 mL의 1.19 M NaBH₄ 용액을 정량펌프를 이용하여 10 mL/min의 유속으로 주입하였다. 반응 도중의 산화를 막기 위하여 플라스크에 질소가스를 지속적으로 주입하였다. 주입이 완료된 이후 일정 시간 동안 계속 교반하여 반응이 완전히 일어날 수 있도록 하였다. 환원 시간에 따른 영향을 살펴보기 위하여 교반 시간을 10분에서 5시간을 변화시켰다. 환원이 완료되면 초순수와 에탄올(99.9%)로 세척한 후 진공오븐을 이용하여 60℃에서 4시간 동안 건조하였다. 준비된 시료는 혐기성 챔버에 보관하여 추가적인 산화를 방지하였다.

2.2. 물리화학적 성상 분석

2.2.1. 주사전자현미경 분석

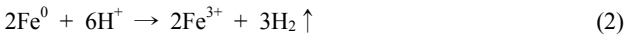
합성된 시료의 미세 구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(FEI Inspect S, FEI, USA) 을 이용하였다. 시료의 원활한 분석을 위해서 시료의 표면은 스퍼터코팅(Model 208HR, Cressington, UK)를 이용하여 금으로 코팅하였다.

2.2.2. 비표면적 및 공극 분석

합성된 시료의 비표면적(Brunauer-Emmett-Teller (BET)) 및 공극은 비표면적 분석장비(Gemini 2360, Micromeritics, USA)를 이용하여 분석하였다. 분석을 위해 시료는 진공 조건, 150°C에서 5시간 동안 탈기하였다.

2.2.3. 철함량 분석

복합체에 담지된 철의 총 함량과 이 중 영가철의 분율을 측정하기 위하여 Liu 등이 제시한 산 용출법을 일부 변경하여 사용하였다.¹⁶⁾ 0.1 g의 시료를 10 mL 유리 바이알에 담고 PTFE 셉타와 알루미늄 실을 사용하여 밀봉한다. 여기에 5 mL의 농염산을 주입한 후 24시간 반응하도록 한다. 복합체 내의 철은 산에 의하여 용출되어 나오며, 영가철은 아래와 같은 반응을 통하여 수소 가스를 발생시킨다.

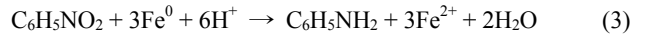


24시간 이후 정밀 시린지를 사용하여 0.2 mL의 기체를 획득한 후, 기체 크로마토그래피(Mikrolab GC82, Mikolab Aarhus A/S, Denmark)를 사용하여 기체 내 수소의 분율을 측정한다. 사용한 컬럼은 4.5 m × 3.0 mm molecular sieve 5A 컬럼이었으며, 질소가스를 기체 이동상으로 사용하였다. 검출기로는 열전도도검출기를 사용하였다. 주입구, 검출기, 컬럼의 온도는 각각 90°C로 조정하였다. 또한 철의 총 함량을 측정하기 위하여 산 용출 이후의 액체 시료의 철 농도를 원자흡수분광계(AAnalyst 200, PerkinElmer, USA)를 사용하여 분석하였다. 측정된 철 농도와 수소기체의 농도를 바탕으로 시료 내의 영가철 함량을 도출하였다.

2.3. 환원 반응성 분석

합성된 시료의 환원 반응성을 측정하기 위하여 나이트로벤젠의 아닐린으로의 전환 반응을 사용하였다. 반응성 시험은 50 mL 유리 바이알을 이용하여 진행되었다. 바이알에 1 g의 시료를 넣고 40 mL의 40 mM 아세트산 용액을 주입한 후 PTFE 셉타와 알루미늄 실을 이용하여 밀봉하였다. 여기서 아세트산은 산성 조건하에서 반응을 유지할 수 있도록 하기 위하여 사용하였다. 이후 1 mL의 나이트로벤젠 용액을 주입하여 반응을 시작하게 하며, 주기적으로 2 mL의 시

료를 채취하여 0.45 μm 필터로 여과 후 여액을 샘플로써 보관한다. 본 시험에서의 나이트로벤젠의 초기 농도는 500 μM로 설정하였다.



