

Research Paper

바닥재 기반 제올라이트를 이용한 중금속 오염토양의 위해성 저감 평가

최유림 · 신재원 · 김세현 · 정지에 · 김성현 · 민상윤 · 장윤영
광운대학교 환경공학과

Evaluation of the Risk Reduction of Heavy Metal-Contaminated Soil Treated by Bottom Ash-Based Zeolite

YuLim Choi · JaeWon Shin · SaeHyun Kim · JiYe Jung ·
SungHyun Kim · SangYoon Min · YoonYoung Chang

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

요약: 본 연구에서는 화력발전소의 바닥재를 이용하여 제올라이트를 합성하고 중금속 오염토양의 위해성을 저감할 수 있는 안정화제로서의 성능을 평가하고자 하였다. 바닥재를 이용한 제올라이트의 합성 방법으로 알려진 One-step method, Two-step method, Fusion method를 이용하여 제올라이트를 합성하였으며 각 합성 방법에 따른 제올라이트의 특성, 토양배양실험 결과를 비교하였다. XRD 분석 결과에 따르면 Fusion method에 의해 합성된 제올라이트는 Na-A 형태 제올라이트 결정이 형성된 것으로 확인되었으며 기존 바닥재의 quartz와 mullite에 비해 높은 비율로 존재하는 것으로 확인되었다. Fusion method는 CEC와 비표면적이 가장 높은 것으로 나타났다. 이는 높은 다른 합성 방법에 비해 합성 과정에서 더 많은 Na-A 제올라이트가 형성되었기 때문인 것으로 판단된다. 실제 제련소에서 채취한 중금속(Cd, Cu, Pb, Zn) 오염토양을 이용한 토양배양실험을 실시하였으며 TCLP와 1 M NH₄NO₃ 용출시험을 통해 중금속의 이동성 감소에 따른 위해성 저감 성능을 확인하고자 하였다. 토양배양실험 결과에 따르면 Fusion method는 오염토양 중 중금속을 가장 높은 효율로 안정화하는 것으로 확인되었는데 이는 Na-A 제올라이트의 높은 CEC에 의한 이온교환과 표면 산소관능기에 의한 화학적 흡착에 기인한 것으로 판단된다.

주요어: 석탄재, 바닥재, 안정화, 제올라이트, 중금속 오염 토양

Abstract: This study examines the synthesis of zeolite from bottom ash of thermal power plants and evaluates its effectiveness as a soil treatment for reducing the hazards associated with heavy metal

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

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

Co-Authors: JaeWon Shin, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: shinbom@hanmail.net, ORCID: 0009-0008-7480-3419

SaeHyun Kim, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: jangunbu@hanmail.net, ORCID: 0009-0003-7684-5907

JiYe Jung, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: jungjy38@naver.com, ORCID: 0009-0001-8257-4774

SungHyun Kim, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: luckypax@naver.com, ORCID: 0009-0000-2572-7116

SangYoon Min, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: msy@dohwa.co.kr, ORCID: 0009-0008-9226-114X

Received: 19 March, 2025. Revised: 22 March, 2025. Accepted: 27 March, 2025.

contaminated soils. Zeolite synthesis was conducted using three different methods: the one-step method, two-step method, and fusion method. The characteristics of the synthesized zeolites, along with their performance in batch adsorption experiments and soil cultivation tests with heavy metal-contaminated soil, were examined. According to the XRD analysis results, the zeolite synthesized by the fusion method was confirmed to form Na-A type zeolite, which exists in relatively higher proportion compared to the quartz and mullite in bottom ash. The Fusion method exhibited the highest CEC and surface area due to the formation of greater amount of Na-A zeolite during the synthesis process compared to other synthesis methods. Soil cultivation experiments were conducted using authentic heavy metal(Cd, Cu, Pb, Zn) contaminated soil collected from the smelter site. The performance of reduction of heavy metal mobility and hazardous was evaluated through TCLP and 1 M NH_4NO_3 extraction tests. According to the results of soil cultivation experiments, Fusion method showed the highest sterilization efficiency due the ion exchange by high CEC of Na-A zeolite and chemical adsorption by surface oxygen-containing functional groups.

Keywords: coal ash, bottom ash, stabilization, zeolite, heavy metal-contaminated soil

I. 서론

토양안정화기술은 오염 토양에 적절한 안정화제를 혼합하여 중금속 등의 오염물질을 흡착/침전 등을 통해 이동성, 용출, 생물유효도(bioavailability)를 감소시킴으로써 위해성을 저감시키는 기술이다(Kumpiene et al. 2008). 토양안정화기술은 Pb, Cd, Cu, Zn 등의 중금속 속에 의해 오염된 토양에 적용이 가능하며, 처리 과정이 단순하고 2차 처리가 요구되지 않으며 다른 공법에 비해 친환경적인 장점을 가지고 있다(Cetin et al. 2006; Mahabadi et al. 2007).

제올라이트(zeolite)는 3차원 4면체의 알루미늄규산염(aluminosilicate) 광물이며 Si^{4+} 에 대한 Al^{3+} 의 동형치환으로 발생하는 음하전의 균형을 맞추기 위한 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+})을 구조 내 세공(pore)과 공로(channel)에 가지고 있는 물질이다(Koshy et al., 2016). 석탄재(coal ash)는 높은 비율의 Si, Al 성분을 보유하고 있기 때문에 제올라이트 합성에 매우 적합한 재료이며 석탄재를 기반으로 한 제올라이트는 경제성을 고려하였을 때 적용 가능성이 큰 물질이다(Angaru et al. 2022). 자연적으로 형성되는 제올라이트의 경우 세공과 공로의 크기가 한정된 반면, 석탄회 기반 제올라이트의 경우 합성 방법에 따라 다양한 세공 구조를 가질 수 있다(Franus et al. 2014; Hollman et al. 1999). 또한 석탄회 기반 제올라이트는 명확한 분자 구조 및 다공성 구조를

이루고 있으며 높은 열적 안정성, 이온 선택성, 이온 교환능력과 넓은 비표면적을 보유하는 것으로 알려져 있다(Kumar et al. 2022).

