

천연제올라이트에 담지된 Ni/Fe 이중금속 복합소재 대량생산 및 TCE 원위치 정화 적용 가능성 연구

최민희¹ · Police Anil Kumar Reddy² · 윤선호² · 배성준^{2*}

¹건국대학교 대학원 환경공학과

²건국대학교 사회환경공학부

Assessment of the Mass Production of Ni/Fe Bimetallic Composite Supported by Natural Zeolites for in-situ TCE Degradation

Minhee Choi¹ · Police Anil Kumar Reddy² · Sunho Yoon² · Sungjun Bae^{2*}

¹Department of Environmental Engineering, Graduate School of Konkuk University, Seoul 05029, Korea

²Department of Civil and Environmental Engineering, Konkuk University, Seoul 05029, Korea

ABSTRACT

The mass production of Ni/Fe bimetallic composite supported by natural zeolites (Ni/Fe@Zeolite) was conducted through pilot testing to implement in-situ remediation technology for soil and groundwater contaminated by trichloroethylene (TCE). Based on the successful outcomes of lab-scale synthesis, a bulk-scale production process was proposed, along with optimized pre-treatment and synthesis protocols. The pilot test determined optimal conditions for the alkali treatment of zeolite for enhanced yield and appropriate storage methods to prevent the oxidation of Ni/Fe@Zeolite. The bulk-synthesized Ni/Fe@Zeolite exhibited characteristics consistent with those of the lab-synthesized material. Additionally, improved delivery efficiency and reduced aggregation of Ni/Fe@Zeolite in porous media were confirmed through the use of natural zeolite support. Batch experiments for TCE degradation showed a removal efficiency of 32.45% using bulk-synthesized Ni/Fe@Zeolite, with the well-coated nickel (Ni) on the nZVI surface facilitating reductive TCE dechlorination. The sandbox test simulating in-situ TCE degradation demonstrated a decomposition efficiency of 39.78%, indicating that bulk-produced Ni/Fe@Zeolite could effectively target TCE and achieve dechlorination to ethylene and ethane without causing pore clogging. Acute ecotoxicity tests indicated no adverse effects, highlighting the significant potential of bulk-synthesized Ni/Fe@Zeolite as an eco-friendly in-situ remedial material for TCE degradation.

Key words : Trichloroethylene (TCE), Nanoscale zero-valent iron (nZVI), Natural zeolite, In-situ remedial material, Bulk synthesis process

1. 서 론

염소계 유기 화합물인 Trichloroethylene (TCE)는 반도체 공장, 금속세정공정 등 다양한 산업분야에서 널리 사용되는 화학 물질로, 그 광범위한 산업적 활용으로 인해 토양, 대기 및 수체로의 비의도적 유출에 따른 심각한 환경오염

사례가 빈번하게 보고되고 있다(Huang et al., 2014). TCE로 오염된 토양 및 지하수의 복원을 위한 여러 기술 중, 입자상 환원제를 이용한 원위치복원공법(In-situ remediation technology)이 주목 받고 있으며, 그 중에서도 나노 크기의 영가철(Nanoscale zero-valent iron, nZVI)은 사용의 용이성, 저비용 및 친환경적 특성으로 광범위하게 활용되고 있다(Mdlovu et al., 2018; Zhang et al., 2022). 그러나 nZVI의 빠른 응집 및 부식으로 인해 토양 및 지하수 복원 과정에서 기술적 어려움을 초래한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 nZVI 기반의 이중금속 나노소재를 합성하여 반응성을 높이는가 하면, 다공성 지지체를 활용한 nZVI 고정화 및 고분자를 이용한 nZVI 표면 코팅을 통해 토양 공극 내 이동성을 향상시키는 다양한 접근법이 연구되어 왔다

주저자: 최민희, 건국대학교, 박사과정

공저자: 윤선호, 건국대학교, 박사후 연구원; 폴리스 아닐 쿠마르 레디(Police Anil Kumar Reddy), 건국대학교, 연구교수

*교신저자: 배성준, 건국대학교, 부교수

E-mail: bsj1003@konkuk.ac.kr

Received : 2024. 10. 25 Reviewed : 2024. 11. 18

Accepted : 2024. 12. 04 Discussion until : 2025. 02. 28

(Li et al., 2017; Li et al., 2020; Tian et al., 2020).

특히, 이중금속 시스템에서 nZVI는 전자 공여체로서 작용하고, 두 번째 금속은 생성된 수소를 포집 및 수소 원자로 변환하는 과정을 촉진하여 nZVI의 환원 반응성을 크게 향상시킨다(He et al., 2018). 이러한 과정은 금속 간 상호작용을 통해 전자 전달 경로를 개선하며, 생성된 수소가 TCE의 추가적인 환원 반응에 기여할 수 있도록 한다. 이에 따라 팔라듐(Pd), 니켈(Ni), 은(Ag), 백금(Pt) 및 구리(Cu)와 같은 다양한 금속이 nZVI 기반 이중금속 나노소재 합성에 적용되어 왔으며, 특히 니켈(Ni)은 수소 원자 및 염소계 유기 화합물에 대한 높은 흡착력으로 Ni-Cl 결합을 형성할 수 있음에 따라 염소계 유기 화합물의 탈염소화를 위한 귀금속 대체 저비용 보조 금속(Secondary metal)으로 주목받고 있다(Kumar et al., 2017).

그러나 nZVI 기반 이중금속 나노소재는 응집에 따른 낮은 이동성 및 분산성 문제로 토양 및 지하수 내 오염 근원지에 도달하지 못하는 한계가 있다. 이러한 취약점을 극복하기 위해 최근에는 nZVI 안정화제 사용보다는 바이오차, 벤토나이트, 카올리나이트, 제올라이트 및 활성탄과 같은 지지체를 활용한 nZVI의 고정화를 통해 분산성, 안정성 및 반응성을 개선하는 연구에 주목하고 있다(Ezzatahmedi et al., 2017; Zhang et al., 2020). 이러한 지지체 물질은 금속 나노입자의 안정화를 도모함과 동시에 친환경적이고 경제적이어야 하며, 실제 오염부지에 원위치 공법으로 적용이 가능해야 한다. 이에 따라, 천연제올라이트가 풍부한 매장량과 저비용 확보 가능성으로 대규모 적용이 용이할 뿐만 아니라 화학적 안정성, 높은 비표면적, 다양한 오염물질에 대한 우수한 흡착 능력으로 인해 염소계 유기 화합물로 오염된 토양 및 지하수의 실질적 복원에 있어 유망한 지지체로 평가받고 있다(Kaliya Perumal Veerapandian et al., 2022; Valdés et al., 2021). 하지만, 천연 제올라이트에는 비정질 실리카 및 석영(amorphous silica and quartz)과 같은 규산염 불순물을 포함하고 있어 금속 이온 담지에 필요한 활성 부위가 제한되며 지지체로서 직접적인 활용에는 한계가 있다. 따라서 천연 제올라이트를 고순도 합성 제올라이트 또는 상용화된 제올라이트의 대안으로 활용하기 위해서는 물리화학적 특성을 향상시키기 위한 활성화 또는 개질공정이 필수적이다. 다양한 전처리 방법 중, 알칼리성 용액을 이용한 천연 제올라이트의 개질은 탈규화(desilication)과정을 통해 특별한 결정성 변화 없이 불순물의 용해와 기공 구조 개선이 가능하다(El-Arish et al., 2022). 이러한 알칼리 전처리는 금속의 효과적인 함침을 촉진하여 나노입자의 균일한 분포와 응집 방지에 중요한 역할을

할 수 있다.

지금까지 nZVI 기반 이중금속 나노소재의 원위치 지중 정화 소재로서의 활용을 위한 연구는 주로 실험실 규모(Lab-scale)에서 수행되었으며, 회분식 반응실험이나 토양 컬럼 실험에 제한된 방법론적 평가가 대부분이다. 아직도 nZVI합성의 대규모 확장과 관련한 보고는 부족하지만, 몇 가지 batch 반응기 프로토타입(prototype)이 설계된 바 있고(Stefaniuk et al., 2016; Ravikumar et al., 2016), 해외에서는 이미 표면개질 상업용 nZVI의 제조와 이들 기술의 상용화가 이루어져 실제 부지에 적용평가 한 사례가 다수 존재 한다(Elliott and Zhang, 2001; Kocur et al., 2014). 국내에서도 nZVI 소재를 활용한 현장 규모 파일럿 실험이 수행된 바 있으나, 여전히 현장 적용성 연구는 부족한 상황이며, 대량 생산 소재는 해외로부터 구입한 상업용 nZVI에 의존하고 있는 실정이다(Ahn et al., 2014).

