

Research Paper

철 나노 입자가 담지된 바이오차 기반 비드 형태 안정화제를 이용한 비소 및 납 오염토양의 안정화

최유림 · 김동수 · 강태준 · 양재규 · 장윤영

광운대학교 환경공학과

Immobilization of As and Pb in Contaminated Soil Using Bead Type Amendment Prepared by Iron Nanoparticles Impregnated Biochar

Yu-Lim Choi · Dong-Su Kim · Tae-Jun Kang · Jae-Kyu Yang · Yoon-Young Chang

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

요약: 본 연구에서는 기존 바이오차의 제한점인 비소 오염 토양 안정화에 대한 낮은 효율과 비산에 의한 유실 가능성을 개선할 수 있는 철 나노입자가 담지된 바이오차 기반 비드 형태 안정화제인 INPBC/bead (Iron Nano-Particles Impregnated BioChar/bead)를 제조하였다. 폐목재 바이오매스를 Fe(III) 용액과 함께 수열 반응을 진행하고 이후 소성을 거쳐 INPBC를 제조하였다. INPBC/bead는 알지네이트의 cross-linking 반응을 통해 제조 하였다. 제조한 INPBC/bead의 특성을 평가하기 위해 FT-IR, XRD, BET 비표면적, SEM-EDS 분석을 실시하였다. 특성 평가 결과 입자 크기가 1-4 mm인 INPBC/bead는 여러 산소 함유 관능기를 보유하며 표면의 철 결정성은 Fe_3O_4 인 것으로 확인되었다. INPBC/bead의 성능을 평가하기 위해 폐광산 주변 지역에서 채취한 비소 및 중금속 오염 토양을 이용하여 배양 실험을 실시하였다. 4주 동안의 배양이 종료된 후 처리된 토양을 대상으로 TCLP, SPLP 시험을 실시한 결과 안정화제 적용 비율이 증가함에 따라 안정화 효율은 높아지는 것으로 확인되었다. SPLP 시험 결과, INPBC/bead 5%의 비소 안정화 효율은 81.56%이며 납의 경우에는 농도가 검출한계 미만으로 저감되었다. 상기의 결과를 종합하였을 때 INPBC/bead는 토양 중 비소와 납에 대한 안정화 효과를 동시에 보유하고 토양의 pH 변화를 일으키지 않으며 비드 형태로써 적용 과정에서 비산되는 것이 방지할 수 있는 안정화제이기 때문에 비소 및 중금속 복합 오염 토양 안정화에 적용 가능성이 높은 안정화제 인 것으로 판단된다.

주요어: 바이오차, 복합 오염토양, 안정화, 철 나노입자, 알지네이트 비드

Abstract: In this work, Iron Nano-Particles Impregnated BioChar/bead (INPBC/bead) soil amendment was developed to increase biochar's reactivity to As in soil and preventing possible wind loss. Prior to preparation of INPBC/bead, INPBC was produced utilizing lignocellulosic

First Author: Yu-Lim Choi, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: ryans85@naver.com, ORCID: 0000-0003-0909-2725

Corresponding Author: Yoon-Young Chang, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: yychang@kw.ac.kr, ORCID: 000-0002-9073-2138

Co-Authors: Dong-Su Kim, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: tomok95@naver.com, ORCID: 0000-0002-7988-4325

Tae-Jun Kang, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: taejun0406@kw.ac.kr, ORCID: 0000-0002-7162-692X

Jae-Kyu Yang, Tel: +82-2-940-5796, E-mail: jkyang@kw.ac.kr, ORCID: 0000-0003-3784-9422

Received: 6 August, 2021. Revised: 16 August, 2021. Accepted: 16 August, 2021.

biomass and Fe(III) solution in a hydrothermal method, followed by a calcination process. Then, the bead type amendment, INPBC/bead was produced by cross-linking reaction of alginate with INPBC. FT-IR, XRD, BET, and SEM-EDS analyses were utilized to characterize the as-synthesised materials. The particle size range of INPBC/bead was 1-4 mm, and different oxygen-containing functional groups and Fe₃O₄ crystalline phase were produced on the surface of INPBC/bead, according to the characterization results. The soil cultivation test was carried out in order to assess the stabilization performance of INPBC/bead utilizing As and Pb-contaminated soil obtained from an abandoned mining location in South Korea. After 4 weeks of culture, TCLP and SPLP extraction tests were performed to assess the stabilization efficacy of the amendment. The TCLP and SPLP findings revealed that raising the application ratio improved stabilizing efficiency. The As stabilization efficiency was determined to be 81.56 % based on SPLP test findings for a 5% in (w/w) INPBC/bead treatment, and the content of Pb in extracts was reduced to the limit of detection. According to the findings of this study, INPBC/bead that can maintain pH of origin soil and minimize wind loss might be a potential amendment for soil polluted with As and heavy metals.