나이트로벤젠은 위의 반응식과 같이 영가철에 의하여 환원되어 아닐린으로 전환되며, 아닐린의 농도는 이전 연구에서 제시한 발색반응을 이용하여 측정하였다.¹⁷⁾ 생성된 아닐린이 활성탄에 흡착되어 측정이 되지 않을 가능성이 높기 때문에 시료의 아닐린 흡착능을 평가하는 것이 필요하다. 따라서 상기 언급한 나이트로벤젠을 이용한 실험과 동일하게 아닐린 500 μM을 이용한 흡착 실험을 진행하여 시간대 별 아닐린의 흡착량을 고려하였다. 따라서 생성될 수 있는 최대 아닐린의 양은 나이트로벤젠 환원 실험에서 실제로 측정된 아닐린의 농도와 흡착에 의해 제거될 수 있는 아닐린의 농도의 합으로써 도출하였다. 도출된 나이트로벤젠의 제거 동역학은 아래와 같은 유사 1차 반응을 통해 모사하였다.

$$C_t = C_0 \times e^{-kt} \quad (4)$$

C_t = 시간 t일 때의 농도(μM)

C_0 = 초기 농도(μM),

k = 반응 속도 상수(min⁻¹)

3. 결과 및 고찰

3.1. 고온조건 제조 복합체(Fe/GAC 1)의 성상

고온 조건을 이용하여 합성한 고온조건 제조 복합체를 주사전자현미경으로 관찰한 모습은 Fig. 1과 같다. Fig. 1(a)에서 확인할 수 있듯이 기존의 활성탄 입자의 표면에 두꺼운 층이 곳곳에 형성된 것을 확인할 수 있으며, 이를 더 자세히 살펴보면 Fig. 1(b)와 같이 육각형 판상 구조가 밀집되어 있는 것을 확인할 수 있다. 본 합성 경로를 제시한 기존 문헌¹³⁾에서 열처리 후의 철의 상태는 α-Fe₂O₃로 존재함을 밝혔으며, 주사전자현미경으로 관찰된 육각형 판상 구조는 Fe₂O₃의 전형적인 형태로서,¹⁸⁾ 활성탄 표면에 산화철이

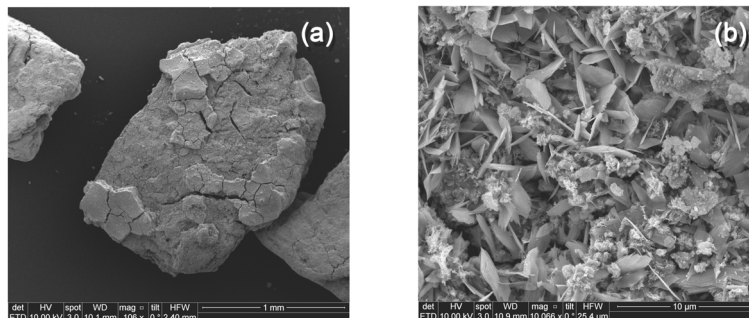


Fig. 1. SEM images of Fe/GAC 1.

Table 1. Surface area and pore volume of bare GAC and Fe/GAC 1

	Surface area (BET, m ² /g)	Pore volume (mL/g)
GAC	540.0	0.523
Fe/GAC 1	78.1	0.143

두텁게 형성된 것을 확인할 수 있다.

이러한 산화철 층은 활성탄 표면 전반에 걸쳐 고르게 나타났으며, 이로 인하여 활성탄의 특징인 공극 구조는 관찰할 수 없었다. 이와 같은 결과는 비표면적과 공극 부피 측정 결과에서도 쉽게 확인할 수 있었는데, 처리 전 입상활성탄에 비하여 비표면적은 85.5%, 공극 부피는 72.7% 감소하여 활성탄의 기공이 철의 침착에 의하여 크게 폐색됨을 확인할 수 있었다(Table 1).

