

하이브리드 PRB를 이용한 오염 지하수 정화기술

(주) 이엔쓰리

한양대학교, 서울대학교

연구배경 - 복합오염 현황 및 그 처리기술

❖ 주요 지하수 수질기준 초과항목(환경부, 2000)

- NO_3^- : 수질기준 초과빈도 1, 2위
- TCE 검출 지하수의 96%에서 NO_3^- 발견됨
- Cr^{6+} : 주요 중금속 오염 물질

❖ 복합오염의 경로

- TCE, Cr^{6+} : 점오염원 유출 → 토양내 오염원 형성 → 지하수 오염
- NO_3^- : 비점오염원 유출 → 지하수 오염

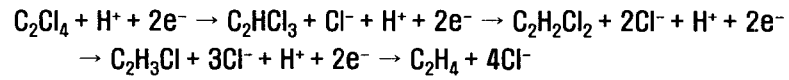
❖ 전통적 처리방법의 문제점

- TCE : bioremediation, zero-valent iron
→ 중금속, NO_3^- 동시처리 힘들, 비교적 고가
- Cr^{6+} , NO_3^- : pump and treat, 화학침전, 이온교환, 역삼투,
전기투석 → 고비용, *in situ* 적용 힘들

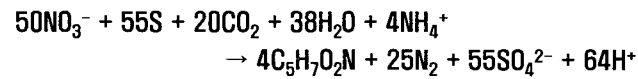
복합오염물(TCE, NO₃⁻, Cr⁶⁺)의 처리 - 환원성 분해 공정

❖ TCE, NO₃⁻, Cr⁶⁺ 모두 환원성 공정에 의해서 처리가

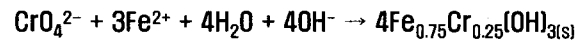
❖ TCE : 환원성 탈염소 공정



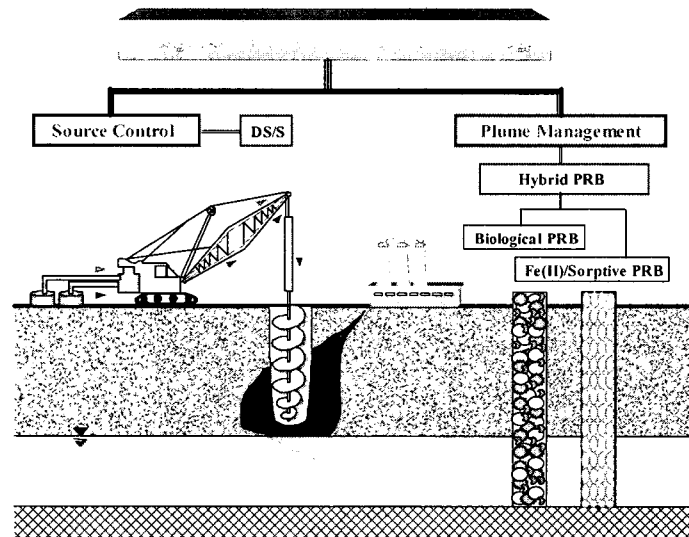
❖ NO₃⁻ : 환원성 탈질 공정



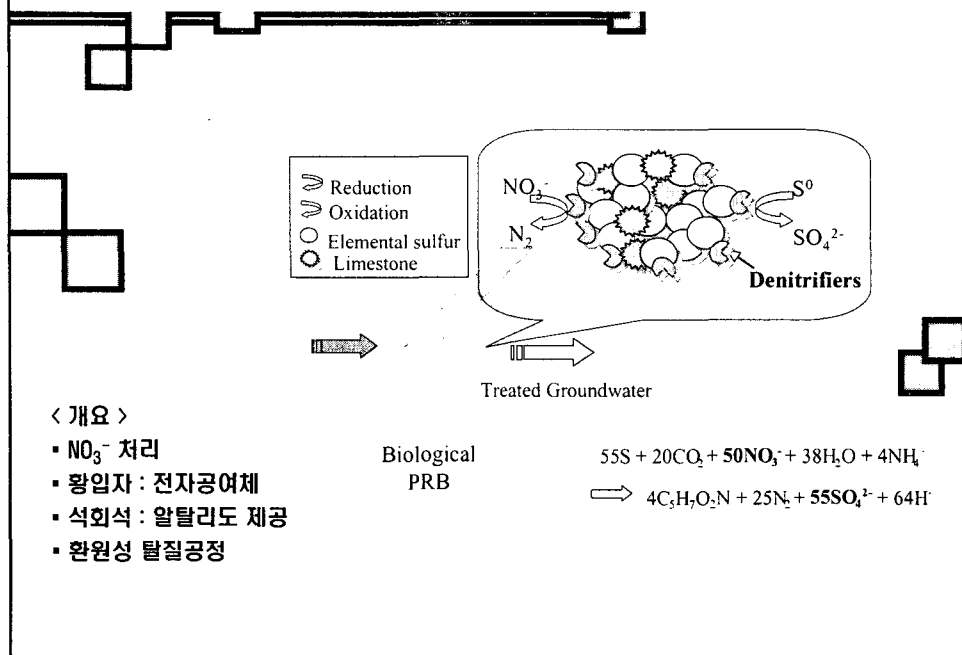
❖ Cr⁶⁺ : 환원성 침전



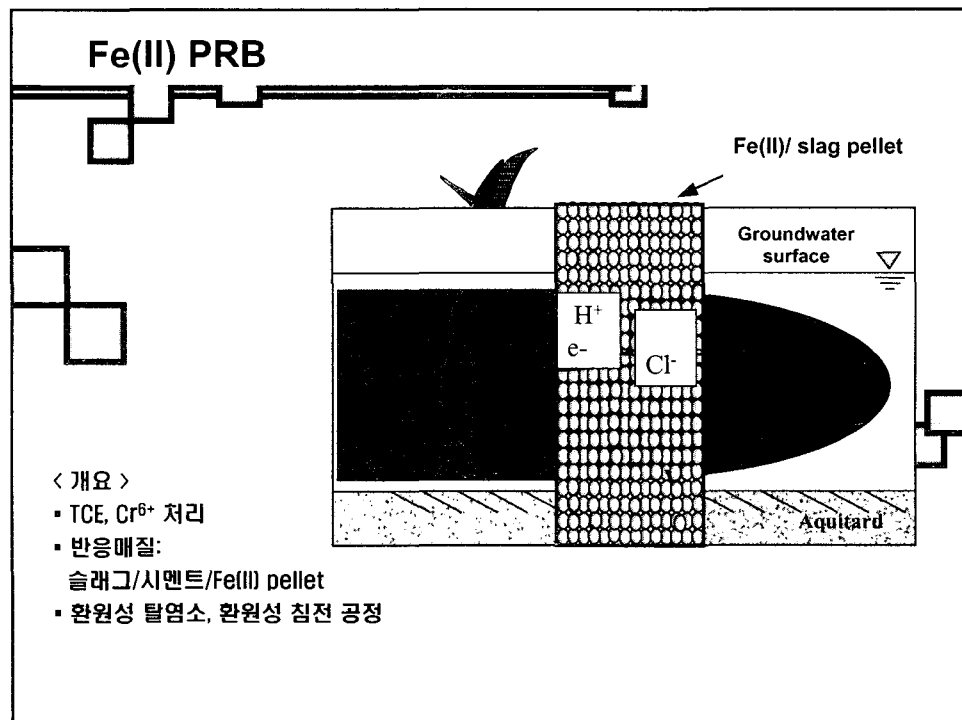
하이브리드 PRB(Hybrid Permeable Reactive Barrier)