Keywords : biochar, multi-contaminated soil, stabilization, iron nanoparticles, alginate bead

I. 서론

바이오차는 높은 pH, CEC (Cation Exchange Capacity, 양이온 교환 용량), 풍부한 산소 함유 관능기와 비표면적(specific surface area)을 보유하고 있기 때문에 수중에서 유기물 및 중금속을 효과적으로 흡착할 수 있으며 토양의 물리화학적 특성을 개선할 뿐만 아니라 오염토양에 적용 시 중금속의 이동성을 저해시킬 수 있다(Lehmann et al. 2011; Enaime et al. 2020). 바이오차는 다양한 재료와 열분해 조건을 통해서 제조되기 때문에 바이오차와 중금속간의 상호작용을 일으키는 바이오차의 특성(pH, 마이크로 기공 구조, 비표면적, 활성 관능기(active functional groups) 및 무기염류 등)이 각기 다르다(He et al. 2019). 바이오차의 특성들은 물리적 흡착(physical adsorption), 이온 교환(ion exchange), 정전기적 상호반응(electrostatic interaction), 표면 착화(surface complexation) 및 침전(precipitation)과 같은 중금속 오염 토양의 위해도 저감 기작에 중요한 역할을 수행한다(Wang et al. 2019).

한편 바이오차의 토양 적용은 토양에 여러 장점들을 가져다주는 것으로 보고되었으나 바이오차 적용에 대한 제한점 또한 보고되고 있다. 분말 형태의 바이

오차는 밀도가 낮기 때문에 토양에 적용하는 과정에서 분진을 발생시키는데 특히 기계를 사용하여 토양과 혼합할 때 많은 분진이 발생시킨다(Chia et al. 2015). IBI (International Biochar Initiative)의 보고에 따르면 고속 열분해(fast pyrolysis)하여 미세 입자로 이루어진 바이오차를 토양에 적용하는 과정에서 바람에 의한 유실이 발생하는데, 2%가 스프레더(spreader)에 탑재하는 과정에서 유실되고 3%가 적용 부지까지 이송하는 과정에서 유실되며 25%가 뿌려지는 과정에서 유실되어 총 약 30%가 유실될 수 있다고 하였다(Major 2010). 이와 더불어 비소 오염 토양의 복원을 위해 바이오차가 적용된 토양에서 바이오차의 특성으로 인한 부정적인 효과가 보고되었다(Vinhang et al. 2016; Gregory et al. 2015). 바이오차 적용과 적용 비율에 따른 토양 pH의 상승은 바이오차 적용의 일반적인 효과로 알려져 있는데, 토양 pH의 상승은 바이오차가 혼합된 토양 환경에서 양하전을 감소시키며 이로 인한 정전기적 반발력은 비소에 대한 흡착 성능을 감소시키고 비소의 이동성을 증가시킨다(Liang et al. 2006).

따라서 본 연구에서는 안정화제로서의 바이오차의 제한점인 비산 가능성 및 비소에 대한 낮은 반응성을 개선하여 비소 및 중금속 복합 오염토양의 안정

화가 가능하고 적용 과정과 적용 후에 비산에 의해 유실되지 않는 비드형태의 안정화제를 개발하고자 하였다. 기존 바이오차의 비소에 대한 낮은 안정화 효율을 개선하고자 표면에 철 나노 입자로 개질된 바이오차인 철 나노 입자 담지 바이오차(Iron NanoParticles Impregnated BioChar, INPBC)를 합성하였다. 또한 이를 알지네이트의 cross-linking 반응을 이용하여 비드 형태의 안정화제인 INPBC/bead를 제조하였다. 제조한 INPBC/bead의 토양 중 비소 및 중금속의 안정화 성능을 평가하고자 폐광산 주변 지역에서 채취한 현장 오염토양을 대상으로 배양실험을 진행하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. INPBC/bead 제조

바이오차의 제조를 위해 경기도 고양시 인근 폐목재 처리장으로부터 인근 가로수 및 공원의 전정 작업

으로 발생된 부산물을 채취하였으며 채취한 폐목재는 3회 세척하고 1주일 동안 풍건 후 절단되었다. 폐목재를 이용하여 INPBC를 제조하는 방법은 Figure 1과 같다(Choi et al. 2020). 전처리된 폐목재를 0.25 M Fe(NO₃)₃ 용액과 1:10(w/w) 비율로 1시간 동안 혼합한 후, teflon-sealed stainless steel autoclave에서 220°C, 3시간 조건에서 수열반응 하였다. 수열반응의 결과물을 여과와, 세척하고 오븐에서 건조하였다. 이후 이를 튜브형 강열기를 이용하여 600°C에서 1시간 동안 소성하였다. 이후 증류수를 이용하여 3회 세척하고 및 80°C에서 24시간 동안 건조하여 INPBC를 완성하였다.

INPBC/bead의 제조 방법은 다음과 같다. Sodium alginate 2% 용액에 INPBC를 sodium alginate와의 무게 비율이 3:1(w/w)이 되도록 투입하고 1시간 동안 혼합하였다. INPBC와 sodium alginate 혼합물을 정량 펌프와 bead maker를 이용하여 0.25 M CaCl₂ 용액에 한 방울씩 떨어지도록 하여 gel 형태의 bead가

