

중금속으로 오염된 토양 및 지하수 처리기술 개발 최종보고서

2011. 8. 12.

주관연구기관 / (주)다산컨설턴트
협동연구기관 / 금오공과대학교

국 토 해 양 부
한국건설교통기술평가원

중금속으로 오염된 토양및지하수 처리기술개발 최종보고서

2011

국토해양부
한국건설교통기술평가원

제 출 문

국토해양부 장관 귀하

이 보고서를 "중금속으로 오염된 토양 및 지하수 정화에 관한 연구"과제의
보고서로 제출합니다.

2011. 8. 12

주관연구기관명 : (주)다산컨설팅트

주관연구책임자 : 박 준 규

연 구 원 : 임 정 윤

" : 김 영 일

" : 김 기 홍

" : 이 길 학

" : 임 현 우

" : 박 성 우

위탁연구기관명 : 금오공과대학교

위탁연구책임자 : 백 기 태

보고서 요약서

과제고유번호	09TRPI-C 53954-01	해 당 단 계 연 구 기 간	1년	단 계 구 분	2/2
연 구 사 업 명	중 사 업 명	R&D 정책,인프라사업			
	세부사업명				
연 구 과 제 명	대 과 제 명	중금속으로 오염된 토양 및 지하수 처리기술 개발			
	세부과제명				
연 구 책 임 자	박 준 규	해당단계 참 여 연구원수	총 : 11명 내부 : 8명 외부 : 3명	해당단계 연 구 비	정부 : 100,000천원 기업 : 67,500천원 계 : 167,500천원
		총연구기간 참 여 연구원수	총 : 11명 내부 : 8명 외부 : 3명	총연구비	정부 : 200,000천원 기업 : 135,000천원 계 : 335,000천원
연구기관명 및 소 속 부 서 명	(주)다산컨설팅트 기술연구소		참여기업명	(주)다산컨설팅트	
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위 탁 연 구	연구기관명 : 금오공과대학교		연구책임자 : 백기태 교수		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서면수	88
● 여재의 선택적 코팅방법 도출 - 각 분야의 중금속 성상 및 농도 분석 • 폐광산 갯내수, 주변토양의 농도분석 • 베트남 중소규모 마을의 현지 식수 중금속 오염현황 분석 - 적용분야 분석결과에 따른 최적코팅량 도출 - 여재 재활용 타당성 평가 - 여재 제조장비 설계 및 제작 - As(III)의 처리를 위한 새로운 흡착제 개발 ● 토양정화업, 지하수정화업 등록 - 토양정화업, 지하수정화업, 지하수영향조사기관 등록 완료 ● 여재를 이용한 분야의 사업화를 위한 준비 - 적용가능 분야의 사업성 및 특성 조사 ● 사업화 추진 - 정부 발주 입찰참여 및 민간업체 대상 수처리 시스템 설계 - 녹색기술인증 및 녹색기술대상 수상					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	중금속, 토양오염처리, 오염수처리, 여재, 흡착			
	영 어	Heavy metal, Soil treatment, Wastewater treatment, Adsorption media, Adsorption			

요 약 문

I. 제 목

중금속으로 오염된 토양 및 지하수 처리기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

최근 국내의 휴폐광산이나 동남아시아의 지하수에서 비소를 비롯한 중금속오염 문제가 심각하게 대두되고 있다. 이러한 비소 및 중금속을 처리하기 위해 본 연구에서는 철 코팅된 제올라이트를 개발하여 활용하였다. 여러 분야의 중금속 오염 농도에 따른 여재의 철 코팅량 결정과 사용 후 여재의 재활용을 통해 경제성을 확보하고자 한다. 또한, 개발된 기술을 이용하여 관련 사업화를 위한 준비도 확보할 계획이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

• 자료수집

국내외 토양 중금속 오염 및 그 처리방법에 관한 자료를 수집

• 흡착제 효능 향상을 위한 연구

실제 현장 자료를 최대한으로 확보하여 실제 사업에 적용될 여재의 철코팅양에 따른 최적 비표면적 비율을 확보함으로써 비소 및 양이온 중금속 교환능을 통한 흡착 처리능 확보의 연구가 지속적으로 수행될 것이며 이러한 여재를 안정적으로 공급할 수 있고 이를 적용할 수 있는 는 여재 제작의 QA/QC 개발, 유지관리 및 설계기준의 도출을 위한 실용화 연구

• 흡착제 적용기술 개발

개발된 흡착제를 적용하여 토양 내 용존 중금속 처리와 또한 토양 중금속 오염 방지를 위한 오염원에서 방출되는 지표수 및 지하수 처리를 위하여 여재가 처리할 수 있는 중금속의 범위와 여재의 흡착능의 전후를 분석하여 각 중금속에 대하여 처리 정량화를 구체적으로 제시할 수 있도록 연구를 지속적으로 수행하고 흡착처리된 중금속을 탈착하여 고형화 등과 같은 방법을 통한 처리된 유해중금속의 안전한 폐기방안의 연구도 수행하여 여재 제작, 처리, 폐기까지의 전반적인 처리장비, 방법 및 모델을 정립하는 연구를 수행

• 시작품 제작 및 운전

위에서 개발된 처리장비의 시작품을 제작하여 현장에 설치/운전

IV. 연구개발결과

본 과제의 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 여재의 선택적 코팅 방법 도출
 - 여재이용 가능 분야의 중금속 성상 및 오염도 분석
 - As(III) 처리를 위한 새로운 흡착제 개발
 - 흡착제의 재활용 타당성 확인
- 토양정화업, 지하수정화업 등록
 - 토양정화업 등록기준에 적합한 장비구입
 - 지하수정화업 등록기준에 적합한 장비구입
 - 등록에 필요한 인력 확보
 - 토양 및 지하수 정화업 등록
- 여재를 이용한 분야의 사업화를 위한 준비
 - 폐광산 침출수 및 갯내수 적용가능성 검토
 - 동남아시아 마을단위 상수도 적용 가능성 검토
 - 건설신기술 및 환경신기술의 적합성 검토

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 개발한 여재는 양이온, 음이온 중금속을 동시에 흡착할 수 있다. 또한 제거가 어려운 As(III)도 처리할 수 있어서 비소를 비롯한 중금속으로 오염된 지역의 수처리가 가능하게 되었다. 본 여재는 현재 정부가 진행하고 있는 광해방지기본계획에서 실시하는 수질개선 분야에 적용이 가능하고, 비소오염으로 문제가 되고 있는 베트남을 비롯한 동남아시아의 수질개선 사업에도 활용될 전망이다

SUMMARY

I. Title

Development of Treatment Technology for Soil and Groundwater Contaminated by Heavy Metals

II. Objective and Necessity of Developments

Recently, environmental problems caused by heavy metals including arsenic from abandoned mines in Korea and groundwater in Southeast Asia has been on the rise. In this research, iron coated zeolite has been used for clean-up of such contaminated heavy metals. Research on the optimal amount of iron coating for each of every applicable areas and on ensurance of economic benefits through recycling of utilized media has been studied. Moreover, commercialization of developed technologies throughout the research would be prepared.

III. Content and Range of research

- Data collection

Collecting informations for treatments conditions of contaminated soil and heavy metals inside and outside of Korea

- Research on Maximization of Efficiency of Adsorption Media

- Persistent research on optimal amount of iron coating to ensure maximum surface area to treat the heavy metals including not only the cations such as arsenic but also the anions together on a same media surface
- Research on the development of QA/QC for production and practical utilization of developed media
- Research on the management of maintenance and findings of design standards.

- Development of Application Technology of Adsorption Media

- Analysis of scopes of treatable heavy metals and adsorption efficiencies for not only heavy metal treatment in soils but also groundwater and underground water treatment using developed adsorption media
- Persistent research for suggestion of the quantitative analysis of treatment of each heavy metals
- Research on disposal methodology for harmful heavy metals generated from desorption from adsorption media
- Research of overall modelling and methodology for adsorption media production, treatment of disposal heavy metal using media

- Production and Operation of Pilot-Scale Plant

Production and operation of pilot-scale plant by using developed results

IV. Results

- Findings of optimal amount of iron coating
 - Analysis of the characteristics and contamination of heavy metals in applicable areas
 - Development of adsorption media for As(III) treatment
 - Study on the possibility of recycling of utilized media
- Acquisition of soil and underground water purification license
 - Purchase of equipments for registration of soil purification license
 - Purchase of equipments for registration of underground purification license
 - Ensure of man-power of registration of soil and underground water purification license
 - Acquisition of soil and underground water purification license
- Preparation of Commercialization using adsorption media
 - Consideration of applicability for treatment of leachate from abandoned mines and wastewater from mining pits
 - Consideration of applicability for village unit tap water in southeast asia
 - Consideration of appropriateness of new technology certification

V. Practical Utilization Plans of Results

The adsorption media developed in this research adsorb both cation and anion heavy metals. And, new technology has been developed for removing As(III) with other heavy metals. These achievements can be applied to the water purification treatment which would be given orders by some of public enterprises, such as Reclamation Corporation and Korea Expressway Corporations. Also, the application of achievements can be expanded to southeast asia where has been suffering arsenic pollution problems.

CONTENTS

I. Introduction of Research	10
1. Summary	10
2. Necessity	10
3. Scope	11
II. The State of the art of technology	16
1. Domestic	16
2. Overseas	23
3. The State of the Related Patents	26
III. Contents and results of research	28
1. Theoretical backgrounds	28
2. Contents and results	31
2-1. Findings of methodology for optimal amount of iron coating	31
2-2. Acquisition of the license for soil and underground purification	60
2-3. Preparation of commercialization	68
2-4. Propulsion of commercialization	75
IV. Achievement of the research and Statement of expenditures ...	80
V. Application plan of research results	85
VI. Technical informations acquired during research	88

목 차

제 1 장 연구개발 과제의 개요	10
제 1 절 연구개발의 개요	10
제 2 절 연구개발의 필요성	10
제 3 절 연구개발의 범위	11
1. 연구개발의 최종목표	11
2. 연구목표 및 내용	12
3. 연도별 주요 추진일정	15
 제 2 장 국내외 기술개발 현황	16
제 1 절 국내기술 및 산업동향	16
1. 생물학적 통풍법(Bioventing)	18
2. 토양증기추출법(Soil Vapor Extraction, SVE)	20
3. 토양세정법(Soil Flushing)	21
4. 동전기법(Electrokinetic Separation)	21
5. 토양세척법(Soil Washing)	22
제 2 절 국외기술 및 산업동향	23
제 3 절 특허동향	26
 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	28
제 1 절 이론적 배경	28
제 2 절 ICZ의 성능관련 증빙자료	31
제 3 절 연구내용 및 결과	34
1. 여재의 선택적 코팅방법 도출	34
2. 토양 및 지하수정화업 등록	69
3. 여재를 이용한 분야의 사업화 준비	77
4. 사업화 추진	86
 제 4 장 목표달성도 및 연구비 집행실적	95
제 1 절 연구목표의 달성도	95
1. 연구개발 수행 진도율	95
2. 연구개발 목표의 달성도	96
제 2 절 연구비 집행 실적	97
1. 총 연구개발비	97
2. 연구개발비 집행내역	98

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획	100
제 1 절 활용계획	100
제 2 절 기대효과	100
 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	 101
제 1 절 국내외 비소 처리 연구동향	101
1. Pre-Oxidation (전산화)	101
2. 이온교환(ion exchange)	101
3. 활성 알루미나(Activated Alumina)	101
4. 역삼투(Reverse Osmosis, RO)	101
5. 응집/침전	102

제 1 장 연구개발 과제의 개요

제 1 절 연구개발의 개요

유해중금속 (비소와 같은 음이온 중금속과 카드뮴, 구리, 납, 아연과 같은 양이온 중금속)의 효율적이고 경제적인 처리를 위하여, 양이온 중금속의 처리에 높은 효율을 나타내는 제올라이트를 지지체로 사용하고 이 지지체에 적정량의 철 화합물을 첨가하여 가열 및 건조 공정을 통해 산화철을 부분 코팅한 여재를 개발하고, 개발된 여재를 이용하여 토양 내에 용존 되어 있는 비소 이온은 리간드 교환 (Ligand Exchange) 반응에 의해서 또한 카드뮴, 구리, 납, 아연과 같은 중금속은 양이온 교환 (Cation Exchange) 반응을 통해 동시에 흡착하는 기술을 개발하여, 토양과 지하수 및 지표수와 같은 수계에 다양하게 포함되어 있는 중금속을 처리할 수 있는 기술의 사업화의 바탕을 마련함이다.

제 2 절 연구개발의 필요성

최근 국내 휴/폐광산 부근의 토양 및 지하수 및 지표수의 수계에서 비소를 비롯한 중금속들의 오염문제가 심각하게 대두되고 있지만, 이들 중금속 물질들과 그 중 특히 유해한 비소가 오염원으로부터 이동/확산되는 것을 사전에 차단하기 위한 고정화 방법이나 제거방법에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

이들 유해 중금속 중 비소는 지각 중의 함량이 20번째로 많이 존재하는 원소로 광물 및 토양에 널리 분포되어 있으며, 다른 대부분의 양이온성 금속들과는 달리 용존 시 산소를 포함하는 다원자 음이온(oxyanion)으로 존재하여 일반적인 중금속 처리기술과는 다른 방법이 요구된다(Ronald and William 1982, Cullen and Reimer 1989, Alloway 1995). 일반적으로 비소를 제거하기 위한 방법들로는 침전, 공침, 이온교환 (ion exchange), 흡착(adsorption), 역삼투여과(reverse osmosis), 나노여과 (nanofiltration), 전기투석(electrodialysis reversal)법 등이 있으며, 최근에는 효율성과 경제성을 고려하여 철로 코팅된 모래(iron oxide-coated sand, ICS)를 이용한 흡착법이 가장 널리 사용되고 있다.

철 코팅된 모래의 지지체는 조성의 99.5% 이상이 석영으로 이루어진 석영사로서 비 표면적이 작아 코팅되는 철의 함량이 제한적이므로 비소의 흡착능이 만족스럽지 못하다. 최근에는 모래 지지체를 기존의 석영사 대신 주문진사를 이용하여 좀 더 경제적으로 비소를 처리 할 수 있는 여재의 개발을 시도하고 있지만, 비소 흡착능이 비교적 높지 못하다는 한계를 갖고 있다. 이와 더불어 종래의 철 코팅 모래의 제조 방식은 모래 표면을 철로 100% 코팅시키기 위한 제조공정이 복잡하고, 제조에 필요한 에너지 소모가 높은 단점을 갖는다. 따라서 용존 비소 처리에 경제적이면서 높은 처리능을 가지는 수처리 및 토양 처리 기술의 개발이 계속해서 요구되어졌다.

일반적으로 중금속으로 오염된 토양 및 지하수는 비소뿐만 아니라 카드뮴, 납, 구리, 아연 등의 다양한 중금속 오염이 공존하고 있으며, 이러한 중금속을 효율적으로 제거하기 위한 처리공정 또한 요구되어진다. 한 예로, 천연광물자원으로 친환경적이고

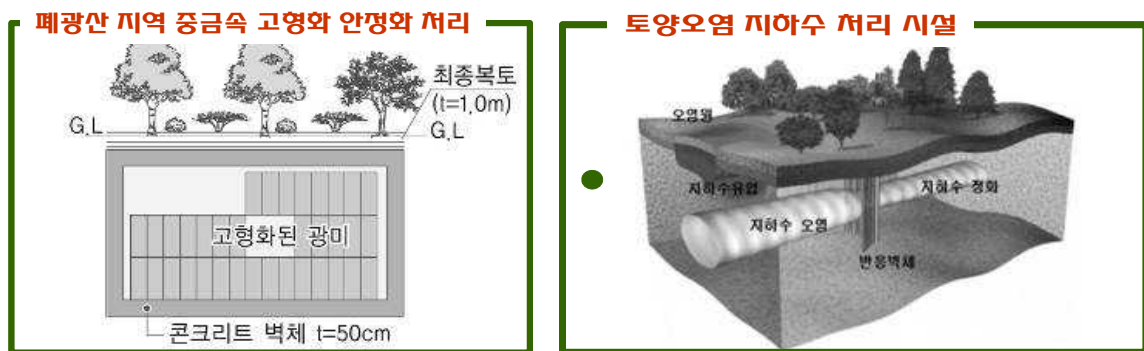
경제적인 제올라이트를 이용한 처리공정이 널리 적용되고 있다. 이 공정의 처리기작은 제올라이트의 양이온교환능(CEC; Cation Exchange Capacity)을 이용하여 카드뮴, 납, 구리, 아연 등의 양이온성 중금속을 오염물로부터 제거하는 방법이다.

본 연구에서 개발되어지고자 하는 기술은 제올라이트의 큰 비표면적과 높은 양이온교환능에 착안하여, 제올라이트를 여재의 지지체로 사용하였다. 그리고 효율적인 부분 산화철 코팅을 위해 철화합물의 양과 제조 방법을 특화하였다. 생산된 여재를 이용한 수처리 공정(특허 제10-2008-0000)으로 토양 및 지하수와 지표수 내 용존 비소를 비롯한 다양한 중금속을 처리하는데 있어 기존의 다른 처리 기술보다 공정 구성이 간단하고 효율적이며 경제적이 확인되어졌다.

제 3 절 연구개발의 범위

1. 연구개발의 최종목표

토양오염을 야기하는 유해중금속을 경제적이고 효과적으로 처리할 수 있는 흡착기술을 지속적으로 개발하고 또한 개발된 흡착기술을 적용하여 용존상태의 유해중금속을 포함한 지표수 및 지하수를 효율적으로 처리할 수 있는 토양수처리법을 개발한다. 개발코자 하는 기술의 개요는 아래의 그림과 같다.



본 과제에서 달성코자 하는 토양오염을 처리기술개발은 크게 두 가지의 분야로 나누어서 진행될 예정이다. 그 첫 번째가 본 기술의 원천기술이라 할 수 있는 흡착제의 개발이고, 그 두 번째가 궁극적으로 사업화를 시킬 수 있는 흡착제를 현장에 적용할 수 있는 효율적인 적용기술의 개발이다.

2. 연구목표 및 내용

연 차	연구목표	주요 연구내용
1차 년도	여재의 선택적 코팅 방법 도출	- 여재 이용 가능한 분야 조사 - 각 분야 중금속 성상 및 농도 분석 - 분석결과에 따른 최적 코팅량 도출
	토양 지하수 정화업 등록	- 토양지하수정화업 등록 위한 자격 조사 - 장비 구입 - 인력 확보
	여재를 이용한 분야의 사업화를 위한 준비	- 여재 이용 적용 가능 분야 사업성 조사 - 여재 이용 적용 가능 분야 특성 조사 - 각 분야에 맞는 여재 개발
2차 년도	여재의 선택적 코팅 방법 도출	- 중금속 탈착 및 제올라이트 재활용 연구 - 여재제작 장비 설계
	토양 지하수 정화업 등록	등록업무
	여재를 이용한 분야의 사업화를 위한 준비	- 여재 이용 적용 가능 분야 사업성 조사 - 각 분야에 맞는 여재 개발 - 여재를 이용한 처리시설의 설계
	사업화 추진	- 토양지하수 정화를 통한 수익창출 - 적용가능 분야의 사업화 추진

가. 1차년도

(1) 성과목표 및 성과지표

성과목표	성과지표		측정방법	최종목표치	가중치 (0~1)	목표치 설정근거
여재 선택적 코팅 방법 도출	1-1	각분야 중금속 성상 및 농도 분석	중금속 분석	현 환경부 처리수질의 50%내	0.2	법적요구사항
	1-2	최적 코팅량 도출	경제성 및 처리효율	현 환경부 처리수질의 50%내	0.2	법적요구사항
	1-3	제올라이트 재활용에 관한 연구	탈착율 및 흡착후 처리율	20만원/톤	0.1	현재 대표적인 공법과 가격비교
토양지하수 정화업 등록	2-1	장비 구입	등록조건 만족	만족	0.1	등록조건
	2-2	인력확보	등록조건 만족	만족	0.1	등록조건
사업화 준비	3-1	적용가능 분야 사업성 조사	경제성 검토	만족	0.1	-
	3-2	적용가능 분야 특성 조사	처리항목 조사	만족	0.1	-
	3-3	분야별 여재개발 자료마련	자료 만족	만족	0.1	-

나. 2차년도

(1) 성과목표 및 성과지표

성과목표	성과지표		측정방법	최종목표치	가중치 (0~1)	목표치 설정근거
여재 선택적 코팅 방법 도출	1-1	제올라이트 재활용에 관한 연구	탈착율 및 흡착후 처리율	20만원/톤	0.2	현재 대표적인 공법과 가격비교
	1-2	여재제작 장비 설계 및 제작	여재의 안정성	최대흡착량 0.550gAs/ICZKg 이상	0.1	법적 요구사항
토양지하수 정화업 등록	2-1	등록 업무	등록조건 만족	만족	0.1	등록조건
사업화 준비	3-1	적용가능 분야 사업성 조사	경제성 검토	만족	0.1	-
	3-2	적용가능 분야 특성 조사	처리항목 조사	만족	0.1	-
	3-3	분야별 여재개발 자료마련	자료 만족	만족	0.1	-
	3-4	여재를 이용한 사업가능 분야 처리공법의 개발	효율성	만족	0.1	-
사업화 추진	4-1	토양지하수 정화 수익창출	수익정도	토양/지하수 정화사업 1건 이상 수주	0.1	-
	4-2	적용가능 분야 사업화 추진	수익 가능성	베트남 상수처리장비 설계 및 보급안 도출	0.1	-

3. 연도별 주요 추진일정

구분 개발내용		월 단위 추진계획															
		1차년도						2차년도									
		12	1	2	3	4	5	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
여재의 선택적 코팅방법 도출	각 분야의 중금속 성상 및 농도분석	●	●	●	●	●	●										
	적용분야 분석결과에 따른 최적 코팅량 도출			●	●	●	●	●	●	●	●	●					
	흡착된 중금속 탈착 및 제올라이트 재활용에 관한 연구						●	●	●	●	●	●					
	여재제작 장비설계 및 제작								●	●	●	●	●	●			
토양지하수 정화업등록	토양지하수 정화업 등록을 위한 장비 구입			●	●	●	●	●	●	●	●	●					
	인력조건 보유상황 확인			●	●	●	●										
	등록업무							●	●	●	●						
여재를 이용한 분야의 사업화를 위한준비	여재를 이용한 적용가능 분야의 사업성 조사	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	여재를 이용한 적용가능 분야의 특성조사		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
	각 분야에 알맞은 여재개발 자료마련			●	●	●	●	●	●	●	●	●					
	여재를 이용한 처리시설의 설계							●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
사업화 추진	토양지하수 정화를 통한 수익창출													●	●	●	●
	적용가능 분야의 사업화추진													●	●	●	●

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내기술 및 산업동향

국내의 경우 지난 몇 년간 여러 기관에서 진행된 폐광산 정비 사업을 총괄 수행할 한국광해관리공단을 발족하여 폐광산으로 인한 지하수 및 지표수 처리에 관한 사업을 진행하고 있으며, 미군부대 이전에 따른 토양정화사업, 용산역지역 개발 사업 및 각지의 개발 사업을 위한 토양 정화 사업에 관한 필요성이 심각하게 대두되고 있는 실정이다. 국내 기술 현황은 선진 외국의 그것에 비교해 대등하거나 우수한 것으로 알려져 있으나, 그것을 통합하여 상황에 맞는 정형화된 기술 개발이 이루어지지 않고 있는 실정으로 개발된 기술의 정확한 조사와 그 기술들을 각 상황에 맞게 적용할 수 있는 공법의 개발이 시급할 것으로 생각된다.