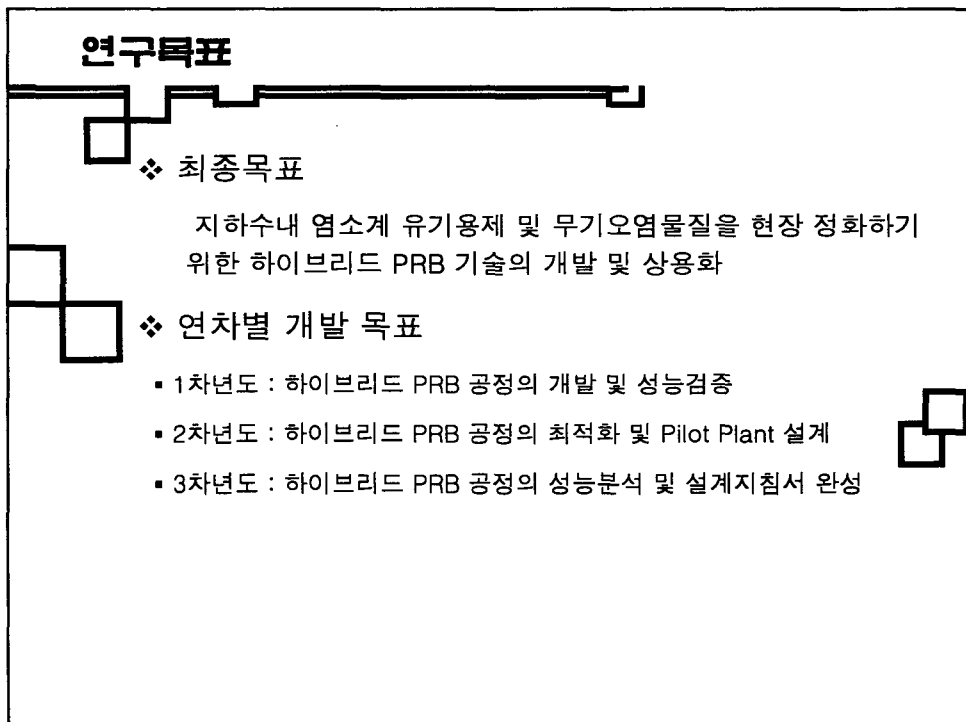
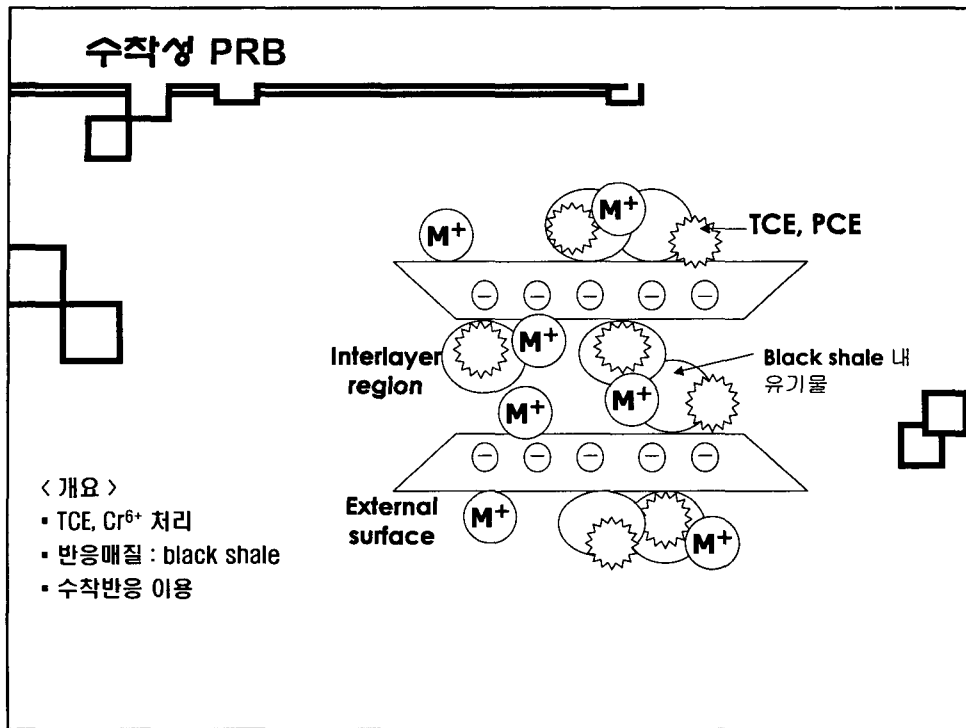