합성된 고온조건 제조 복합체를 영가철의 형태로 환원시키기 위하여 NaBH₄를 이용하여 환원하였으며, 이 때의 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 시료 중 전체 철 함량(w/w %), 철 중 영가철의 함량(w/w %) 및 시료 g 당 영가철의 질량을 각각 나타내었다. 고온조건 제조 복합체의 경우 시료 중 철 함량은 16.74%로써 상당히 높았으나, 이 중 영가철의 비율은 0.16%로 매우 낮아, 시료 g 당 영가철의 함량은 0.27 mg/g에 불과한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 철의 부착 공정에서 고농도의 철 용액을 사용하여 많은 양의 철을 물리적으로 침착시킬 수 있었지만, 고온의 산화조건에서 부착시킨 철은 대부분 산화철(α -Fe₂O₃)의 형태로써 존재하며 쉽게 영가철로 환원되지 않는다는 것을 보여준다. 이는 산화철(α -Fe₂O₃)을 NaBH₄로 환원하였을 시에 환원이 표면에서만 대부분 일어나며 전체적인 효율은 낮다는 기존 연구의 결과와 일치한다.¹⁹⁾ 최근 Bac 등²⁰⁾은 산화철의 종류에 따라 NaBH₄와의 반응성에 큰 차이를 보인다는 점

Table 2. Total iron content, Fe(0) content and available Fe(0) in each Fe/GAC samples

	Total iron content (%)	Fe(0) among total iron (%)	Available Fe(0) (mg Fe/g composite)
Fe/GAC 1	16.74	0.16	0.27
Fe/GAC 2	1.03	11.02	1.14
Fe/GAC 2A	1.03	19.25	2.00
Fe/GAC 3	1.69	78.60	13.30

을 보고한 바 있어 영가철로의 전환을 높일 수 있는 산화철로의 합성 조건의 조절이 필요할 것으로 판단된다.

고온조건 제조 복합체의 높은 철 함량은 산화철을 이용한 흡착 등의 경우에는 효과적일 수 있으나, 본 연구에서 고려하는 환원 능력에서는 한계점을 가지고 있기 때문에 영가철 함량을 높일 수 있는 다른 합성 조건을 고려하여 연구를 진행하였다.

3.2. 상온조건 제조 복합체(Fe/GAC 2)의 성상

FeSO₄용액을 이용한 합성조건에 따라 제조된 상온조건 제조 복합체의 주사전자현미경 이미지는 아래 Fig. 2와 같다. Fig. 2(a)에서 확인할 수 있듯이 활성탄의 공극이 뚜렷하게 남아 있으며 고온조건 제조 복합체의 경우와는 다르게 표면에 두꺼운 층이 형성되지 않았다. 이에 따라 상온조건 제조 복합체의 비표면적 및 공극 부피의 감소는 고온조건 제조 복합체보다 적을 것으로 예상된다. 공극을 자세히 관찰한 결과 Fig. 2(b)와 같이 공극이나 표면의 일부에 철 입자들이 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

부착된 철의 농도와 영가철의 함량 등을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 전체 철 함량의 경우 1.03%로써 고온조건 제조 복합체에 비하여 확연히 낮은 결과를 보였으나, 영가철의 함량은 11.0%로써 고온조건 제조 복합체에 비하여 70배 가량 높은 결과를 보였다. 시료 g 당 영가철의 함량은 1.14 mg/g으로써 고온조건 제조 복합체에 비하여 4.3배 가량 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 상온조건 제조 복합체의 환원 능력이 고온조건 제조 복합체에 비하여 약 4.3배 더 높은 것으로 해석할 수 있어 환원 공정에서 사용하기에는 더 적합하다는 것을 보여 주었다. 따라서 오염물질의 환원 공정에 효과적으로 적용하기 위해서는 단순히 철의 함량을 높이는 것뿐만 아니라 영가철로의 환원을 유도할 수 있는 합성 방법이 필요하다고 판단되며, 부착된 철의 영가철로의 환원을 유도할 수 있는 조건을 찾기 위한 연구를 진행하였다.