국내 보고에 따르면 화력발전소에서는 연간 약 800만 톤 이상의 석탄재가 발생되고 있으며 이 중 비산재(fly ash)의 경우 재활용률이 약 75%~80% 정도이나 바닥재(bottom ash)의 경우 재활용률이 낮으며 회처리장에 대부분 매립처리 되고 있다(한국환경정책평가연구원 2014). 따라서 바닥재 기반 제올라이트의 제조는 기존 낮은 바닥재의 재활용률을 높임으로써 매립에 의해 발생하는 여러 환경적 피해 및 비용을 줄일 수 있으며 이를 바닥재 기반 제올라이트를 이용한 안정화 처리 기술 개발은 중금속 오염 토양의 위해성을 효과적으로 저감시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 석탄회 기반 제올라이트는 수처리 연구 분야에서는 연구가 진행된 사례(Koshy et al. 2016; Angaru et al. 2022)가 있으나 토양안정화제로서 연구된 사례는 많지 않기 때문에 합성 방법별 제올라이트의 안정화 성능을 비교하는 연구는 관련 분야의 기초자료로서 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 석탄재를 이용하여 제올라이트를 합성할 수 있는 방법으로 알려진 one-step method, two-step method, fusion method를 이용하여 바닥재 기반 제올라이트를 합성하였으며 각 합성 방법에 따라 제조된 제올라이트를 대상으로 특성 평가, 토양 배양실험

Table 1. Chemical components of bottom ash analyzed by XRF

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅
Bottom ash (%)	51.6	29.3	7.16	6.76	0.34	0.827	1.79	0.97	0.55

을 실시하였다. 토양 배양실험에서는 안정화제로서의 성능을 비교평가하고자 실제 제련소 부지에서 채취한 중금속 오염토양(Cd, Cu, Pb, Zn)을 사용하였으며 이후 용출시험을 통해 중금속의 이동성 감소에 의한 위해성 저감 성능을 확인하고자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 바닥재 기반 제올라이트 합성

바닥재 기반 제올라이트 합성에 사용되는 바닥재는 한국서부발전 태안발전본부의 회처리장에 매립되어 있는 것을 채취하였다. 채취한 바닥재는 합성에 사용되기 이전에 2mm로 체거름한 후 완전 연소되지 않은 미연탄소분과 불순물을 제거하기 위해 1 M HCl 용액에

서 1시간 동안 세척한 후 800°C에서 1시간 동안 열처리를 하였다(Koshy et al. 2016; Angaru et al. 2021). Table 1