생물학적 PRB

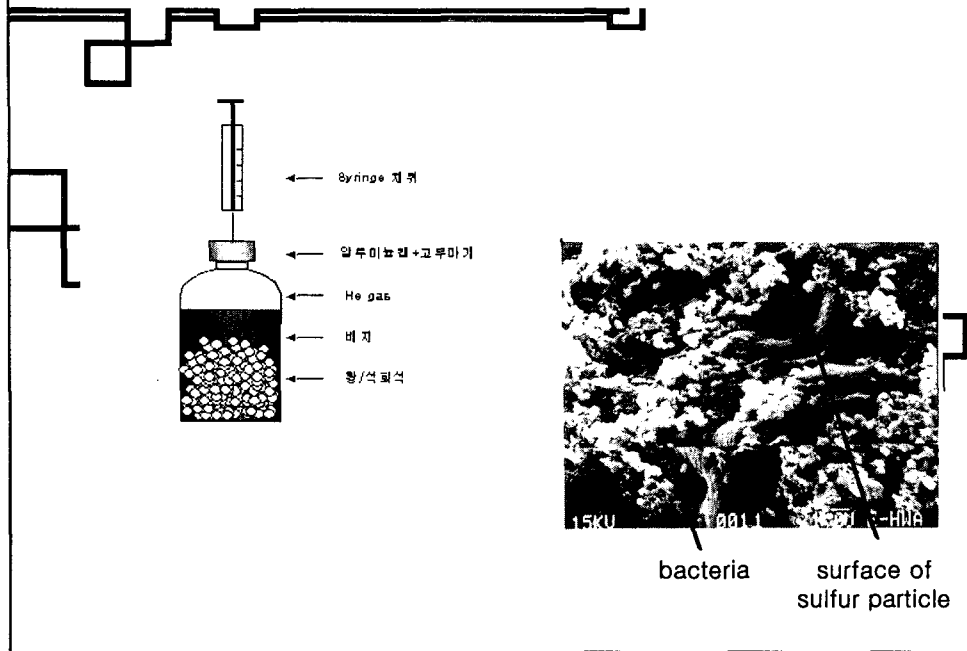


Fe(II) PRB

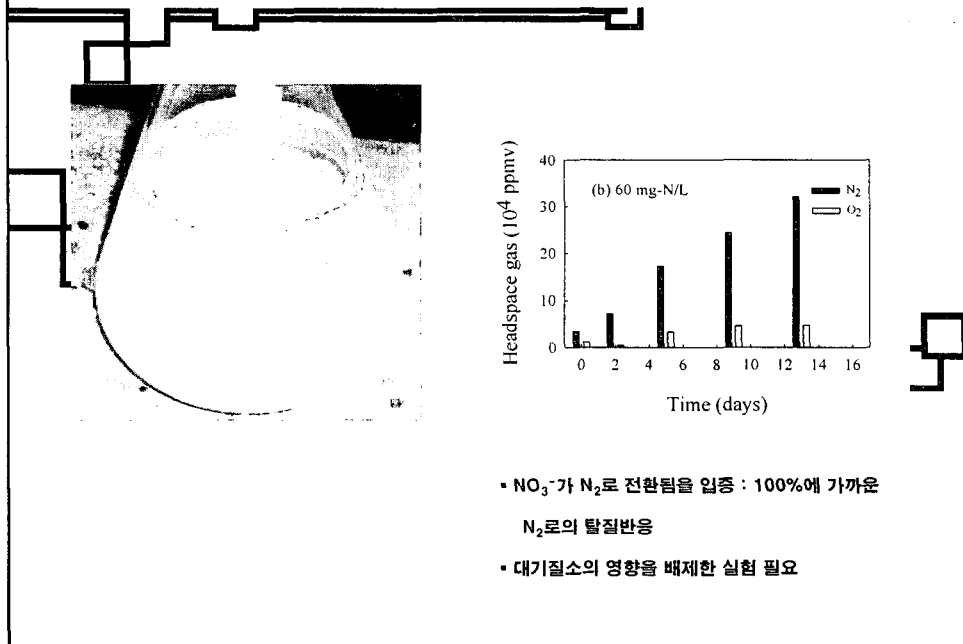




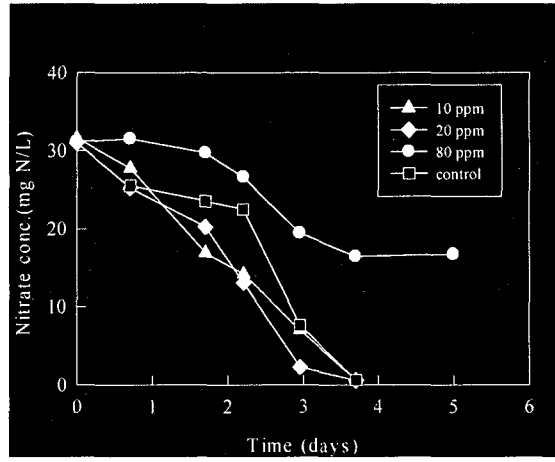
생물학적 PRB 연구성과 - 회분식 실험



황탈질 미생물에 의한 NO₃⁻의 무해화

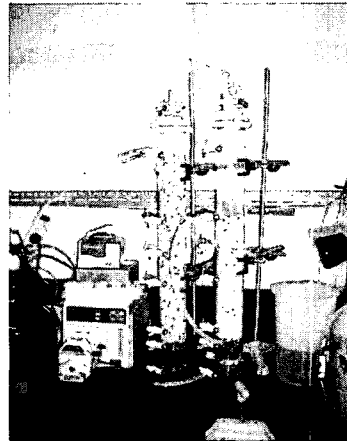
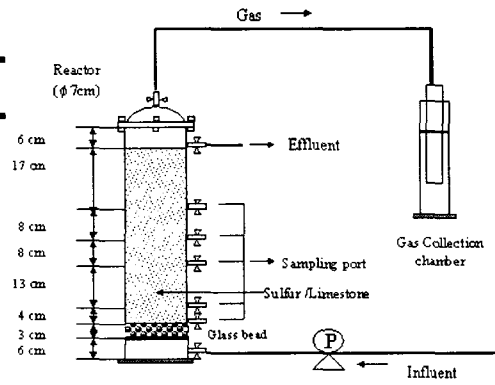