우리나라의 토양/지하수 복원기술은 1996년부터 정부지원에 의한 G7프로젝트의 일환으로 본격적으로 기술을 개발하기 시작하였다. 현재 환경부에서 차세대핵심기술개발사업의 한 분야로 오염토양/지하수정화기술을 지정하여 지원하고 있으나 선진국에 비해 출발이 늦었기 때문에 기술의 다양성 측면에서는 아직 초기단계라고 할 수 있으나 어느 정도 많은 기술들이 개발되어 현장에 적용되고 있다.

우리나라의 토양·지하수분야 기술수준을 선진국의 50% 미만이라고 평가하고 있으나 차세대 핵심기술개발사업이 완료된 2010년경에는 기술수준이 발전하여 선진국의 약70%수준에 도달한 것으로 평가하고 있으며, 토양지하수의 현장오염 측정분야 기술수준은 상대적으로 높게 평가되고 있다.

표 3. 토양, 지하수 환경기술의 연도별 기술수준

토양/지하수 환경기술	2001년의 기술수준	2005년의 기술수준	2010년의 기술수준
BT를 이용한 오염토양/지하수 복원기술	39	53	67
토양/지하수의 오염예측 기술	46	61	76
토양/지하수의 현장오염 측정기술	53	68	80
자연매체를 이용한 토양/지하수의 복원기술	43	58	79
GIS를 이용한 토양/지하수 오염관리 기술	44	60	76
오염물질 지하저장 탱크의 관리기술	46	58	71
하상퇴적물 처리기술	46	59	72
폐광산 주변 오염 토양/지하수 복원기술	42	53	72
산업단지 주변 오염 토양/지하수 복원기술	44	57	71

최근에는 중·대규모의 정화공사 발주로 인하여 토양/지하수 복원시장의 확대와 함께 정화기술에 대한 투자 증가로 현장적용성을 갖춘 다양한 기술들이 개발되어 현장적용이 이루어지고 있다. 하지만, 국내 토양/지하수 복원시장은 적용의 역사가 매우 짧고 시장규모 또한 작은 편으로 미국의 Superfund 프로그램과 같이 오염부지 및 오염정화기술에 대한 체계적인 관리 및 정보수집이 이루어지지 않는 상태이다.

현재 토양환경보전법 및 지하수의 수질보전 등에 관한 규칙에 의하면 토양기준이 카드뮴 등 16항목, 지하수의 수질기준이 pH 등 20항목으로 지정되어 있으며, 일반항목과 중금속, 휘발성 유기화합물 및 유류로 대별되고 있다.

토양중의 중금속 거동은 그 물리·화학적인 성질과 상태 및 매체가 되는 토양의 성질과 상태에 따라 다르지만, 일반적으로 중금속 등은 물에 녹기 어렵고 한편 토양에 흡착되기 쉽기 때문에 지하에 침투한 중금속은 지표 토양에 존재하며 심층부에까지는 확산되지 않는 경우가 많다. 그러나 토양의 흡착능을 넘는 부하가 생겼을 경우 또는 Cr^{6+} 이나 CN^- 등과 같이 물에 대한 용해도가 높고, 이동성이 높은 물질의 경우 빗물 등의 지하 침투와 함께 지하 심층부에까지 확산되는 경우가 있다. 대상물질이 지하수에 도달하면 지하수중에 용해하여 지하수의 흐름과 함께 하류에 이동하지만, 일반적으로 토양이 가지는 흡착능 때문에 지하수 오염이 발생하는 범위는 넓지 않다.

휘발성 유기화합물은 주로 TCE(Trichloroethylene)와 같은 고밀도 비수용상액체(DNAPL)로 휘발성이 높고 불연성이며, 기름에 대한 용해력이 높은 성질을 가지는 화학약품이다. 고밀도 비수용상액체(DNAPL)에 의한 지하수·토양오염 기작은 대부분이 지표면 또는 그 부근에서 지하로 침투하여 토양과 지하수를 오염시키는 것이다. 토양 중에 침투한 고밀도 비수용상액체(DNAPL)는 일부가 토양간격중에 체류하여 토양오염을 일으키지만, 표층 토양에서는 공기중에 휘발하기 쉽다. 또, 점성이 낮고, 비중이 물보다 무겁기 때문에 투수성이 높은 지층으로 침투하기 쉽고, 지하수면에 도달한 고밀도 비수용상액체(DNAPL)는 불투수층의 바로 윗쪽에 정체하여 지하수 오염을 일으킨다.

유류는 휘발성이 높고 물보다 가벼우며, 토양오염유발시설의 대부분을 석유류의 제조 및 저장시설이 차지하고 있다. 국내에서 일어나는 토양과 지하수오염의 대부분이 주로 유류에 의한 것이다. 유류는 유해물질이라고는 할 수 없지만 토양 및 지하수수질기준에 포함되어 있는 BTEX(벤젠·톨루엔·에틸벤젠·크실렌) 등이 관리대상 물질이다.

환경부 자료에 의하면 국내 434개 오염토양 부지에 적용된 796개 기술을 보면 주로 유류 및 유기용제 오염에 대한 토양증기추출법, 생물학적 통풍법, 토양경작법 등의 적용이 많이 이루어지고 있다. 오염토양내 중금속의 처리를 위해서 토양세척법, 동전기법 등의 다양한 처리기술이 시도되고 있으나, 정화실적은 많지 않은 상태이다. 중금속의 처리는 주로 오염된 지하수나 폐광산의 배출수 등을 중심으로 이루어지고 있으며 오염토양에 대한 복원보다 지하수 등으로의 확산을 방지하고 오염된 지하수를 처리하는 수질개선 형태로 이루어지고 있다.

국내 정화시장의 기술적용 현황을 살펴보면 총 434개 오염토양 정화현장 내에서 적

용된 796개 정화기술 중 지중처리기술이 83.3%로 지상처리기술 16.7% 보다 현저하게 많이 적용된 것으로 나타나고 있다. 이는 초기 국내 토양정화의 대부분이 주유소 등을 대상으로 수행되었기 때문에 사업장을 계속 유지하면서 경제적으로 정화사업을 수행하기 위해 토양증기추출법이나 생물학적 통풍법과 같은 지중처리 기술을 주로 사용하였기 때문으로 판단된다. 반면, 지상처리기술은 지중처리에 비해 넓은 부지와 굴착공사 등에 따라 비교적 많은 정화비용이 소요되므로 초기에는 많이 적용되지 않았으나, 최근 일부 현장에서는 부지활용을 위해 오염토양 / 지하수의 신속한 처리가 요구됨에 따라 적용이 증가하고 있는 추세이다.

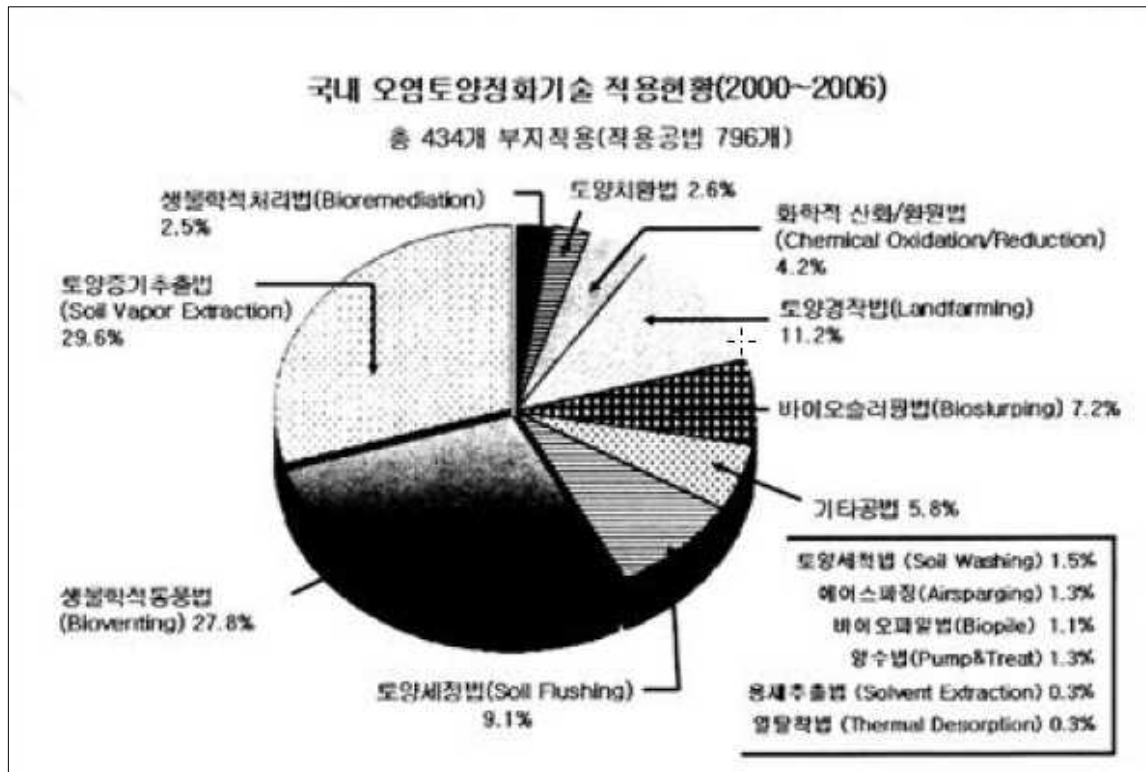


그림 1. 국내 오염토양정화사업 세부 적용기술 현황(2000~2006)

많은 적용이 이루어진 기술은 유류성분 중 휘발성 유기화합물질 및 준휘발성 유기화합물질을 제거하는데 효과적인 방법들로 유류나 휘발성 유기화합물에 대한 제거가 많이 이루어지고 있음을 간접적으로 시사한다.

국내의 지하수·토양복원 현장에서 적용되고 있는 대표적인 기술과 중금속 오염토양의 처리에 응용이 가능한 기술들의 특징을 정리하여 아래에 제시하였다.

1. 생물학적 통풍법(Bioventing)

생물학적통풍법은 지하 불포화대에 존재하는 생물해성 유기물을 토착미생물을 활용하여 제거하는 원위치 토양정화기술로 주입정 또는 추출정을 이용하여 불포화대로 공기를 주입하거나 영양염류를 공급하여 토양미생물에 의한 오염물질의 분해를 유도하는 기술이다. 기체상으로 존재하는 휘발성 유기물질을 추출해내는 동시에 기존의 토착미생물에 산소 및 영양분을 공급하고, 토양내 증기흐름속도를 공학적으로 조절

함으로써 미생물의 지중 생분해능을 극대화하는데 중점을 두고 있다. 주로 불포화지대에만 적용되어 왔지만 최근에는 포화지하수대까지 동시에 적용할 수 있도록 하기 위하여 Air Sparging 기술과 결합된 형태의 Bioventing기술이 개발·적용되고 있다.

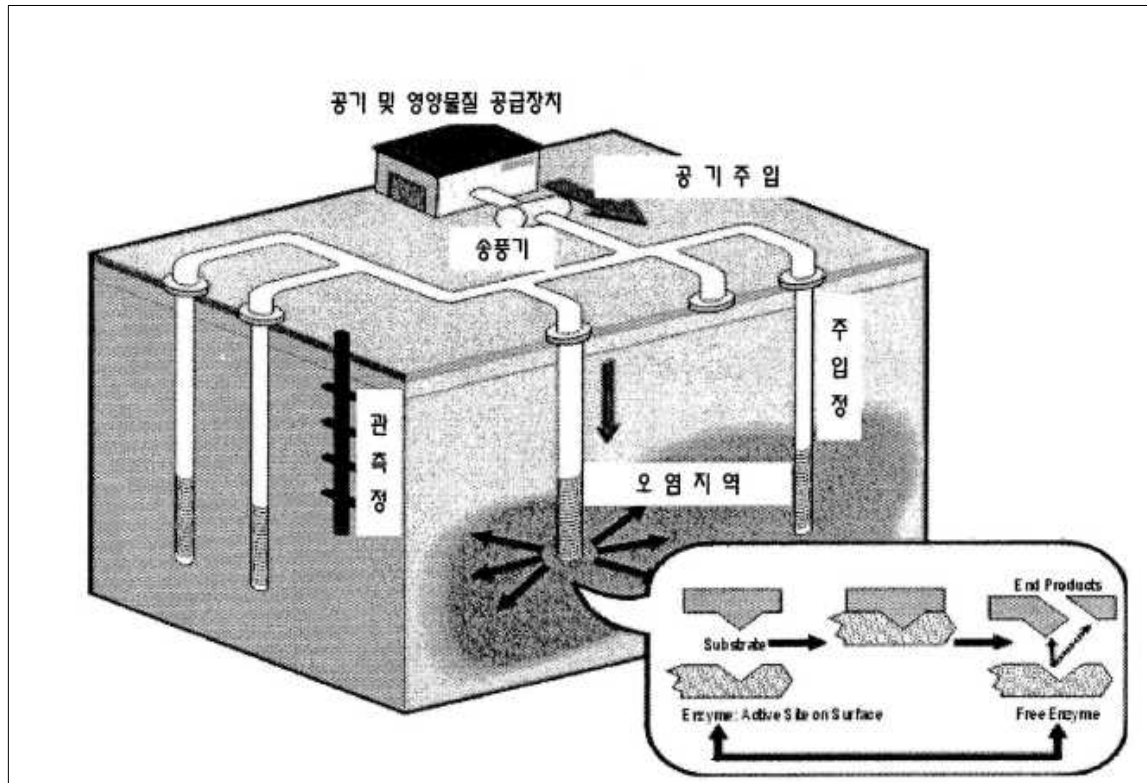


그림 2. 생물학적 통풍법 모식도

표 4. 생물학적 통풍법의 장단점

장점	단점
- 소요장비의 조달이 용이하며 설치가 간단 - 정화공사 중에도 부지의 활용이 가능하며 건물 하부와 같은 접근이 어려운 곳도 정화 가능 - 정화비용이 타기술에 비해 저렴 - 공기분산법(Airsparging)이나 지하수양수처리법 등의 다른 정화기술과 조합 가능	- 높은 초기 오염농도인 경우 독성으로 미생물의 활성이 저하될 수 있음 - 토양투수성이 낮거나 점토질의 함량이 높은 경우 등에는 적용이 제한적임 - 매우 낮은 농도까지 처리가 어려움 - 배출가스 처리를 위한 비용이 추가 소요됨

2. 토양증기추출법(Soil Vapor Extraction, SVE)

토양증기추출법은 진공추출이라고도 하며, 불포화 대수층위에 가스 추출정을 설치하여 토양을 진공상태로 만들어 줌으로써 토양으로부터 휘발성 및 준휘발성 유기화합물질을 제거하는 지중처리기술이다. 생물학적통풍법과 유사하나 생물학적 통풍법이 미생물에 의한 분해를 중심으로 하는 반면에, 토양증기추출법은 오염물질을 주로 휘발에 의해 추출, 제거하는 것이 차이점이다.

오염된 토양내 공극을 통해 오염공기를 뽑아서 처리하는 기술로서 토양 및 지하수로부터 지상으로 오염물질을 이동시키기 때문에 미생물 처리기술 등 다른 처리기술과 함께 이용하면 더욱 효과를 높일 수 있다. 유류, 솔벤트 등 휘발성 유기물질을 제거하는데 효과적이며, 그 처리방법은 아래 그림에 나타내었다.

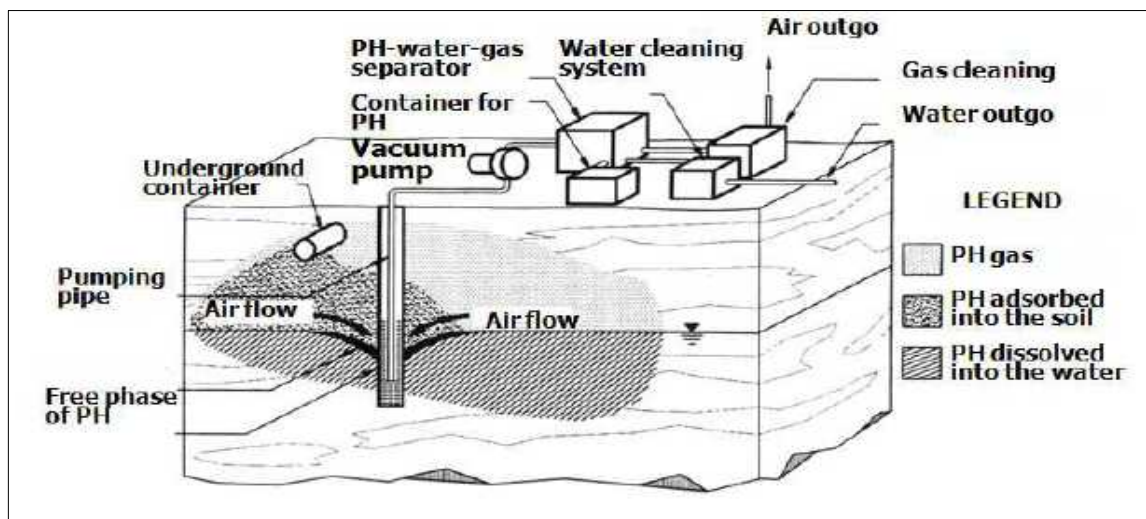


그림 3. 토양증기추출법 모식도

표 5. 생물학적 통풍법의 장단점

장점	단점
- 소요장비의 조달이 용이하며 설치가 간단 - 정화공사 중에도 부지의 활용이 가능하며 접근이 어려운 곳도 정화가능 - 정화비용이 타기술에 비해 저렴 - 공기 분산법(Airsparging)이나 지하수양수처리법 등의 다른 정화기술과 조합 가능	- 90% 이상 농도를 저감시키기 어려움 - 토양투수성이 낮거나 점토질의 함량이 높은 경우 지역에 적용시 처리효율이 낮음 - 배출가스 처리를 위한 비용이 추가 소요됨 - 불포화 대수층내 토양만 처리가 가능

3. 토양세정법(Soil Flushing)

토양세정법은 물 또는 오염물질 용해도를 증대시키기 위한 첨가제(계면활성제 등)가 함유된 물을 관정을 통하여 토양 공극내에 주입함으로써 토양에 흡착된 오염물질을 탈착시켜 지상으로 추출하여 처리하는 기술이다. 주입관정을 통하여 유입된 세정용액은 지하의 오염지역을 통과하면서 토양입자에 흡착된 오염물질의 용해도를 높여 토양입자로부터 탈착시키고 이를 추출정을 통해 양수함으로써 토양을 정화한다. 토양세정법은 생분해 과정이 불가능한 중금속이나 방사성오염물질, 살충제 등에는 활용도가 높지만 유기화합물의 처리에는 높은 세정제 비용으로 경제성이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 또한 투수성이 낮은 토양에서는 세정용액의 이동에 제약을 받기 때문에 처리효율이 떨어지며 세정용액에 의해 2차 오염을 유발시킬 가능성이 있을 뿐만 아니라 오염물질의 이동성을 증가시켜 오염물질의 확산을 초래할 수도 있어 적용에 주의를 요한다.