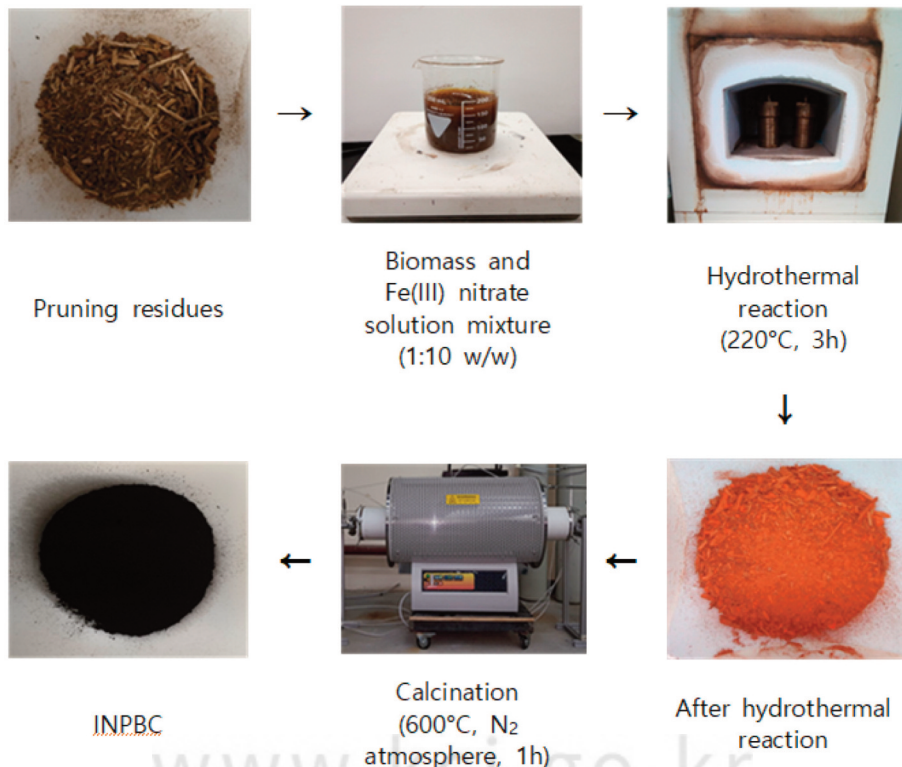


Figure 1. Procedure for the preparation of INPBC.

형성되도록 하였다. 이후 증류수를 이용하여 3회 세척하고 및 80°C에서 24시간 동안 건조하여 INPBC를 완성하였다. INPBC/bead를 완성하였다.

2. INPBC/bead 특성평가

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer, Cary 610 Agilent)과 XRD (X-ray Diffractometer, D8 Discover, Bruker AXS)가 각각 제조한 INPBC/bead 표면 관능기와 결정성 분석을 위해 사용되었다. ASAP 2420 (Micromeritics)을 BET (Brunauer Emmett Teller) 비표면적과 기공 크기 분석에 사용되었다. 안정화제 표면의 철 나노입자 크기와 적용 후 안정화제의 표면 성분을 알아보기 위해 SEM (Scanning Electron microscope) 분석을 각각 JSM-7800F (JEOL)을 이용하여 실행하였다.

3. 토양 시료 채취

본 연구에서 사용된 오염토양은 폐광산인 S광산에서 채취된 것이다. S광산은 경남 고성군 삼산면 일대에 위치하고 있으며 1916년 개발을 시작으로 금, 은, 구리 등을 생산하기 위해 가동되었으며 현재는 폐광되었으나 광물찌꺼기, 폐석 등으로 인해 그 주변에 지속적인 광해가 발생되었다. 오염토양은 표토(~15 cm)를 채취하여 실험실로 이송하였으며 1주일 동안 풍건(air dry)을 실시한 후 5mm 이하로 체거름을 실시한 후 분석 및 실험에 사용하였다. 오염 토양의 특성을 토양오염공정시험기준(NIER 2018)과 토양화학 분석법(NAAS 2010)에 따라 분석하였으며 그 결과를

Table 1에 표기하였다. 오염 토양의 토성은 식양토 (clay loam)이었으며 pH는 6.6, CEC는 14.7 cmol/kg으로 확인되었다. 비소와 납의 농도는 각각 323.7, 776.2 mg/kg로 국내 1지역의 대책 기준을 초과하여 S광산의 토양은 복합오염토양인 것으로 확인되었다.

4. 토양 배양 실험

INPBC/bead의 토양 중 비소와 중금속의 안정화 성능을 평가하기 위해 회분식 토양 배양실험을 실시하였다. 배양 실험의 방법은 다음과 같다. 오염토양 300g과 토양 무게 대비 2.5, 5%(w/w) INPBC/bead를 균일하게 혼합하고 증류수로 토양의 함수율을 30%가 되도록 조절하였다. 안정화가 적용된 토양은 실험용 광구병으로 옮겨졌고 밀봉 후 암조건에서 4주 동안 배양되었다.

배양이 종료된 후 INPBC/bead의 토양 중 비소 및 납의 안정화 효과를 판단하기 위해서 TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure, USEPA 1311), SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, USEPA 1312)을 사용하였다. 용출시험의 목적과 방법을 Table 2에 표기하였다. 용출 시험 이후 용출액 중 중금속의 농도는 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) (Optima 7300DV, Perkinelmer)를 이용하여 분석하였다.