본 연구에서는 국내 천연 제올라이트를 지지체로 활용하여 Ni/Fe 이중금속 복합소재를 합성하였고, 간단한 알칼리 전처리를 도입하여 천연 제올라이트의 물리화학적 특성을 개선함에 따라 금속 나노입자의 영감현상을 보다 효과적으로 방지하고자 하였다. 실험실 규모 합성을 확장하여 대규모 합성 설비를 통해 소재(Ni/Fe@Zeolite)의 대량 생산 가능성을 평가하였으며, 균질한 공극 매체가 형성된 Sandbox 반응기에서 TCE 원위치 복원 모사 실험을 수행하였다. 이를 통해 대량 합성된 nZVI 기반 이중금속 복합소재의 실제 지중정화소재로서의 적용 가능성을 처음으로 평가 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용된 천연 제올라이트는 국내 경상북도 포항 지역에서 공급받아 사용하였다. 제올라이트의 알칼리 전처리에는 Sodium hydroxide (NaOH, 97.0%, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea)가 사용되었다. 천연제올라이트에 담지된 Ni/Fe 이중금속 복합소재의 합성을 위해, Iron(III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, Sigma-Aldrich Inc., USA), Nickel chloride(II) hexahydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea), Sodium borohydride (NaBH_4 , 98%, Sigma-Aldrich Inc., USA) 및 Ethyl alcohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 94.5%, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea)이 사용되었다. 실험실 규모 합성에 사용된 액체 시료는 모두 탈이온수(18.2 MΩ cm, Barnstead Nanopure Water System, Lake Balboa, CA,

USA)로 준비되었으며, 시약은 일급(Extra pure grade) 또는 ACS 등급을 사용하였다. 대량 합성 공정에서는, 공업용(Technical grade) Sodium hydroxide flakes (NaOH), Iron sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 및 Nickel chloride hexahydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 시약과 전자용(Electronic grade) Sodium borohydride powder (NaBH_4 , 95%, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea), 일급 Denatured ethyl alcohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95%, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea)이 사용되었다.

TCE 반응실험을 위해 Trichloroethylene (TCE, 99.5%, Sigma-Aldrich Inc., USA)과 Methyl alcohol (CH_3OH , 99.5%, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea)을 사용하여 TCE 표준원액을 제조하였고, 관련 샘플은 모두 2시간 동안 아르곤(Ar) 가스로 처리한 탈산소된(deoxygenated) 탈이온수로 준비되었다. TCE 원위치 정화 모사 실험을 위해 주문진 표준사(≤ 0.3 mm)를 사용하여 Sandbox 반응기에 균질한 다공성 매질을 조성하였다.

2.2. 천연 제올라이트에 담지된 Ni/Fe 이중금속 복합소재 (Ni/Fe@Zeolite) 합성

본 연구에서는 천연 제올라이트의 불순물 제거를 위해 먼저 알칼리 전처리를 수행하였다. 2 g의 천연 제올라이트

트 분말을 20 mL의 0.1 M NaOH 용액이 담긴 비커에 넣고, 파라필름으로 밀봉한 후 450 rpm의 교반속도로 24 시간 동안 반응시켰다. 알칼리 처리된 천연제올라이트는 원심분리 하여 회수한 후, 세척액의 pH가 안정될 때까지 탈이온수로 최소 네 차례 이상 세척 및 여과를 반복하였다. 최종 시료는 105°C에서 24시간 동안 건조하였다.

천연 제올라이트에 담지된 Ni/Fe 이중금속 복합소재는 염화철과 염화니켈을 사용한 수소화붕소나트륨(NaBH_4) 환원법으로 합성되었다(Hwang et al., 2016; Police et al., 2022). 1 g의 알칼리 처리된 제올라이트 지지체를 탈이온수에 분산시킨 후 1분간 초음파 처리하였다. 이어서 철(5 wt%)을 도입하기 위해 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액을 제올라이트 현탁액에 첨가하고 2시간 동안 교반하였다. 제올라이트에 부착된 Fe^{3+} 은 1 M NaBH_4 용액을 천천히 떨어뜨려 나노영가철(nZVI, Fe^0)로 환원시켰다. 주입이 완료된 후에도 반응이 완전히 진행될 수 있도록 일정시간 계속 교반하였고, 검정색 생성물이 형성되었음을 확인하였다. 니켈 코팅(0.5 wt%)은 준비된 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액을 일정량 첨가한 후 30분간 추가 교반을 통해 이루어졌다. 마지막으로 고체 시료의 잔여 불순물을 제거하기 위해 에탄올로 세 번 세척하였으며, 얻어진 Ni/Fe@Zeolite는 60°C의 진공 오븐에서 6시간 동안 건조하였다.

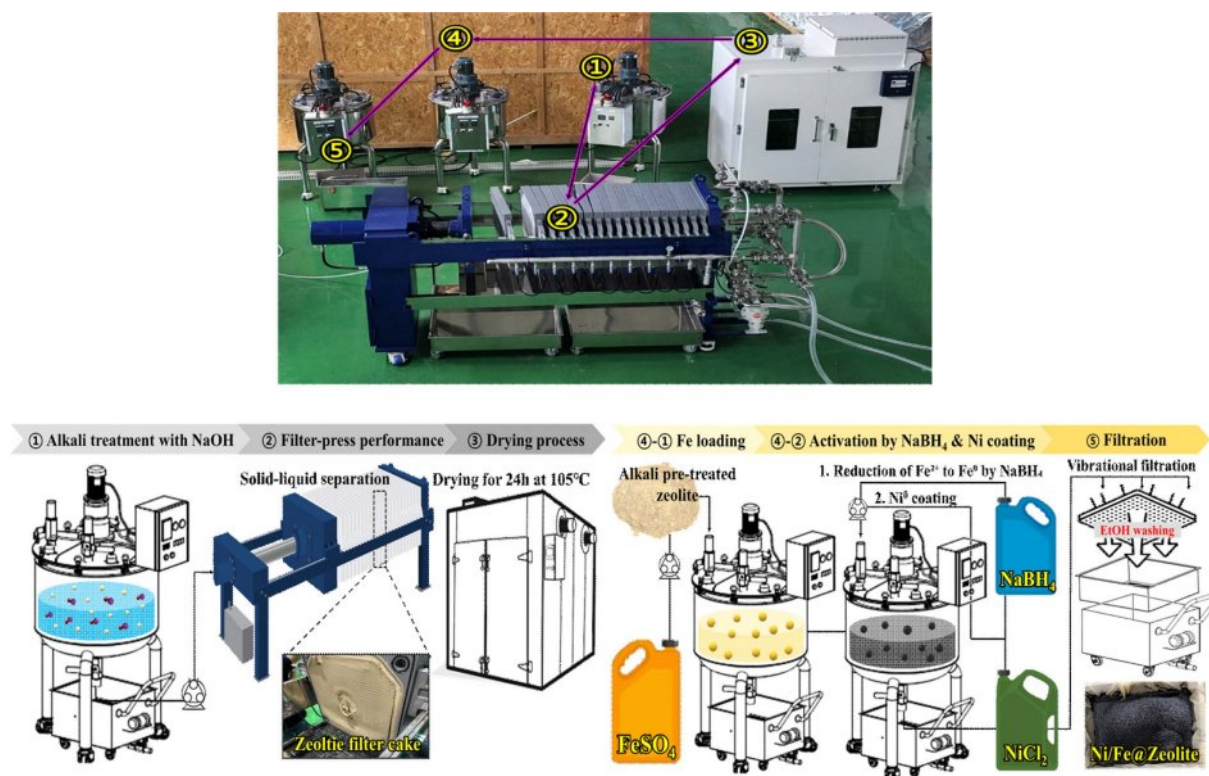


Fig. 1. Schematic for the bulk-scale synthesis process of Ni/Fe@Zeolite.

2.3. Ni/Fe@Zeolite의 대량 합성 공정

합성된 Ni/Fe@Zeolite의 대량 생산 가능성을 평가하기 위해, 실험실 규모 합성 결과를 기반으로 대량 합성 공정을 설계하였다(Fig. 1). 본 공정에는 250 L 대형 습식 반응기와 필터프레스(filter-press)가 사용되었으며, 설비 운전조건과 합성조건(농도, 부피 및 보관 환경 등)을 변화시켜 최적 조건 도출을 시도하였다. 대량 합성 과정에 영향을 미치는 주요 변수와 실험 방법은 추후 토의 및 고찰에서 상세히 다룬다. 또한, 최적 조건으로 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite에 대해 다양한 표면 분석을 수행하였고, 원위치 지중정화소재로서의 잠재력을 평가하기 위해 TCE 저감 회분식 실험과 Sandbox 실험에 적용하여 성능을 확인하였다.