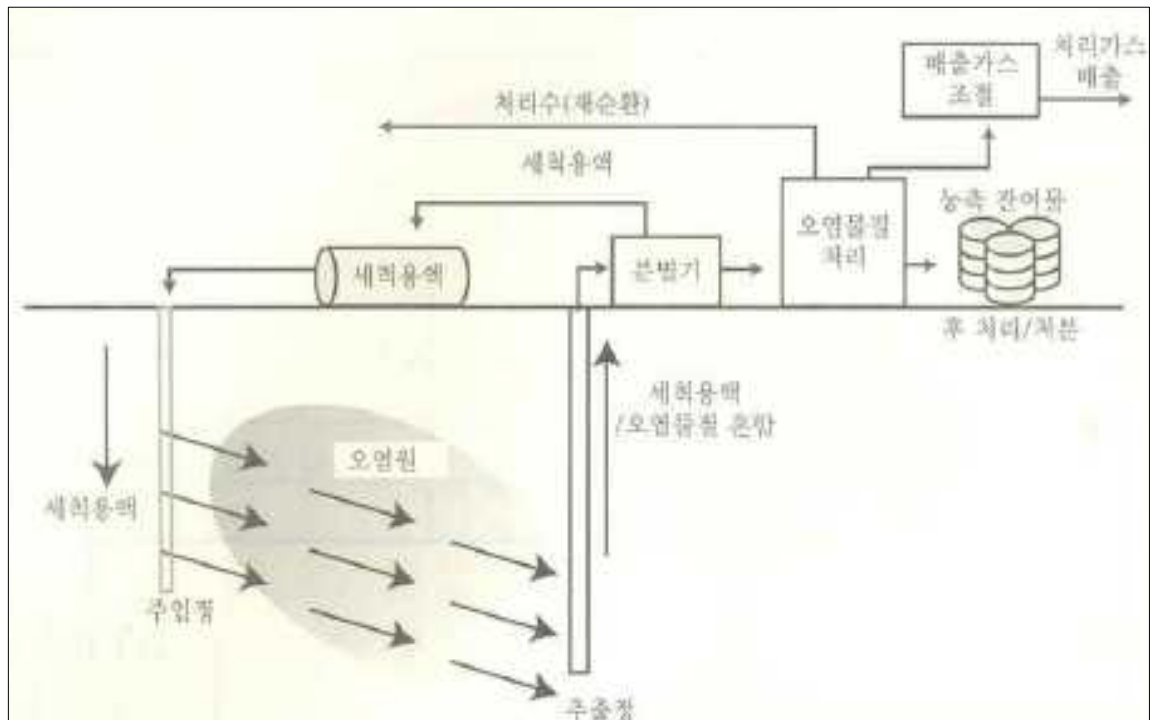


그림 4. 토양세정법(Soil Flushing) 모식도

4. 동전기법(Electrokinetic Separation)

동전기 정화(electrokinetic remediation, ER)법은 투수계수가 낮은 포화토양에서 이온 상태의 오염물(음이온, 양이온, 중금속 등)을 양극과 음극의 전기장에 의하여 이동속도를 촉진시켜 포화지역의 오염토양을 처리하는 방법이다. 동전기법은 오염지역에 전극을 연결하고 낮은 강도의 전류를 흐르게 함으로써 투수계수가 낮은 토양, 점토, 슬러지 그리고 하천이나 해양 준설토로부터 오염물질을 제거한다.

오염지역의 토양에 양극과 음극의 세라믹 전극들을 설치하고 낮은 강도의 전류를 흐르게 함으로써 양이온은 음극방향으로 음이온은 양극방향으로의 이동을 촉진시켜 제거가 일어나게 된다. 일반적으로 중금속이온은 음극으로 움직이고 염소이온, 시안,

불소, 질산 당의 이온은 양극으로 움직이게 된다.

동전기법은 소요되는 전기량이 많아 운영비가 높게 소요되어 경제성이 낮고, 산화/환원 반응에 의해 불필요한 부산물이 생성될 수 있으며, 토양내 수분함량이 10% 미만인 경우 오염물질 정화효율이 급격하게 감소하기 때문에 다시 수분을 공급해주어야 하는 단점도 가지고 있다.

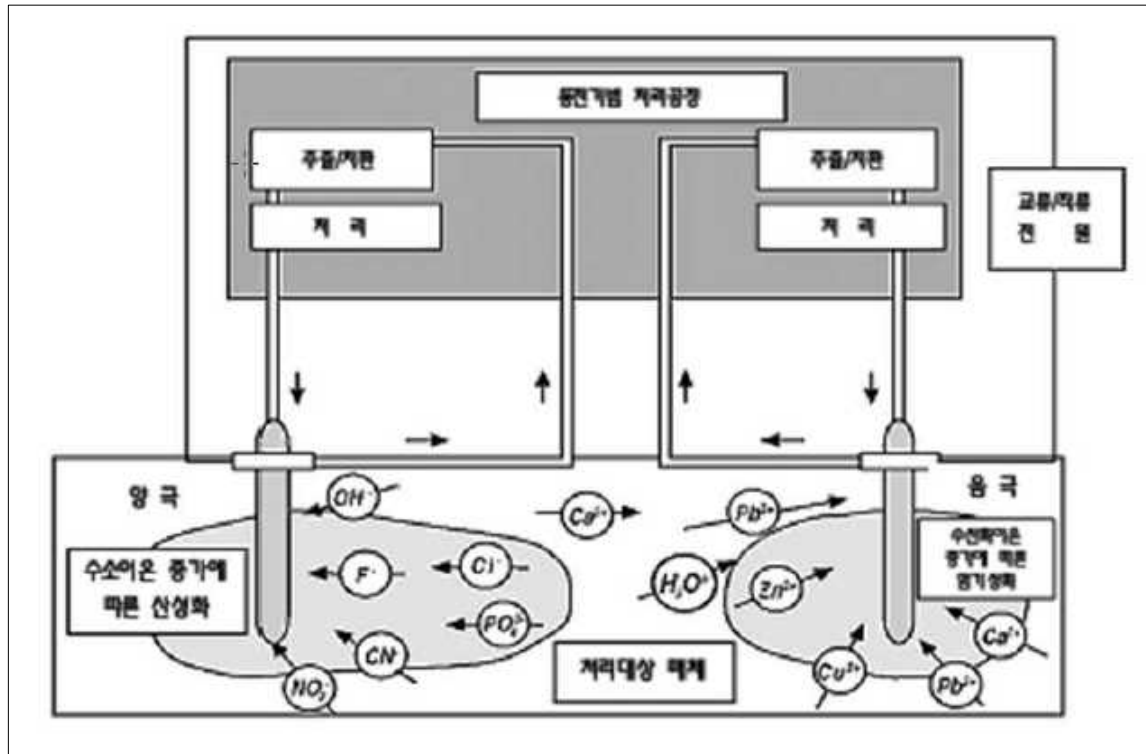


그림 5. 동전기법 처리공정 모식도

5. 토양세척법(Soil Washing)

토양세척법은 적절한 세척제를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해한 유기오염물질의 표면장력을 약화시키거나 중금속을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 유해한 유기오염물질 및 중금속을 분리시켜 처리하는 기술이다. 기본적으로 토양세정법과 비슷하지만 토양세정은 오염지역에 직접 관정을 설치하여 세정용액의 흐름을 유도하는 지중처리인 반면에, 토양세척은 오염토양을 굴착 후 최적화된 토양 세척장치를 통해 지상에서 처리하는 기술로 차별된다. 또한 토양세척법은 오염토양을 별도의 선별과정을 통해 오염된 토양의 부피를 효과적으로 감소시킨 후 처리가 이루어지는 점이 다르며, 주로 오염토양의 굴착이 이루어지는 하천 퇴적토나 준설토 등의 처리에 활용된다.

토양세척법에 이용되는 세척제는 오염물질을 토양으로부터 분리 용해시키는 역할을 하는 물질로 계면의 자유에너지를 낮추고 계면의 성질을 현격히 변화시켜 물에 대한 용해성이 적은 물질을 열역학적으로 안정한 상태로 용해시킬 수 있는 중요한 화학물질이다. 토양세척법은 생물학적 분해가 어려운 유해화학물질이나 중금속에 오염된 토양을 빠른 시간 안에 처리할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 선별과정을 통하여 효과적으로 오염토양의 부피를 감소시킬 수 있기 때문에 본 과제의 보유 핵심기술과

같은 중금속흡착제 공정과 연계하여 사용할 경우 그 활용도가 높아질 수 있다.

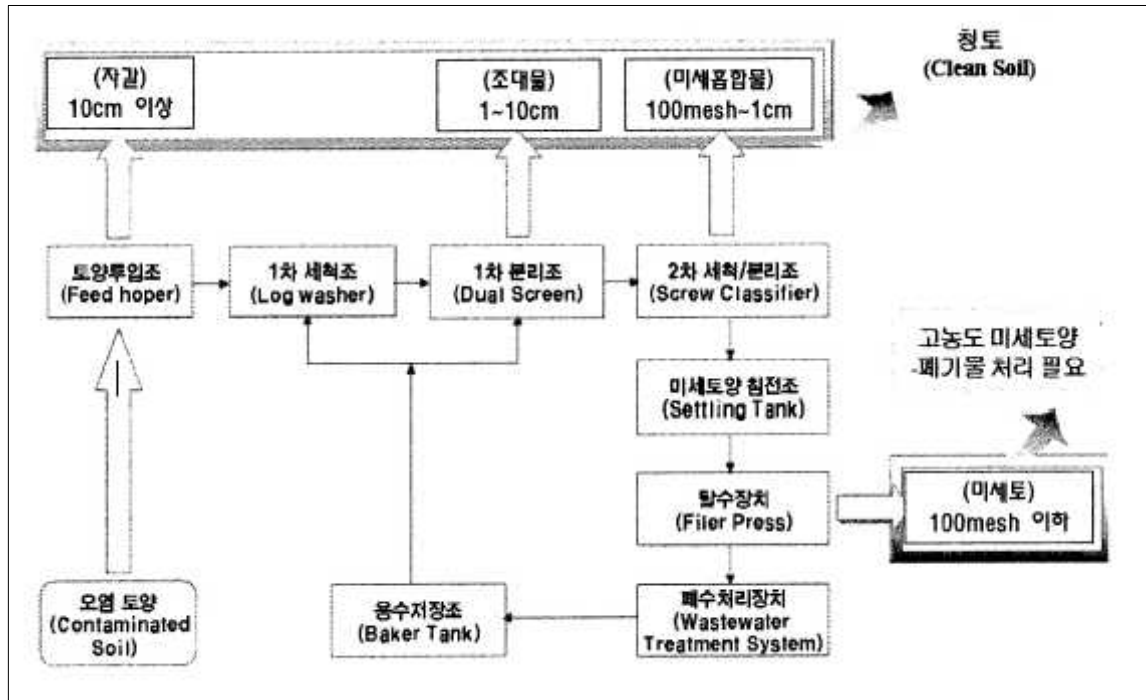


그림 6. 토양세척법 처리공정 모식도

최근 4대강살리기 프로젝트가 시작되면서 오랜 기간 퇴적되어온 하천 퇴적물 중의 오염물질에 대한 처리에 관심이 높아지고 있다. 하천 퇴적물 중에는 유기성 오염물질과 영양염류 및 하천 상류의 광산 등에서 지속적으 유입되어 온 중금속류의 오염이 심각하다. 특히 중금속은 유기물에 비해 퇴적에 의한 축적이 진행됨에 따라 적절한 처리의 필요성이 커 토양세척과 중금속처리 기술에 대한 개발이 시급히 요구되고 있다.

오염된 지하수·토양을 정화하기 위한 여러 기술중 현장에 주로 많이 적용되고있는 기술 중심으로 간략히 소개하였지만, 우리나라는 대체로 지하수위가 높아 토양이 오염되면 이와 연계하여 지하수까지 오염되는 경우가 많은 실정이다. 따라서 지하수와 토양을 동시에 정화하기 위하여 (토양증기추출+생물학적통풍+양수처리)의 복합 공정을 적용하여 복원하는 경우도 있다.

제 2 절 국외기술 및 산업동향

주요국가의 토양복원시장의 예측결과는 아래의 표에서 보여주는 바와 같이 다른 환경 분야에 비해 매우 큰 상태이나 타 분야에 비해 정화를 위한 기술 개발은 매우 뒤쳐져 있는 실정이어서 기술개발에 지속적인 노력을 경주한 우리나라의 국외 진출의 가능성이 매우 높다고 할 수 있다. 자세한 국외기술은 아래 특허동향 및 중복성 검토에서 소개토록 한다.

표 6. 해외 지역별 토양 오염 시장 규모 (단위 : 10억불)

구분	2000년	2010년
합계	15.8	18.2
미국	8.6	9.1
서유럽	4.6	6.0
일본	1.0	1.1
아시아	0.3	0.4
중국	0.1	0.2
인도	0.1	0.1
남아메리카	0.2	0.2
호주	0.3	0.3
CEE&CIS	0.2	0.4
중동	0.3	0.1
아프리카	0.1	0.1

(2000년, JEMU보고서 인용)

토양/지하수 복원기술은 미국, 독일 등의 OECD 국가들이 주도하고 있다. 특히, 미국의 경우 1970년대 뉴욕의 Love canal 매립장 주변의 유해화학물질 유출로 인하여 인근 주민의 피해발생을 계기로 토양오염의 심각성을 인식하게 되었으며, 1980년 CERCLA(Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act) 법안을 통과시키면서 재원(Superfund)을 조성하여 토양/지하수 오염지역을 정화하는 데 필요한 기술 개발을 지원하고 개발된 기술들에 대한 효용성 평가결과 등을 체계적으로 정리하여 활용하고 있다. 슈퍼펀드 프로그램이 시작된 이래 정부에서 100억불 이상의 복원비용을 투입하였으며, 1982년부터 2002년까지 863개의 프로젝트가 수행되었다. 수행된 전체 프로젝트 중 213개(25%) 프로젝트에서 토양증기추출법이 사용되어 가장 사용빈도가 높았고, 그 다음으로 생물학적 처리법과 고형화/안정화법이 각각 48개(6%) 적용된 것으로 조사되었다(생물학적 처리법은 생물학적 분해법과 생물학적통풍법을 모두 포함).

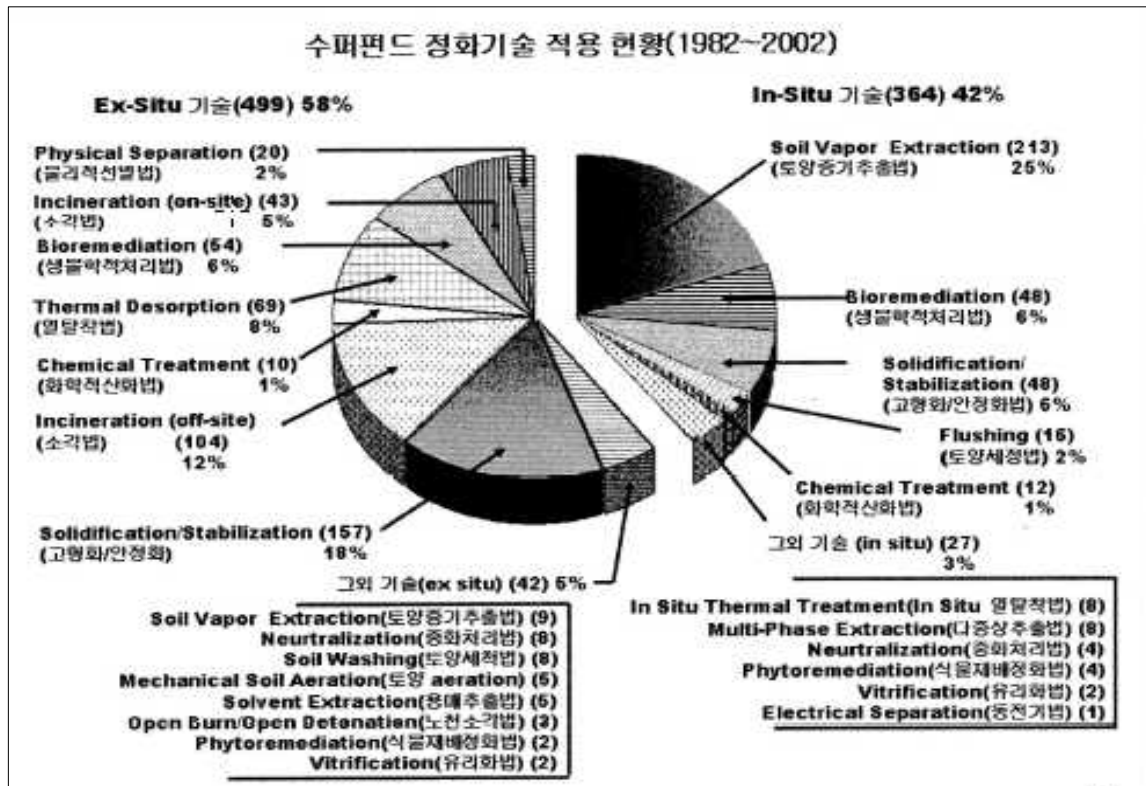


그림 7. 수퍼펀드 정화기술 적용현황(1982~2002)

초기에는 고형화법/안정화법 등 전통적인 기술위주의 적용이 이루어졌으나 1990년대 중반부터 지상처리기술의 적용이 증가하는 추세에 있다. 이는 지중처리기술이 오염 토양 굴착을 통한 직접적인 접촉을 통하여 발생할 수 있는 위해성을 감소시킬 수 있고 오염도 조사, 모니터링, 측정기기 등의 발전으로 기술의 신뢰도가 높아졌기 때문으로 판단된다. 또한, 화학적 산화/환원이나 동전기법과 같은 혁신기술의 적용이 지속적으로 증가하였다.

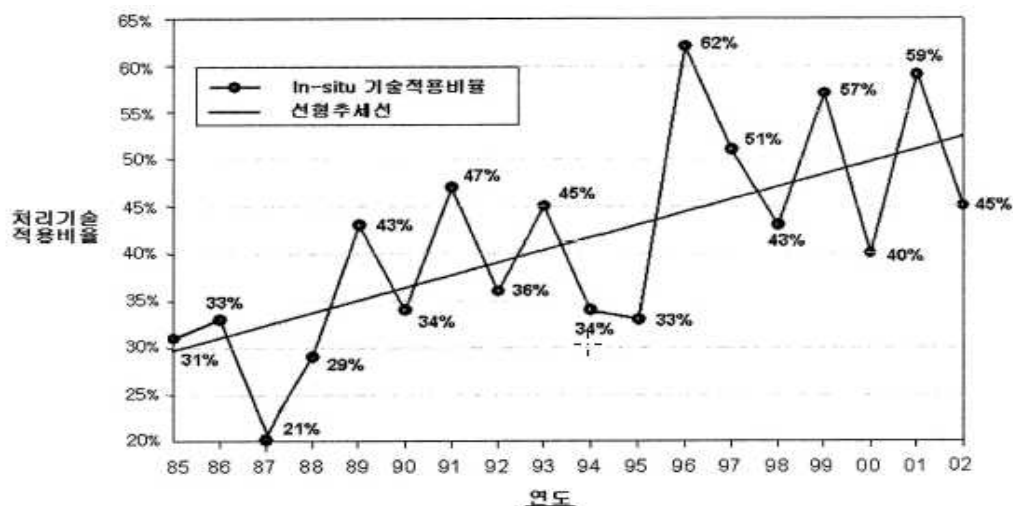


그림 8. 수퍼펀드 프로젝트중 지중처리기술 적용추세

수퍼펀드 프로젝트가 적용된 부지에서 발견된 오염물질은 크게 9가지로 나누어 볼 수 있으며, 이중 약 75%가 유기오염물질이고 25%가 중금속류로 조사되었다. 수퍼펀드를 통해 개발된 기술을 바탕으로 미국은 미생물을 이용한 오염토양 및 지하수의 복원사업에서 강점을 보이고 있으며, Envirogen, Biosystem Technology, The Bioengineering Group 등이 대표적인 기술을 보유하고 있다.

독일의 경우 군사지역, 화약고 광산지역 및 산업부지를 중심으로 오염조사 및 복원이 이루어졌다. VEGAS (Versychseinrichtung Zur Grundwasser und Altlastensanierung) 프로젝트를 통해 토양 세정(flushing)이나 세척(washing), 불포화 토양 및 지하수 내의 염화탄화수소류 처리 중심의 현장규모 적용연구를 통한 기술개발이 진행되었다.

제 3 절 특허동향

본 연구에서 개발되고 있는 기술은 다양한 중금속으로 오염된 지하수 및 지표수를 동시에 효과적으로 제거하기 위한 ICZ를 이용한 중금속 흡착 기술 및 이를 이용한 무동력 처리 시스템으로써 연구의 중복성을 피하고 기술의 독창성을 확보하기 위해서 한국특허정보원에 의뢰하여 관련특허를 조사하였다. 그 결과는 아래에 정리한 것과 같다. 국내외 특허동향 조사결과 본 기술과 부합되는 선행기술은 조사되지 않았으며 본 개발기술의 독창성이 인정된 것으로 사료된다.