3.3. 영가철 함량 증대를 위한 합성 조건 도출

3.3.1. 환원 시간의 영향

본 연구에서는 활성탄의 표면에 부착된 철의 영가철로의 전환을 위하여 NaBH₄ 용액을 사용하였다. NaBH₄ 용액을 주입하면 철과의 반응 및 물과의 반응을 통하여 수소 가스

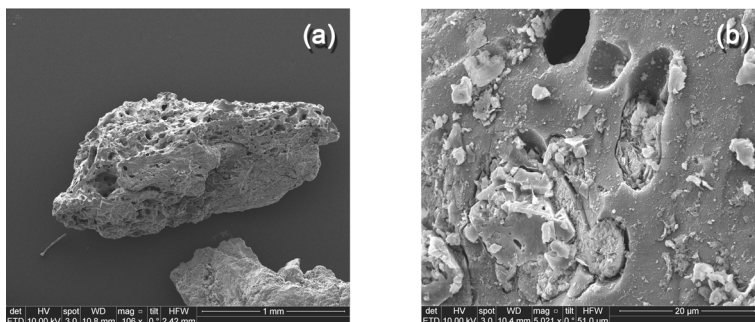


Fig. 2. SEM images of Fe/GAC 2.

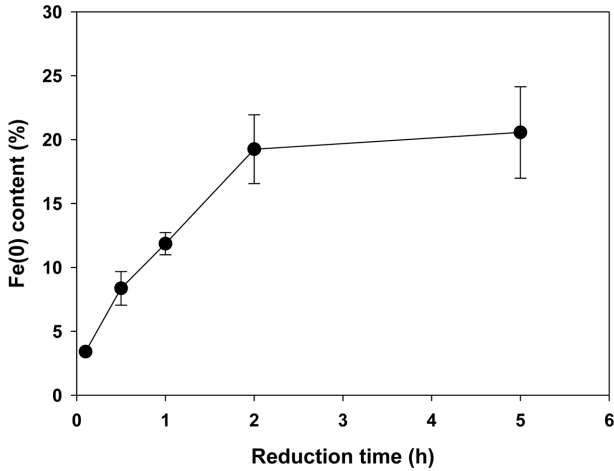


Fig. 3. Effect of reduction time on Fe(0) content of Fe/GAC 2 composites.

가 형성되는 것을 육안으로 확인할 수 있다. 약 15분간의 NaBH_4 용액 주입이 완료된 후에도 모든 NaBH_4 가 반응을 마칠 때까지 수소 가스는 계속해서 생성된다. 이처럼 NaBH_4 와의 반응에 일정 시간이 소요되기 때문에 고온조건 제조 복합체 및 상온조건 제조 복합체의 합성 시에는 1시간의 반응 시간을 설정하여 충분한 반응이 일어날 수 있도록 하였다. 이와 같이 환원 반응 시간이 영가철로의 전환에 영향을 미치는 지 파악하기 위하여 환원 반응시간을 최소 10분에서 최대 5시간까지 조절하여 상온조건 제조 복합체를 합성하였고, 합성한 시료의 영가철 분율을 산 용출 및 수소가스 검출법을 통하여 측정하였다. Fig. 3에서와 같이 환원 시간과 영가철 함량 사이에는 양의 상관관계가 있음을 확인할 수 있었으며, 특히 2시간까지는 선형으로 증가하는 경향을 보여 주었다. 반면 2시간 이후에는 5시간까지 변화 폭이 크지 않았다. 따라서 약 2시간의 환원 반응이 가장 적당하다고 판단되어 이를 최적 조건으로 설정하였으며 이렇게 합성한 시료를 상온조건 제조 복합체 A(Fe/GAC 2A)라 명명하였다. 이 경우의 영가철 분율 및 함량은 각 19.25% 및 2.00 mg/g이었다.

3.3.2. 건조 조건 유무의 영향

상온조건 제조 복합체의 경우, Fe^{2+} 용액에 침지, 초순수와 에탄올로 세척, 진공오븐에서 4시간 동안 건조를 거친 후 최종적으로 NaBH_4 용액을 이용하여 nZVI의 형태로 환원 시켰다. 그러나 건조 과정을 거치며 철의 함량이 감소할 것이라고 판단하여, 건조 과정을 생략하고 합성하였으며 이때의 시료를 상온-무건조조건 제조 복합체이라 명명하였다. 기본적인 합성 조건은 상온조건 제조 복합체와 동일하며, 단 세척 및 건조 공정을 생략하였다. 3구 둥근 바닥 플라스크를 이용하여 활성탄을 Fe^{2+} 용액에 24시간 침지 하였으며, 이후 체를 이용하여 Fe^{2+} 용액을 제거하고, NaBH_4 용액을 이용하여 환원을 시도하였다. 환원 조건은 앞서 설정한 최적 조건인 2시간으로 설정하였다.