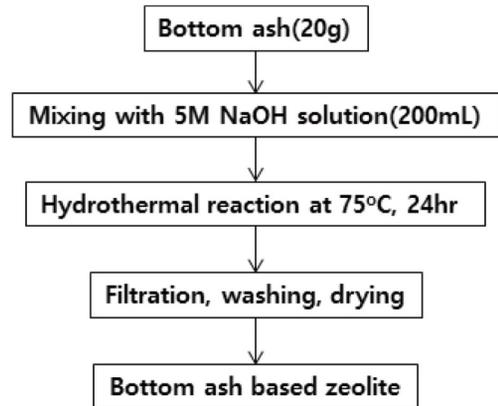


Figure 1. Bottom ash zeolite synthesis using one-step method

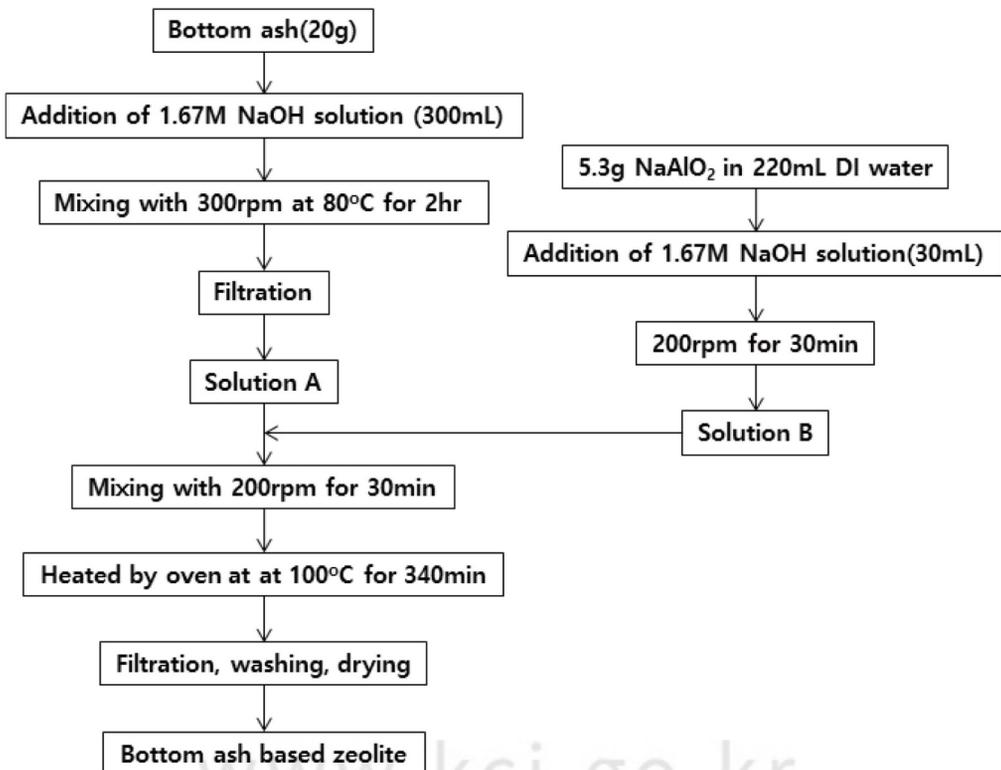


Figure 2. Bottom ash zeolite synthesis using two-step method

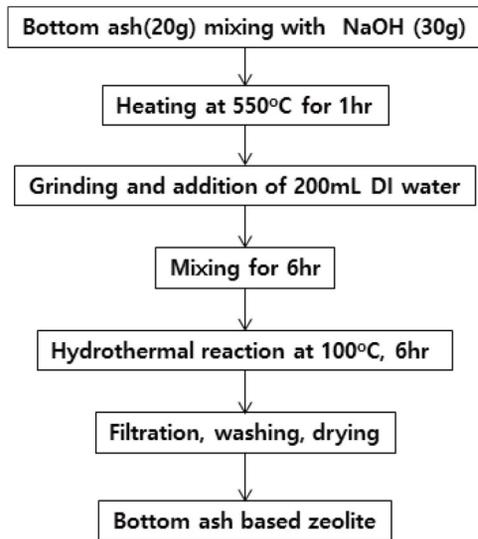


Figure 3. Bottom ash zeolite synthesis using Fusion method

은 전처리 후 바닥재의 성분 비유를 확인하기 위해 실시한 XRF(X-ray fluorescence)(ZSX Primus-II, Rigaku, Japan)분석 결과이며 Si과 Al의 성분 비율은 각각 51.6%, 29.3%으로 다른 성분에 비해 높은 비율을 차지하고 있었다.

바닥재를 이용한 제올라이트 합성에는 석탄재를 이용하여 제올라이트를 합성할 수 있는 방법으로 알려진 one-step method(Ziejewska et al. 2023)과 two-step method(Praipipat et al. 2023), fusion method(Angaru et al. 2021)을 사용하였으며 각 합성 방법을 Figure 1~3에 나타내었다. One-step 제올라이트 합성 과정은 방법에 따라 다르나 기본적인 원리는 알칼리 환경에서 바닥재 중 SiO_4^{4-} 과 AlO_4^{5-} 를 활성화 시켜 aluminosilicate gel을 생성한 후 열 및 압력을 가하여 제올라이트 결정을 형성하는 것이다.

2. 바닥재 기반 제올라이트의 특성 평가

합성된 제올라이트의 CEC(cation exchange capacity)

측정은 농촌진흥청에서 고시한 방법에 따라 제올라이트 5 g을 1 M NH_4OAc 용액에 50 mL 넣고 30분간 진탕하고 0.45 μm membrane filter로 여과하였다(국립농업과학원 2010). 이후 용액 중 Na, K, Mg, Ca의 농도를 ICP-OES(Abio 200, Perkinelmer, MA, USA)를 이용하여 분석하고 CEC(cmolc/kg)를 계산하였다. 제올라이트 결정성 분석에는 XRD(X-ray Diffractometer)(D8 Discover, Bruker, Billerica, MA, USA)가 사용되었으며 표면의 관능기 분석에는 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectrometer)(Cary 610, Agilent, Palo Alto, CA, USA)을 사용하였으며 비표면적 및 기공 부피 분석을 실시하였다(ASAP 2420, Micromeritics, Norcross, GA, USA).

3. 토양배양실험

합성 방법에 따른 바닥재 기반 제올라이트의 오염 토양 중 중금속 안정화 성능을 비교평가 하기 위해 토양배양실험을 실시하였다. 토양배양실험에서는 경북 봉화군 인근 제련소 부지 표토(0~15 cm)에서 채취한 실제 중금속 오염토양이 사용되었으며 Cd, Cu, Pb, Zn의 농도가 1지역 대책기준을 초과하는 것으로 확인되었다. Table 2는 토양오염공정시험기준에 따라 분석한 오염토양의 중금속 전함량이다. 현장에서 채취한 오염 토양을 실험실로 이송하고 1주일 동안 풍건(air drying)한 후 2 mm 이하로 체거름을 실시한 뒤 분석 및 실험에 사용되었다.

토양배양실험 과정은 다음과 같다. 오염토양 300 g 과 토양 무게 대비 5%(15 g)의 합성 제올라이트, 토양의 보수력(water holding capacity)의 70%에 해당하는 부피의 증류수를 혼합한 후 실험용 광구병에 넣었다. 광구병은 밀봉한 후 암조건에서 4주 동안 배양(안정화 처리)되었으며 안정화 효과를 확인하기 위해 처리 전·후 토양을 대상으로 중금속의 독성 및 이동성을 확인할 수 있는 TCLP(Toxicity Characteristics Leaching Procedure)

Table 2. Heavy metal concentration of contaminated soil

	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Concern standard	4	150	200	300
Countermeasure standard	12	450	600	900
Contaminated soil	216.40	627.56	1522.01	5666.53