TCE 존재가 탈질에 미치는 영향

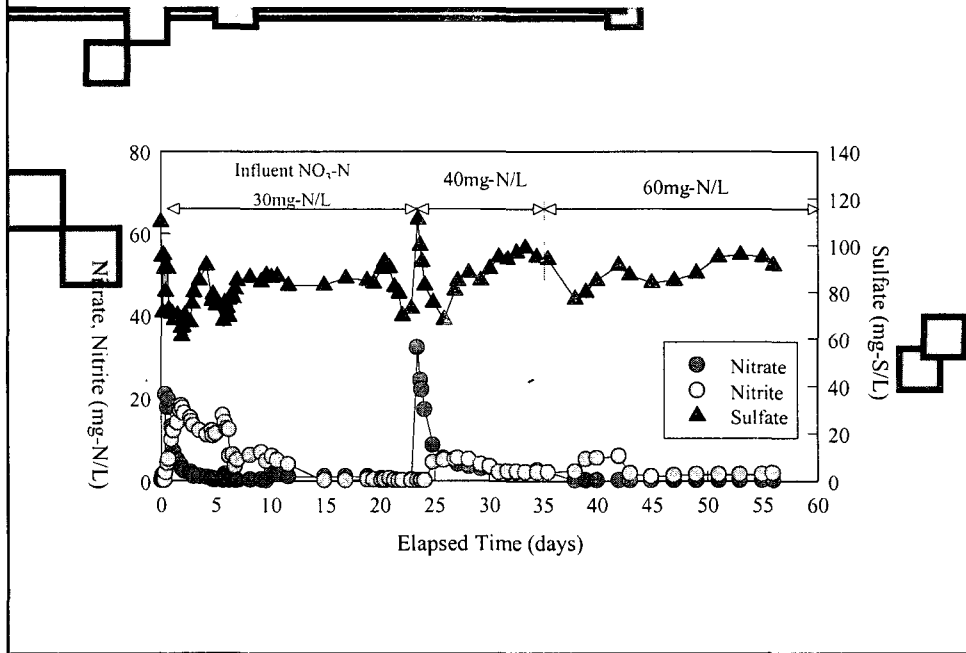


- TCE 농도 20 mg/L 정도 까지 영향 없음
- TCE 농도 80 mg/L 에서 저해효과

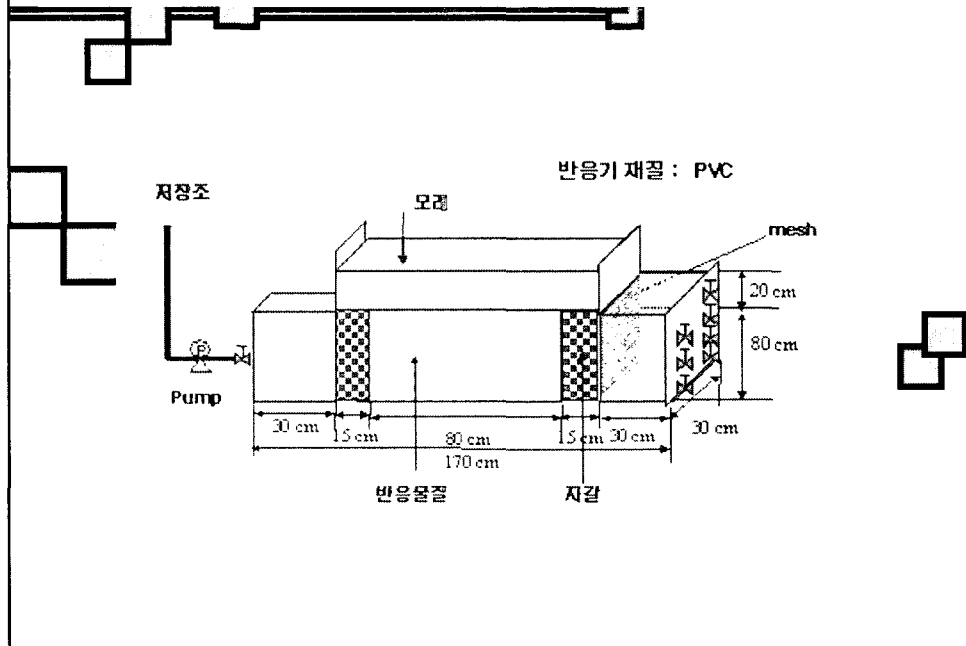
컬럼실험을 통한 공정 최적화



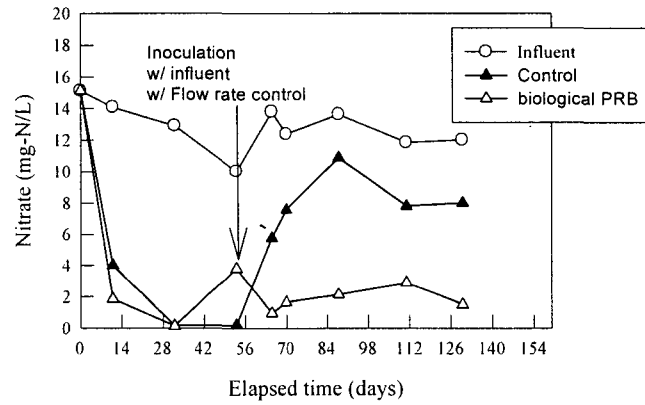
초기 질산성 질소 농도의 영향



Pilot 장치 모식도



Pilot 실험을 통한 성능분석



Fe(II) PRB 연구성과

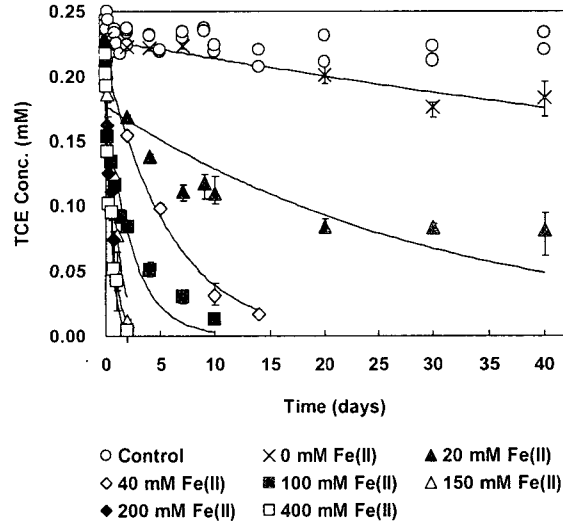
전로슬래그(POSCO)



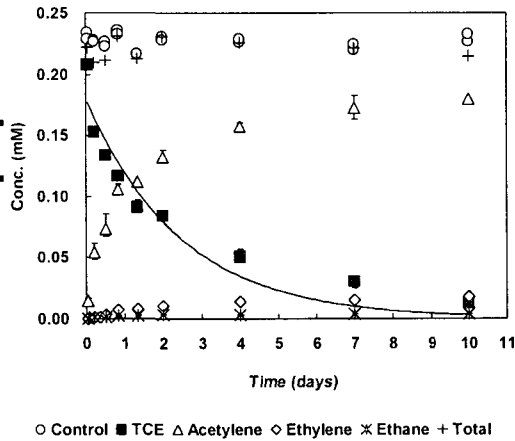
전로슬래그의 성분 (XRF 분석결과)

CaO	40.06%
SiO ₂	9.97%
Al ₂ O ₃	1.09%
MgO	7.68%
MnO	4.06%
SO ₃	-
FeO	21.9%
Fe ₂ O ₃	12.24%