합성된 상온-무건조조건 제조 복합체의 철 함량 및 영가철 분율을 측정한 결과는 Table 2와 같다. 철의 함량은 1.69%로써 세척과 건조 과정을 거친 상온조건 제조 복합체에 비하여 1.64배 높은 값을 보였다. 이는 초순수와 에탄올을 이용한 수차례의 세척을 통하여 표면에 물리적으로 부착되었던 철이 상당부분 씻겨 나갈 수 있다는 점을 나타낸다. 영가철의 분율은 78.6%로 측정되어 상온조건 제조 복합체에 비하여 4.08배 높아 시료 g당 영가철은 13.3 mg이 존재하는 것으로 나타났다. 이와 같은 높은 영가철의 비율은 건조 공정을 통하여 상온조건 제조 복합체에 부착된 Fe^{2+} 가 NaBH_4 로 환원이 어려운 산화철이나 수산화철로 변환되었을 수 있음을 확인시켜 주었으며, 높은 철과 영가철의 함량을 얻기 위해서는 세척과 건조 등의 중간 과정을 최대한 생략하는 것이 중요한 것으로 나타났다. 단, 부착된 철이 수용액 상에서 얼마나 탈착되는지의 여부 및 세척 공정의 생략으로 인한 붕소 등 불순물의 존재 여부에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

3.4. 환원 반응성 및 반응 기작

최종적으로 합성된 상온-무건조조건 제조 복합체를 이용하여 나노영가철/입상활성탄 복합체의 오염물질 제거 공정에의 적용 가능성을 평가하여 보았다. 본 연구에서는 나이

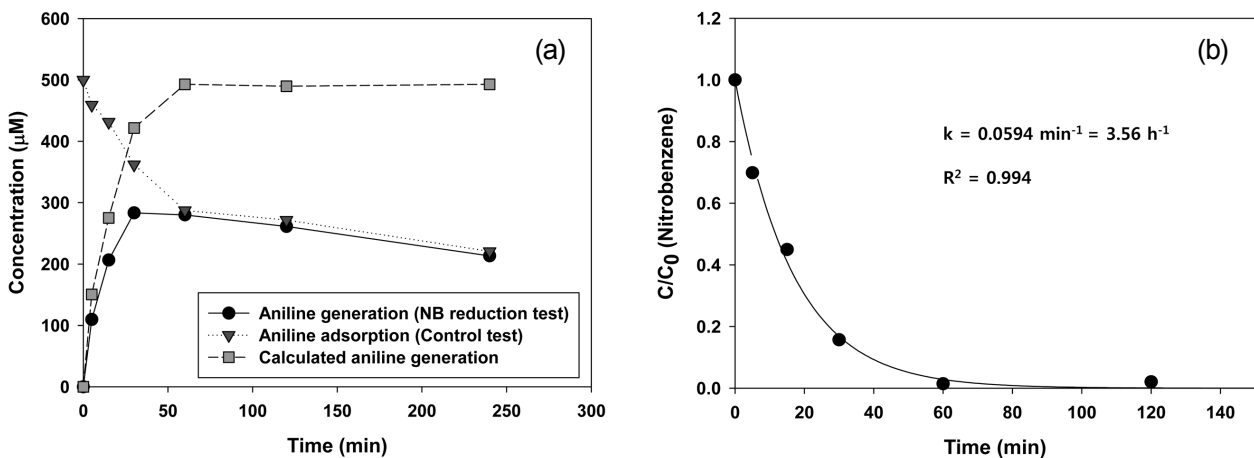


Fig. 4. Nitrobenzene reduction by Fe/GAC 3, (a) aniline generation and adsorption profiles, (b) nitrobenzene reduction kinetic.