표 7. 국내외 특허동향

연 번	인용문헌		
	문헌번호	출원인	발명의 명칭
1	한국등록특허 380548	(주)한라산업개발 (주)지오웍스	나노미터 수준의 철이 부착된 제올라이트를 포함하는 반응벽체를 이용한 오염물의 정화방법
2	미국공개특허 2004-0124150	DORSEY & WHITENEY	Hexa-valent chromium removal from aqueous media using ferrous-form zeolite materials
3	일본공개특허 2003-062458	JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP	중금속의 흡착제 및 그것을 이용한 중금속 제거방법
4	일본공개특허 2005-137973	FUTABA SHOJI KK	자성흡착제, 제조방법 및 이를 이용한 수처리방법
5	한국등록특허 732230	(주)송웅환경	인 제거를 위한 폐수처리제 및 그의 제조방법

인용문헌 1 [한국등록특허 380548]호는 반응물질로 나노미터 수준의 철이 부착된 제올라이트를 포함하여 이루어지고 반응벽체를 만들고 오염물질이 통과하는 장소에 설치하는 단계, 반응벽체를 통과시켜 오염성분을 제거하는 단계를 포함하는 나노미터 수준의 철이 부착된 제올라이트를 이용한 오염물의 정화방법이다.

인용문헌 2 [미국공개특허 2004-0124150]호는 철을 함유한 제올라이트(ferrous -form zeolite)를 사용하여 액상의 6가 크롬의 농도를 저감시키는 방법 및 철을 함유한 제올라이트(ferrous-form zeolite) 담체를 가진 흡수 칼럼이다.

인용문헌4 [일본공개특허 2005-137973]호는 제올라이트 등의 다공질 흡착제에 자성 산화철을 화합시킨 화합물(다공질 흡착제 - 자성 산화철)로된 자성 흡착제를 중금속이 함유된 피처리수에 혼합하여 중금속을 흡착시키는 수처리 방법이다.

위의 결과에서 보는 바와 같이 본 연구에서 개발된 기술과 부합하는 선행기술문헌은 조사되지 않았다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 이론적 배경

본 과제의 보유 핵심기술은 “중금속으로 오염된 토양 및 지하수 처리기술 개발”로서, 표면에 산화철을 부분 코팅시킨 제올라이트를 지지체로 사용하여 용존 비소를 비롯한 다양한 중금속에 오염된 지하수, 광산 갯내수, 폐수 등의 처리에 이용될 수 있다. 최근 국내 휴/폐광산 부근의 토양 및 지하수에서 비소를 비롯한 중금속들의 오염문제가 심각하게 대두되고 있다. 휴/폐광산 인근의 중금속으로 오염된 갯내수 및 지하수는 카드뮴, 납, 구리, 아연, 비소 등의 다양한 중금속이 공존하고 있어 효율적인 처리공정에 대한 요구가 증가하고 있다. 특히, 비소는 지각 중의 함량이 20번째로 많이 존재하는 원소로 광물 및 토양에 널리 분포되어 있으며, 다른 대부분의 양이온 금속들과는 달리 용존 시 산소를 포함하는 다원자음이온(oxyanion)으로 존재하여 일반적인 중금속 처리기술과는 다른 방법이 요구된다.

지하수 중의 중금속과 비소의 제거는 산화, 침전, 응집, 흡착(adsorption), 이온교환(ion exchange), 전기투석(electrodialysis), 분리막(membrane) 등의 처리를 통해 이루어지고 있다. 이러한 처리방법 중 중금속의 흡착이 가장 일반적으로 적용되는 방법이며, 특히 문제가 되고 있는 비소의 경우 As(III)와 As(V)의 동시 처리가 가능하다. 비소의 흡착은 금속산화물과 강하게 화학적 결합반응이 일어나므로 극단적인 pH 등의 화학적 환경 변화 없이는 탈착반응이 일어나지 않는다.

중금속 흡착제는 수계 내에서 반응이 진행되기 때문에 투수성이 높은 다공성 매질을 사용해야 하고 침출수와 흡착제의 반응을 위한 충분한 체류시간을 확보해야 한다. 따라서 일정한 직경을 가지는 입자형태로 흡착제를 가공하여 이용하는 것이 일반적이다. 금속산화물만으로 만든 입자형 흡착제는 표면흡착반응에 의한 소모반응이 표면으로 제한되기 때문에 비효율적이다.

최근에는 흡착제를 표면에 피복할 수 있는 지지체(support)를 이용하는데, 이중에서 모래가 가장 일반적인 예이다. 지지체를 사용할 경우 흡착제인 피복재료의 소요량이 적기 때문에 경제적으로 유리하나, 처리대상 오염물질의 제거효율을 감소시킬 수 있다. 또한 피복이 균일하지 않을 경우 오염물질의 재탈착이나 피복의 탈리에 의한 2차오염의 문제가 발생할 수 있다.

일반적으로 흡착제의 피복을 위한 지지체로 모래가 많이 이용된다. 철 코팅된 모래의 지지체는 조성의 99% 이상이 석영으로 이루어진 석영사를 주로 이용하였는데 비표면적이 작아 코팅되는 철의 함량이 제한적이므로 비소의 흡착능이 만족스럽지 못하다.

본 과제의 보유 핵심기술의 경우 모래 지지체를 기존의 석영사 대신 주문진沙를 이용하여 비표면적을 늘리고 코팅효율을 향상시킨 기술을 개발하여 현장 적용하고 있지만 만족할만한 흡착능은 얻지 못하였다.

표 8. 철피복재료에 따른 흡착능

철피복재료	대상처리수	유입농도	흡착능
IOCS (Iron oxide coated sand)	정수 pH 7.6	100~800	0.018~0.043
CICS (Colloidal IOCS)	수도수, 광산배수 pH 6.4~7.1	1,000	0.0003
ILCR (Iron(III)-loaded chelating resin)	제조수 pH 3.5	-	55.44
IOLMS (Iron(III)-loaded metal slag)	폐수 pH 2.5	20,000~30,000	18.8~78.5
IOCC (Iron-oxide coated cement)	정수 pH<7	500~10,000	6.43

또한 철 코팅 모래의 제조방식은 높은 흡착능을 확보하기 위해 모래 표면을 100% 철로 코팅시키기 위해 제조공정이 복잡하고, 제조에 필요한 에너지의 소모량이 큰 단점이 있다.

본 과제의 보유 핵심기술은 철산화물의 피복재료로 모래 대신 제올라이트를 이용한 것이 특징이다. 제올라이트는 Alumino-silicate 광물로, sodium, calcium, potassium 과 같은 알칼리와 알카리토금속과 물분자를 입자 골격구조 안의 공동(cavity)에 함유하고 있는 다공질 구조로 높은 양이온교환능(CEC, Cation exchange capacity)을 가지고 있어 이온교환반응에 의해 중금속이나 암모니아의 제거가 가능하다. 제올라이트의 양이온 교환능력은 대략 100g당 100~400meq 정도이며 광물의 종류에 따라 양이온들의 선택적인 교환능력도 달라진다.

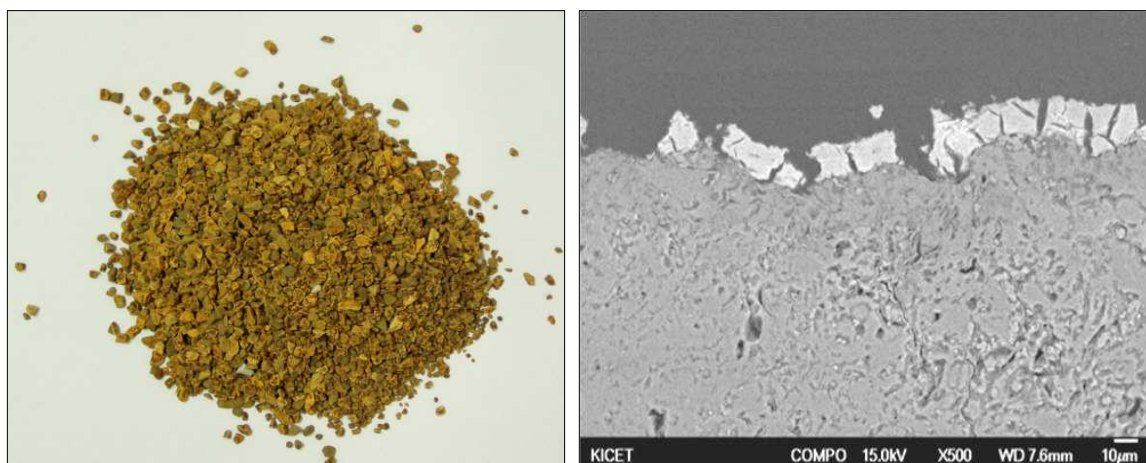


그림 9. ICZ 및 단면사진

기술의 핵심은 산화철의 용존비소 흡착기작을 효과적으로 이용하고 다양한 중 금속을 동시에 제거하기 위해 철 산화물을 비표면적이 큰 제올라이트의 표면 일부에 코팅시킨 것이다. 부분코팅 처리를 통해 산화철로 코팅되지 않은 제올라이트 표면의 양이온 교환능을 활용하여 비소와 양이온성 중금속의 동시 처리가 가능한 여재의 적용이 가능하다. 기공이 잘 발달된 제올라이트를 이용함으로써 기존 모래에 비해 여재당 철 코팅량을 3배 이상 증가시켰으며 비소와 중금속의 흡착능을 3배에서 8배 정도까지 향상시키는 흡착제를 얻을 수 있다.

또한 본 과제에의 보유 핵심기술을 통해 기존의 철산화물을 이용한 수중의 중금속을 처리하는데 있어서는 철산화물이 가지고 있는 산화환원능(redox potential)의 한계로 인해 대상폐수의 pH에 의존하여 처리 대상오염물질이 양이온 중금속 또는 음이온 중금속에 한정되고, 양이온과 음이온의 중금속 및 영양염류가 동시에 존재하는 환경에 대해서는 적용할 수 없었던 기존 흡착제의 한계를 극복한 것으로 평가된다.

표 9. ICZ 및 ICS의 최대흡착량 비교

구분	ICZ (Iron Oxide-Coated Zeolite)	ICS (Iron Oxide-Coated Sand)
지지체	제올라이트	모래(석영사)
철 함유량* (mg Fe/kg)	16,760	4,500
최대 흡착 비소량 (mg As/kg)	530	135
황산염 존재 시** 흡착능 감소율(%)*	11.7	20.0
최대 흡착 납량 (mg Pb/kg)	16,600	3,500
최대 흡착 구리량 (mg Cu/kg)	3,000	1,000
최대 흡착 카드뮴량 (mg Cd/kg)	1,600	250
최대 흡착 아연량 (mg Zn/kg)	1,580	200

제 2 절 ICZ의 성능관련 증빙자료

ICZ 성능에 관련된 모든 실험 및 분석은 본 연구의 위탁기관인 금오공대에서 수행되어 그 결과가 제시되어있으며 (본 보고서 41-52쪽 참조)였으며, 이를 바탕으로 하는 공인성적서는 발주처 요구에 따른 항목으로 발급되므로 사업화를 위한 핵심기술 성능에 관한 준비에 만전을 기했다고 판단된다. 지금까지 사업화를 위해 발주처의 요구로 확보되어진 공인기관으로부터 발급된 공인성적서는 아래와 같다.

가. 전자재시험연구원

품질시험 - 검사성적서

접수번호 : CE07-0886호
 시 료 명 : ICZ
 제작장소 :
 공 사 명 :
 발 주 자 :
 시 공 자 :

접수 일자 : 2007. 08. 21.
 제 취 일 : -
 제 취 자 :
 임 회 자 :
 의뢰인 성명 :
 의뢰인 주소 :

귀하가 품질시험·검사 의뢰한 위 시료에 대하여 아래 시험방법에 의하여 시험·검사한 결과를 다음과 같이 회신하오니 참고하시기 바랍니다.

시 험 결 과

연번	시험·검사종목	시험·검사방법	시험·검사결과	책임기술자	비고
1					
2					
3	단위용적전방 (kg/L)	KS F 2505 : 2002	1,326	정철후	ICZ
4	투 수 계 수 (cm/s)	KS F 2322 : 2000	5.2×10^{-1}	정철후	

※ 시험성적서 이용목적 : 품질관리용.

비고 1. 이 시험성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과이며, 용도이외의 사용을 금합니다.
 2. 책임기술자의 이름이 기재되지 아니한 경우는 시험결과를 보증할 수 없습니다.

담당자 : 정 철 후 (031)544-3458

2007 년 08 월 29 일

한국 전자 재 시험 연구 원

전설기술 관리법 제25조에 의한 품질검사전문기관임.
 (전설시험평가센터, 487-826, 경기도 포천시 소흘읍 이동로7 709-6 전화 : 031-544-3458*60, www.kcmre.kr)

1-1

- 위 공인성적서에서 얻은 투수계수를 바탕으로 ICZ는 투수성이 양호하여 중금속 처리시설의 적용이 가능할 것으로 판단된다.

나. 요업기술원

시협성적서

요업기술원		신청서번호 : 2008-1563 페이지 (1) / (총 1)	
후153-801 서울 서문구 가천로 233-5 (Tel: 02 3282 2410/ Fax: 02 3282 2418)			
1. 의뢰자			
o 기관명/성명 : (주)디에코프로 / 김찬원			
o 주 소 : 서울특별시 마포구 마포로 33-1 삼정빌딩 1503			
o 의뢰 일자 : 2008년 06월 20일			
2. 시험신청서의 용도 : 품질관리			
3. 시험 시료명/물질 : Sample 1, Sample 2			
4. 시험기간 : 2008년 06월 20일 ~ 2008년 07월 15일			
5. 시험방법 : 기기분석			
6. 시험환경 : 온도 : (22 ~ 24) ℃ , 상대습도 : (48 ~ 50) % R.H.			
7. 시험결과			
시료명	시험분석작목	시험분석결과	시험분석방법 비고
Sample 1	FE-SEM SEM-EDS XRD	분석타이머 별첨	기기분석
Sample 2	XRD 기밀분석		

참고) 1. 상기 SEM 분석의 사용용 기기는 JEOL JSM-6701F인.

2. 상기 XRD 분석의 사용용 기기는 Dmax-2500G2인.

3. 상기 기밀분석 분석의 사용용 기기는 BSE-type distribution(BELSDRP mini)인.

4. 상기 분석 시료는 각각 하위화물번호 10-0-0380548-000(1)과 하위화물번호 10-07-28596 (sample 2)을 근거로 하여 소결공정순의에 의해 하위화물 분석의에 수주되었음.

확 인 서한자 : 김진민

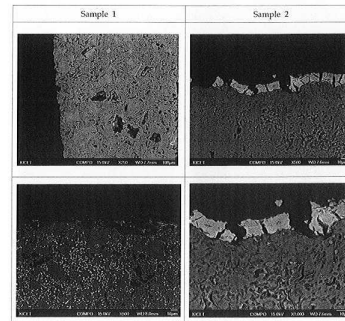
기술헌원자 : 안 옥성

2008. 07. 15

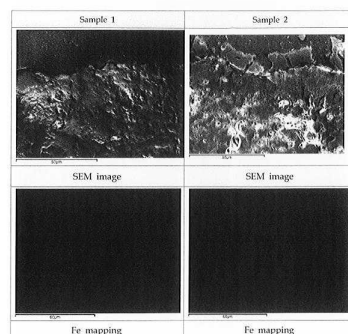
요업기술원

(비고) 본 실험결과에 의거하여 저하한 시험료 및 시험장소에 식한 열거명목자료는 본원 시험결과에 의거한 결과에 의거하여 제공하지 않습니다.

발첨 1. FE-SEM 분석결과



별첨 2. SEM-EDS 분석 결과

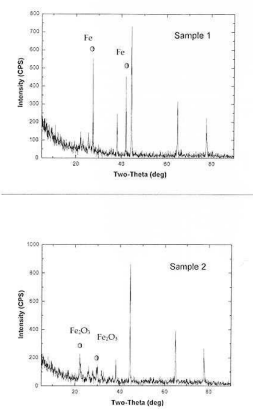


Remark

o Sample 1은 철(Fe) 코팅이 모재인 제올라이트 표면에 매우 미비하게 이루어진 반면, sample 2는 제올라이트 표면에 부분적인 Fe layer를 형성하여 안정적으로 코팅이 이루어짐.

o Sample 1에서의 Fe 코팅층 형성의 어려움은 NO_3^- 가 제올라이트 표면에 철코팅을 방해한 것으로 사료됨.

별첨 3. XRD 분석결과



Remark

o 코팅층의 XRD 분석결과, sample 1은 원원철 형태로 코팅되어 있고, sample 2에서는 산화철형태로 코팅되어 있음.

- sample 1(ICS)은 철(Fe)코팅이 모재인 제올라이트 표면에 매우 미비하게 이루어진 반면, Sample 2(ICZ)는 제올라이트 표면에 부분적인 Fe layer를 형성하며 안정적으로 부분코팅이 이루어 졌다. 따라서 Sample 1은 비소만 흡착할 수 있으며, Sample 2는 비소를 포함한 양이온중금속의 동시처리가 가능한 것으로 사료된다.
- Sample 1에서의 Fe 코팅층 형성의 어려움은 NO₃가 제올라이트 표면에 철코팅을 방해한 것으로 사료된다.
- 코팅층의 XRD 분석결과 Sam. 1은 환원철 형태로 코팅되어 있고, Sam. 2에서는 산화철 형태로 코팅되어 있다.

다. 화학시험연구원



KTR
한국화학시험연구원
150-038 서울특별시 강남구 테헤란로 218-2
Tel : 02-2164-0011 Fax : 02-2634-0016

KOREA TESTING & RESEARCH INSTITUTE

시험 성적서

우 415-871 경기도 김포시 월곶면 고막리 7-6

TEL (031)999-3000 FAX (031)999-3001

접수번호 : TAH-005123
대표자 : 김갑철
업체명 : (주)네오에코즈
주소 : 서울 마포구 마포동 33-1 삼성빌딩 1503

접수 일자 : 2007년 08월 30일
시험완료일자 : 2007년 09월 04일

시료명 : 원수 및 처리수

시험결과				
시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
Pb	μg/L	3.13 in	308	Standard Methods : 2005
Pb	μg/L	3.13 out	16.5	Standard Methods : 2005
Pb	μg/L	3.15 in	310	Standard Methods : 2005
Pb	μg/L	3.15 out	17.5	Standard Methods : 2005
Pb	μg/L	3.20 in	309	Standard Methods : 2005
Pb	μg/L	3.20 out	15.3	Standard Methods : 2005
Cd	μg/L	3.13 in	50.2	Standard Methods : 2005
Cd	μg/L	3.13 out	2.02	Standard Methods : 2005
Cd	μg/L	3.15 in	50.2	Standard Methods : 2005
Cd	μg/L	3.15 out	2.16	Standard Methods : 2005
Cd	μg/L	3.20 in	51.0	Standard Methods : 2005
Cd	μg/L	3.20 out	2.02	Standard Methods : 2005
As	μg/L	3.13 in	152	Standard Methods : 2005
As	μg/L	3.13 out	6.75	Standard Methods : 2005
As	μg/L	3.15 in	151	Standard Methods : 2005
As	μg/L	3.15 out	7.02	Standard Methods : 2005
As	μg/L	3.20 in	152	Standard Methods : 2005
As	μg/L	3.20 out	7.01	Standard Methods : 2005

용도 : 품질관리용

Hong-Seok Kim
시험원 : 김홍석
Tel : 031-999-3146



- 다음 페이지 -

2007년 09월 04일

한국화학시험연구원장

Yun-Gi Lee
기술책임자 : 이윤기
E-mail : lug531@ktr.or.kr

총 2 페이지 중 1 페이지

- 제조된 ICZ를 이용하여 Pb, Cd, As를 대상으로 흡착실험을 진행하였다. 각각의 초기농도 및 처리 후 농도는 아래 표에 간단히 정리하였다.

(단위 : ppb)

중금속	초기	처리후
Pb	309.0	16.4
Cd	50.4	2.1
As	151.9	6.8

위 실험결과로부터 제조된 ICZ는 주요 유해중금속인 납, 카드뮴, 비소에 대해 효과적으로 처리할 수 있음을 공인기관으로부터 증명 받을 수 있었으며, 향후 사업화 진행에 있어서 발주처의 요구에 따른 새로운 공인성적서 발행 시 문제가 없을 것으로 사료된다.

제 3 절 연구내용 및 결과

1. 여재의 선택적 코팅방법 도출

가. 각 분야의 중금속 성상 및 농도분석

중금속 처리가 필요한 각 분야에 알맞은 ICZ 제조 조건을 도출하기 위하여 ICZ가 적용되어 중금속의 처리가 가능할 것으로 예상되는 분야를 조사하고 각 분야의 중금속 성상 및 농도를 분석하였다. 그 결과는 아래와 같다.

(1) 폐광산 갱내수 (경북 구미 우북광산)

폐광산 갱내수의 수질오염 현황을 조사하기 위해 현재 개발된 여재를 적용하여 현장 실험 중 인 구미시 옥성면에 위치한 우북광산의 수질을 분석하였다. 아래의 표는 우북광산의 개략적인 현황을 나타낸다.

표 11. 우북광산 현황

광산명	우북광산	광종	금, 은			갱구수/ 폐쇄유무		1개소 폐쇄	
소재지	경북 구미시 옥성면 옥관2리		등록번호 (광구지적)		등록 제 694호 (옥산지적 제 1호)				
광업권소멸일	1987년 이후			최종소유자		김우영(서울 성동구 홍익동 370)			
생산량	총생산량	Au 4,628g							
	연도별 생산량	-	1939	1940	1941	1942	1981	1996	1999~2000
		-	1,320	385	1,756	1,167	200	-	-
선광장	확인불가	폐석 장	확인불가	광미장	확인불가	갱내수		4.3m ³ /d	
지질 및 광상	지질: 흑운모화강암 광상: 열극 충진형합금은석영맥 수반광물: 황철, 방연광, 섬아연광								
자료) 한국의 광상 제 10호(대한광업진흥공사, 1987) 금강산요람(한국동력자원연구원, 1982) 광상시추조사보고 제 3호(대한광업진흥공사, 1977)									

우북광산의 갱내수 수질을 분석한 결과 아래와 같다.