Table 3. Purposes and procedure of single extraction methods

Method	TCLP	1M NH ₄ NO ₃
Purpose	EPA hazardous waste decision	Phytoavailability evaluation
Extractant (pH)	0.1 M glacial acetic acid (2.88)	1 M NH ₄ NO ₃ (4.7)
Soil solution ration (w/v)	1:20	1:2.5
Extraction condition	30 rpm, 16 h rotating at RT	20 rpm, 2 h rotating at RT
Analysis	0.45 μm membrane filtration, ICP-OES	0.45 μm membrane filtration, ICP-OES

(USEPA 1993)와 토양 중 미량원소 및 생물유효도 (bioavailability)를 확인할 수 있는 1M NH₄NO₃ 용출 시험(국가기술표준원 2009)을 실시하였다. Table 3은 TCLP와 1 M NH₄NO₃ 용출시험의 목적 및 방법을 나타내고 있다. 용출시험 결과를 바탕으로 다음의 식에 따라 안정화 효율을 계산하였으며 여기서 여기서 C₀와 C는 각각 처리 전·후 용출시험에 따른 용출액 중 중금속의 농도이다.

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

III. 결과 및 토의

1. 바닥재 기반 제올라이트의 특성 평가 결과

각 합성 방법에 따라 합성된 제올라이트의 결정성을 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과는 Figure 4와 같다. 합성 전 바닥재는 대부분 quartz(JCPDS No. 33-1161)와 mullite(JCPDS No. 75-8135)로 이루어진 것을 확인되었다(Boycheva et al. 2023). One-step method의 경우 합성 과정 이후 Na-X 형태의 제올라이트(JCPDS No. 39-0218)가 일부 형성된 것으로 나타났으나 결정성의 대부분은 quartz와 mullite인 것으로 나타났다(Ejhih et al. 2014). Two-step method는 다소 분명한 Na-A 제올라이트(JCPDS No. 43-0142) 결정성을 보였으나 quartz와 mullite가 혼합된 것으로 확인되었다(고현준 2020). 한편 Fusion method의 경우 매우 분명한 Na-A 제올라이트와 비교적 낮은 비율의 Na-X 제올라이트가 혼합된 것으로 확인되었으며 다른 합성 방법에 비해 quartz 결정성의 비율은 매우 낮았으며 mullite 결정성은 보이지 않았다. 석탄재를 이용한 제올라이트의 합성의 메커니즘은 알칼리 조건에서 Si와 Al을 활성화시킨 후 열과 압력을 가하여 제올라이트를 결

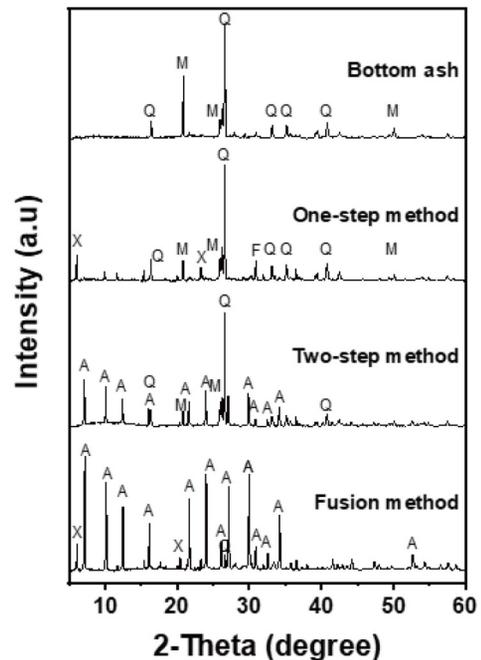


Figure 4. XRD patterns of bottom ash based zeolites with different synthesis methods (Q=quartz, M=mullite, X=Na-X zeolite, A=Na-A zeolite)

정화하는 것이며 Na-A와 Na-X의 Si/Al의 비율은 각각 1.00, 1.24인 것으로 알려져 있다(Corner et al. 2014). One-step method의 경우 알칼리 처리 과정에서 활성화된 Si이 Al에 비해 더 많았으며 전체적으로 활성화된 Si과 Al의 양이 상대적으로 적기 때문에 형성된 제올라이트의 피크가 바닥재의 quartz에 비해 약하게 나타난 것으로 판단된다. Two-step method는 결정화 단계 이전에 추가적인 Al을 추가해주기 때문에 Si과 Al의 몰 비율이 1:1로 조정된 것으로 판단된다.

바닥재 기반 제올라이트의 기공 특성을 비교하기 위해 비표면적과 총 기공 부피를 분석하였다(Figure 5). 합성 전 바닥재의 비표면적은 4.56 m²/g이었으며 합성

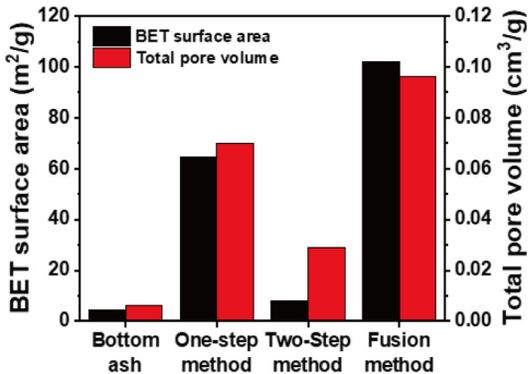


Figure 5. Pore properties of bottom ash zeolites with different synthesis methods

후 각각 64.52 m²/g(One-step method), 8.03 m²/g(Two-step method), 102.06 m²/g(Fusion method)으로 증가하는 경향을 보였다. 총 기공 부피는 합성 전 바닥재가 0.006 cm³/g 이었고 합성 후 각각 0.07(One-step method), 0.029(Two-step method), 0.096 cm³/g(Fusion method)으로 증가하였다. Fusion method에 의해 합성 제올라이트는 다른 합성 방법 대비 가장 높은 비표면적과 총 기공 부피를 보유하는 것으로 나타났으며 이는 합성 전 대비 각각 약 22.4배, 16.0배 더 증가된 수준이다. 이는 상업용 Na-A 제올라이트의 비표면적이 약 560 m²/g (Sowunmi et al. 2018)인 점을 고려할 때 Fusion method의 높은 비표면적은 Na-A 제올라이트의 형성에 기인하는 것으로 판단된다.