트로벤젠을 대상 오염물질로 선정하였으며, 나이트로벤젠은 영가철과의 반응을 통하여 아닐린으로 변환된다고 보고되었다. 나이트로벤젠의 초기 농도는 500 μM 로 설정하였으며, 환원 반응의 유무를 판단하기 위하여 반응 생성물인 아닐린의 농도를 모니터링 하였고 이를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 반응 시 용액의 초기 pH는 3.1이었으며 4시간 반응 후 pH는 6.0으로 상승하여, 전반적인 반응은 산성 조건에서 진행되었음을 확인하였다.

아닐린의 농도는 초기 30분 동안에 급격히 상승하여 최대 283 μM 까지 상승하였다가 점차 감소하여 4시간의 반응 시간에는 213 μM 로 감소하였다. 이와 같은 결과는 상온-무건조조건 제조 복합체가 나이트로벤젠을 아닐린으로 환원시킬 수 있음은 물론 생성된 아닐린을 흡착할 수 있음을 나타낸다. 따라서 아닐린의 농도를 모니터링하는 것만으로는 생성된 아닐린의 최대량을 측정할 수 없었다. 이와 같은 한계를 극복하기 위하여 상온-무건조조건 제조 복합체의 아닐린 흡착 실험을 동시에 진행하였으며 Fig. 4(a)의 아닐린 흡착 곡선(삼각형)에 도시하였다. 초기 500 μM 의 아닐린이 시간에 따라 흡착되어 감소하였으며, 4시간의 반응 시간에는 266 μM 로 감소하였다. 이와 같은 아닐린의 흡착을 고려한 나이트로벤젠의 최대 제거율을 도출하기 위하여 생성된 아닐린의 양과 흡착된 아닐린의 양을 한한 값을 나이트로벤젠의 최대 제거율로 설정하여 Fig. 4(a)에 사각형으로 나타내었다. 60분 이후에는 나이트로벤젠의 최대 제거율은 거의 변화가 없었으며, 이 때의 값은 약 490 μM 로써 초기 농도인 500 μM 과 비교하면 98%로 대부분의 제거가 약 1시간 이내에 일어남을 확인할 수 있었다. 나이트로벤젠 환원 동역학을 유사 1차 반응을 통해 Fig. 4(b)와 같이 계산한 결과, $k = 0.0594 \text{ min}^{-1}$ 로 나타났다.

4. 결론

본 연구를 통하여 활성탄에 영가철의 고정화 시 대표적으로 사용되는 고온 및 상온의 두 가지 경로에 대해 평가하였으며, 결과를 바탕으로 최적의 합성 조건을 도출하였다. 효과적인 나노영가철/입상활성탄 복합체를 합성하기 위해서는 높은 철 함량과 더불어 영가철의 분율을 높이는 것이 중요하며, 이를 위해서는 상온 조건을 통하여 합성 과정에서 형성되는 철 산화물 및 수산화물의 형성을 억제하는 것이 중요한 것으로 나타났다. 또한 영가철의 분율을 높이기 위해서는 NaBH_4 를 이용한 환원 조건을 약 2시간 이상 유지하여 충분한 반응 시간을 제공하여야 했다. 본 연구에서 설정한 최적 조건은 상온 조건에서 Fe^{2+} 0.84 M 용액에 24시간 침지 후, 중간 건조 과정 없이 바로 1.19 M NaBH_4 용액을 이용하여 2시간 환원하는 것으로 설정하였다. 이렇게 합성된 상온-무건조 조건 제조 나노영가철/입상활성탄 복합체는 활성탄의 흡착 능력과 영가철의 환원 능력을 동시에 보유함으로써 나이트로벤젠과 같은 환원이 가능한 오염물질의 제거에 효과적으로 나타났다.