회분식실험 - 전로 슬래그 /Fe(II)에 의한 TCE의 제거

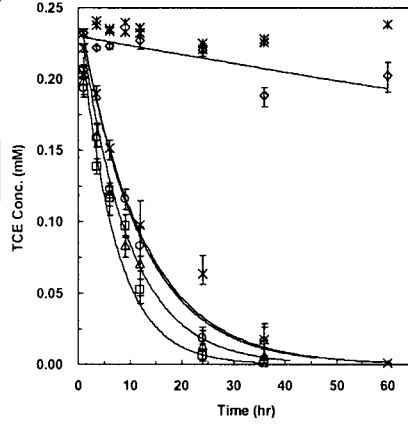


전로 슬래그 /Fe(II)에 의한 TCE의 무해화



- 환원성 무해화 입증
- 비염소계 물질로의 회수율 : 94%
- acetylene이 주요 분해산물 (74%)
- reductive elimination 경로 우세

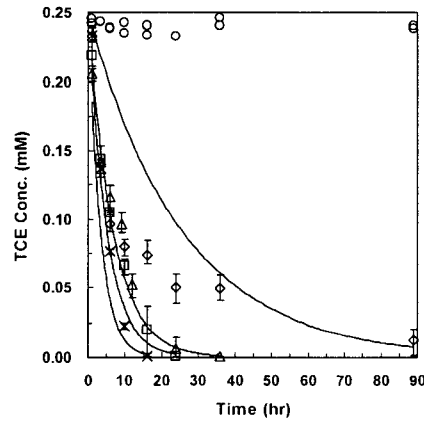
시멘트 페이스트 첨가에 의한 반응성의 향상



- ◇ 100% Cement paste + 100 mM Fe(II) solution
- 30% Cement paste + 70% Slag + 100 mM Fe(II) solution
- △ 50% Cement paste + 50% Slag + 100 mM Fe(II) solution
- 70% Cement paste + 30% Slag + 100 mM Fe(II) solution
- × 100% Slag + 100 mM Fe(II) solution
- * Control