Figure 6은 각 합성 방법별 바닥재 기반 제올라이트

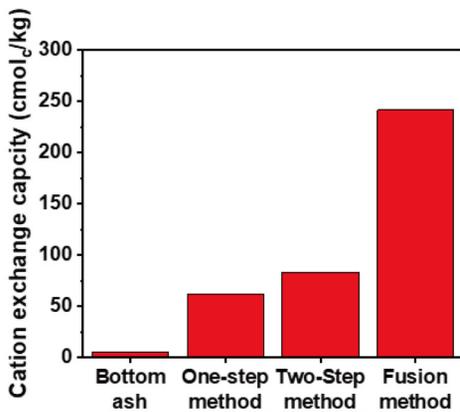


Figure 6. Cation exchange capacities of bottom ash zeolites with different synthesis methods

의 CEC를 비교한 것이다. XRD 분석 결과에서 다른 합성 방법에 비해 더 높은 비율의 Na-A 결정성을 보유하는 것으로 확인된 Fusion method에 의한 제올라이트의 CEC는 241.55 cmol_c/kg으로 나타났다. 이는 바닥재 (5.60 cmol_c/kg), One-step method(62.26 cmol_c/kg), Two-step method(83.11 cmol_c/kg)에 매우 높은 수준이며 바닥재 대비 약 43.13배 더 높은 수준이다. 이러한 현상은 Na-A 제올라이트(Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈·27H₂O)의 Si과 Al의 몰 비율은 1:1 으로 다른 제올라이트에 비해 상대적으로 높은 Al 몰 비율을 가지며 이로 인해 구조 내에 동형 치환에 의한 음하전을 중화하는 counter cation이 상대적으로 많이 존재할 수 있기 때문이다(Sun et al. 2016).

합성 방법별 제올라이트의 표면 관능기를 알아보기 위해 FT-IR 분석을 실시하였으며 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Wavenumber 약 3350 cm⁻¹ 부근에서 넓게 형성되는 피크는 중금속의 화학적 흡착에 기여할 수 있는 산소 관능기인 O-H(hydroxyl group)의 존재를 의미하며 약 960 cm⁻¹ 부근에서 형성되는 피크는 Si-O 또는 Al-O 결합을 의미하며 제올라이트의 표면에서 관찰되는 피크로 알려져 있다(Angaru et al. 2021). XRD 분석결과와

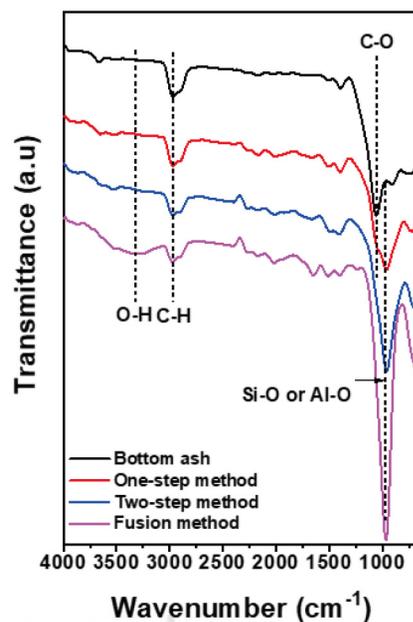


Figure 7. FT-IR spectra of bottom ash zeolites with different synthesis methods

같이 다른 합성 방법에 비해 높은 비율의 제올라이트가 형성되었기 때문에 Fusion method는 FT-IR 분석에서 Si-O 또는 Al-O 결합을 의미하는 피크가 더 강하게 나타난 것으로 판단된다.

특성평가 결과를 종합하였을 때 Fusion method는 사용된 합성 방법 중 가장 높은 CEC와 비표면적 그리고 풍부한 산소 관능기를 보유하는 것으로 나타났는데 이는 다른 합성 방법에 비해 더 많은 비율의 Na-A 또는 Na-X 제올라이트가 형성되었기 때문이다. 또한 Fusion method에 의한 바닥재 기반 제올라이트는 높은 CEC와 풍부한 산소 관능기를 보유하기 때문에 오염토양 중 중금속의 이온 교환 및 화학적 흡착에 유리하며 결과적으로 효과적인 안정화 처리를 수행할 수 있을 것으로 예상된다.

2. 토양배양실험 결과

제련소에서 채취한 실제 중금속 오염토양을 대상으로 토양배양실험을 실시하여 합성 방법별 제올라이트

의 중금속 안정화 성능을 비교 평가하였다. 안정화제로서 바닥재 기반 제올라이트를 오염토양에 적용하고 4주 후 단일용출법(TCLP, 1 M NH₄NO₃)을 이용하여 용출액 중 중금속의 농도를 비교하였다.