Acknowledgement

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

KSEE

References

1. Savage, N. and Diallo, M. S., "Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges," *J. Nanopart. Res.*, **7**(4), 331~342(2005).
2. Tang, C. Y., Zhao, Y., Wang, R., Helix-Nielsen, C. and Fane, A. G., "Desalination by biomimetic aquaporin membranes: Review of status and prospects," *Desalination*, **308**, 34~40(2013).
3. Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M., Gomez-Serrano, V., Alvarez, P. M., Alvim-Ferraz, M. C. M. and Dias, J. M., "Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview," *J. Hazard. Mater.*, **187**(1-3), 1~23(2011).
4. Hameed, B. H., Salman, J. M. and Ahmad, A. L., "Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones," *J. Hazard. Mater.*, **163**, 121~126(2009).
5. Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E. and Ince, M., "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone," *Bioresour. Technol.*, **96**, 1518~1521(2005).
6. Grover, D. P., Zhou, J. L., Frickers, P. E. and Readman, J. W., "Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water," *J. Hazard. Mater.*, **185**, 1005~1011(2011).
7. Subramani, A. K., Byrappa, K., Ananda, S., Lokanatha Rai, K. M., Ranganathaiah, C. and Yoshimura, M., "Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO_2 impregnated activated carbon," *Bull. Mater. Sci.*, **30**, 37~41(2007).
8. Yoon, K. Y., Byeon, J. H., Park, C. W. and Hwang, J., "Antimicrobial Effect of Silver Particles on Bacterial Contamination of Activated Carbon Fibers," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 1251~1255(2008).
9. Crane, R. A. and Scott, T. B., "Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology," *J. Hazard. Mater.*, **211-212**, 112~125(2012).
10. Zhu, H., Jia, Y., Wu, X. and Wang, H., "Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon," *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1591~1596(2009).
11. Kim, H., Hong, H.-J., Jung, J., Kim, S.-H. and Yang, J.-W., "Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead," *J. Hazard. Mater.*, **176**, 1038~1043(2010).
12. Liu, C., Li, X., Ma, B., Qin, A. and He, C., "Removal of water contaminants by nanoscale zero-valent iron immobilized in PAN-based oxidized membrane," *Appl. Surf. Sci.*, **321**,

- 158~165(2014).
13. Choi, H., Al-Abed, S. R., Agarwal, S. and Dionysiou, D. D., "Synthesis of Reactive Nano-Fe/Pd Bimetallic System-Impregnated Activated Carbon for the Simultaneous Adsorption and Dechlorination of PCBs," *Chem. Mater.*, **20**, 3649~3655 (2008).
 14. Tseng, H.-H., Su, J.-G. and Liang, C., "Synthesis of granular activated carbon/zero valent iron composites for simultaneous adsorption/dechlorination of trichloroethylene," *J. Hazard. Mater.*, **192**, 500~506 (2011).
 15. Hwang, Y., Lee, Y.-C., Mines, P. D., Huh, Y. S. and Andersen, H. R., "Nanoscale zero-valent iron (nZVI) synthesis in a Mg-aminoclay solution exhibits increased stability and reactivity for reductive decontamination," *Appl. Catal. B Environ.*, **147**, 748~755(2014).
 16. Liu, Y., Majetich, S. A., Tilton, R. D., Sholl, D. S. and Lowry, G. V., "TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1338~1345(2005).
 17. Hwang, Y., Salatas, A., Mines, P. D., Jakobsen, M. H. and Andersen, H. R., "Graduated characterization method using a multi-well microplate for reducing reactivity of nanoscale zero valent iron materials," *Appl. Catal. B Environ.*, **181**, 314~320(2016).
 18. Fu, L.-S., Jiang, J.-T., Xu, C.-Y. and Zhen, L., "Synthesis of hexagonal Fe microflakes with excellent microwave absorption performance," *CrystEngComm*, **14**, 6827~6832(2012).
 19. De Resende, V. G., De Grave, E., Da Costa, G. M. and Janssens, J., "Influence of the borohydride concentration on the composition of the amorphous Fe-B alloy produced by chemical reduction of synthetic, nano-sized iron-oxide particles: Part I: Hematite," *J. Alloys Compd.*, **440**, 236~247(2007).
 20. Bae, S., Gim, S., Kim, H. and Hanna, K., "Effect of NaBH₄ on properties of nanoscale zero-valent iron and its catalytic activity for reduction of p-nitrophenol," *Appl. Catal. B Environ.*, **182**, 541~549(2016).