천연 제올라이트에 담지된 철 함량과 영가철 비율의 정확한 분석을 위해, UV-vis spectrophotometer 및 ferrozine method를 이용하여 잔류 Fe^{2+} 농도를 측정하고, 합성과정에서 발생하는 기체를 포집하여 기체 내 수소의 분율을 가스크로마토 그래프(Gas chromatograph, GC)로 분석할 필요가 있다(Hwang et al., 2016). 그러나 본 연구에서는 현장 여건 상 실제 분석이 수행되지 않았으며, 향후 Ni/Fe@Zeolite의 상용화를 위한 대량 합성 공정에서는 소재의 성능을 보다 확실히 확보하기 위해 이러한 측정이 필수적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

2.4. TCE 저감 회분식 실험

회분식 반응 실험을 통해 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 TCE 분해능을 평가하였다. 먼저, TCE 원액을 메탄올에 희석하여 50 mM의 TCE 표준 용액을 제조하였고, 모든 실험 시료는 무산소 조건을 유지하기 위해 혐기성 챔버 안에서 준비되었다. 24 mL의 반응조(glass serum vial)에 0.02 g의 Ni/Fe@Zeolite와 19.96 mL의 탈산소된 탈이온수를 넣고, micro syringe로 40 μ L의 TCE 표준용액을 주입하여 0.1 mM 농도의 TCE 탈염소화 반응을 시작하였다. 주입 즉시 반응조는 고무마개와 알루미늄 캡으로 밀폐한

후, 혐기성 챔버에서 꺼내어 orbital mixer에 장착한 뒤 10 rpm의 교반 속도로 반응을 진행하였다. TCE의 농도는 모세관 컬럼(Rtx-1301 w/Integra-Guard, 30 m \times 0.535 mm, RESTEK, USA) 및 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 장착된 Gas chromatograph (GC, YL6500, YL Instruments)를 사용하여 측정하였다. 반응 종료 후, 회분식 반응기의 headspace 에서 gas-tight syringe를 이용하여 100 μ L의 가스 샘플을 채취한 후 20:1의 분할 비율로 GC에 수동 주입하였다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 200°C와 250°C로 설정하였으며, 분석 동안 오븐의 온도는 100°C에서 20°C/min의 속도로 200°C까지 상승시켰다. 헬륨(순도: 99.999%)가스는 carrier gas로 사용되었으며, 수소와 공기는 점화에 사용되었다.

2.5. TCE 원위치 정화 실험(Sandbox 실험)

대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 지중정화소재로서의 가능성을 평가하기 위해, 가로 220 mm, 세로 30 mm, 높이 80 mm 크기의 아크릴 Sandbox 반응기를 제작하여 TCE 원위치 정화 실험을 수행하였다(Fig. 2). 반응기 내부에는 주문진 표준시를 충전하여 다공성 매체를 형성하였으며, 0.05 mM의 TCE 오염 모사수와 1 g/L의 Ni/Fe@Zeolite 현탁액을 유입 포트를 통해 약 10 mL/min의 유량으로 지속적으로 흐르게 하였다. TCE 농도 모니터링을 위해 60분 동안 유출구에서 주기적으로 일정량의 시료를 채취하였으며, 시료는 serum vial 담아 즉시 고무마개와 알루미늄 캡으로 밀봉하였다. 각 샘플링 시점에서 회수된 샘플은 headspace 에서 gas-tight syringe를 사용하여 100 μ L의 가스 샘플을 채취한 후, GC/FID 장비에 수동 주입하여 분석하였다. GC/FID 분석의 자세한 조건은 회분식 실험의 방법과 동일하게 진행하였다. 대조군 실험(Control test)은 Ni/Fe@Zeolite 없이 탈이온수만 주입하여 진행하였으며, 물에 의한 희석 또는 증발에 의한 TCE손실을 배제하여 Ni/Fe@Zeolite의 성능을 평가하도록 하였다.

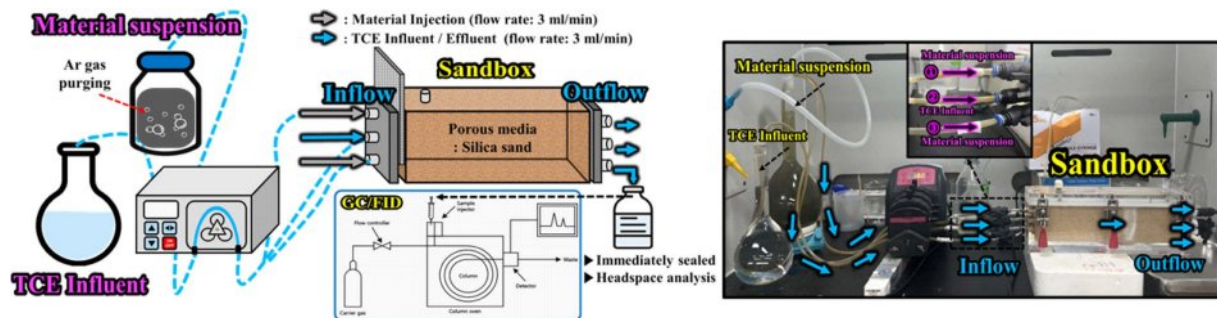


Fig. 2. Schematic representation of the in-situ flow-through TCE degradation using a sandbox setup (sandbox experiment).

대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 TCE 분해 효율은 대조 실험 결과(Control test) 곡선 및 반응실험 결과(Reaction test) 곡선 아래의 면적을 각각 적분한 것을 기반으로 계산되었다. 대조실험 곡선 적분 면적($A_{\text{control total}}$)에서 반응실험 곡선 적분면적($A_{\text{reaction total}}$)을 차감하여 제거된 TCE의 양(mg)이 산정되었다(식 (1)). 제거 효율은 질량 기준 1 g의 Ni/Fe@Zeolite 당 제거된 TCE의 양($\text{mg}_{\text{TCE}}/\text{g}_{\text{material}}$)으로 나타냈으며 제거율(%)은 식 (2)에 따라 계산되었다.

$$\text{TCE}_{\text{removed}} (\text{mg}) = A_{\text{control total}} - A_{\text{reaction total}} \quad (1)$$

$$\text{TCE}_{\text{removal}} (\%) = [(A_{\text{control total}} - A_{\text{reaction total}}) / A_{\text{control total}}] \times 100 \quad (2)$$

2.6. 표면 분석 및 생태독성 평가

실험실 규모 및 대량 합성 공정으로부터 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 특성은 X-ray Diffraction (XRD, JP/MAX-3C, Rigaku, Japan), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, K-Alpha, Thermo, USA) 및 Energy dispersive spectroscopy (EDS)가 내장된 Field Emission Transmission Electron Microscope (FE-TEM, JEM-F200, JEOL Ltd, Japan)을 통해 분석하였다.

생태독성 평가는 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite에 대한 물벼룩(*Daphnia magna*) 급성독성 시험을 수행하여 진행하였다. 시험 방법은 환경부 수질오염 공정시험기준에 따라 시행되었으며, 기본 정보는 Table 1에 나타내었다. 24 시간 및 48 시간 후에 유형저해(immobilization)와 사망 여부를 관찰하여 반수영향농도(50% Effective Concentration, EC_{50})를 산출하였다. 생태독성값(Toxicity unit, TU)은 시험기간 동안 물벼룩의 50%가 유영저해를 일으키는 농도인 EC_{50} 을 $100/\text{EC}_{50}$ 으로 환산한 값이며, 100% 시료에서 물벼룩의 0~10%에 영향이 있을 경우 TU는 0으로

Table 1. Basic information on the ecotoxicity test using *Daphnia magna*

Test organism	Unit	Daphnia magna
Exposure period	Hour	48
Test temperature	°C	20±1
No. of test organism per each concentration	Piece	20
No. of repeatability per each concentration	Piece	4
End point		EC_{50}
Test vessel		141-mL glass beaker
Test solution volume	mL	100
Type of culture solution		M4
Test concentration	mg/L	10, 50, 100, control

계산되며, 10~49%에 영향이 있을 경우에는 $0.02 \times [\text{영향 받은 퍼센트}]$ 로 TU를 계산한다. 50% 이상의 영향이 있을 경우에는 통계학적 분석 방법인 TSK (Trimmed spearman method) 또는 probit method를 사용하여 산출한다(Lee and Lee, 2014; Choi et al., 2019).

3. 결과 및 토의

3.1. Ni/Fe@Zeolite의 특성평가

실험실 규모로 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 특성은 다양한 표면 분석을 통해 평가되었다. Ni/Fe@Zeolite의 형상학적 특성을 조사하기 위해 수행한 FE-TEM 분석 결과, 천연 제올라이트 지지체 표면에 50-100 nm 크기의 Ni/Fe 이중금속 구형 나노입자가 고르게 분포하고 있음을 확인하였다(Figs. 3(a)-(f)). Ni/Fe@Zeolite의 EDS 매핑 결과(Fig. 3(g))는 제올라이트 표면에 Ni/Fe 이중금속의 존재를 명확하게 보여주며, 풍부한 Al, Si 및 O는 주로 Al_2O_3 와 SiO_2 구성된 규산염 광물인 제올라이트에서 기인함에 따라 천연 제올라이트가 Ni/Fe 이중금속의 담체로서 기능하였음을 보여준다. 특히, Fe 및 Ni 나노입자가 서로 근접하게 분포하는 것으로 나타나, 이는 나노 영가철 형성 이후 영가철 입자 표면에서 니켈의 환원이 이루어졌을 가능성을 제시한다. 또한, FE-TEM/EDS 결과는 Ni/Fe@Zeolite가 기존 나노 영가철 입자들 간의 응집을 상당히 방지하였음을 보여준다. Police et al.(2022)은 동일한 국내 광산 지역에서 공급받은 천연 제올라이트를 지지체 물질로 사용하여 Ni^0/Fe^0 이중금속의 응집을 방지한 결과, bare nZVI 대비 수분산성이 약 80% 향상되었고, 모래 컬럼 실험에서 65%의 지속적인 회수율을 보이며 개선된 이동성을 입증하였다. 따라서 본 연구에서 합성된 Ni/Fe@Zeolite는 지중정화소재로 적용 시 공극 매체 내에서 막힘 현상 없이 비교적 좋은 이동성을 유지하며, 오염 지역에 효과적으로 도달할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 4(a)는 천연 제올라이트 지지체 및 Ni/Fe@Zeolite의 XRD 분석 결과이다. 천연 제올라이트의 XRD 스펙트럼은 이산화규소 구조체인 석영(Quartz)과 실리카 및 알루미늄 사면체의 다공성 배열을 가진 클리놉틸로라이트(Clinoptilolite)와 모더니이트(Modernite) 세 가지 주요 결정구조를 나타내며, 이는 자연에서 발견되는 제올라이트의 전형적인 특징이다(Pavelić et al., 2018). Ni/Fe@Zeolite의 합성 후에도 XRD 패턴에는 유의미한 변화가 관찰되지 않았으며, Fe 및 Ni 금속 피크는 제올라이트에서 기인한 실리카 및 알루미늄 관련 피크의 강한 강도와 XRD 원소 분석 한계로