각 용출 시험에 의한 비소 및 납의 안정화 효율은 처리 전 대비 용출액의 농도를 이용하여 계산되었다.

$$Stabilization\ efficiency(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Table 1. Physical and chemical properties of contaminated soil

Soil texture	Bulk density (g/cm ³)	pH	CEC (cmolc/kg)	Exchangeable cation (cmol/kg)			As (mg/kg)	Pb (mg/kg)
				Ca	Mg	K		
Clay loam	0.92	6.6	14.7	9.71	1.03	1.93	323.7	776.2

Table 2. Purposes and procedure of extraction methods

Method	TCLP	SPLP
Purpose	EPA hazardous waste decision	Soil, waste water elution ability evaluation
Extractant (pH)	0.1M glacial acetic acid (2.88)	Diluted H2SO4+HNO3 (3:2)(4.2)
Soil solution ratio	1:20	1:20
Extraction condition	30 rpm, 16 h rotating at room temperature	30 rpm, 16 h rotating at room temperature

III. 결과 및 토의

1. INPBC의 특성

INPBC/bead의 FT-IR spectra를 Figure 2에 나타내었다. Wavenumber 3330 cm⁻¹ 부근의 폭이 넓은 피크는 carboxyl acid O-H와 phenolic -OH 그룹, aromatic C-H 그룹을 나타낸다(Mandal et al. 2020). 또한 ~1600, 1000 cm⁻¹ 부근에서 형성된 피크는 각각 carboxyl group과 C-O ester를 나타낸다(Lyu et al. 2017). 또한 555 cm⁻¹ 부근에서 형성된 피크는 Fe-O와 같은 철 산화물의 진동에 의한 것으로 알려져 있다(Mandal et al. 2020). 따라서 INPBC/bead는 표면에는 여러 산소 함유 관능기와

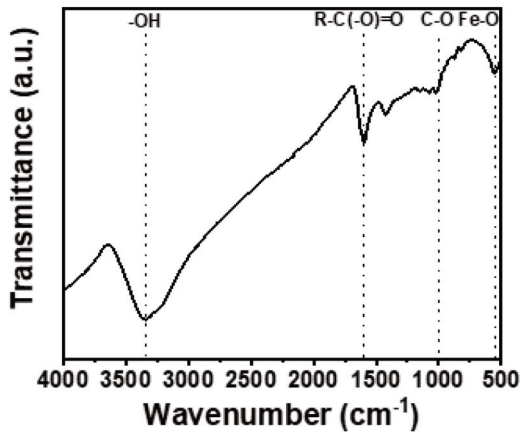


Figure 2. FT-IR spectral analysis of INPBC/bead.

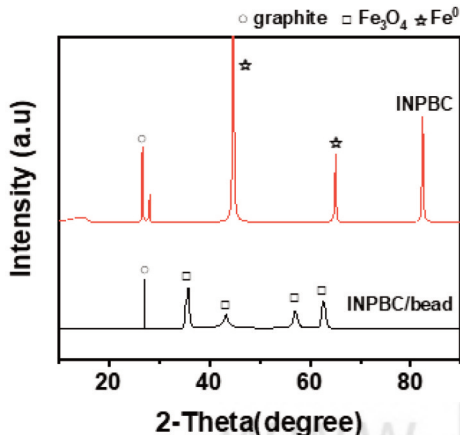
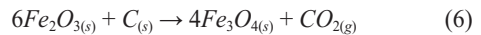
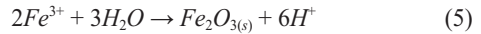
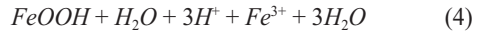
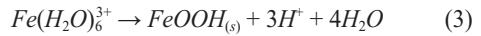
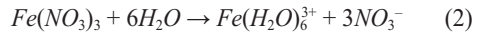


Figure 3. XRD patterns of INPBC and INPBC/bead.

철 산화물의 관능기를 동시에 가지고 있는 것으로 판단된다.

Figure 3과 같이 XRD pattern을 살펴보면, INPBC와 INPBC/bead는 2-Theta 26.6° 부근에서 강한 피크를 보였는데, 이는 graphite plane을 의미하고 목질계 바이오매스 중 탄소 구조가 수열 및 소성 과정에서 변환되었기 때문이다(Nelli et al. 2018). INPBC의 경우는 2-Theta 44.6과 65.0° 부근에서 Fe⁰의 결정성을 나타내는 피크가 확인되었다. 이는 Fe(III)가 INPBC 제조 과정에서 Fe⁰로 변환된 것을 의미하며 그 과정은 다음과 같다(Pardhan et al. 2013, Trevor et al. 2009, Wu et al. 2015).



한편 INPBC/bead는 2-Theta 35.9, 43.2, 57.0, 62.6° 부근에서 Fe₃O₄의 결정성을 의미하는 피크가 확인되었는데, 이는 INPBC/bead의 제조 과정 중 INPBC 표면의 Fe⁰가 수중에서 산화되었기 때문인 것으로 판단된다(Liu et al. 2017).

INPBC/bead는 알지네이트를 이용한 비드화의 결과로 구 형태를 가지고 있으며 Table 3과 같이 입자의 크기는 채 분석 결과 1-4 mm 사이인 것으로 나타났으며 대부분의 입자는 1.00-2.00 mm의 크기를

Table 3. Size distribution of INPBC/bead

>4.00 mm	4.00-2.00 mm	2.00-1.00 mm	<1.00 mm
0.00%	8.45%	91.55%	0%

Table 4. BET surface area, t-plot pore volume and average pore width of INPBC/bead

	BET surface area (m ² /g)	t-plot pore volume (cm ³ /g)	Average pore width (nm)
INPBC	322.4	0.11	3.33
INPBC/bead	82.4	0.03	4.02