• 30% 시멘트 페이스트 / 70% slag 의 반응속도가 최대

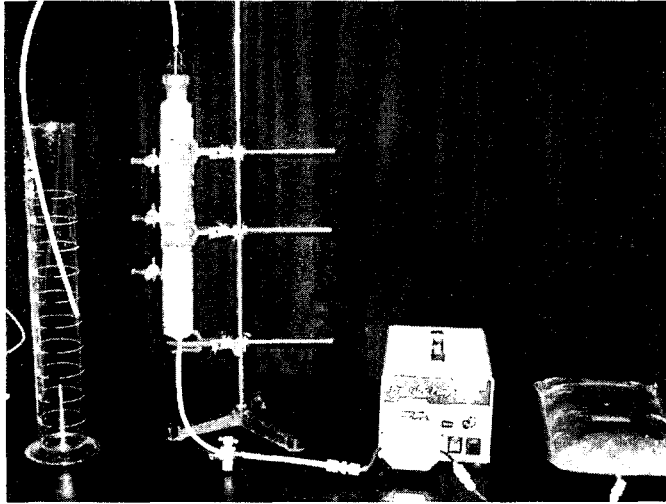
Fe(II) 농도의 영향 - 슬래그/시멘트 페이스트 시스템



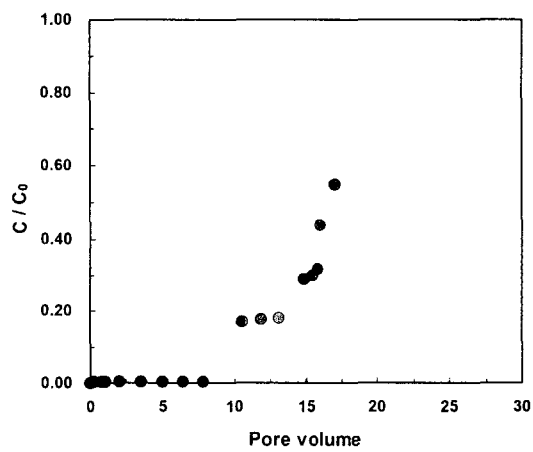
- ◇ 30% Cement paste + 70 % Slag + 40 mM Fe(II) solution
- 30% Cement paste + 70 % Slag + 60 mM Fe(II) solution
- △ 30% Cement paste + 70 % Slag + 100 mM Fe(II) solution
- × 30% Cement paste + 70 % Slag + 200 mM Fe(II) solution
- Control

• 200 mM Fe(II)일 때 반응성 최대

컬럼실험을 통한 공정 최적화

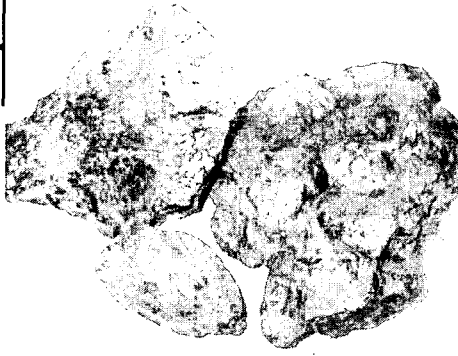


Breakthrough Curve ($TCE_i = 33 \text{ mg/L}$)



수작성 PRB 연구성과 - 회분식 실험

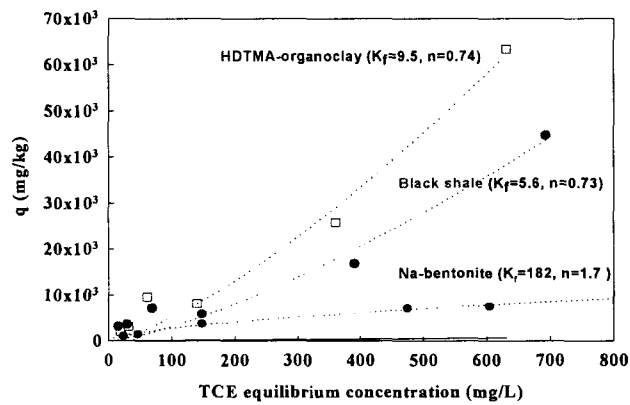
Black Shale



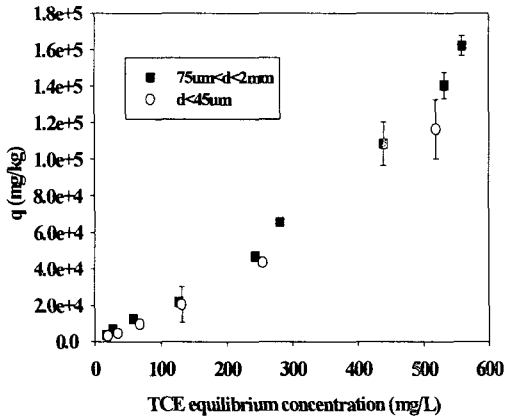
Black Shale의 성분 (XRF 분석결과)