As : 10 ~ 259 ppb

Pb : 10 ~ 632 ppb

Cd : 10 ~ 59 ppb

강우량의 변화에 따라 큰 차이를 나타내지만 높은 농도의 비소 및 중금속이 분석되는 것을 확인하였다.

개발된 기술의 성능을 평가하기 위해 설치된 ICZ를 이용한 처리시설로 유입되는 우북광산의 유입수 농도와 처리 후 유출되는 유출수 농도의 변화는 아래 그림과 같다.

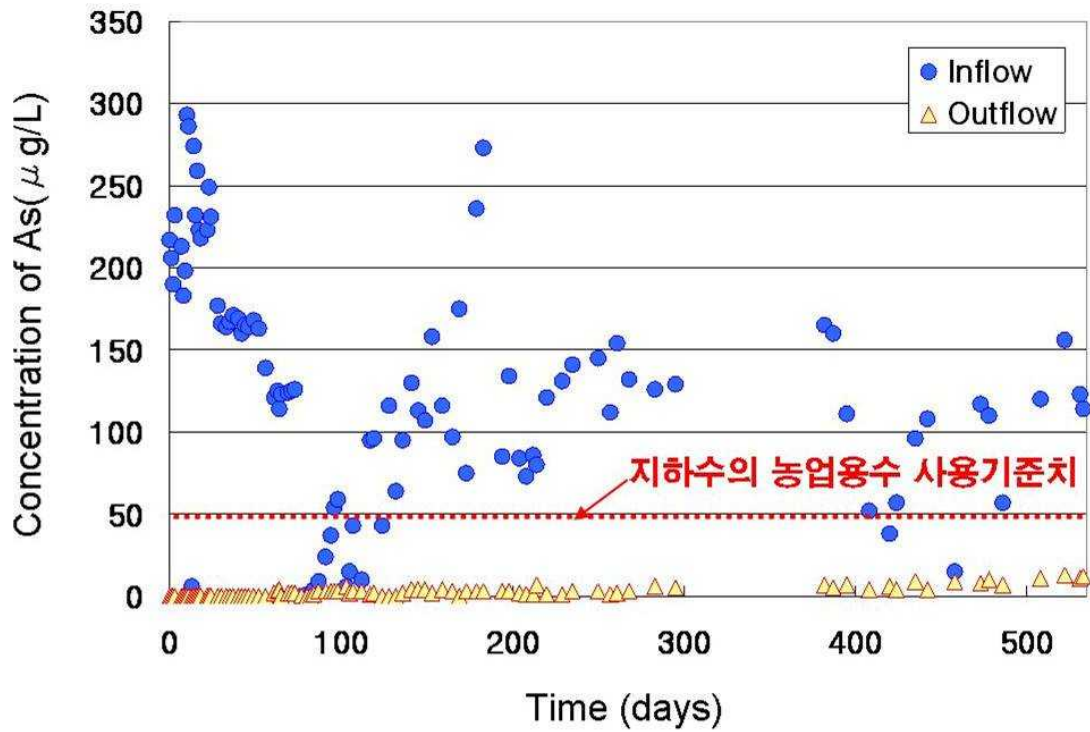


그림 16. 처리시설의 처리 전후 비소 농도변화

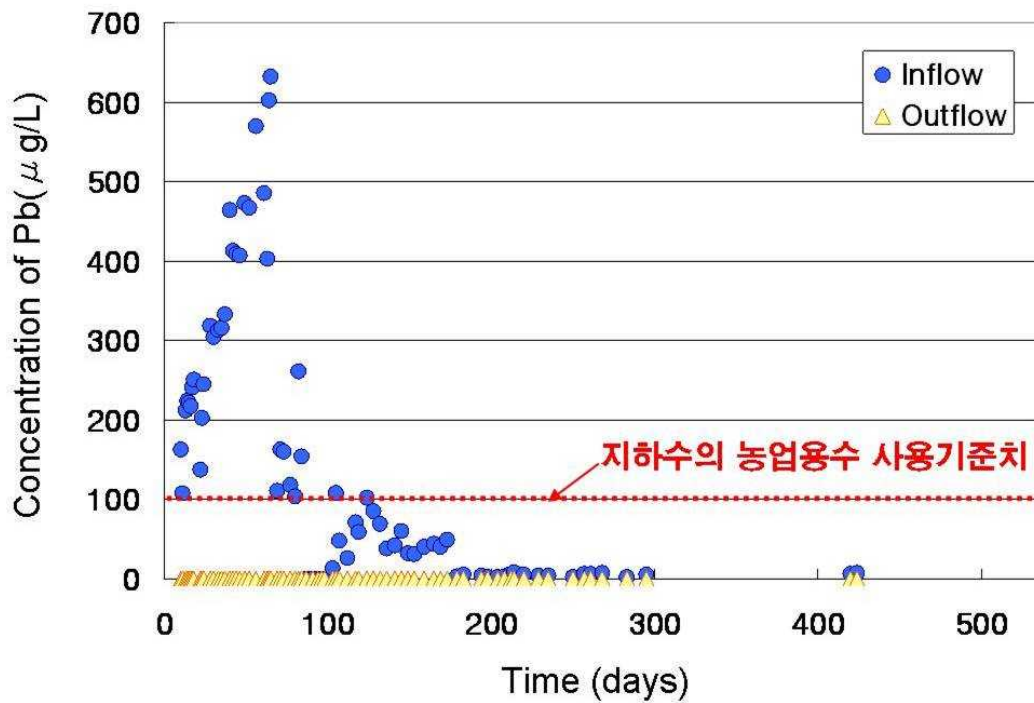


그림 17. 처리시설의 처리 전후 납 농도변화

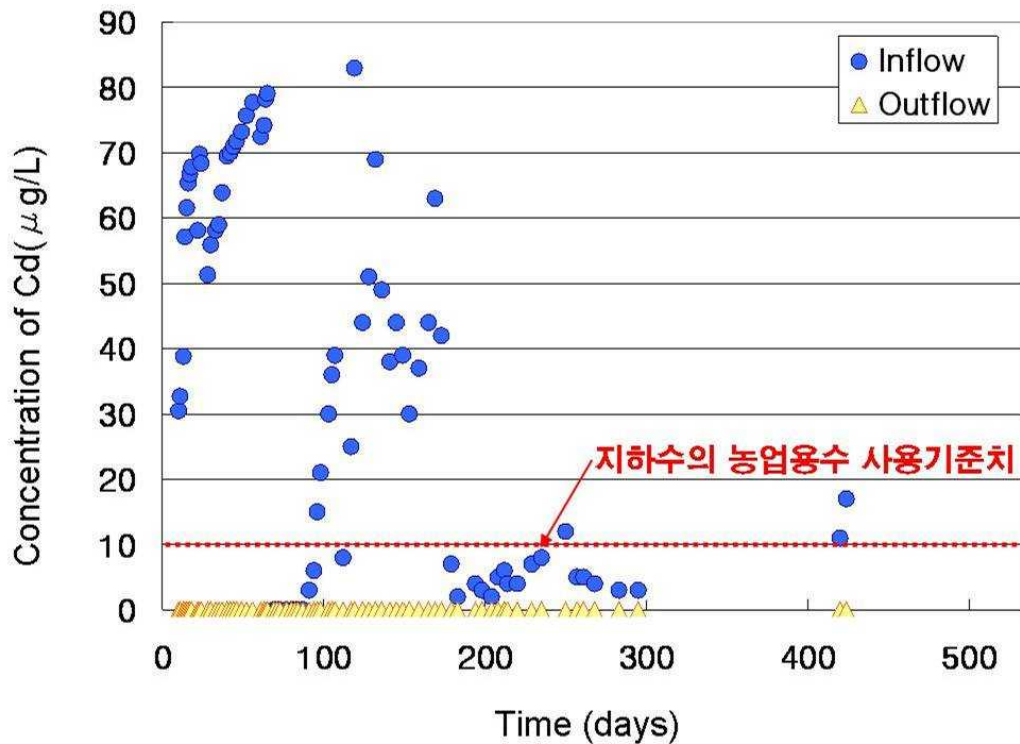


그림 18. 처리시설의 처리 전후 카드뮴 농도변화

(2) 폐광산 지역 토양

폐광산의 광미에서 발생하는 침출수로 인해 주변 지표수 및 지하수가 중금속으로 오염될 가능성이 있다. 따라서 본 과제에서는 국내 폐광산 지역의 인근토양을 채취하여 토양오염공정시험방법에 따라 중금속 오염도를 분석하였다. 폐광산 인근지역의 토양은 중금속으로 오염이 되어있으며 특히 비소의 오염이 심각한 것으로 나타났다.

표 12. 폐광산지역 토양오염 현황 (mg/kg)

지역	pH	As	Cd	Pb	Zn
명보광산	5.61	75.234	0.147	2.090	99.925
삼보광산	3.56	67.500	0.194	3.359	0.19
장자광산	5.55	58.000	9.364		169.383
두마광산	7.35	1.313	17.455		353.615
석담광산	5.85	31.490	0.000	0.000	158.238

(3) 저질토 중금속 오염현황

저질토의 중금속 오염현황을 조사하기 위해 광산주변의 마을하천 및 계곡수의 저질토를 분석하였다. 저질토 역시 토양오염공정시험방법을 적용하여 분석하였으며 폐광

산 지역의 토양보다는 낮은 농도로 오염된 것을 확인할 수 있었지만 일부 지역에서는 비소 및 아연의 오염이 매우 심각한 것을 알 수 있었다.

표 13. 폐광산 인근지역 저질토 토양오염 현황 (mg/kg)

지역	pH	As	Cd	Pb	Zn
명보광산	7.5	12.612	22.501	67.345	450.654
삼보광산	7.52	52.250	5.394	-	76.410
장자광산	6.28	41.000	7.817	614.565	2683.400
두마광산	6.42	0.275	0.091	18.080	30.928
석담광산	5.87	24.280	0.000	0.000	107.149

(4) 베트남 중소규모 마을의 현지 식수 중금속 오염현황

베트남을 포함한 동남아시아 국가들은 경제적인 이유로 인하여 위생적인 상수시설의 보급이 매우 미비하여 일부 대도시를 제외한 대부분의 지역의 주민들은 지하수를 식수를 포함한 생활용수로 이용하고 있는 실정이다. 그러나, 이 지하수는 아래의 그림에서 보는 바와 같이 비소를 포함한 일부 중금속으로 오염되어 있다고 보고되고 있는 실정이어서 경제적이고 효율적인 방법에 의한 처리가 절실히 필요한 상황이다. 이에 ICZ를 이용한 각종 중금속의 처리를 도모하기 위하여 실제로 베트남 마을 주민들이 이용하고 있는 식수를 채취하여 분석을 수행하였으며, 그 결과는 아래의 표와 같다.

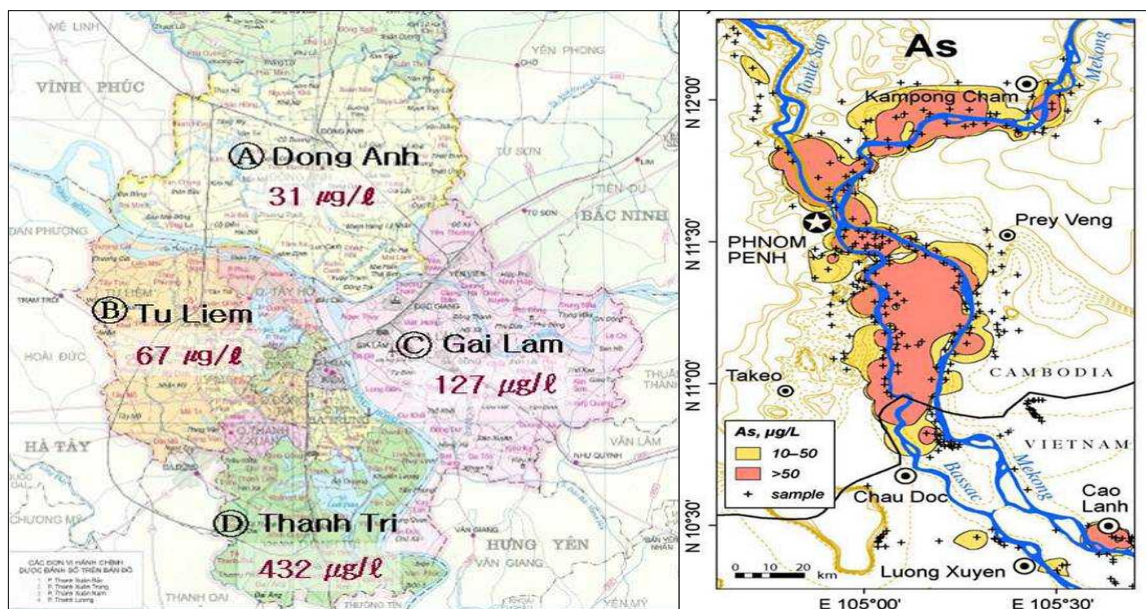


그림 19. 동남아시아 지역 오염분포



그림 20. 베트남 Binh Chau commune people's committee 회의



그림 21. Varia-vung tau 성 Khu I 마을 식수 채취

표 14. 베트남 중소규모 마을의 현지 식수 중금속 오염현황 (1)

	항목 (ppm)	Ag	Al	As	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	In
No.	먹는물 수질기준(한국)	-	0.200	0.010	0.700	-	-	0.005	-	0.050	1.000	0.300	-	-
	생활용수 기준(베트남)	-	0.500	0.010	-	-	-	-	-	0.050	0.050	0.500	-	-
1	Theo Neo(처리전)	N/D	N/D	0.023	0.089	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.006	0.523	N/D	N/D
2	Theo Neo(처리후)	N/D	N/D	0.021	0.075	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.003	0.018	N/D	N/D
3	Binh Tien	N/D	N/D	0.035	0.050	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.004	0.071	N/D	N/D
4	Binh Thang	N/D	N/D	0.088	0.056	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.003	0.035	N/D	N/D
5	Khu I	N/D	N/D	0.032	0.063	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.013	0.735	N/D	N/D
6	Bao loc 1	N/D	N/D	0.010	0.020	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.000	0.014	N/D	N/D
7	Bao loc 2	N/D	N/D	0.017	0.012	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.002	0.015	N/D	N/D
8	Bao loc 3	N/D	N/D	0.017	0.021	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	1.775	N/D	N/D
9	긴장1	N/D	N/D	0.014	0.125	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.051	N/D	N/D
10	긴장2	N/D	N/D	0.015	0.859	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.002	0.041	N/D	N/D
11	긴장3	N/D	N/D	0.019	0.201	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.001	0.155	N/D	N/D
12	긴장4	N/D	N/D	0.024	0.133	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.002	0.024	N/D	N/D

표 15. 베트남 중소규모 마을의 현지 식수 중금속 오염현황 (1)

	항목 (ppm)	K	Li	Mg	Mn	Na	Pb	Sr	Ti	Zn	F	Cl	NO3	SO4
No.	먹는물 수질기준(한국)	-	-	-	0.300	200.000	0.010	4.000	-	3.000	1.500	250.000	10.000	200.000
	생활용수 기준(베트남)	-	-	-	0.500	-	0.010	-	-	3.000	0.700	-	-	-
1	Theo Neo(처리전)	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.181	15.859	4.560	10.681
2	Theo Neo(처리후)	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.074	12.855	3.219	22.259
3	Binh Tien	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.062	17.937	10.186	54.613
4	Binh Thang	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.002	N/D	N/D	N/D	0.328	134.228	77.866	125.081
5	Khu I	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.007	N/D	N/D	N/D	0.343	104.701	5.706	30.844
6	Bao loc 1	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	35.284	29.078	3.225
7	Bao loc 2	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	2.690	3.572	1.828
8	Bao loc 3	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.229	1.603	1.908	2.142
9	긴장1	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.345	27.387	N/D	75.349
10	긴장2	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.003	N/D	N/D	N/D	0.204	605.034	2.072	32.011
11	긴장3	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.277	61.918	2.038	2.881
12	긴장4	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.005	N/D	N/D	N/D	0.257	682.991	N/D	68.449

(5) 먹는 샘물의 중금속 오염 현황

2011년부터 비소의 먹는물 기준이 50ppb에서 WHO권고기준인 10ppb로 강화됨에 따라 지하수를 양수하여 일정한 처리를 거치고 상품화시키고 있는 국내 중소규모의 먹는샘물 공장으로부터 비소처리의 문의가 쇄도하여 그 처리가능성 및 개발 기술을 이용한 사업화 추진을 위하여 먹는샘물 공장이 이용하고 있는 지하수와 제품의 비소를 포함한 일부 항목에 대해서 분석을 수행하였으며, 그 결과는 아래의 표와 같다.

표 16. 먹는샘물 중금속 분석결과

항 목	기준치 (ppb)	분석결과 (ppb)
		원수
비소	10	32.0
납	10	0
수은	10	0
크롬	10	0
카드뮴	5	0
알루미늄	200	22.2

해외 정수처리시설사업 진출을 위하여 베트남, 캄보디아 등 동남아시아 국가로부터 상수공급망의 혜택을 받지 못하고 지하수, 빗물, 지표수 등을 식수로 이용하는 시료에 (주)다산컨설턴트의 보유기술인 ICZ를 적용하여 식수 가능 여부 실험을 수행한 결과, 지역에 따라 유입수 성상은 다소 차이가 있지만, 실험을 수행한 모든 지역에서 비소를 비롯한 중금속의 처리가 WHO 권고기준 이하로 분석되었으며, 또한, 해당국가의 식수 기준 항목인 Fe, As, F, turbidity, NO₃, 경도, conductivity, TDS, pH, Mn, Cl 등이 해당국가의 기준치 이하로 분석됨으로써 ICZ 적용으로 인한 유해물질 용출은 없는 것이라 자체 분석결과로 확인할 수 있었다. 향후 사업화를 위하여 병원균에 관한 기술을 연계하여 해외진출을 위한 기술을 개발하여 상품등록 및 해당국가 관계법에 따른 공인성적표를 발행받아 사업추진에 만전을 기할 계획이다.

나. 적용분야 분석결과에 따른 최적 코팅량 도출

적용가능 분야의 중금속 오염농도에 따른 최적 코팅량을 산출하기 위한 실험을 진행하였다. 우선적으로 기존의 특허에 제시된 제작방법을 개선한 제조방법을 도출하여 중금속 처리효율 향상을 꾀하였으며, 개선방법에 의해 제작한 ICZ의 비소최대 흡착량을 결정하였으며, 이후 ICZ의 제조과정에서 FeCl₃의 양을 조절하여 제올라이트에 철이 코팅되는 양을 조절함으로써 오염 성상 및 오염정도에 따른 ICZ의 최적 코팅량을 구하고자 수행한 결과를 아래에 정리하였다.

(1) 개선된 ICZ 제조방법

우선 FeCl_3 용액 15wt%를 가열한 zeolite에 넣는다. FeCl_3 용액과 zeolite의 고액비는 2:1로 온도를 유지한 상태에서 혼합한 후, NaOH 를 첨가하여 pH조절한다. 그 상태로 30분동안 동일한 온도를 가해 1차 코팅을 한다. 1차 코팅 완료 후, 회화로에 넣어 3시간동안 가열하면서 2차 코팅을 한다. 모든 코팅이 완료되면 열을 충분히 식혀 코팅되지 않은 철을 세척하여 제거한다. 세척이 끝나면 흡착제로 사용할 수 있게 하기 위해 건조기에서 75°C 로 건조를 한다.