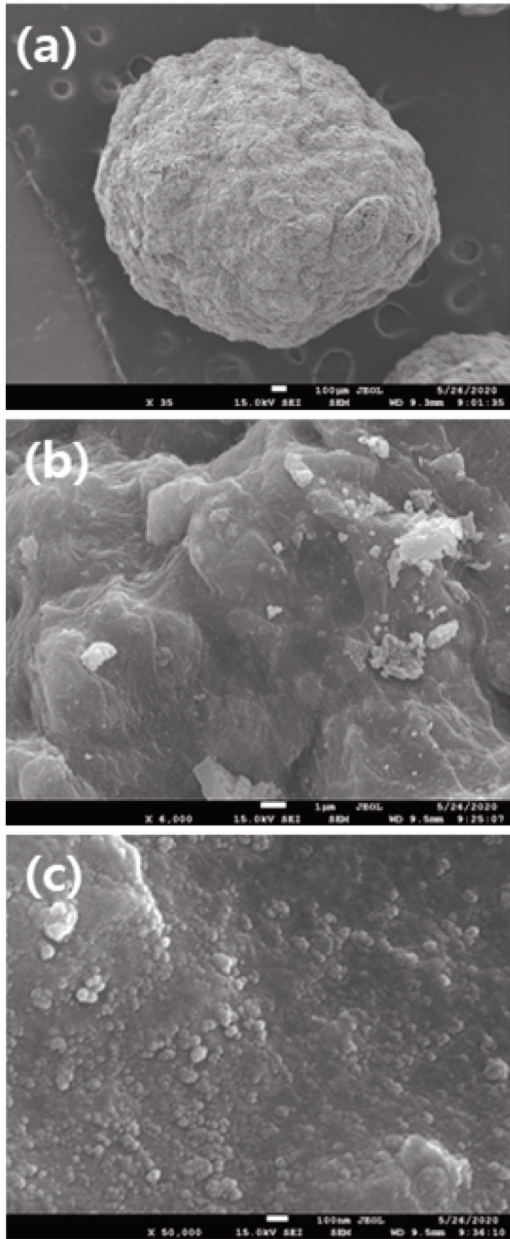


Figure 4. SEM image of INPBC/bead; (a) x 35, (b) x 6,000, (c) x 50,000.

가지는 것으로 확인되었다. INPBC와 INPBC/bead의 기공특성을 비교하였으며 결과를 Table 4에 나타내었다. INPBC/bead의 비표면적은 82.4 m²/g으로 분말 형태의 INPBC(322.4 m²/g)보다 비드 형태로 개질되면서 개질 이전 보다 비표면적이 약 3.9배 낮아지는 것으로 나타났다.

Figure 4는 INPBC/bead의 SEM 이미지이며 Figure 4(a)와 (b)에서 확인할 수 있듯이 INPBC와 혼합된 알지네이트의 cross-linking 및 젤화(gelation)에 의해 비드의 형태를 이루고 있으며 표면이 알지네이트 젤에 둘러싸여진 형태를 가지는 것으로 관찰되었다. 또한 Figure 4(c)와 같이 INPBC/bead 표면에는 100 nm의 철 입자가 균질하게 분포되어 있는 것으로 나타났다.

2. 토양 배양 실험 결과

(1) 토양 이화학 특성

처리 전 오염 토양과 INPBC/bead 안정화제, INPBC/bead로 2.5, 5%로 적용한 토양의 4주 pH, CEC를 Table 5에 표기하였다. 안정화 처리 후 토양의 pH는 6.64-6.73 으로 처리 전 토양의 pH(6.62)에 비해서 크게 변화되지 않았다. 이는 INPBC/bead의 중성에 가까운 pH(7.16) 때문으로, 안정화제 적용 비율 증가에 따른 pH 상승이 확인되지 않았다. 또한 안정화 처리 후 토양의 pH는 국립농업과학원의 국내 밭토양에서 제시하는 적정 토양 pH인 6-7과 부합하는 결과를 보였다. CEC의 경우 안정화 처리 후 24.86-27.93 cmol_c/kg 으로 안정화 처리 전(14.73 cmol_c/kg)에 비해 증가하는 결과를 보였다. 이러한 현상은 INPBC/bead는 높은 교환성 칼슘(239.65 cmol_c/kg)을 가지고 있으며, 이로 인해 안정화 처리

Table 5. pH and CEC of contaminated soil, INPBC/bead and treated soil after 4 weeks

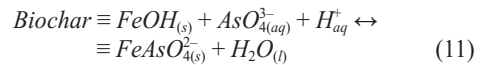
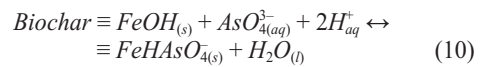
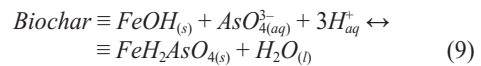
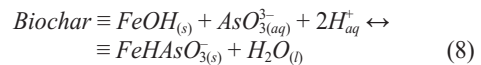
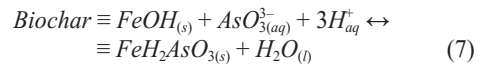
Conditions	pH	CEC (cmol _c /kg)	Exchangeable cation (cmol _c /kg)		
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
Contaminated soil	6.62	14.73	9.71	1.03	1.93
INPBC/bead	7.16	250.35	239.65	1.20	2.04
INPBC/bead 2.5%	6.64	24.86	21.11	1.12	2.29
INPBC/bead 5%	6.73	27.93	24.23	0.92	2.29

후 토양 중 교환성 칼슘의 양이 증가하였고 결과적으로 CEC가 증가한 것으로 판단된다. 한편 INPBC/bead의 높은 교환성 칼슘은 cross-linking 반응을 위해 사용된 CaCl₂ 용액의 영향인 것으로 판단된다.