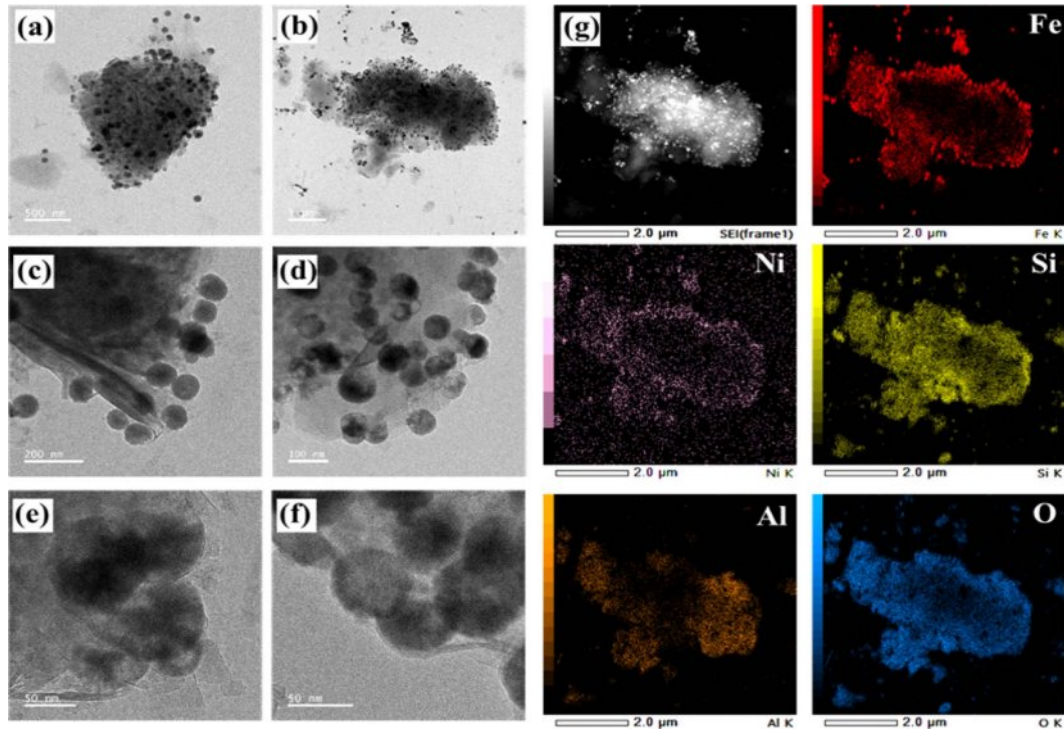


Fig. 3. FE-TEM images of Ni/Fe@Zeolite synthesized on a lab-scale ((a)-(f)) and EDS mapping of Fe, Ni, Si, Al and O (g).

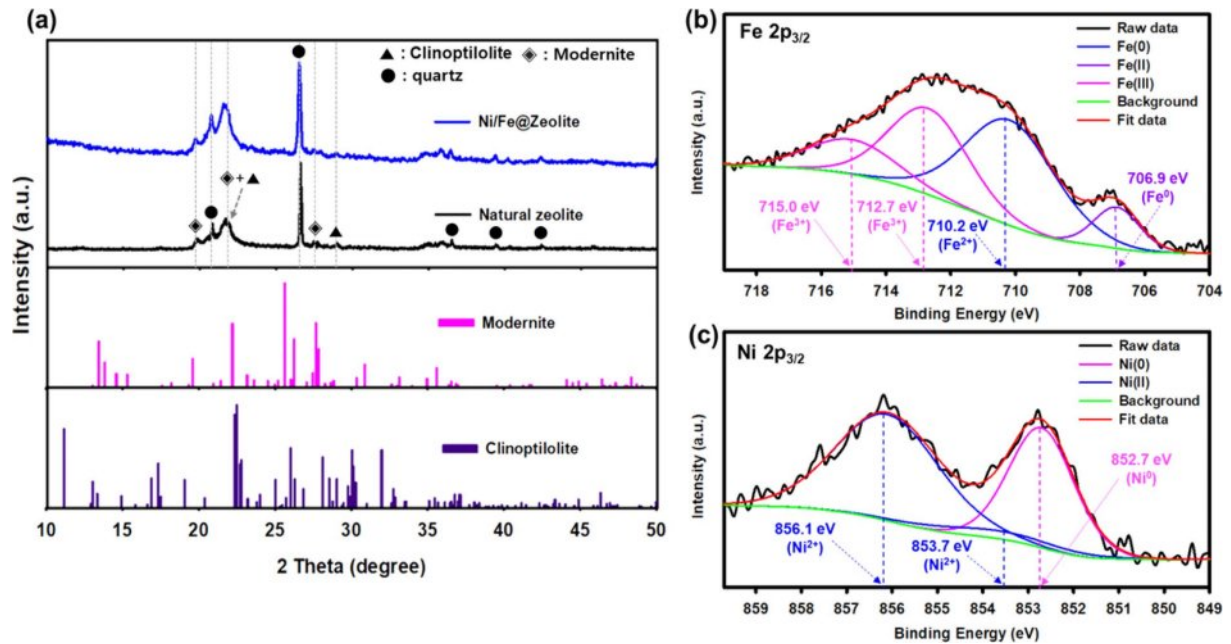


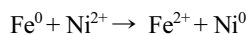
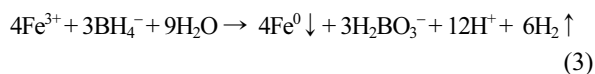
Fig. 4. XRD patterns of natural zeolite and Ni/Fe@Zeolite synthesized on a lab-scale; (a) XPS spectra of Fe 2p_{3/2}, (b) and Ni 2p_{3/2}, (c) on Ni/Fe@Zeolite synthesized on a lab-scale.

인해 관찰되지 않은 것으로 판단된다(Police et al., 2022).

XPS 분석을 통해 Ni/Fe@Zeolite에 포함된 Ni 및 Fe 원소의 자세한 산화수를 확인하였다. Fe 2p_{3/2} 스펙트럼에서는 710.2 eV에서 Fe²⁺, 712.7 eV 및 715.0 eV에서 Fe³⁺,

그리고 706.9 eV에서 Fe⁰에 해당하는 네 개의 주요 피크가 나타났다(Fig. 4(b)). 이는 식 (3)에 따라 철 이온(Fe³⁺)이 NaBH₄에 의해 환원되어 나노 영가철(Fe⁰)이 형성되었음을 명확히 보여준다. Ni 2p_{3/2} 스펙트럼에서는 853.7 eV

및 856.1 eV에서 Ni^{2+} , 852.6 eV에서 Ni^0 에 해당하는 피크를 확인하였다(Fig. 4(c)). 이는 니켈(Ni^{2+})이온이 영가철 표면에서 Ni^0 으로 환원되었음을 시사하며(식 (4)), 이 과정에서 니켈은 영가철 코어를 외부 환경의 산화로부터 차폐하는 역할과 철 산화 과정에서 발생하는 수소원자를 강하게 흡착할 수 있을 것으로 판단된다(Gao et al., 2016; Police et al., 2022; Kumar et al., 2017). 이에 따라, 합성된 천연 제올라이트에 담지된 Ni^0/Fe^0 이중금속 복합소재($\text{Ni}/\text{Fe}@$ Zeolite)는 TCE의 환원적 탈염소화에 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.