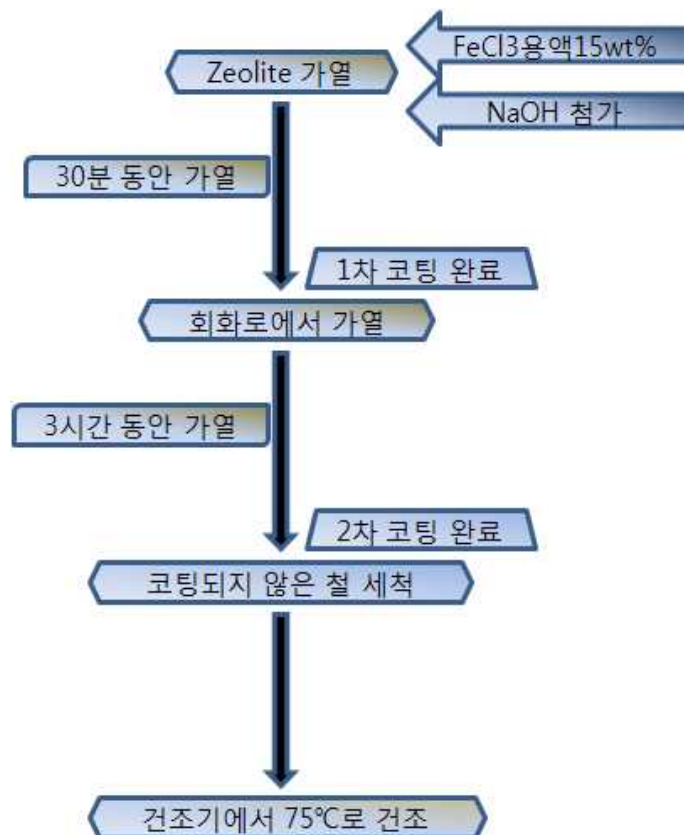


그림 22. ICZ 제조과정

(2) ICZ 최대흡착량 분석

등온흡착 실험을 통해 ICZ의 최대 흡착량을 평가하였다. 최대 흡착량은 흡착시설의 설계에 있어서 흡착제의 교체시기를 산출하기 위해 매우 중요한 공정변수이다. 흡착동역학의 실험 결과를 바탕으로 ICZ와 비소용액의 교반시간은 6시간으로 하였다. 또한 이 실험에서 흡착반응에 방해요소로 작용하는 SO_4^{2-} 를 넣은 조건과 그렇지 않은 조건에서 실험을 하였다. 먼저 pH 4의 조건에서는 NaCl 0.01M, Na_2SO_4 를 첨가한 비소용액 1.0 mg/l, 5.0 mg/l, 10.0 mg/l, 25.0 mg/l, 50.0 mg/l, 70 mg/l 30ml를 각각 PE Tube에 넣고 ICZ를 3g씩 넣었다. 다른 PE Tube에는 Na_2SO_4 를 넣지 않은 같은 농도의 비소용액 30 ml와 ICZ를 3g씩 넣었다. pH 7의 조건에서는 PE Tube에 ICZ

를 각각 0.5g, 0.7g, 1.0g, 1.3g, 1.5g, 2.0g, 2.5g, 3g씩 넣고 NaCl 0.01M, SO_4^{2-} 2-400mg/l를 첨가한 20 mg/l의 비소용액을 30ml씩 넣었다. 다른 PE Tube에는 같은 양과 종류의 ICZ와 SO_4^{2-} 를 넣지 않은 비소용액 30ml를 넣었다. Sulfate의 농도를 위와 같이 첨가한 이유는 국내 폐광산에서 발생하는 폐수에 포함된 sulfate농도에 안전을 1.5를 곱한 것으로 정하였다. ICZ와 비소용액을 넣은 시료용액을 Over-head shaker로 6시간 교반 시킨 후 3000rpm으로 10분 동안 원심분리기로 분리 후 상등액 20ml를 취하여 분석하였다. 비소의 농도는 Anodic Stripping Voltammetry, (PDV6000, MTI, Australia)과 Atomic Absorption Spectroscopy(AAS, Shimadzu, Japan)로 분석하였다. 실험결과를 Langmuir 흡착식에 plot하여 최대흡착량을 산출하였다. 산출결과를 아래의 표에 정리하였다. 산성 또는 중성조건에서 sulfate의 존재 유무에 상관없이 ICZ는 7.0 mmol As/ ICZ kg 이상 이었다. 비소의 무게로 환산하면, 0.524 g As/ ICZ kg 이 된다.

표 17. ICZ의 As에 대한 최대 흡착량 및 상관계수

	pH	$Q_{\max}$	R^2
With SO_4^{2-} 400mg/l	pH4	7.05	0.98
	pH7	7.66	0.99
Without SO_4^{2-}	pH4	9.25	0.93
	pH7	7.93	0.87

(3) 최적코팅량 도출

(가) 흡착 동력학 실험

흡착 동력학 실험은 흡착속도를 결정하기 위하여 진행하였다. As(V)농도 44.10ppb가 포함된 광산배수 30ml에 제조한 ICZ 3g을 넣어 10, 20, 30, 60분간 흡착시켰다. 용액과 흡착제를 지속적으로 교반하여 주며 정해진 시간에 시료를 채취하여 원심분리 후 상등액의 비소 농도를 ICP-OES로 분석하였다.

ICZ의 시간적 흡착 특성을 보면, 20분이내에 45ppb의 비소농도로 오염되어 있는 광산배수를 먹는 물 기준의 10ppb까지 감소시킬 수 있었다.

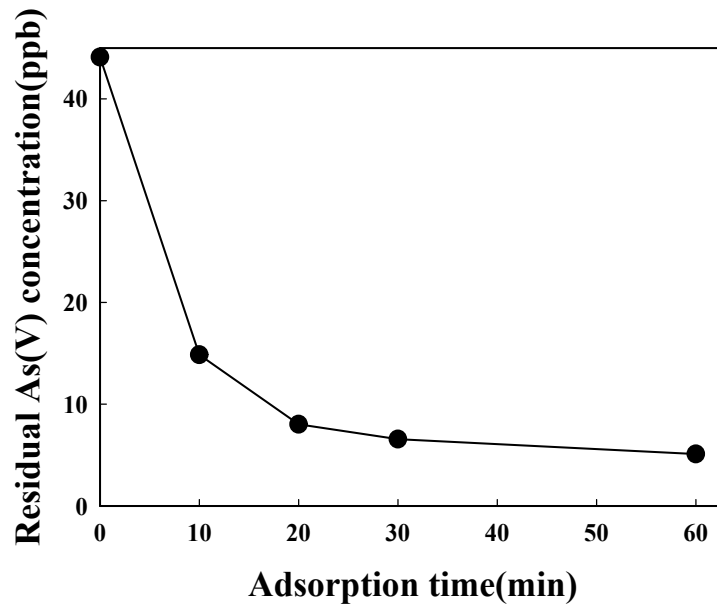


그림 23. 시간에 따른 비소제거율

흡착 동역학 특성을 분석하기 다음 2가지 모델을 사용하였다. pseudo-first order, pseudo-second order을 적용하였다.

Pseudo-first order 속도식은 다음의 식 1과 같이 주어진다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eq. (1)}$$

여기에서 q_e , q_t 는 각각 mg/g 단위를 사용하며 평형에서의 흡착량과 어떤 시간 t에서의 흡착량을 의미하며, k_1 은 1차 반응속도상수를 의미하며 단위는 (min^{-1})을 사용한다.

Pseudo-second order 모델식은 다음의 식 2와 같이 주어진다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. (2)}$$

여기에서 k_2 는 (g/mg/min) 단위를 사용하며, 2차 흡착반응속도 상수이다. 2차 모델식은 속도 결정 단계가 있으며, 이 속도 결정단계는 화학적흡착 또는 확산과정임을 의미한다.

표 18. 비소 kinetics model의 상관계수

	Pseudo first-order	Pseudo second-order
$q_e(\text{mg/g})$	1.6084	0.3986
R2	0.8662	0.9968
K	0.1232	1.4059

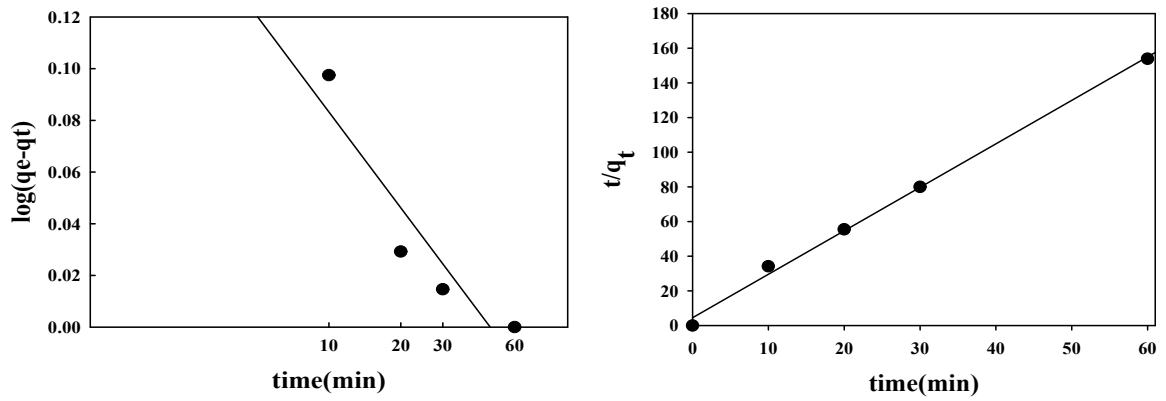


그림 24. 비소의 Adsorption kinetics model

결과에서 pseudo-second order model이 ICZ에 대한 arsenic의 흡착특성을 잘 나타낸다. 화학흡착이며 확산에 의해 속도가 결정되는 것을 알 수 있다.

(나) 제조 온도별

코팅온도에 따른 흡착성능을 알아보기 위한 실험이다. 흡착제 제조 시 1차와 2차 코팅 온도를 변화시켜주었다. 제조 된 ICZ를 각각 0.5, 1, 3, 5g씩 넣어서 1시간동안 흡착시켰다. 동일한 방법으로 측정하여 결과를 얻었다.

제조 시 가해주는 온도를 높이면 Zeolite에 코팅 된 철이 잘 떨어지지 않아, 낮을 때 보다 더 많은 철이 흡착에 영향을 주게 된다. 그래서 코팅 온도가 높을수록 제조 된 ICZ의 흡착성능이 더 우수하다는 것을 다음 표를 통해 알 수 있다.

표 19. 온도에 따른 비소 제거율(1)

Condition	Coating order	Temperature	Adsorption result	
			Dose of adsorbent(g/l)	Removal(%)
1	1	Temp.2	16	25
			33	46
			66	78
	2	Temp.3	100	98
			133	99
			166	99
2	1	Temp.2	33	30
			100	83
	2	Temp.3	166	98
3	1	Temp.2	66	68
			166	99
	2	Temp.3	200	99
4	1	Temp.3	33	51
			100	98
	2	Temp.2	166	99
5	1	Temp.1	16	10
			33	27
	2	Temp.2	100	78
			166	96

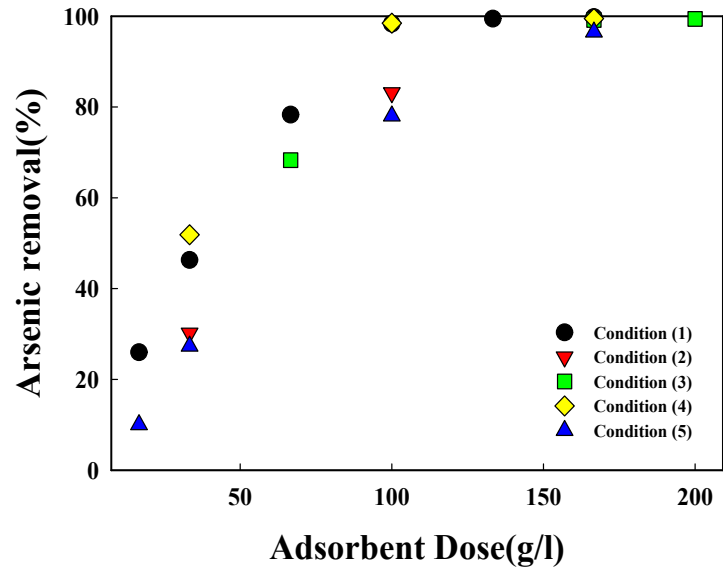


그림 25. ICZ 주입량에 따른 비소 제거율(1)

표 20. 온도에 따른 비소 제거율(2)

Condition	Coating order	Temperature	Adsorption result	
			Dose of adsorbent(g/l)	Removal(%)
5	1	Temp.2	16	92
			33	94
	2	Temp.2	100	93
			133	93
6	1	Temp.1	16	85
			33	92
	2	Temp.2	100	98
			166	96

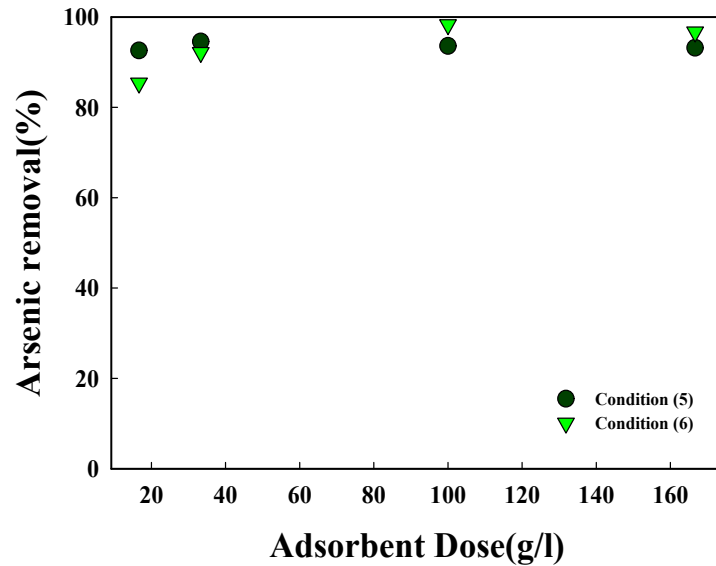


그림 26. ICZ주입량에 따른 비소제거율(2)

(다) 제조 고액비별

Zeolite와 FeCl_3 용액을 혼합하는 비율을 변화시켜 제조한 ICZ의 흡착성능을 알아보기 위한 실험이다. 마찬가지로 제조된 ICZ를 각 0.5, 1, 3, 5g씩 넣어서 1시간동안 흡착시켰다. 측정된 후, 그래프를 통해 결과를 분석하였다.

Zeolite에 대해 첨가하는 FeCl_3 용액의 양을 감소시키면 결합할 수 있는 철의 표면적이 감소하게 되어 반응을 일으킬 수 있는 확률이 작아지게 된다. 하지만 아래 표와 같은 고액비에서는 흡착성능에 크게 차이가 없고, pH를 조절 할 때 액체형태가 아닌 고체로 넣어 줄 경우도 결과가 비슷하게 나왔으며, 용량도 줄일 수 있는 장점이 있었다.



그림 27. 제올라이트(좌) 및 ICZ(우)

표 21 제올라이트:철염용액 비율에 따른 제거율

Number	Solid and liquid ratio(g/l)	Reference	adsorption result	
			Dose of adsorbent(g/l)	Removal(%)
1	1000	Mixing by round concentration evaporator	16	82
			33	94
			100	93
			166	96
2	1000	Mixing by impeller	16	88
			33	89
			100	93
			166	96
3	2000	Mixing by impeller addition of solid NaOH	16	70
			33	82
			100	85
			166	96
4	2000	Mixing by impeller	16	84
			33	94
			100	95
			166	98
5	2000	Ming by impeller(stop after 6min) addition of solid NaOH	16	64
			33	91
			100	97
			166	97

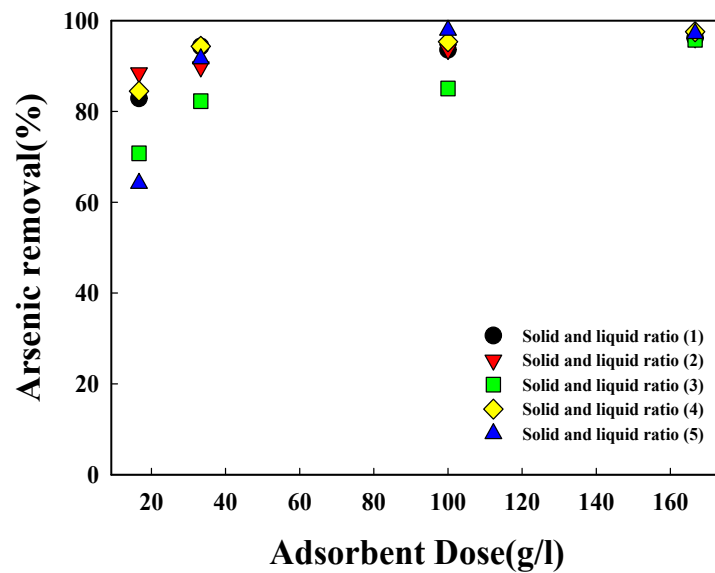


그림 28. 제올라이트:철염용액 비율에 따른 제거율

다. 흡착된 중금속 탈착 및 제올라이트 재활용에 관한 연구

보통 흡착제는 최대 흡착량에 도달하게 되면 흡착률이 급격히 떨어진다. 제조한 ICZ도 다른 흡착제와 같은 현상이 발생하게 되는데, 이를 해결하기 위해 재이용을 하는 방법이 있다. 재이용 가치가 있다면, 흡착제를 교환하는 것보다 훨씬 나은 경제적 효과를 기대할 수 있다. 그래서 본 연구에서는 이온교환 반응을 이용해 As(V)의 탈착을 하기 위해 NaOH를 사용하였다.

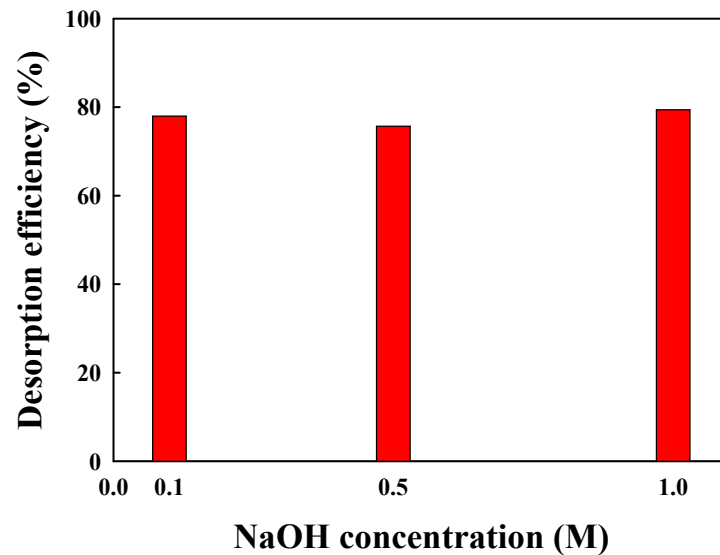


그림 29. NaOH에 따른 ICZ에 흡착된 중금속 탈착율

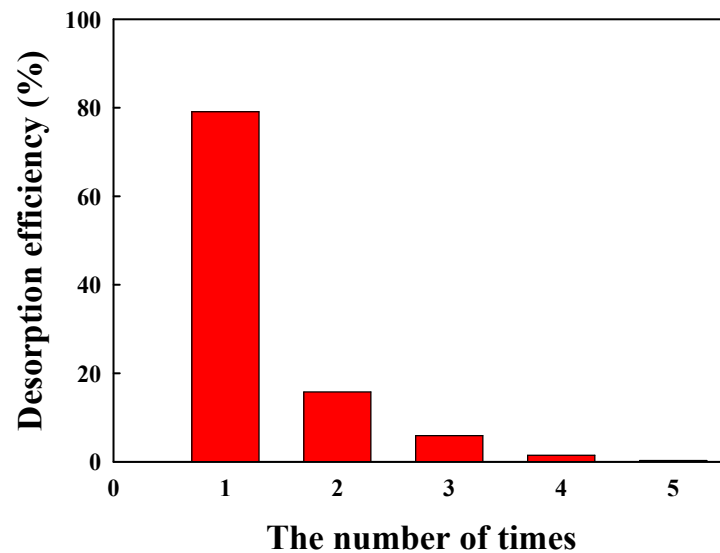


그림 30. 0.1M NaOH을 이용한 연속 탈착

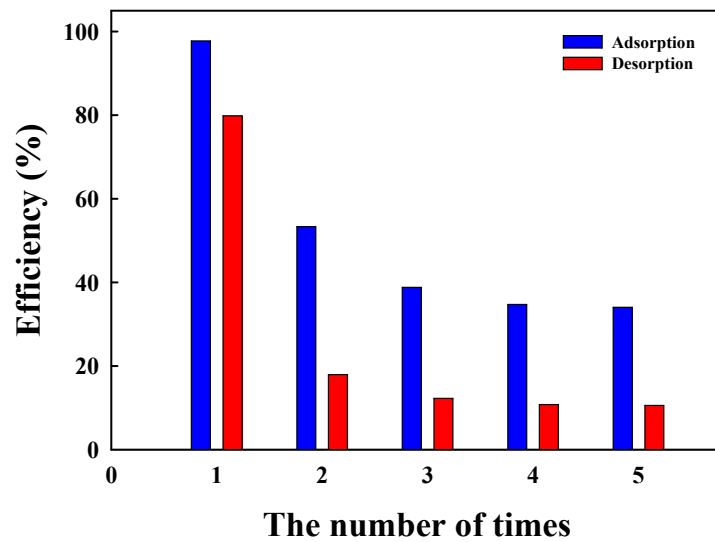


그림 31. 재활용 ICZ를 이용한 재흡착율

NaOH농도를 각각 0.1, 0.5, 1.0M으로 하였을 때, 탈착률은 77.98, 75.68, 79.41%로 차이가 거의 없는 것을 알 수 있다. 또한 여러 번 탈착을 거듭하게 되어도 탈착이 일어나지만, 그 정도는 감소하게 된다. As(V)에 대해 97%정도의 제거율을 보였으며, NaOH를 활용한 탈착에서 79%의 탈착률을 보였다. 다시 흡착을 해도 50%이상 흡착이 된다는 사실을 통해 재생하여 여러 번 사용할 수 있다는 것을 확인 할 수 있다.

(4) 여재의 순차적 적용에 대한 실험

흡착특성이 다른 두가지 여재의 배열방법에 따른 효과를 알아보기 위하여 제올라이트와 ICZ를 아래그림과 같이 다르게 배열하여 실험을 진행하였다. 제올라이트만 충전한 컬럼(A), ICZ와 제올라이트를 균일하게 혼합한 컬럼(B), 하단부에 제올라이트를 충전하고 상단부에 ICZ를 순차적으로 충전한 컬럼(C), ICZ만 충전한 컬럼(D)를 만들었다. 비소 200ppb로 오염된 용액을 펌프를 이용하여 주입하였으며 실험결과와 아래 그래프와 같다.