Component	Wt (%)
SiO ₂	54.71
Al ₂ O ₃	24.62
TiO ₂	1.11
Fe ₂ O ₃	6.88
MgO	0.93
CaO	0.22
Na ₂ O	0.08
K ₂ O	2.58
MnO	0.06
P ₂ O ₅	0.12
LOI	9.38
total	100.7

TCE의 Sorption Isotherm

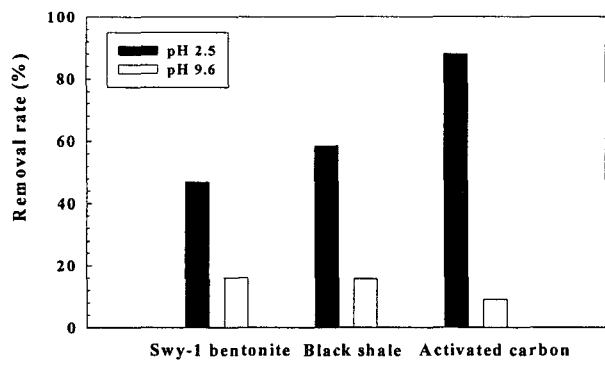


TCE 흡착 : 입자크기의 영향

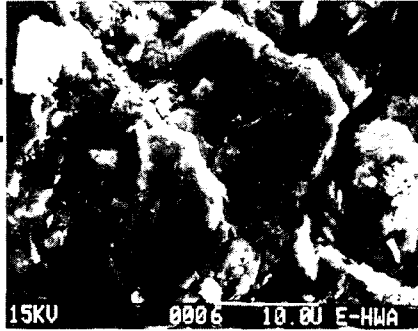


	BET-N ₂ Surface area (m ² /g)
d < 45µm	3.46
75µm < d < 2mm	0.9642

Black Shale에 의한 Cr⁶⁺ 의 제거



흡착된 Cr의 SEM Image

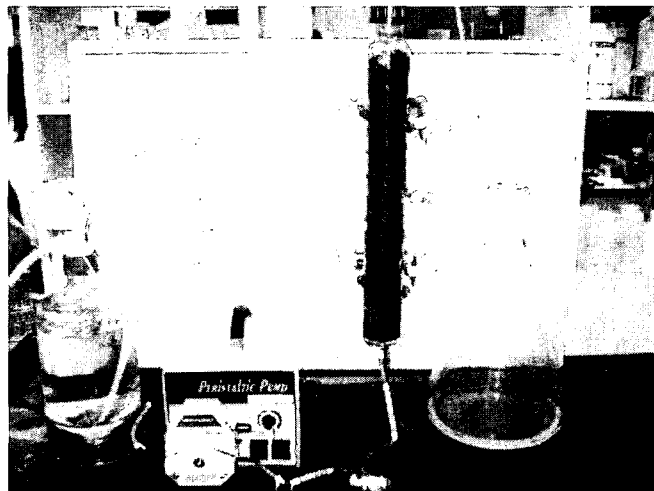


(a) Control

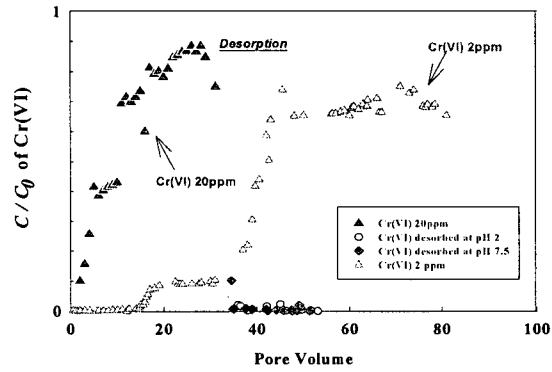


(b) Precipitated Cr

필름실험을 통한 공정 최적화



Breakthrough Curve



연구요약 및 결론

❖ 생물학적 PRB

- 황입자가 황탈질 미생물의 담체로 적합
- 비교적 고농도의 NO_3^- 처리 가능
- 현장 조건에서의 최적화 필요

❖ Fe(II) PRB

- 슬래그/Fe(II) 매질의 TCE 환원성 무해화 입증
- 컬럼실험을 통해 PRB 매질로의 적합성 입증

❖ 수착성 PRB

- 경제적이고 친환경적인 무기물 및 유기물 흡착매질로서의 black shale
- Partitioning (TCE), 흡착·침전(Cr^{6+})으로 오염물질 제거

❖ Pilot Study

- Serial Barrier 실험 진행 중
- 생물학적 PRB + 수착성 PRB, Fe(II) PRB + 수착성 PRB