USEPA의 토양 및 폐기물의 위해성을 평가하는 TCLP 시험에 의한 오염토양 중 중금속의 처리 전·후 용출 특성 및 안정화 효율을 Figure 8에 나타내었다. Cd와 Pb의 경우 처리 전 토양의 농도가 각각 8.15 mg/L, 8.49 mg/L로 TCLP의 허용 기준치인 1.0 mg/L, 5mg/L를 초과하는 것으로 나타났다. Cd의 경우 안정화 처리 후 농도가 감소되었으나 허용 기준치를 만족시키는 제올라이트는 없는 것으로 나타났다. 이 중 Fusion method의 Cd 안정화 효율은 18.86%로 다른 합성 방법에 비해 비교적 높은 안정화 효율을 보였다. Pb의 경우 Fusion method는 처리 후 농도가 3.36 mg/L으로 기준치(5.0 mg/L)를 만족시킨 반면 다른 합성 방법은 기준치를 초과하는 농도를 보이는 것으로 확인되었다. Cu, Zn의 경우 또한 Fusion method의 안정화 효율은 각

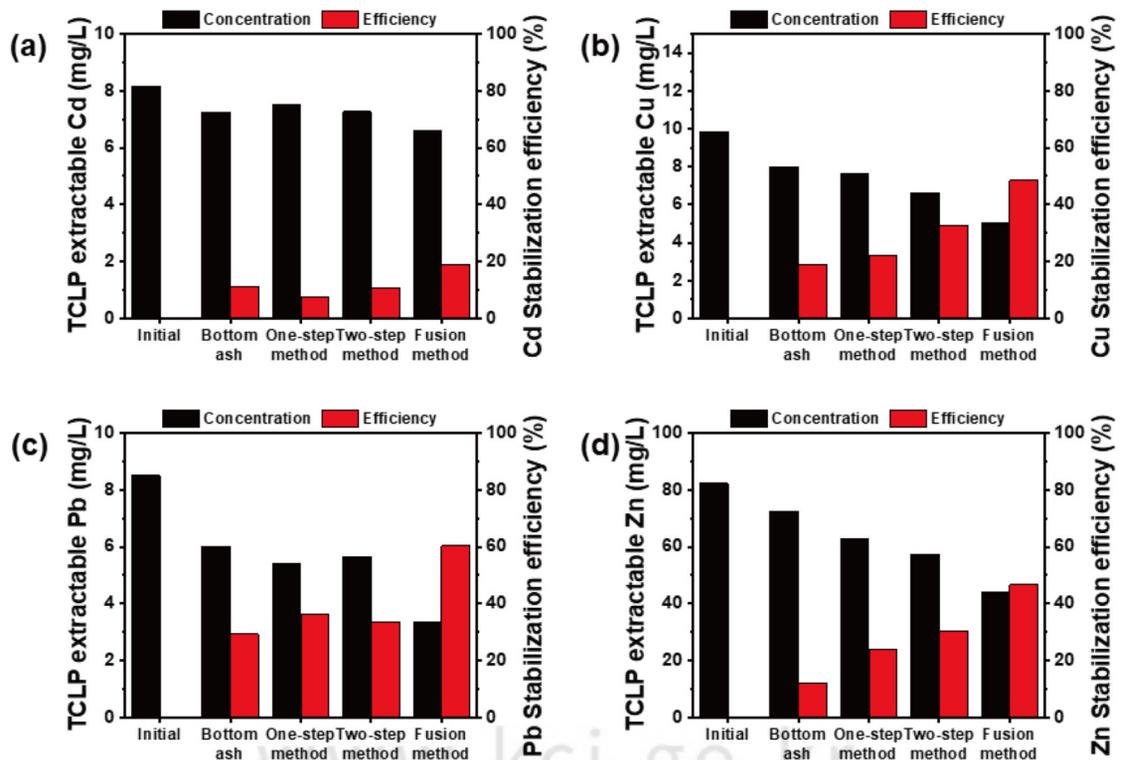


Figure 8. TCLP extractable heavy metals concentrations and stabilization efficiencies; (a) Cd, (b) Cu, (c) Pb, (d) Zn.

각 48.48%, 46.76%로 가장 큰 안정화 효율을 보이는 것으로 나타났다. TLCP 용출시험 결과에 따르면 Fusion method에 의해 합성된 제올라이트는 오염토양 중 중금속의 이동성 및 위해성을 저감하는 성능이 다른 합성 방법에 비해 더 뛰어난 것으로 판단된다.

Figure 9는 오염토양 중 중금속의 생물학적유효도를 평가하는 1 M NH₄NO₃ 용출시험에 대한 결과이다. 먼저 Cd의 경우 바닥재와 다른 합성 방법의 경우 안정화 효율이 18.47%~36.36%인 반면 Fusion method의 경우 안정화 처리 후 농도가 검출 한계 미만으로 감소되어 안정화 효율을 100% 보였다. Pb에 대한 안정화 효율은 30.95%이었으며 10.12%~10.71% 수준을 보인 다른 합성 방법에 비해 상대적으로 양호한 수준인 것으로 확인되었다. Cu와 Zn 또한 Fusion method는 각각 95.56%, 93.28%으로 우수한 하였으며 다른 합성 방법이 효율이 0%~13.92%(Cu), 7.97%~21.72%(Zn)인 것에 비해 상대적으로 매우 높은 수준을 보였다. 이러한 1 M NH₄NO₃ 용출시험 결과는 Fusion method에 의한 바닥재 기반

제올라이트가 오염토양 중 중금속의 생물학적유효도를 감소시키는 성능이 다른 합성 방법에 비해 더 뛰어난 것을 의미한다.