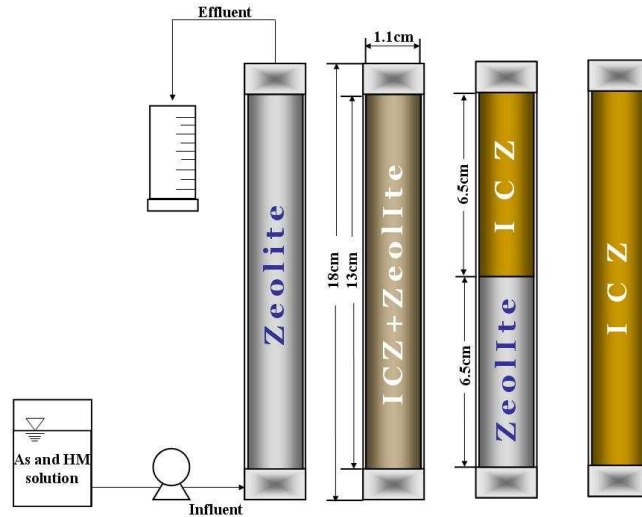
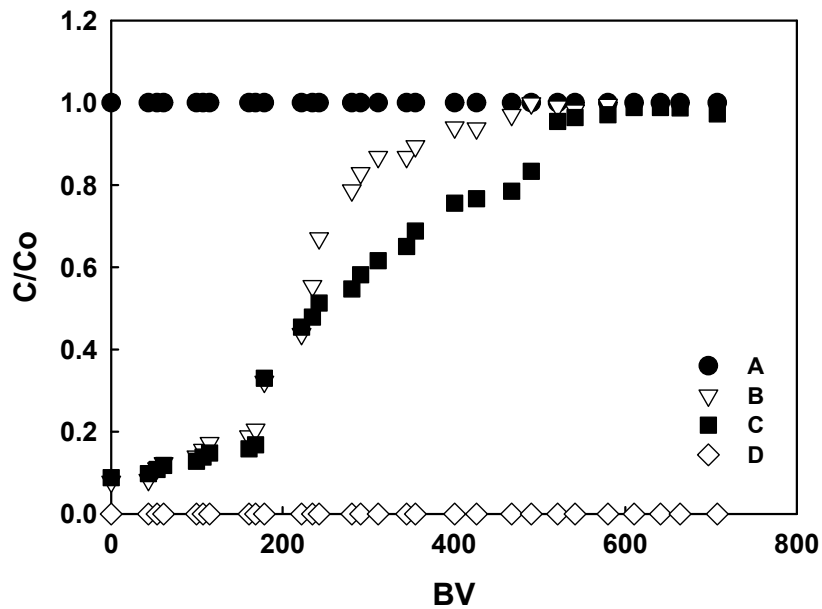


그림 32. 여재종류별 비소제거 특성 실험



실험결과 제올라이트만 충전한 컬럼에서는 비소의 제거가 전혀 이루어지지 않았으며 혼합한 컬럼에서는 제거가 이루어 지지만 ICZ만 충전한 컬럼보다 효율이 좋지 않았다.

(5) 중금속 제거 프로세스

ICZ를 이용한 중금속제거 프로세스를 간단히 설명하면, 대상 처리시료를 분석하여 그에 맞는 철코팅량, 철코팅을 위한 온도 등 대상에 최적인 ICZ 제조조건을 도출하여 ICZ를 제조한 후, 처리를 위한 적용을 하여 중금속을 처리하고 최대흡착량에 도달한 여재를 교환하고 사용한 본 사업으로부터 도출된 탈착방법을 통하여 ICZ여재로부터 중금속을 탈착하여 고형화, 소각 등 관련법령에 따라 처리하고 중금속이 탈착된 제오라이트를 연구결과에 의해 입증된 성능을 위하여 재활용한다.

(6) ICZ 수명 계산

흡착제의 수명을 계산하기 위하여 위의 실험에서 최대흡착량을 도출하였으며 이를 바탕으로 유입농도, 유입량을 대입하여 ICZ의 수명을 계산할 수 있다.

수명계산에 필요한 식은 아래와 같다.

$$B_{time} = \frac{(X/M) \times M}{Q((C_i - C_B) \times 0.5)}$$

B _{time}	파과시간 (day)
Q	유량 (L/day)
C _i	유입농도 (mg/L)
C _B	파과점농도 (mg/L)
M	흡착제 중량 (mg)
X/M	흡착제 단위 중량당 피흡착물질의 양 (g/g)

라. 여재제조 장비 설계 및 제작

본 연구에서는 향후 본격적인 사업화가 이루어졌을 때를 대비하여 대용량 여재 제조 장비를 설계, 제작하였다. 설계인자는 위에서 설명한 실험실에서 도출한 최적제조인자를 적용하였으며, 선택적 코팅을 위하여 코팅용액의 양과 코팅온도를 수월하게 할 수 있도록 설계되었다. 설계도면과 주요 구성품의 설명은 아래에 정리하였다.

(1) ICZ 제조장비 설계도면

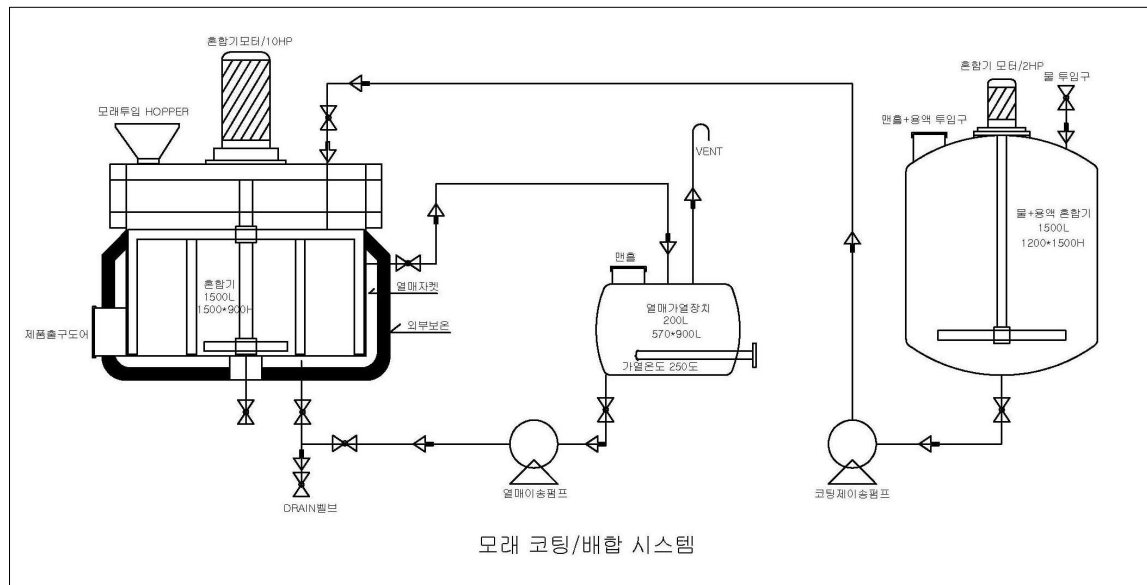


그림 34. ICZ 제조장비 1차 도면

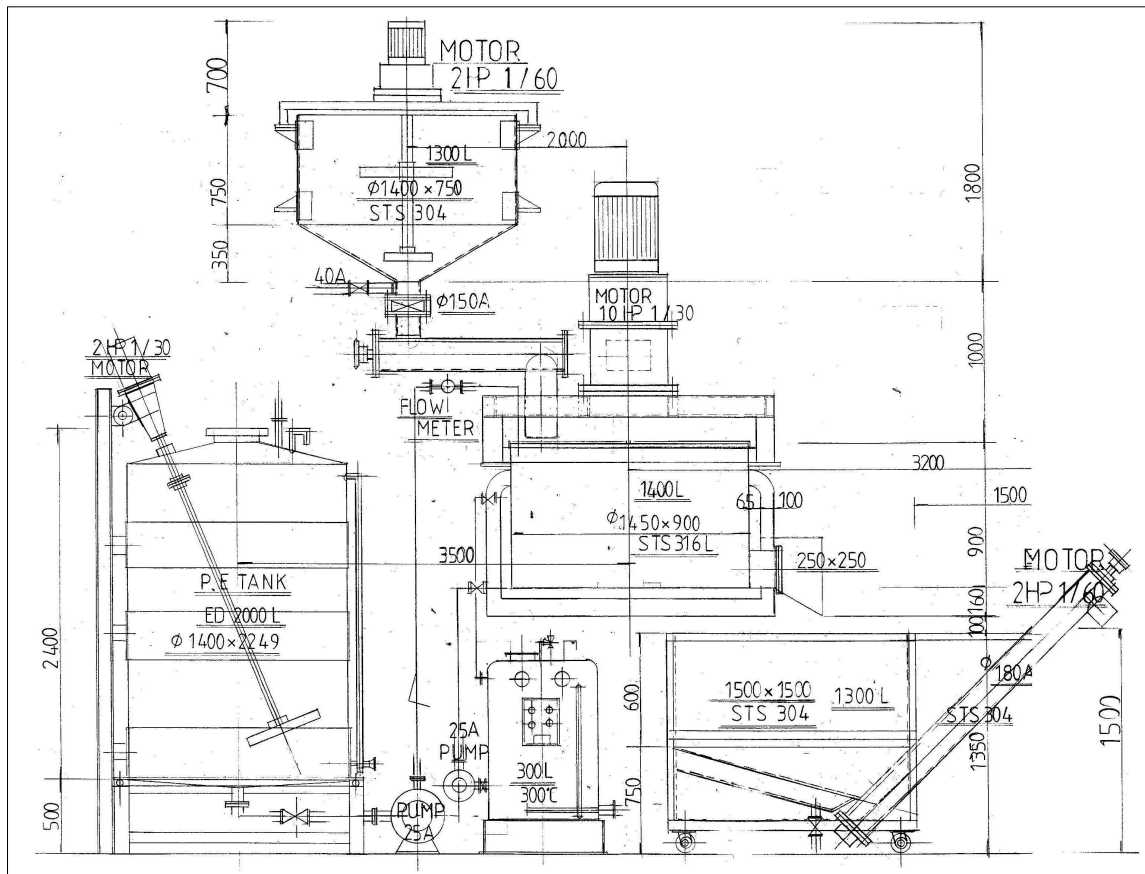


그림 35. ICZ 제조장비 2차 도면

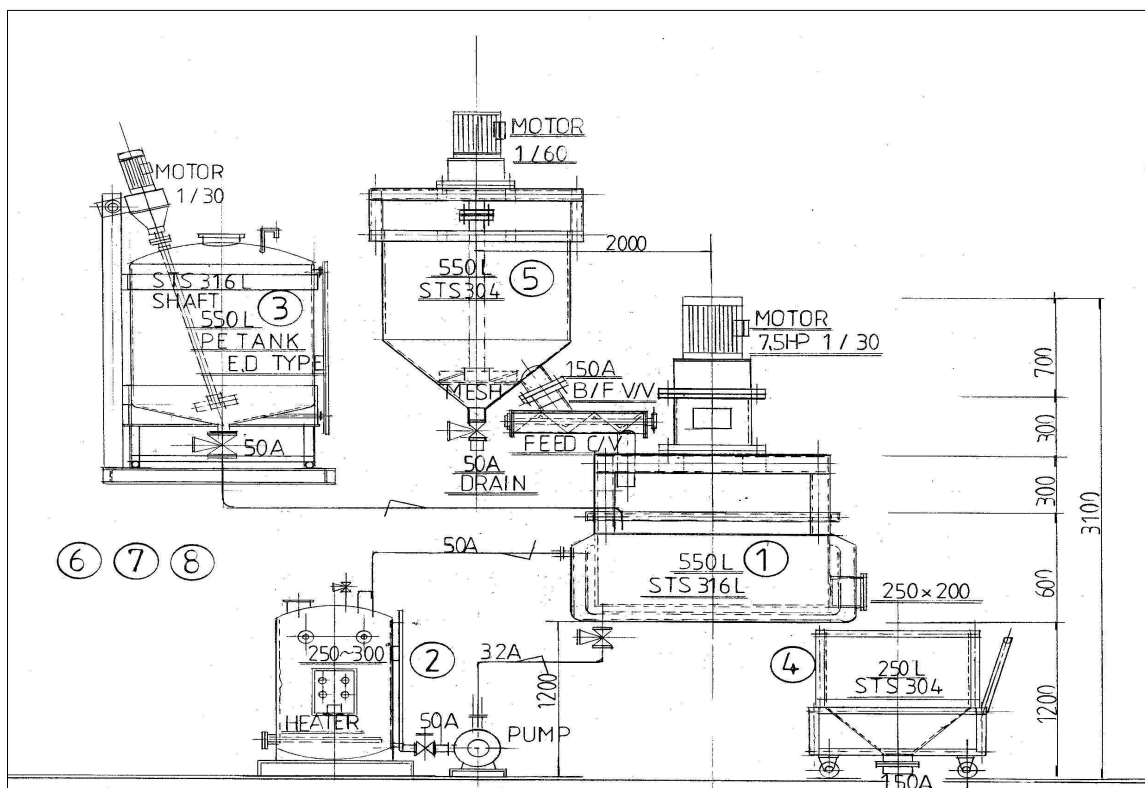


그림 36. ICZ 제조장비 3차 도면 (완성도면)

(2) 제작장비 주요 구성품

ICZ 대용량 제조 장비는 크게 5가지로 구분되며 각 공정의 기능은 아래와 같다.

(가) 코팅장비

- 주 공정으로서 세척된 제올라이트, 철염용액이 혼합하여 코팅이 이루어지는 공정
- 열매가열 장치로부터 공급되는 열을 이용하여 온도를 300℃까지 상승

(나) 열매가열장치

- 코팅장비로 열을 공급해 줌으로써 효율적인 코팅이 이루어 지도록 함

(다) 철염용액 제조장치

- ICZ제조에 필요한 FeCl_3 용액을 혼합하고 공급 시켜주는 장비

(라) 완제품 이동, 포장장비

- 코팅장비로부터 배출되는 ICZ를 수거하여 완제품 포장을 위한 세척 및 이동장비

(마) 제올라이트 세척장비

- 제올라이트를 세척하여 코팅능을 향상시키기 위한 장비

(3) ICZ 대용량 제조장비의 현장설치



ICZ 대용량 제조장치 설치 후 시험생산 하였으며, 생산된 ICZ는 우복광산에 충전하여 현재 갯내수 처리에 적용하여 성능검토 중에 있다. 아래 그림은 새로 생산된 ICZ를 투입하는 사진이다.



마. As(III)의 처리를 위한 새로운 흡착제 개발 (추가연구)

(1) 서론

(가) 연구의 필요성

베트남 현지의 지하수 수질을 분석한 결과 지하수에서 As(III)가 발견됨에 따라 As(III)에 대한 처리기술의 개발이 필요하다. 또한 폐광산에서는 무기비소가 문제가 되며 As(V)와 As(III)가 있다. 우리나라의 경우 지형적인 원인에 의하여 대부분 As(V)의 형태로 존재하나 As(III)가 As(V)보다 독성과 이동성이 강한 것으로 알려져 있으며, 산화철에 대한 친화력과 흡착도 적어 산화철로는 처리하기 어려운 문제가 있어서 그의 처리방법도 매우 필요한 상황이다. 일반적으로 As(III)는 As(V)로 산화시킨 후 산화철을 활용하여 흡착제거하는 것이 보편적인 형태이다. 그러나 As(III)을 As(V)로 산화시키는 공정과 As(V)를 흡착시키는 2단계 공정이 필요한 문제가 있어 그 적용이 매우 어려운 상황이다.

본 연구에서는 As(III)을 처리하기 위한 흡착제를 개발하고자 추가연구를 수행하였다. As(III)을 As(V)로 산화시키면서 동시에 As(V)를 흡착할 수 있는 일체형 흡착제를 개발하여 2단계 비소처리공정을 1단계 공정에서 처리하고자 하였다.

(나) 연구의 목적 및 범위

본 연구의 목표는 폐광산의 갱내수 또는 폐광산 광미 침출수에 포함되어 있는 비소, As(V)와 As(III) 그리고 다른 중금속을 한 가지 공정으로 처리하기 위한 흡착제를 개발하는 것이다.

(다) 국내외 비소 처리 연구동향

- Pre-Oxidation (전산화)

자연 상태의 수계에는 As(V)와 As(III)이 존재할 수 있다. pH 4-10에서, As(V)는 음전하를 띠나, As(III)는 전하를 띠지 않는 특징이 있다. 이러한 이유로 일반적으로 As(V)의 제거율이 As(III)의 제거율보다 훨씬 높다. 따라서 대부분의 경우에 As(III)을 As(V)로 산화시킨 후에 As(V)를 처리하는 것이 전체적인 공정의 효율을 높일 수 있다. 이러한 전 산화단계에는 chlorine, permanganate, ozone, manganese dioxide media 등이 사용되며, 공기나 산소에 의한 폭기는 효과적인 산화방법이 아닌 것으로 알려져 있다.

- 이온교환(ion exchange)

이온교환은 물리화화적인 이온교환 반응을 사용하여 용액상태에 존재하는 As를 고상의 이온교환 수지의 물질과 교환하여 제거하는 방법이다. 선택도나 친화도가 크다면 고상의 이온교환수지에 있던 음이온이 비소와 이온교환 반응을 할 수 있다. 경수를 연수로 만드는 가정용 연수기에서 가장 일반적으로 사용되는 방법이며, 대표적인 수계의 음이온계 오염물질인 질산성질소의 처리에도 많이 사용되고 있다. 그러나 As(III)에 대해서는 이온교환 반응이 효과적이지 않다. 이온교환수지는 정기적인 재생이 필요하며, 재생폐액이 발생한다. 이러한 재생 폐액은 고농도의 As를 함유하기 때문에

적절하게 처리되어야 한다.

- 활성 알루미나(Activated Alumina)

활성 알루미나는 흡착공정의 일종으로 이온교환이 가능한 다공성 물질을 흡착제로 사용한다. 정수처리에서, 활성 알루미나 흡착탑은 유기물과 불소제거를 위해 사용되어 왔다. 흡착에 의한 As(V)의 제거는 이러한 흡착탑으로 As(V)로 오염된 물을 통과시키면 된다. 흡착제인 활성알루미나는 재생되거나 새로운 흡착제로 교체되어야 하며, 재생폐액 또는 As(V)를 함유한 흡착제를 적절히 처리되어야 한다. 활성 알루미나로 As(V) 흡착은 As(III)의 산화, 흡착 저해 물질의 존재 유무, pH 조정의 필요 유무에 따라 경제성이 변하게 된다.

- 역삼투(Reverse Osmosis, RO)

막 기반의 분리기술은 소규모 수처리 시설에서 As를 제거하기에 적절한 기술이다. 막분리 기술은 수많은 수질문제를 한 번에 해결할 수 있으면서도 비교적 공정이 간단하고 운전이 쉬운 장점도 있다. 역삼투 방식은 평균입자크기, 유전성 특징, 소수/친수성 등에 의해 물로부터 비소를 제거할 수 있는 압력 기반의 막 분리 공정이다. 역삼투는 물로부터 유기탄소, 염, 용존 미네랄, 탁도 등을 제거하는데도 효과적이다. 또한 역삼투 기술은 막 오염 방지를 위해 pH 조정을 하기도 하지만, 처리수의 수질은 pH변화에 상대적으로 덜 민감한 장점도 있다. 역삼투 공정도 농축수와 역세수와 같은 고농도 As 함유 폐수가 발생하기 때문에 이들에 대한 적절한 처리가 필요하다.

- 응집/침전

As(V)를 처리하기 위해 일반적으로 사용하며, 알루미늄이나 철 응집제를 활용하여 처리하는 응집/침전시켜 제거한다. Al이나 Fe모두 OH⁻와 결합하여 침전물을 형성하며 동시에 비소를 흡착하여 응집/침전시킨다. 일반적으로 90% 이상의 As(V)를 제거할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나 응집/침전을 위해서는 pH 10.2 이상에서 효과적이다. 그러나 sulfate나 carbonate가 존재하면 pH 11 이상에서는 별다른 간섭현상이 발견되지 않으나 pH 10 - pH 11 사이에서는 As(V)의 제거가 감소되며, pH 12.0 이하에서 phosphate에 의해서도 영향을 받는 것으로 보고되었다.

- Layered Double Hydroxide (LDH)

LDH는 2가 금속(M(II))과 3가 금속(M(III))이 알루미나 구조(Brucite)의 8면체에 포함되어 있어 전체적인 표면전하가 양전하를 띠는 광물질이다. 자연계에서 점토광물 형태로 존재하게 된다. 일반적인 구조는 아래 그림에 도시되어 있다.