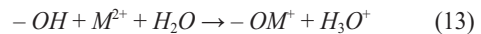
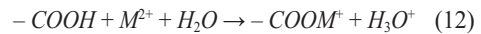
(2) TCLP 시험

4주 동안의 배양 실험 이후 오염 토양의 안정화 정도를 알아보기 위해 TCLP 용출시험을 진행하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)와 같이 TCLP 시험에서 토양 중 용출되는 비소의 농도는 4.11 mg/kg이었고 INPBC/bead를 2.5, 5%로 처리한 이후에는 농도가 낮아지는 것으로 나타났으며 그 범위는 1.49~1.79 mg/kg 으로 확인되었다. 안정화 효율은 2.5, 5% 적용 비율이 각각 51.15, 59.23%로 계산되었다. 납의 경우, 처리 전 용출되는 납의 농도는 2.12 mg/kg 이었으나, INPBC/bead 2.5, 5% 처리 이후에는 각각 1.54, 1.33 mg/kg으로 저감되었으며 안정화 효율은 각각 27.15, 37.13%로 나타났다. TCLP 시험 결과 비소와 납의 이동성 저감과 INPBC/bead의

안정화 효과를 확인할 수 있었으며 안정화제 적용 비율이 증감함에 따라 안정화 효율 또한 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 상기 INPBC/bead의 FT-IR, XRD 분석 결과에 따르면 INPBC/bead의 표면에는 여러 산소 함유 관능기와 Fe₃O₄와 같은 철 산화물이 존재하는 것으로 확인되었다. Dixit 등과 Vithanage 등의 연구에 따르면 As(III) 및 As(V)는 pH 5~9에서 산화철(iron oxide, goethite, magnetite) 표면에서 반응하여 Fe-As-O 형태의 착화물을 형성하며 그 기작은 아래와 같다(Dixit et al. 2003; Vinthange et al. 2017).



납의 안정화는 INPBC/bead 표면의 카르복실기(-COOH) 및 하이드록실기(-OH)와 같은 산소 함유 관능기에 의한 흡착에 기인한 것으로 판단되며 이러한 기작은 식 12, 13과 같다(Cao et al. 2009; Lu et al. 2012). 또한 INPBC/bead의 높은 교환성 칼슘의 영향으로 안정화 처리 후 토양의 CEC가 증가한 것을 고려하였을 때 이온 교환 또한 발생하였을 것으로 예상된다.



(3) SPLP 시험

Figure 6(a)와 (b)는 각각 SPLP 용출액 중 비소와 납의 농도이며 이를 국내 먹는물 수질기준치와 비교한 것이다. 비소의 경우, SPLP 용출액 농도가 0.141 mg/L 로 기준치인 0.01 mg/L를 초과하는 것으로 확인되었으며 안정화 처리 이후에는 농도가 감소하였고

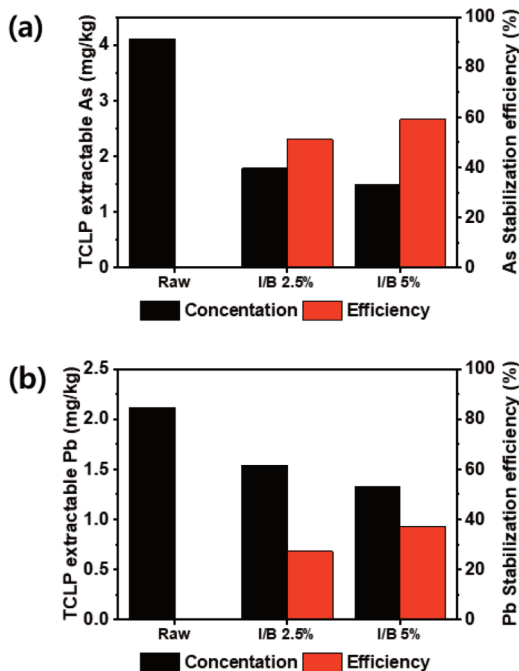


Figure 5. TCLP extractable As, Pb concentration and stabilization efficiency of INPBC/bead (a) As, (b) Pb (I/B=INPBC/bead).

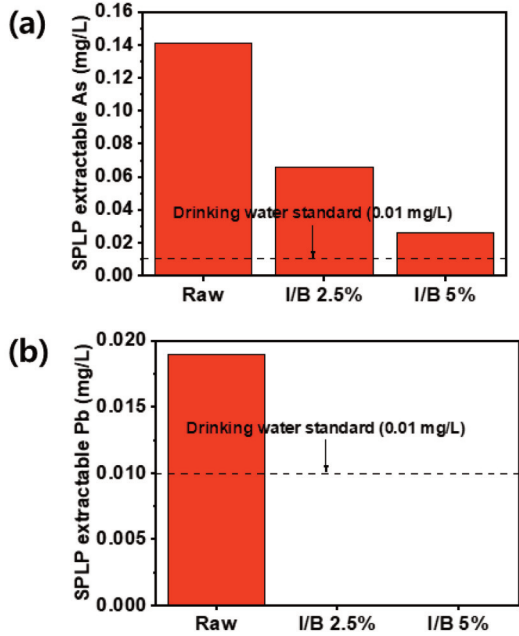


Figure 6. Concentrations of SPLP extracts and comparison with drinking water standards; (a) As, (b) Pb (I/B=INPBC/bead).