3.2. Ni/Fe@Zeolite의 대량 합성 공정

3.2.1. 최적 조건 도출 평가

Ni/Fe@Zeolite의 대량 합성 공정은 크게 천연제올라이트의 알칼리 전처리 공정과 Ni/Fe 이중금속 합성 공정으로 구분된다(Fig. 1). 알칼리 전처리 공정은 전처리 조건과 필터프레스 운전 조건을 조절하여 총 4회 수행되었으며, 그 결과는 Table 2에 요약되었다. 40 kg 및 50 kg의 제올라이트 분말을 0.1 M NaOH용액 150 L에서 처리한 결과, NaOH 용액의 농도, 사용 부피, 교반 시간 조건은 혼합 및 교반 과정에 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 예비 실험을 거쳐 1차 전처리에서 슬러리 용량(40 kg/150 L)에 따라 filter plates 3 세트를 최적으로 사용하였으나, 탈수가 미흡하여 대부분의 시료가 슬러리 형태로 남아 수율이 45% (18 kg)에 그쳤다. 용매(물) 세척은 제올라이트 표면의 미 반응 NaOH 제거의 목적으로 cake 세척 시간이 슬러지 케이크 형성에 미치는 영향은 없었고, cake 압착 탈수(squeeze)시간이 주요 운자 인자로 확인되었다. 2차 전처리에서는 squeeze 시간을 5분에서 30분으로 연장하여 수율을 60% (24 kg)로 개선하였으나, 과도하게 단단해진 슬





러지케이크로 인해 필터와의 분리가 어려운 문제가 발생하였다. 3차 처리에는 처리용량이 80 kg/300 L로 2배 증가됨에 따라 filter plates 사용 개수와 세척시간은 비례하여 조정하였고, squeeze 시간을 20분으로 감소시킨 결과 95% (76 kg) 수율로 상당한 개선을 통해 최적조건을 확인하였다. 마지막 4차 전처리에서는 50 kg 처리량에 filter plates 4 세트와 최적화된 squeeze 시간 20분을 적용하여 96% (48 kg)의 최고 수율을 확보하였다. 본 연구의 알칼리 전처리 공정 최적화는 40 kg/150 L 처리 용량 및 0.1 M NaOH 농도를 기준으로 filter plates 3 세트, cake 세척 시간 10-30분 범위 이내, squeeze 시간 20분을 제시한다. 단, 처리용량(kg/L) 증가 시, filter plates 수와 squeeze 시간을 상황에 맞게 재조정 할 필요가 있으며, 80 kg/300 L 처리 시 squeeze 시간 20분사용이 가능하므로 처리용량은 최소 3배 이상(120 kg/450 L) 증가 할 경우, 상향 조정하는 것이 적합할 것으로 예상된다. 또한, 0.1 M NaOH농도는 천연 제올라이트의 품질을 개선하기에 충분할 것으로 판단되나, 전처리 농도가 높아지면 세척시간이 추가로 조정될 필요가 있음을 제시한다. 대량 천연 제올라이트 알칼리 전처리 가능성을 확인하였고, 96% 이상의 수율로 지지체 활용이 가능함에 따라 친환경 적이고 가격 경쟁력이 있는 나노 영가철 응집 개선 방안으로서 잠재력이 기대되나, 본 공정의 최종 생성물과 기존 응집 개선제 사용 제품의 합성 전 과정에 대한 세밀한 경제성 비교 평가가 필요하다.

Ni/Fe 이중금속 합성 공정의 수행 결과는 Table 3에 정리되었다. 10 kg 및 25 kg의 Ni/Fe@Zeolite 대량 합성을 시도하였으며, 해당 공정에서 Fe(5 wt%) 및 Ni(0.5 wt%) 전구체 용액의 사용 부피와 교반 시간은 고정조건으로 설정하였다. 평가결과, NaBH_4 활성 단계가 나노 영가철의 형성에 상당히 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 보관 조건은 나노 영가철 산화에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 예비 실험을 통해 실험실 규모 합성 농도(1 M)보다 낮은 수준인 0.3 M NaBH_4 (60 L) 사용에도 기포 및 기체 발생 현상과, 검정색 생성물 형성이 관찰됨에 따라

Table 2. Parameters for the alkaline pre-treatment process of natural zeolites; NaOH treatment conditions, filter-press performance, and yield

Run	Conditions of alkali treatment			Conditions of filter-press performance			Weight recovery (%)
	Zeolite weight per reactor	Volume of NaOH solution (L)	Stirring time (h)	No. of filter plate (set)	Cake wash time (min)	Squeeze time (min)	
1	40/1	150 (0.1 M)	5	3	10	5	45
2	40/1	150 (0.1 M)	5	3	30	30	60
3	80/2	150 (0.1 M)	5	6	60	20	95
4	50/1	150 (0.1 M)	5	4	10	20	96

Table 3. Activation, drying and storage conditions in the bulk-scale synthesis process of Ni/Fe@Zeolite

Run	Zeolite weight (kg)	Activation process by NaBH ₄			Ethanol washing	Bulk synthesized Ni/Fe@Zeolite
		Concentration (M)	Volume (L)	Aging time (min)	Drying and storage conditions	
1	10	0.3	60	30	Oven drying (60°C, 20h)	
2	10	0.3	60	30	Air drying (20~25°C, 1 day)	
3	25	0.3	80	30	Air drying (20~25°C, 1 day)	
4	25	0.5	100	30	Ethanol storage (20~25°C, 1 day)	

Fe²⁺가 Fe⁰으로 환원되어 수소 가스가 발생한 것으로 판단된다. 합성용량이 10 kg 에서 25 kg으로 증가됨에 따라 담지 된 Fe²⁺양이 증가했으며, 균질하고 완전한 나노 영가철 입자 형성을 확보하기 위해서는 NaBH₄ 농도를 높이거나 사용액의 부피를 증량해야 함을 제시한다. 모든 합성 회차 에서 NaBH₄ 활성화 후 생성물이 대부분 검정색으로 변화했으며, 이는 nZVI 합성 과정에서 관찰되는 현상으로(Li et al., 2021), Fe⁰으로의 환원과 Ni⁰ 코팅이 성공적으로 이루어졌을 것으로 판단 된다. 그러나 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 건조 및 보관방법에 따라 소재의 변형이 일어남을 확인하였다. 1차 10 kg합성 시, 오븐건조(60°C) 조건에서 소재가 고르게 열은 황갈색으로 산화된 반면, 2차 10 kg 합성에서는 동일한 조건 하에 자연건조 시, 일부만 산화되고 나머지 소재는 검정색의 나노 영가철 형태를 잘 유지하였다. 이는 자연건조 시 잔여 세척용매(에탄올)가 천천히 휘발됨에 따라 산화를 방지했을 것으로 보인다. 하지만 3차 25 kg 합성에서는 자연건조 시, 소재 내부까지 진한 황갈색 또는 적갈색으로 산화가 진행되었다. 이는 합성량이 증가하면서 에탄올 잔류량이 충분하지 않았거나, 합성과정 중 NaBH₄ 농도나 부피의 영향으로 나노 영가철(Fe⁰)로 환원 되지 못하고 Fe²⁺가 산화철이나 수산화철로 변환 되었을 것으로 판단된다(Hwang et al.,

2016). 최적화를 위해, 4차 25 kg 합성에는 NaBH₄ 용액의 농도와 부피를 증가시키고, 이후 건조 과정을 생략한 채 소재를 에탄올에 24시간 보관하였다. 이를 통해 공기와의 접촉으로 인한 나노 영가철의 산화가 효과적으로 방지되었고, 소재의 변형 없이 안정성을 유지함에 따라 에탄올이 산화방지에 중요한 역할을 하였음을 확인하였다. 대량 합성 결과물의 특성은 다음 장에서 표면분석을 통해 상세히 다룬다.

3.2.2. 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 특성 평가

최적 조건에서 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 특성 분석 결과는 Fig. 5 및 Fig. 6에 제시되었으며, 이를 실험실 규모로 합성된 소재와 비교하여 평가하였다. FE-TEM 이미지(Figs. 5(a)-(e))는 Ni/Fe 이중금속 나노입자가 영집 현상(agglomeration)없이 제올라이트 표면에 균일하게 분산된 형태를 보여주며, 이는 실험실 합성결과와 마찬가지로 대량 생산된 Ni/Fe@Zeolite가 in-situ 적용 시 토양 및 지하수 환경에서 우수한 분산성과 이동성을 유지할 수 있을 것으로 예상된다. EDS 매핑 결과(Figs. 5(f) and (g))를 통해 Ni 및 Fe 원소가 동일 위치에 분포하고 철 나노 입자가 니켈에 의해 캡핑(capping)되어 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 철 이온(Fe²⁺)이 먼저 영가철(Fe⁰)로 환원

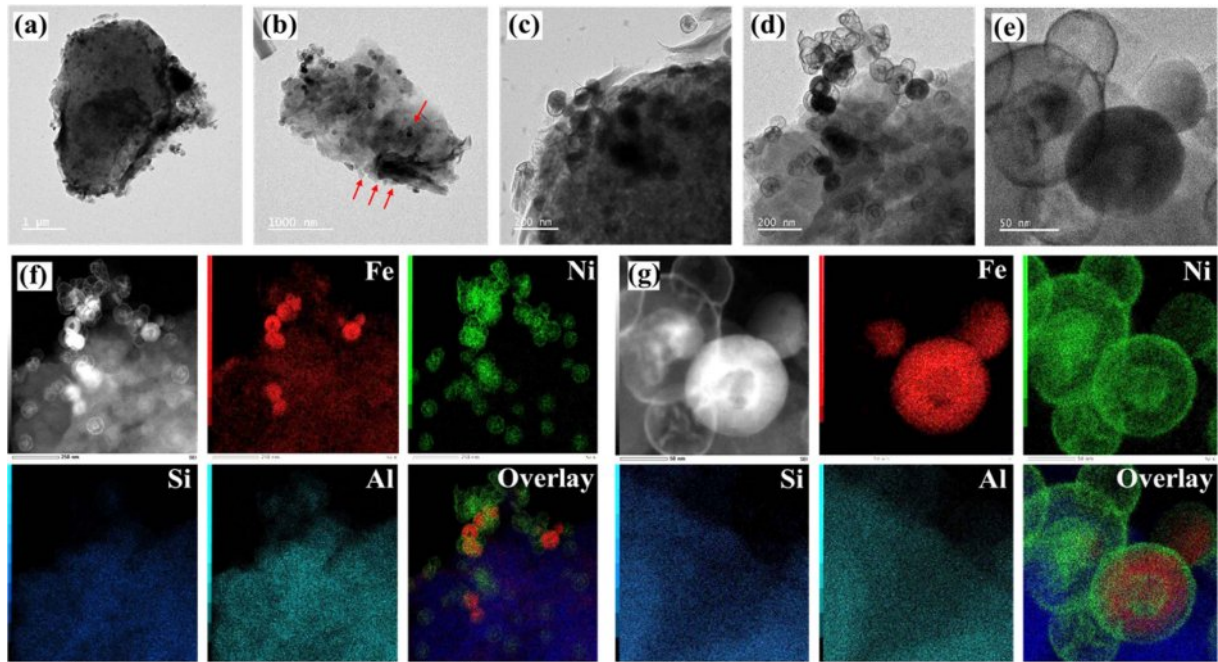


Fig. 5. FE-TEM images of Ni/Fe@Zeolite synthesized on a bulk scale ((a)-(e)) and EDS mapping of Fe, Ni, Si, Al, and overlay ((f) and (g)).