토양배양실험 결과에 따르면 Fusion method를 이용한 바닥재 기반 제올라이트는 가장 높은 안정화 성능을 가지는 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 특성평가 결과에서 확인한 바와 같이 Fusion method는 바닥재를 이용하여 Na-A 제올라이트를 형성하는데 가장 효율적이며 높은 비율의 Na-A 제올라이트를 보유한 바닥재 기반 제올라이트는 상대적으로 높은 CEC와 넓은 비표면적, 표면 산소관능기를 보유하기 때문에 토양 중 이동성 중금속을 이온 교환 및 흡착에 의해 고정화하기 유리하기 때문인 것으로 판단된다. LI 등(2024)의 연구 결과를 살펴보면 비산재를 이용한 Na-A 제올라이트를 Pb 및 Cd 오염토양에 적용한 결과 용출시험에서 약 60%(Pb), 30%(Cd) 효율로 안정화된 것으로 확인되었다. 또한 BCR 연속추출에서 acid-extractable 형태가 감소되었으며 안정적인 reducible, residual 형태

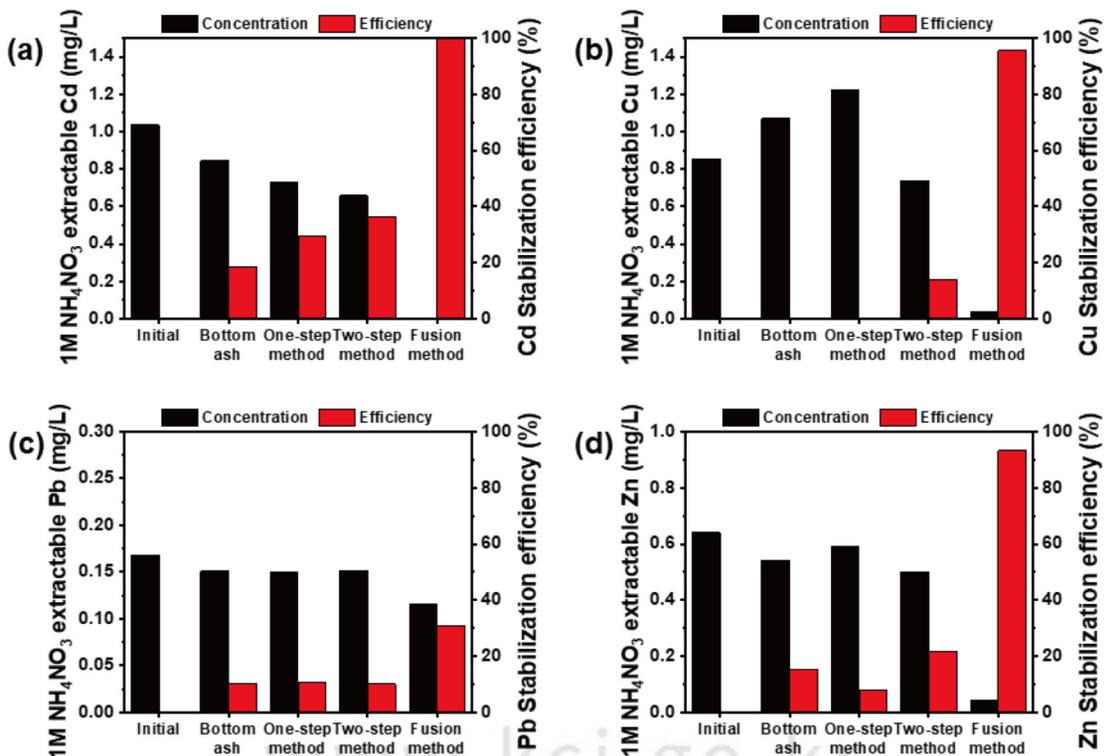


Figure 9. 1 M NH₄NO₃ extractable heavy metals concentrations and stabilization efficiencies; (a) Cd, (b) Cu, (c) Pb, (d) Zn.

가 증가된 것으로 나타났다. 토양배양실험에서 TCLP 및 1 M NH_4NO_3 용출액 중 중금속이 감소된 것은 Li 등 (2024)의 연구와 같이 오염토양 중 중금속의 존재형태가 바닥재 기반 제올라이트에 의해 처리 전 대비 안정적인 형태로 변환된 것으로 판단된다(Li et al. 2024).

IV. 결론

본 연구에서는 화력발전소에서 발생하는 바닥재를 이용하여 제올라이트를 합성하고 이를 오염토양 중 중금속의 위해성을 저감할 수 있는 안정화제로서 적용하고자 하였으며 각 합성 방법별 제올라이트의 특성 및 안정화 성능을 비교 하고자 하였다. 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. One-step method, Two-step method, Fusion method를 이용하여 바닥재 기반 제올라이트를 합성하였으며 XRD 분석 결과에 따르면 형성되는 제올라이트는 Na-A 또는 Na-X 이며 Fusion method를 사용하였을 때 높은 비율의 Na-A 제올라이트가 형성되었다.
2. 특성평가 결과 Fusion method는 상대적으로 높은 CEC, 넓은 비표면적, 산소 관능기를 보유하는 것으로 확인되었는데 다른 합성 방법에 비해 Na-A 제올라이트가 더 많이 형성되었기 때문이다.
3. 실제 제련소 토양을 사용한 토양배양실험 결과에서 Fusion method는 가장 높은 중금속(Cd, Cu, Pb, Zn)에 대한 위해성 저감 성능을 보였는데 이는 Na-A 제올라이트의 높은 CEC에 의한 양이온 교환과 표면 산소 관능기에 의한 중금속의 화학적 흡착에 기인한 것으로 판단된다.
4. 바닥재 기반 제올라이트의 합성은 기존 바닥재의 낮은 재활용율의 개선에 유용할 것으로 예상되며 Fusion method에 의한 바닥재 기반 제올라이트는 중금속 오염토양의 위해성을 저감할 수 있는 안정화제로서 적용 가능성이 높을 것으로 예상된다.