그 범위는 0.026–0.066 mg/L 으로 확인되었다. 안정화 처리 이후 용출액 중 비소의 농도는 먹는물 수질 기준치이하로 저감되지는 않았으나 Figure 7(a)과 같이 적용 비율이 증가함에 따라 안정화 효율은 향상되는 것으로 확인되었다. 비소의 안정화 효율은 2.5, 5% 처리 조건에서 각각 53.19, 81.56% 으로 계산되었다. 납의 경우에는 SPLP 용출액 중 농도가 0.019

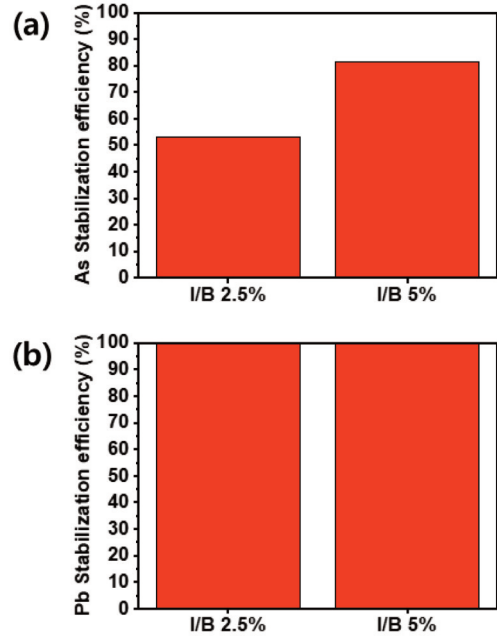


Figure 7. Stabilization efficiency of INPBC/bead by SPLP; (a) As, (b) Pb (I/B=INPBC/bead).

mg/L 로 기준치인 0.01 mg/L을 초과하였으며 안정화 처리 이후에는 두 조건에서 농도가 검출 한계 미만으로 감소되었다.

(4) 처리 후 INPBC/bead의 표면 특성

배양 실험 종료 이후 처리된 토양에서 INPBC/bead를 분리한 후 표면의 성분을 확인하기 위해 SEM-

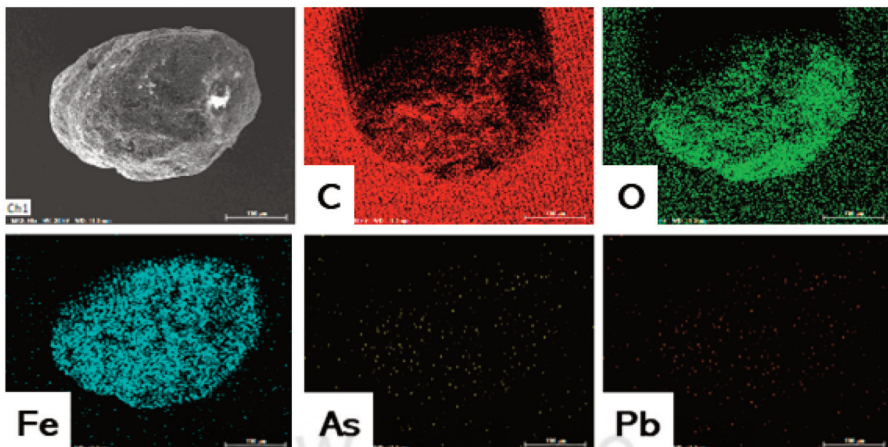


Figure 8. SEM images and elemental mapping of INPBC/bead collected from treated soil.

EDS 분석을 실시하였으며 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8에서 확인할 수 있듯이 처리된 토양에서 분리한 INPBC/bead 표면에는 탄소, 산소, 철 성분이 고르게 분포되어 있으며 비소와 납 또한 공존하고 있는 것이 관찰되었다. SEM-EDS spectrum 분석을 통해 INPBC/bead 표면에서 비소와 납의 차지하는 무게를 알아본 결과 각각 0.24, 0.06% 인 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 상기에서 설명한 것과 같은 기작으로 인해서 토양 중 이동성 비소와 납이 INPBC/bead의 산화철 및 산소 함유 관능기에 의해서 고정화되었기 때문인 것으로 판단된다.

IV. 결론

본 연구에서는 기존 바이오차의 제한점인 비산 발생 가능성과 비소 오염 토양 안정화제 대한 낮은 효율을 극복하고자 철 나노입자를 담지하는 바이오차인 INPBC를 제조하였고 이와 알지네이트를 이용하여 비드 형태의 안정화제인 INPBC/bead를 제조하였다. 본 연구에서 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 폐목재 바이오매스인 전정 작업 부산물을 0.25 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 과 함께 수열 반응하고 이후 소성하여 철 나노입자가 담지된 INPBC를 제조하였다. 이후 알지네이트와 3:1로 혼합하고 cross-linking 반응을 통해 비드 형태의 안정화제인 INPBC/bead를 제조하였다.
2. INPBC/bead의 입자 크기는 1-4 mm 이며 비 표면적과 CEC는 $82.4 \text{ m}^2/\text{g}$, $250.4 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ 으로 측정되었다. FT-IR과 XRD 분석에 따르면 INPBC/bead 표면에는 여러 산소 함유 관능기를 보유하고 있으며 표면 철 입자의 결정성은 Fe_3O_4 인 것으로 확인되었다.
3. 국내 폐광산에서 채취한 실제 비소 및 납 오염 토양을 대상으로 INPBC/bead를 2.5, 5%(w/w) 비율로 적용하는 배양 실험을 실시하였으며 TCLP, SPLP 시험을 통해 안정화 정도를 확인하고자 하였다.
4. TCLP, SPLP 시험 결과 대체적으로 안정화제 비율이 증가함에 따라 안정화 효율이 증가하는

것으로 확인되었다. SPLP 시험에서는 용출액 중 비소의 농도가 먹는물 수질기준치 이하로 저감되지는 않았으나 최대 81.56%의 효율로 안정화 되었으며, 납의 경우는 처리후 용출액 중 납의 농도가 검출 한계 미만으로 확인되었다.