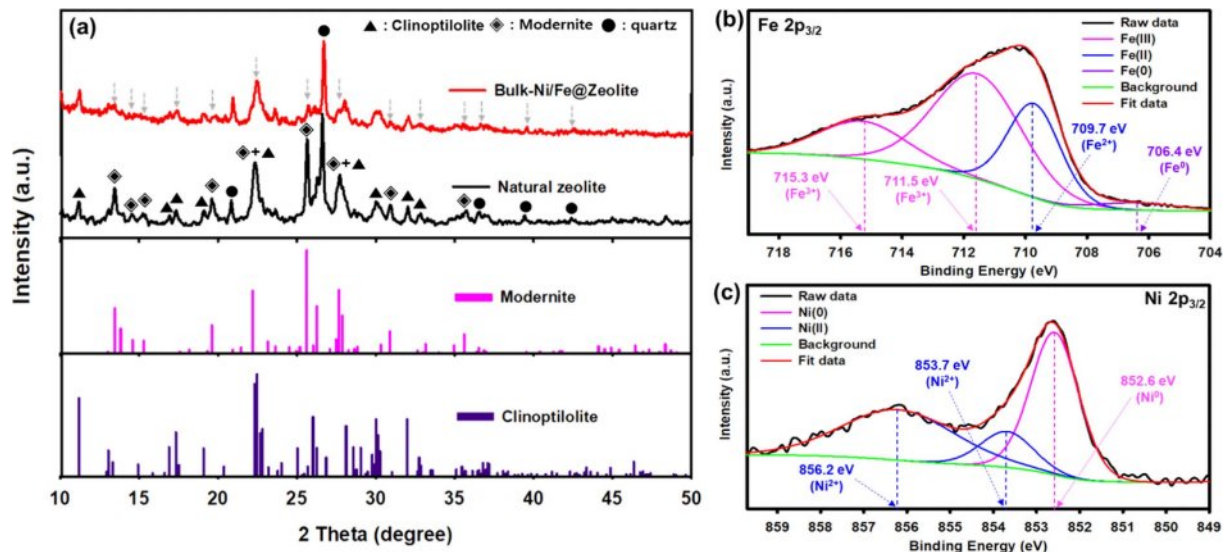
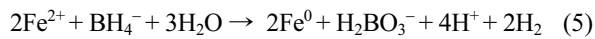


Fig. 6. XRD patterns of natural zeolite obtained from mining sites and Ni/Fe@Zeolite synthesized on a bulk-scale; (a) XPS spectra of Fe $2p_{3/2}$, (b) and Ni $2p_{3/2}$, (c) on Ni/Fe@Zeolite synthesized on a bulk scale.

된 후, 영가철 표면에서 Ni^0 이 형성되었음을 분명히 나타낸다. 대량 합성에 사용된 천연 제올라이트의 XRD 패턴 (Fig. 6(a))은 실험실 규모 합성에 사용된 것과 일부 차이를 보였으나, 두 시료 모두 클리놉틸로라이트, 모데나이트 및 석영을 함유하고 있음을 확인하였다. Ni/Fe 이중금속 합성 후 XRD 결과에서 일부 피크 강도의 감소는 알칼리 전처리 과정에서 실리콘 용출로 인한 제올라이트 구조의

부분적 붕괴를 나타내지만(Ates, 2018), 전체 결정 구조는 큰 변화 없이 안정성을 유지하고 있음을 확인하였다. XPS 분석 결과, Fe $2p_{3/2}$ 스펙트럼(Fig. 6(b))에서는 709.7 eV에서 Fe^{2+} , 711.5 eV 및 715.3 eV에서 Fe^{3+} , 그리고 706.4 eV에서 Fe^0 에 해당하는 피크와, Ni $2p_{3/2}$ 스펙트럼(Fig. 6(c))에서는 853.7 eV 및 856.2 eV에서 Ni^{2+} , 852.6 eV에서 Ni^0 에 해당하는 주요 피크가 확인되었으며, 이는 실험실

규모 합성 소재와 유사한 결과를 보였다. 그러나, 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 Fe^0 (3.55%)의 비율은 실험실 규모 합성 비율(Fe^0 : 8.93%)보다 낮았으며, 이는 FE-TEM/EDS 결과에 근거하여 구형 나노 영가철 입자의 불완전한 형성과 관련된 것으로 판단된다. 정확한 영가철 분율을 확인하기 위해서는 잔여 Fe^{2+} 농도의 측정과 Fe^0 형성 과정에서 발생하는 수소 가스의 분석이 필요하며(Hwang et al., 2016), XPS 및 FE-TEM/EDS 결과는 대량 합성된 소재의 점정색 생성물이 식 (5)에 따라 일부 Fe^{2+} 가 Fe^0 으로 환원되었음을 명확히 보여준다.



3.3. 원위치 지중정화소재로 활용을 위한 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 효율성 검토

3.3.1. TCE 저감 회분식 실험

Fig. 7(a)는 최적 조건에서 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite를 이용한 TCE 저감 회분식 실험 결과를 보여준다. 대조군(blank) 실험에서는 TCE의 흡착이 관찰되지 않았으며, 이는 반응기와의 접촉으로 인한 TCE 손실이 거의 없음을 나타낸다. 반면, Ni/Fe@Zeolite는 6시간 반응 후 32.45% (4.70 mg/g)의 TCE 분해 효율을 나타냈으며, 반응시간에 따른 변화는 관찰되지 않았다. GC분석 결과(Figs. 8(a) and (b))에 따르면, 대조군 실험과 비교하여 Ni/Fe@Zeolite에 의한 TCE 반응 실험에서는 에틸렌(C_2H_4) 및 에탄

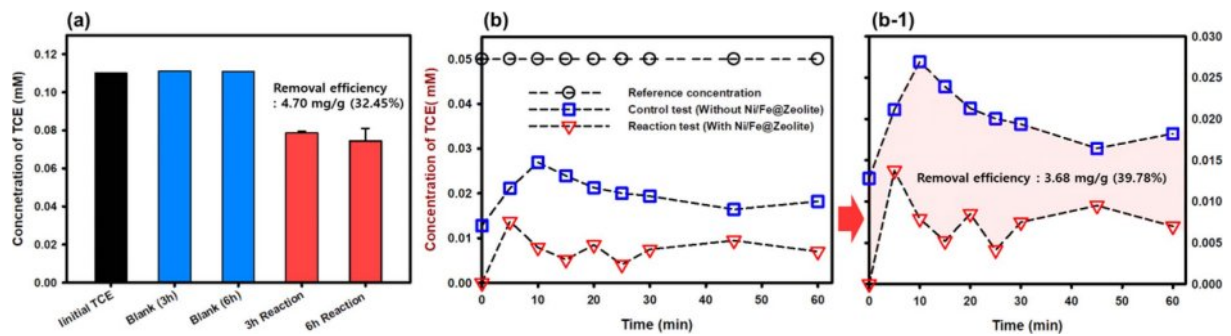


Fig. 7. Batch experiment for TCE degradation (a) and sandbox experiment for in-situ flow-through TCE degradation ((b) and (b-1)) using bulk-synthesized Ni/Fe@Zeolite.