사사

본 연구는 2024년도 안산녹색환경지원센터의 지원(24-07-04-60-61)과 한국환경산업기술원의 지원(RS-2023-00230451)을 받아 수행된 연구입니다.

References

- Angaru, G. K. R., Choi, Y. L., Lingamdinne, L. P., Choi J. S., Kim, D. S., Koduru, J. R., Chang, Y. Y. (2021). Facile synthesis of economical feasible fly ash-based zeolite-supported nano zerovalent iron and nickel bimetallic composite for the potential removal of heavy metals from industrial effluents, *Chemosphere*, 267, 128889.
- Angaru, G. K. R., Choi, Y. L., Lingamdinne, L. P., Koduru, J. R., Yang, J. K., Chang, Y. Y., Karri, R. R. (2022). Portable SA/CMC entrapped bimetallic magnetic fly ash zeolite spheres for heavy metals contaminated industrial effluents treatment via batch and column studies, *Scientific reports*, 12, 3430.
- Boycheva, S., Szegedi, A., Lazar, A., Popov, C., Popova, M. (2023). Advanced high-iron coal fly ash zeolites for low-carbon emission catalytic combustion of VOCs, *Catalysis Today*, 418, 114109.
- Cetin, H., Fener, M., Gunaydin, O. (2006). Geotechnical properties of tire- cohesive clayey soil mixtures as a fill mixture, *Eng Geol.*, 88, 110-120.
- Corner, P. K., Munthali, M. W., Johan, E., Matsue, N. (2014). Comparative Study of Copper Adsorptivity and Selectivity toward Zeolites, *American Journal of Analytical Chemistry*, 5, 395-405.
- Ejhieh, A. N., Chermahini, F. K. (2014). Incorporated ZnO onto nano clinoptilolite particles as the active centers in the photodegradation of phenylhydrazine, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 695-704.
- Franus, W., Wdowin, M., Fanus, M. (2014). Synthesis and

- characterization of zeolites prepared from industrial fly ash, *Environmental Monitoring and Assessment*, **186**, 5721-5729.
- Hollman, G. G, Steengruggen, G., Janssen-Janssen-Jurkovičová, M. (1999). A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash, *Fuel*, **78**, 1225-1230.
- 국가기술표준원, (2009). 토양의 질 - 질산암모늄 용액을 이용한 토양 중 미량 원소의 추출, *KS I ISO 19730:2000*, 산업통상자원부.
- KATS, (2009). Soil quality - Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution, *KS I ISO 19730:2000*, Ministry of trade Industry Energy.
- 한국환경정책평가연구원, (2014). 화력발전소 회처리 에 따른 환경영향 최소화방안 연구(I), *사업보고서 2014-02-01*, 한국환경정책평가연구원.
- KEI. 2014, Minimizing environmental impact in accordance with the thermal power plant ash management(I), *Project report 2014-02-01*, KEI.
- 고현준 & 고용식, (2020). 정수슬러지를 이용한 제올라이트의 합성 및 특성연구, *재자원화기술*, **26**(4), 263-269.
- Ko, H. J., & Ko, Y. S. (2020). Synthesis and Characterization of Zeolite Using Water Treatment Sludge, *Clean Technol.*, **26**(4), 263-269.
- Koshy, N., Singh, D. N. (2016). Fly ash zeolites for water treatment applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**(2), 1460-1472.
- Kumar, M. M, Jena, H. (2022). Direct single-step synthesis of phase pure zeolite Na-P1, hydroxy sodalite and analcime from coal fly ash and assessment of their Cs⁺ and Sr²⁺ removal efficiencies, *Microporous and Mesoporous Materials*, **333**, 111738.
- Kumpiene, J., Larerkvist, A., Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - a review, *Waste Management*. **28**, 215-225.
- Li, C., Zhang, Q., Zhang, X., Li, K., Yuan, F., Sun, Z. (2024). The stabilization ability of NaA zeolite derived from fly ash for lead and cadmium in soil: Mechanisms and evaluation of effectiveness, *Science of The Total Environment*, **942**, 173834.
- Mahabadi, A. A, Hajabbasi, M. A., Khademi, H., Kazemian, H. (2007). Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite, *Geoderma.*, **137**, 388-393.
- 국립농업과학원, (2010). 토양화학분석법, 발간등록번호 11-1390802-000282-01, 농촌진흥청.
- NAAS. 2010, Methods of Soil Chemical Analysis. RDA.
- Praipipat, P., Jangkorn, S., Ngamsrach, P. (2023). Powdered and beaded zeolite A from recycled coal fly ash with modified iron (III) oxide-hydroxide for lead adsorptions, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **20**, 100812.
- Sowunmi, A. R, Folayan, C. O., Anafi, F. O., Ajayi, O. A., Omisanya, N. O., Obada, D. O., Dodoo-Arhin, D. (2018) *Data in Brief*, **20**, 90-95.
- Sun, H., Wu, D., Liu, K., Guo, X., Navrotsky, A., (2016). Energetics of Alkali and Alkaline Earth Ion-Exchanged Zeolite A, *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**(28), 15251-15256.
- USEPA, (1992). Toxicity characteristics leaching procedure, *USEPA method 1311*, USEPA.
- Ziejewska, C., Gerla, A., Lach, M., Marczyk, J., Hordynska, M., Szechynska-Hebda, M., Hebda, M. (2023). Eco-friendly zeolites for innovative purification of water from cationic dye and heavy metal ions, *Journal of Cleaner Production*, **405**, 136947.