5. 상기의 결과를 종합하였을 때 INPBC/bead는 토양 중 비소와 납에 대한 안정화 효과를 동시에 보유하고 토양의 pH 변화를 일으키지 않으며 비드 형태로써 적용 과정에서 비산되는 것이 방지할 수 있는 안정화제이기 때문에 비소 및 중금속 복합 오염 토양 안정화에 적용 가능성이 높은 안정화제 인 것으로 판단된다.

사사

본 연구는 중소기업기술정보진흥원의 산학연 Collabo R&D사업인 “양이온 및 음이온계 복합 오염 토양의 위해 성 확산 방지를 위한 IOHC (Iron Oxide nanoparticles impregnated HydroChar) 기반 조기 안정화 기술 개발(기관과제번호:SS2910834)” 연구의 지원과 2021년도 광운대학교 우수연구자 지원 사업에 의해 연구되었음.

References

- Blackwell P, Riethmuller G, Collins M. 2009. Chapter 12: biochar application to soil, Biochar for Environmental Management Science and Technology. Earthscan.
- Brassard P, Godbout S, Raghavan V. 2016. Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved. Journal of Environmental Management 181: 484-497.
- Chia CH, Downie A, Munroe P. 2015. Characteristics of biochar: physical and structural properties. Biochar for Environmental Management (Science, Technology and Implementation).

- Choi YL, Ganesh KRA, Ahn HY, Park KJ, Joo WH, Yang JK, Chang YY. 2020. Application of Nano Fe⁰-impregnated Biochar for the Stabilization of As-contaminated Soil. *J. Environ. Impact Assess.* 29(5): 350-362.
- Dixit S, Hering JG. 2003. Comparison of Arsenic (V) and Arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* 37(18): 4182-4189.
- Enaime G, Bacaoui A, Yaacoubi A, Lubken M. 2020. Biochar for Wastewater Treatment-Conversion Technologies and Applications. *Appl. Sci.* 10: 1-29.
- Gregory SJ, Anderson CWN, Camps-Arbestain M, Biggs PJ, Ganley ARD, Sullivan JMO, McManus MT. 2015. Biochar in Co-Contaminated soil manipulates arsenic solubility and microbiological community structure, and promotes organochlorine degradation. *PLoS ONE* 10(4): e0125393.
- He L, Zhong H, Liu G, Dai Z, Brookes PC, Xu J. 2019. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China, *Environmental Pollution*, 252, pp. 846-855.
- Lehmann J, Rillig MC, Thies J, Masiello CA, Hockaday WC, Crowley D. 2011. Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biol. Biochem.* 43: 1812-1836
- Liu A, Liu J, Han J, Zhang WX. 2017. Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides. *Journal of Hazardous Materials* 322: 129-135.
- Lyu H, Tang J, Huang Y, Gai L, Zeng EY, Liber K. 2017. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite. *Chem. Eng. J.* 322: 516-524.
- Mandal S, Pu S, Wang X, Ma H, Bai Y. 2020. Hierarchical porous structured polysulfide supported nZVI/biochar and efficient immobilization of selenium in the soil. *Science of the Total Environment* 708: 134831.
- Major J, Lehmann J, Rondon M, Goodale C. 2010. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biol.* 16: 1366-1379.
- NAAS (National Academy of Agricultural Science), Korea. 2010. Analysis Method of Soil Chemistry. [Korean Literature]
- Nelli ST, Ramsurn H. 2018. Synthesis and formation mechanism of iron nanoparticles in graphitized carbon matrix using biochar from biomass model compounds as a support. *Carbon* 134: 480-490.
- NIER (National Institute of Environmental Research). 2018. Standard methods for the examination of environmental soil pollution. [Korean Literature]
- Pradhan GK, Sahu N, Parida KM. 2013. Fabrication of S, N co-doped α -Fe₂O₃ nanostructures: effect of doping, OH radical formation, surface area, plane and particle size on the photocatalytic activity. *RSC Adv.* 3: 7912-7920.
- Trevor P, Mike F, Yanqiu Z, Paul DB. 2009. Process Map for the Hydrothermal Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanorods. *J. Phys. Chem. C.* 113: 18689-18698.
- Vithange MM, Hearth I, Joseph S, Budndschuh J, Bolan N, Ok YS, Kirkham MB, Rinklebe J. 2016. Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review. *Carbon* 113: 219-230.
- Wang Y, Wang HS, Tang CS, Gu K, Shi B. 2019.

Remediation of heavy-metal-contaminated soils by biochar: a review, *Environmental Geotechnics*, <https://doi.org/10.1680/jenge.18.00091>.

Wu M, Ma J, Cai Z, Tian G, Yang S, Wang Y,

Liu X. 2015. Rational synthesis of zerovalent iron/bamboo charcoal composites with high saturation magnetization. *RSC Adv.* 5: 88703-88709.