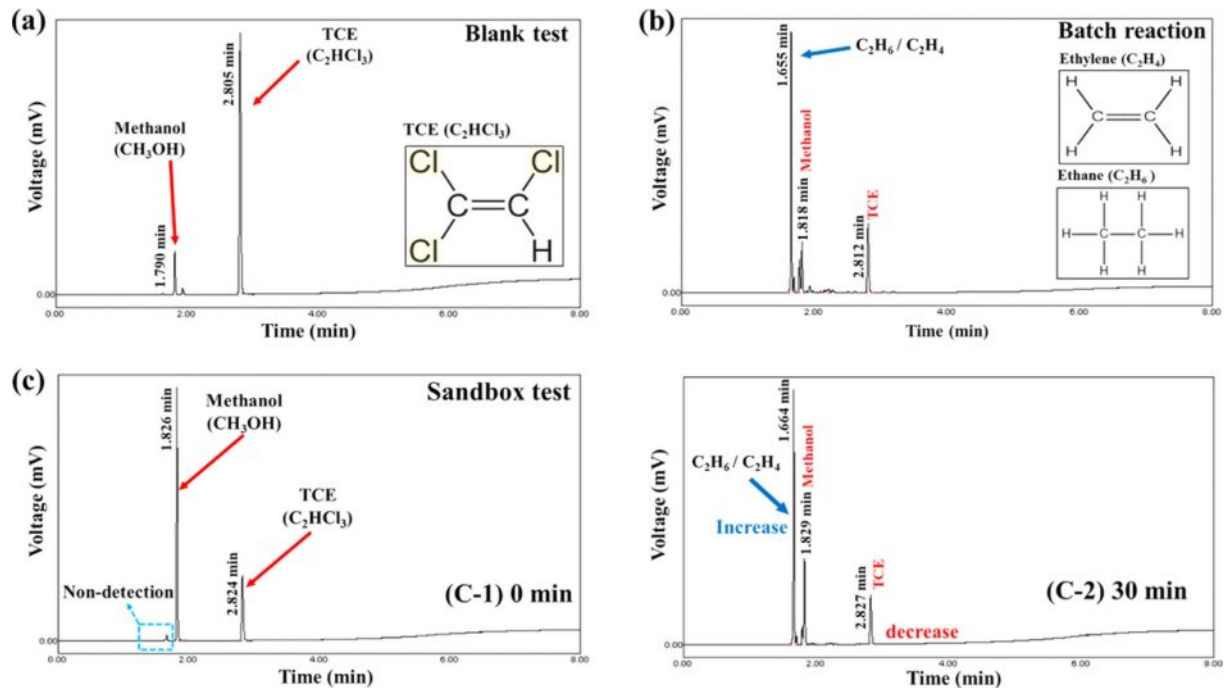


Fig. 8. GC analysis peaks of TCE, methanol and byproducts (ethylene and ethane) during the blank test (a) without Ni/Fe@Zeolite, batch (b) and sandbox experiments (c) for TCE degradation using bulk synthesized Ni/Fe@Zeolite.

(C₂H₆) 결합 피크가 검출됨에 따라 TCE의 환원적 탈염소화가 신뢰성 있는 결과임을 확인하였다.

Ni/Fe 이종금속은 철의 높은 환원력으로 다량의 수소 원자를 생성하지만, 대부분이 비활성 수소 가스를 생성하여 TCE 탈염소화 반응에 관여하지 않는다. 그러나 Ni은 반응성 수소 원자를 흡착하여 TCE 분자에 전달함으로써 탈염소화 반응을 촉진하는 중요한 역할을 한다(Police et al., 2022; Kumar et al., 2017). 따라서 TCE의 완전한 분해에 도달하지 못한 원인은 nZVI의 불완전한 형성에 기인하며, 낮은 Fe⁰(3.55%)함량은 Ni로의 전자 전달을 제한할 수 있다. 특히 물 분자와의 반응으로 인한 Fe⁰의 부식 및 H₂ 생성이 저조하여 Ni⁰ 표면에서 수소 원자 흡착과 TCE로의 전달이 제한되었고, 이로 인한 반응효율에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

3.3.2. TCE 원위치 정화 실험

Sandbox를 이용한 TCE 원위치 정화 모사 실험 결과는 Fig. 7(b)에 나타나 있다. 대조군 실험(control test)결과, 반응 기간 동안 TCE 농도가 감소한 것이 확인되었다. 그러나 GC 분석 결과에 따르면, TCE 피크는 시간이 경과함에 따라 감소하였으나, 1.6분 부근에서 나타나는 탈염소화 부산물 피크는 관찰되지 않아 TCE 분해가 아닌 물에 의한 희석이 주요 원인임을 나타낸다. 반면, 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite와 TCE의 반응 곡선은 대조군에 비해 TCE농도가 더 낮게 검출되었으며, 이는 다공성 매체 안에서 Ni/Fe@Zeolite가 실제로 TCE의 분해를 촉진했음을 나타낸다. 결과적으로, Ni/Fe@Zeolite는 60분 동안 39.78% (3.68 mg/g)의 TCE 분해효율을 보였으며(Fig. 7(b-1)), 회분식 실험과 비교했을 때 큰 차이는 없었다. 또한 GC 분석 결과(Fig. 8(c))는 시간이 경과함에 따라 2.8분 부근에서 검출된 TCE 피크는 감소하고, 동시에 탈염소화 부산물인 에틸렌(C₂H₄) 및 에탄(C₂H₆) 결합 피크가 점차 증가하는 경향을 보였다. 이는 천연 제올라이트 지지체가 이종금속 나노입자의 응집현상을 개선하고, 공극 매체 내 연속흐름 조건하에 Ni/Fe@Zeolite의 분산성과 이동성이 향상되어 일부 TCE의 표적화 및 접촉을 통해 탈염소화가 가능했음을 시사한다. 이러한 분해 메커니즘은 Ni/Fe@Zeolite에서 Ni에 흡착된 TCE와 활성 수소원자가 반응하여 에틸렌(C₂H₄)을 생성하고, 이후 에틸렌 분자는 Ni⁰ 표면에 추가적으로 흡착되어 최종 산물인 에탄(C₂H₆)으로 점차 환원되었을 것으로 판단된다(Police et al., 2022; He et al., 2024).

Table 4. 24h and 48h EC₅₀ values and toxicity units (TU) for Ni/Fe@Zeolite

Observation time (h)	EC ₅₀ (95% Confidence limits) (mg/L)	Toxicity Unit (TU)
24	> 100	0
48	> 100	0

3.4. 생태독성평가에 따른 Ni/Fe@Zeolite 소재의 친환경성 검토

대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 생태독성 평가는 국제표준종인 *Daphnia magna*를 대상으로, Ni/Fe@Zeolite를 10, 50 및 100 mg/L 농도로 노출시켜 수행되었다. 각 농도에서 24 시간 및 48 시간 노출 후, 물벼룩 유영저해 및 사망 여부를 관찰하여 개체수의 50% 유영저해를 일으키는 농도인 반수영향농도(EC₅₀)와 95% 신뢰한계를 구하였다(Table 4). 실험 결과, 최고 농도인 100 mg/L에서도 유영저해 개체가 나타나지 않았으며, 10마리씩 3회 반복한 재시험에서도 동일하게 물벼룩에 유의한 영향이 관찰되지 않았다. 따라서 EC₅₀ 값은 100 mg/L보다 높은 농도 수준으로 판단되며, 물벼룩 개체에 대한 영향이 0%였으므로 생태독성값(TU)은 0으로 산출되었다(Lee and Lee, 2014). 따라서 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite가 염소계 독성 유기오염물질(TCE)의 정화소재로서 실제 지중 환경에 적용되었을 때 수생태계에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 염소계 유기 화합물인 TCE의 원위치 정화를 위해 천연제올라이트에 담지된 Ni/Fe 이종금속 복합소재를 합성하였다. 토양 및 지하수 환경에서 나노영가철(nZVI)의 낮은 전달 효율 문제를 해결하기 위해 천연제올라이트를 지지체로 활용하여 응집 현상과 이동성을 개선하였고, 경제적인 니켈(Ni) 금속 코팅을 통해 탈염소화 반응성을 향상시키고자 하였다. 성공적인 실험실 규모 합성 결과를 기반으로 대규모 합성 설비를 설계하여 Ni/Fe@Zeolite의 대량 생산 가능성을 검토하였고, 최적화된 전처리 및 합성 공정을 제시하였다. 또한, 천연 제올라이트 알칼리 전처리 공정의 수율 개선 조건과 반응성 유지를 위한 산화 방지의 적정 보관 방법을 도출하였다.

최적 대량 생산된 Ni/Fe@Zeolite 소재의 특성은 실험실 규모 합성과 유사하며, 담체 표면에 구형 금속 나노입자의 균일한 분포와 Ni에 의해 캡핑된 nZVI가 확인되었다. TCE 정화 성능은 회분식 실험에서 32.45%의 분해

효율을 나타냈다. 대량 합성 소재를 사용한 원위치 공법 적용 가능성에 대한 기초 평가는 Sandbox 반응기를 이용한 모사 실험을 통해 진행되었으며, 39.78%의 TCE 분해효율을 보여줌에 따라 Ni/Fe@Zeolite가 in-situ 주입될 때 공극 매체 내 막힘 현상 없이 TCE 오염 근원지를 표적화하여 환원적 탈염소화가 가능함을 확인하였다. 이러한 실험결과를 대량 합성된 Ni/Fe@Zeolite의 TCE 원위치 정화 적용 가능성을 제시하지만, 소재의 상용화 및 실제 오염부지 복원에 적용하기 위해서는 대량 합성 과정에서 발생한 nZVI의 불완전한 형성 문제를 NaBH₄ 용액 농도, 사용부피 및 활성화 시간 등의 조건 재조정을 통해 해결하고, TCE 분해 성능을 향상시킬 필요가 있다. 또한, 고밀도 비수상 액체(DNAPL)인 TCE는 지하수층 공극에 머물면서 매우 천천히 용해되고 불연속적인 잔류상을 형성하므로, 현장 적용 이전에 Sandbox를 이용한 원위치 정화 평가에서 다양한 조건을 대입하여 면밀히 조사해야 한다. 특히, 지하수 흐름 및 토양 특성과 같은 다양한 수리지질학적 특성을 고려하여 NAPL(TCE)의 포화 정도와 대량 생산 Ni/Fe@Zeolite의 농도 및 주입 조건 등이 TCE 표적화와 반응효율에 미치는 영향을 평가하여 소재의 범용성을 입증하고, 이를 통해 국내 원위치 반응존 기술 확보에 기여할 필요가 있다.

물벼룩 급성독성시험 결과, Ni/Fe@Zeolite에 의한 유영 저해개체가 나타나지 않았기에, 기존 nZVI 소재를 대체할 수 있는 친환경 지중정화소재로서 충분한 잠재력이 있다고 판단된다. 본 연구를 통해 실험실 규모 합성에서 확장하여 Ni/Fe@Zeolite의 대량 생산을 시도함으로써 nZVI 기반 소재의 상용화를 위한 기술의 기초 자료를 마련하였으며, 천연 제올라이트를 활용한 친환경 소재화는 고부가가치 기술 창출의 가능성을 제시 한다. TCE로 오염된 지역의 복원이 요구되는 토양 및 지하수 환경에서 대량 생산된 Ni/Fe@Zeolite 소재는 원위치 공법으로 긍정적인 효과를 가져올 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 환경부“지중환경오염-위해관리기술개발사업; 2020002480006”의 연구비 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

Ahn, J.Y., Kim, C.Y., Hwang, K.Y., Jun, S.C., and Hwang, I.S., 2014, Field Study on Application of Reactive Zone Technology Using Zero-Valent Iron Nanoparticles for Remediation of TCE-

Contaminated Groundwater, *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**(6), 80-90.

Ates, A., 2018, Effect of alkali-treatment on the characteristics of natural zeolites with different compositions, *J. Colloid Interface Sci.*, **523**, 266-281.

Choi, J.W., Lee, S.H., and Lee, H.S., 2019, Ecotoxicity Assessment of 1,4-Dioxane and Dichloromethane in Industrial Effluent Using *Daphnia magna*, *Appl. Chem. Eng.*, **30**(4), 466-471.

Ezzatahmedi, N., Ayoko, G.A., Millar, G.J., Speight, R., Yan, C., Li, J., Li, S., Zhu, J., and Xi, Y., 2017, Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review, *Chem. Eng. J.*, **312**, 336-350.

Elliott, D.W. and Zhang, W.X., 2001, Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(24), 4922-4926.

El-Arish, N.A.S., Zaki, R.S.R.M., Miskan, S.N., Setiabudi, H.D., and Jaafar, N.F., 2022, Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using alkaline-treated natural zeolite: Process optimization analysis, *Total Environ. Res.*, Themes 3-4, 100015.

Gao, Y., Wang, F., Wu, Y., Naidu, R., and Chen, Z., 2016, Comparison of degradation mechanisms of microcystin-LR using nanoscale zero-valent iron (nZVI) and bimetallic Fe/Ni and Fe/Pd nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, **285**, 459-466.

Huang, B., Lei, C., Wei, C., and Zeng, G., 2014, Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment - sources, potential human health impacts, and current remediation technologies, *Environ. Int.*, **71**, 118-138.

He, Y., Lin, H., Dong, Y., Li, B., Wang, L., Chu, S., Luo, M., and Liu, J., 2018, Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: Synergistic effect and mechanism, *Chem. Eng. J.*, **347**, 669-681.

Hwang, Y.H., Lee, W.T., and Andersen, H.R., 2016, Modification of Indophenol Reaction for Quantification of Reduction Activity of Nanoscale Zero Valent Iron, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **38**(12), 667-675.

Hwang, Y.H., Mines, P.D., Lee, W.T., and Andersen, H.R., 2016, Optimization of Synthesis Condition for Nanoscale Zero Valent Iron Immobilization on Granular Activated Carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **38**(9), 521-527.

He, L., Wang, S., Luo, F., Liu, Z., Wu, Y., Yang, Y., and Chen, Z., 2024, Unravelling the bifunctional role of biochar in promoting nZVI/Ni towards complete dechlorination of trichloroethylene: Not only a carbonouces support, *Chem. Eng. J.*, **481**, 148634.

Kaliya Perumal Veerapandian, S., De Geyter, N., Giraudon, J.M., Morin, J.C., Esbah Tabaei, P.S., De Weireld, G., Laemont, A., Leus, K., Van Der Voort, P., Lamonier, J.F., and Morent, R.,

- 2022, Effect of non-thermal plasma in the activation and regeneration of 13X zeolite for enhanced VOC elimination by cycled storage and discharge process, *J. Clean. Prod.*, **364**, 132687.
- Kocur, C.M., Chowdhury, A.I., Sakulchaicharoen, N., Boparai, H.K., Weber, K.P., Sharma, P., Krol, M.M., Austrins, L., Peace, C., Sleep, B.E., and O'Carroll, D.M., 2014, Characterization of nZVI mobility in a field scale test, *Environ. Sci. Technol.*, **48**(5), 2862-2869.
- Kumar, M.A., Bae, S.J., Han, S.H., Chang, Y.S., and Lee, W.J., 2017, Reductive dechlorination of trichloroethylene by polyvinylpyrrolidone stabilized nanoscale zerovalent iron particles with Ni, *J. Hazard. Mater.*, **340**, 399-406.
- Li, Y., Li, X., Han, D., Huang, W., and Yang, C., 2017, New insights into the role of Ni loading on the surface structure and the reactivity of nZVI toward tetrabromo- and tetrachlorobisphenol A, *Chem. Eng. J.*, **311**, 173-182.
- Li, Z., Wang, L., Wu, J., Xu, Y., Wang, F., Tang, X., Xu, J., Ok, Y.S., Meng, J., and Liu, X., 2020, Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron for immobilization of cadmium, lead, and arsenic in farmland soils: Encapsulation mechanisms and indigenous microbial responses, *Environ. Pollut.*, **260**, 114098.
- Lee, S.H. and Lee, H.S., 2014, Comparison between Ecotoxicity using *Daphnia magna* and Physicochemical Analyses of Industrial Effluent, *J. Environ. Sci. Intl.*, **23**(7), 1269-1275.
- Li, Q., Chen, Z., Wang, H., Yang, H., Wen, T., Wang, S., Hu, B., and Wang, X., 2021, Removal of organic compounds by nanoscale zero-valent iron and its composites, *Sci. Total Environ.*, **792**, 148546.
- Mdlovu, N.V., Lin, K.S., Dwitya, K.S., Chen, C.Y., and Chiang, C.L., 2018, Decontamination of 1,2-Dichloroethane DNAPL in Contaminated Groundwater by Polymer-Modified Zero-Valent Iron Nanoparticles, *Top. Catal.*, **61**, 1653-1664.
- Police, A.K.R., Senthamaraiannan, T.G., Lim, D.H., Choi, M.H., Yoon, S.H., Shin, J.G., Chon, K.M., and Bae, S.J., 2022, Unveiling the positive effect of mineral induced natural organic matter (NOM) on catalyst properties and catalytic dechlorination performance: An experiment and DFT study, *Water Res.*, **222**, 118871.
- Pavelić, S.K., Medica, J.S., Gumbarević, D., Filošević, A., Pržulj, N., and Pavelić, K., 2018, Critical review on zeolite clinoptilolite safety and medical applications in vivo, *Front. Pharmacol.*, **9**, 1-15.
- Ravikumar, K.V.G., Dubey, S., pulimi, M., Chandrasekaran, N., and Mukherjee, A., 2016, Scale-up synthesis of zero-valent iron nanoparticles and their applications for synergistic degradation of pollutants with sodium borohydride, *J. Mol. Liq.*, **224**, 589-598.
- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., and Ok, Y.S., 2016, Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications, *Chem. Eng. J.*, **287**, 618-632.
- Tian, H., Liang, Y., Yang, D., and Sun, Y., 2020, Characteristics of PVP-stabilised NZVI and application to dechlorination of soil-sorbed TCE with ionic surfactant, *Chemosphere*, **239**, 124807.
- Valdés, H., Riquelme, A.L., Solar, V.A., Azzolina-Jury, F., and Thibault-Starzyk, F., 2021, Removal of chlorinated volatile organic compounds onto natural and Cu-modified zeolite: The role of chemical surface characteristics in the adsorption mechanism, *Sep. Purif. Technol.*, **258**, 118080.
- Zhang, Y.F., Zhang, C.H., Xu, J.H., Li, L., Li, D., Wu, Q., and Ma, L.M., 2022, Strategies to enhance the reactivity of zero-valent iron for environmental remediation: A review, *J. Environ. Manage.*, **317**, 115381.
- Zhang, L., Guo, Y., Xie, R., Chen, L., Jiang, W., and Jiang, X., 2020, An Efficient Catalytic Composite Material of Mesoporous Carbon Loaded Nano Zero-Valent Iron as an Activator for the Degradation of Sulfadiazine, *Water. Air. Soil Pollut.*, **231**, 375.