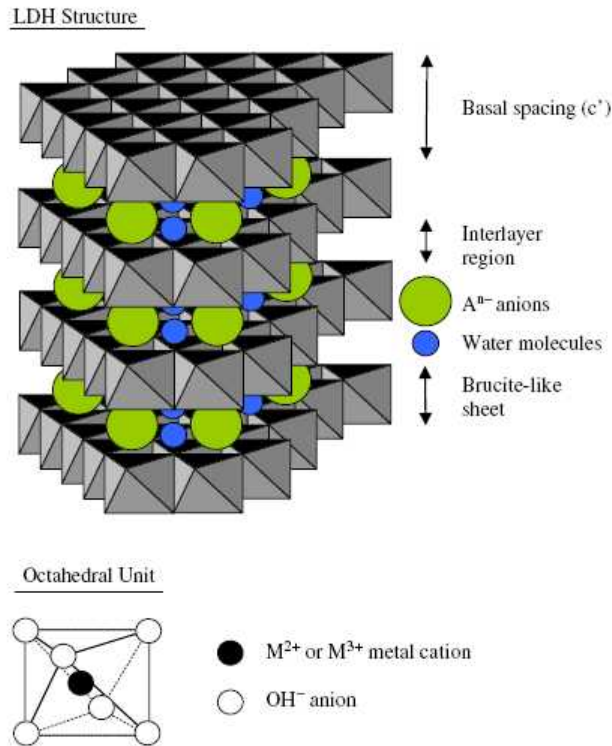


그림 39. Schematic of Layered Double Hydroxide(Goh et al., 2008)

Brucite와 유사한 형태의 층 구조를 이루고 있어 층 사이에 음이온이 위치할 수 있다. 일반적인 LDH에서는 층 사이에 NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} 등이 위치하고 있으며, 이러한 물질이 음이온성 오염물질인 As(III)/As(V)와 이온교환 반응을 하게 되어 흡착되는 원리이다. 음이온 염 형태의 M^{2+} 와 M^{3+} 를 공침(채-precipitation)시켜 만드는 것이 일반적이다. 대표적으로는 Mg^{2+} 와 Al^{3+} 가 가장 많이 사용된다. As(III)을 LDH로 처리한 사례가 많지는 않으나, LDH 구성하는 금속의 종류에 따라 As(III)의 처리도 가능하리라 판단된다.

(2) 연구개발내용 및 결과

(가) Layered Double Hydroxide 제조 및 특성 평가

일반적인 Layered double hydroxide(LDH)는 Fe/Al로 제조한다. 그러나, As(III)과 As(V)를 동시에 처리하기 위해서는 As(III)을 산화시켜 As(V)로 변환 할 수 있는 금속이 필요하다. 자연계에서는 Mn이 이러한 특징을 보인다. 물론, Fe(III)도 환원되면서 Fe(II)로 되는 것도 자연계에서 관찰되나 Mn이 산화-환원에 많이 활용된다. 따라서 본 연구에서는 2가 금속으로는 Mn, 3가 금속으로는 Fe를 사용하였다.

① 제조방법

LDH의 제조에는 공침법을 사용하였다. $Mn(NO_3)_2$ 0.2 M 용액과 $Fe(NO_3)_2$ 0.1 M 용액을 Mn : Fe = 2 : 1의 비율로 4 ml/min의 속도로 혼합하였다. 이와 함께 0.35 M NaOH와 0.1 M Na_2CO_3 용액도 혼합하여 pH를 9.8-10.1로 유지하였다. 지속적인 교반을 시켜주면 60°C에서 8시간 동안 반응을 지속하였다. 원심분리 후 증류수로 세척을

진행하여 pH가 중성이 될 때까지 반복하였으며, 최종 고형물을 70°C에서 7시간 동안 건조하여 LDH를 얻었다. 건조된 LDH를 분쇄하여 0.15 mm 이하의 것만을 흡착 실험에 사용하였다.

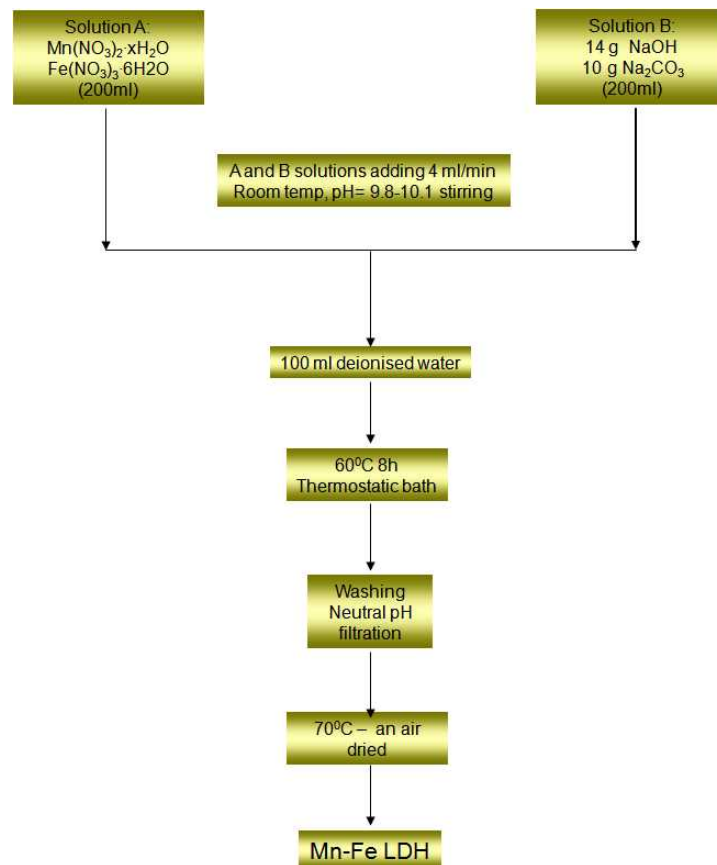


그림 40. Mn-Fe LDH 제조 과정

② 흡착 동력학 실험

흡착 동력학 실험은 흡착속도를 결정하기 위하여 진행하였다. 20 mg/L의 As(III)과 As(V) 수용액을 제조하였으며, 0.2 g의 LDH와 25 ml의 As 용액을 지속적으로 교반하여 주며 원하는 시간에 시료를 채취하여 원심분리 후 상등액의 비소 농도를 분석하였다.

③ 등온 흡착 실험 (최대 흡착량 산출 실험)

0 ~ 100 mg/L의 다양한 농도의 As(III) 와 As(V) 수용액 25 ml를 0.2 g의 LDH와 24시간 동안 교반하였다. 교반을 종료한 후 원심분리를 통해 LDH를 분리한 후 상등액의 As 농도를 측정하였다. As 농도의 측정을 Anode Stripping Voltametry(ASV, PDV 6000, MTL, Australia)를 사용하였다.

④ pH 효과

초기 pH가 흡착에 미치는 효과를 평가하기 위해 pH 2 ~ 12로 비소 수용액의 pH를 조절하였다. 25 ml의 20 mg/L의 비소 수용액을 0.2 g LDH와 24시간 교반한 후 원

심분리하여 LDH를 분리하고 상등액의 As 농도를 분석하였다.

⑤ 흡착량 산출

흡착량은 초기농도와 평형농도의 차이로부터 산출하여 계산하였다.

(나) Mn-Fe LDH 특성 평가

제조한 Mn-Fe의 흡착 특성을 평가하기 위하여 XRD를 통한 구조분석, SEM, EDX를 활용한 성분분석 등을 실시하였다. LDH는 Mn산화물과 Fe산화물의 혼합물이 아니라 Mn과 Fe가 격자구조 안에 포함된 형태이다. 따라서 Mn산화물과 Fe산화물 각각의 peak이 공존하는 것이 아니라 각각의 산화물에는 없는 전혀 다른 형태의 peak 나타나게 된다. 아래 그림에서 보는 바와 같이 제조과정에서 Fe와 Mn을 혼합하지 않고 다른 과정은 동일하게 시료를 제조하였다. 이렇게 제조된 시료는 각각 Mn, Fe 산화물로 XRD를 통해 확인되었다. Mn 수용액만으로 제조한 시료는 Mn_3O_4 로 확인되었다. 즉 Mn은 약 8/3가를 나타내는 것으로 판단된다. 이는 Mn(II)가 2/3, Mn(IV)가 1/3 포함된 것으로 판단된다. 이는 Mn(II)의 일부가 산화되어 Mn(IV)가 되었음을 의미한다. Fe 수용액만으로 제조한 시료는 Fe_2O_3 로 확인되었다. Fe(III)을 사용하였기 때문에 Fe(III)만 나타난 것으로 판단된다. Mn과 Fe를 함께 사용하였으나 비율을 달리 제조한 시료는 Mn_3O_4 나 Fe_2O_3 과는 전혀 다른 형태의 XRD peak를 보였다. 이는 이들 두 산화물의 혼합물이 아니라 Mn와 Fe가 적절히 치환된 새로운 형태의 산화물이 만들어 졌음을 보여준다. 이는 Fe-Mn LDH가 제조되었음을 의미한다.

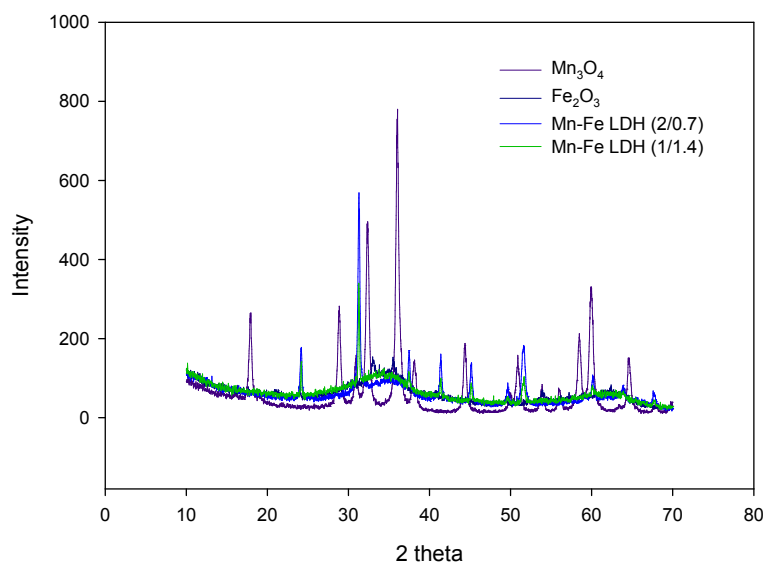


그림 41. XRD pattern of Mn-Fe oxide

아래 그림은 SEM 이미지를 보여준다. 제조된 Fe-Mn LDH는 불규칙적 형상의 1 μm 보다 작은 미세한 입자가 응집되어 있는 형태이다.

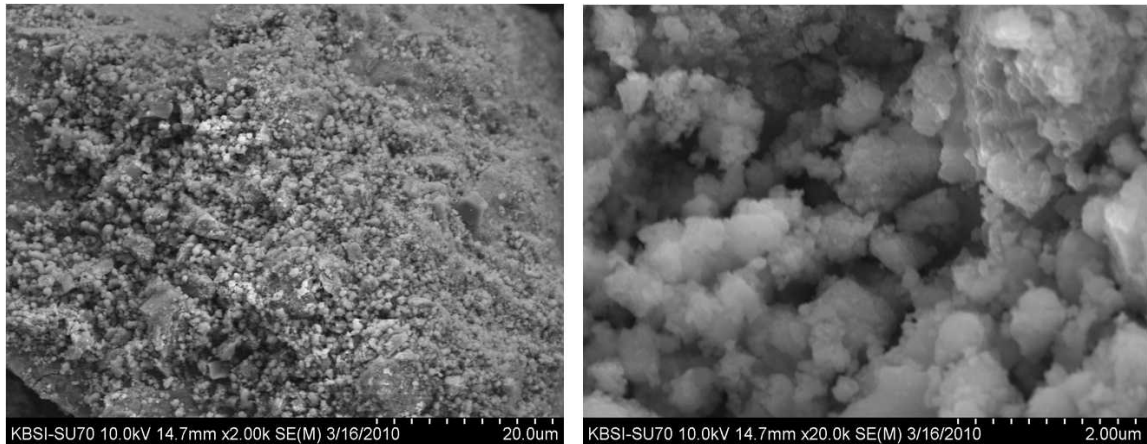


그림 42. SEM-image of Mn-Fe Layered double hydroxide

아래 그림은 EDX 결과를 보여준다. EDX에서는 Mn, Fe, O가 주된 원소로 나타났다. 이는 Fe, Mn이 산화물 형태로 LDH에 존재함을 의미한다. C는 층 사이에 CO_3^{2-} 가 존재하고 있기 때문이다. 따라서 EDX 결과는 층 사이에 CO_3^{2-} 가 존재함을 보여준다. Na가 검출된 것은 증류수로 최종 세척하는 과정에서 완전한 세척이 되지 않았기 때문으로 판단된다.

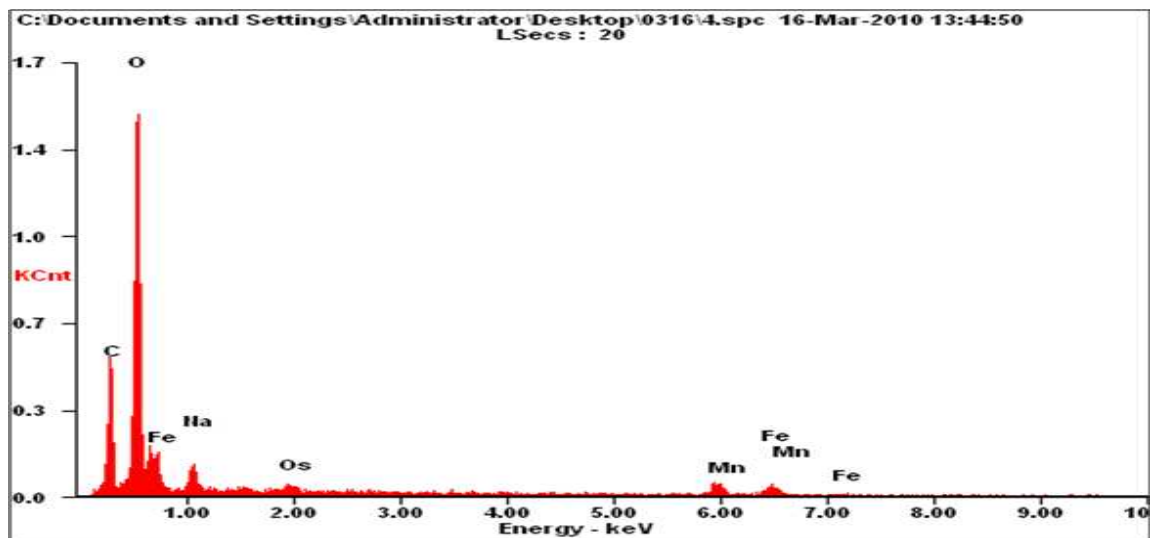


그림 43. EDX of Mn-Fe layered double hydroxide

이상의 XRD, SEM, EDX 결과로부터 CO_3^{2-} 를 함유하고 있는 Mn-Fe LDH가 합성되었으며, LDH는 1 μm 미만의 미세한 입자로 구성되며 이들 미세한 입자가 응집되어 있는 형태임을 확인하였다.

(다) Mn-Fe LDH의 As(III)과 As(V) 흡착 특성 평가

① As의 흡착 동력학 특성

Mn-Fe LDH로 As(V)와 As(III)의 흡착 동력학을 평가하였다. 아래 그림은 As(III)와 As(V)의 흡착 동력학을 보여준다. 보는 바와 같이 Mn-Fe LDH로의 As 흡착은 As(III)은 즉각적으로 발생하며, As(V)는 200분 이내에 대부분의 비소가 흡착되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 As(III)의 흡착이 더 어려운 것으로 알려져 있으나 LDH의 경우에는 Mn에 의한 즉각적인 산화가 발생한 것으로 판단된다.

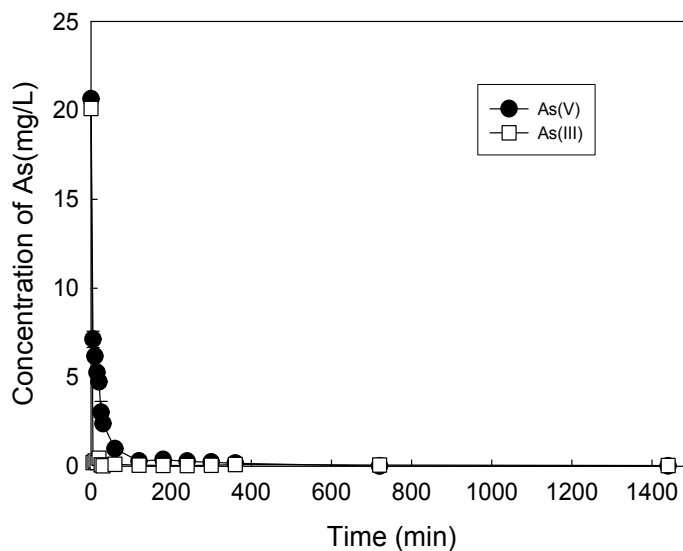


그림 44. Adsorption kinetics of As(III) and As(V) onto Mn-Fe LDH

흡착 동력학 특성을 분석하기 위해 3가지 형태의 흡착동력학 모델식을 사용하여 분석하였다. pseudo-first order, pseudo-second order, 그리고 Intra-particle diffusion 모델을 적용하였다.

Pseudo-first order 속도식은 다음의 식 1과 같이 주어진다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots \text{Eq. (1)}$$

여기에서 q_e , q_t 는 각각 mg/g 단위를 사용하며 평형에서의 흡착량과 어떤 시간 t 에서의 흡착량을 의미하며, k_1 은 1차 반응속도상수를 의미하며 단위는 (min⁻¹)을 사용한다.

Pseudo-second order 모델식은 다음의 식 2와 같이 주어진다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots \text{Eq. (2)}$$

여기에서 k_2 는 (g/mg/min) 단위를 사용하며, 2차 흡착반응속도 상수이다. 2차 모델식은 속도 결정 단계가 있으며, 이 속도 결정단계는 화학적흡착 또는 확산과정임을

의미한다.

또 다른 모델은 intra-particle diffusion 모델식으로 다음의 식 3과 같이 표현한다.

$$q_t = k_{ip} t^{1/2} \dots\dots\dots \text{Eq. (3)}$$

k_{ip} 는 intra-particle diffusion 속도 상수이다.

아래 그림에 각각의 모델식에 적용한 결과를 그림으로 도시하였다.

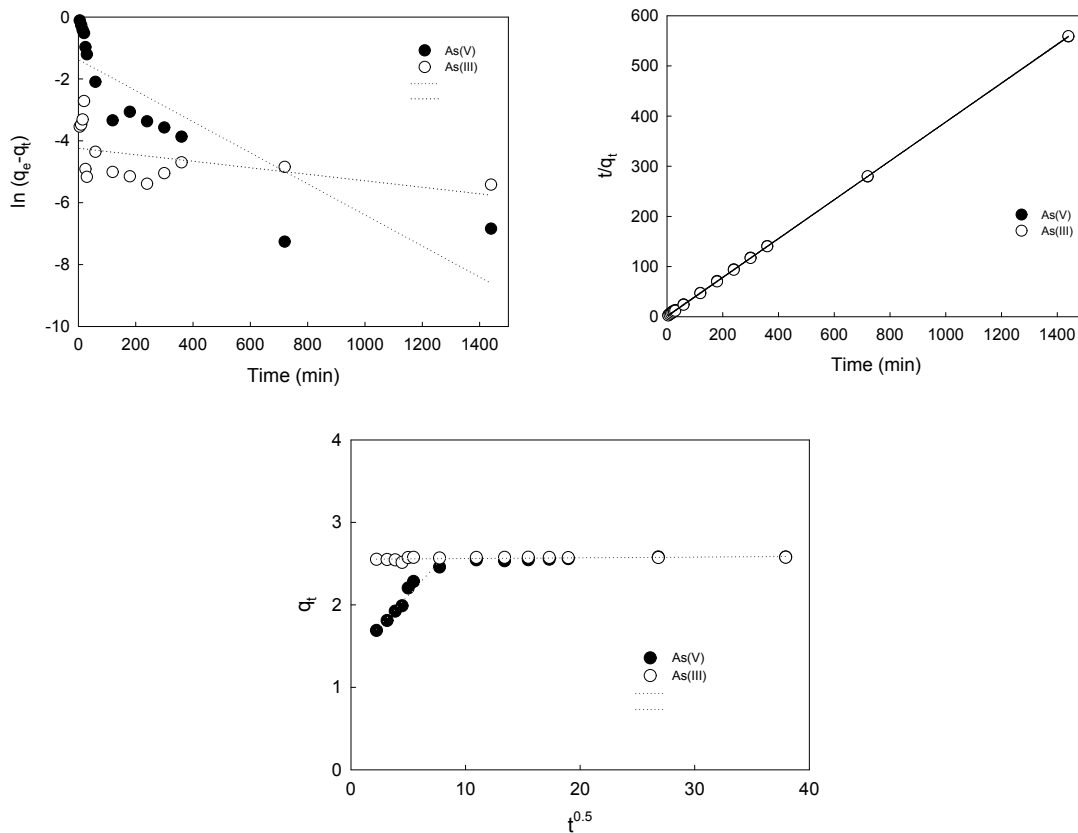


그림 45. Model fitting for removal kinetics of As(V) and As(III) by LDH

아래의 표에 각각의 모델식에 대한 상수와 상관계수를 나타내었다.

표 23. Kinetic model parameters for As(V) and As(III)

	Pseudo-first order				Pseudo-second order			Intra-particle diffusion	
	$q_e(\text{exp})$	$q_e(\text{cal})$	k_1	r^2	$q_e(\text{cal})$	k_2	r^2	k_{ip}	r^2
As(V)	2.58	0.253	0.005	0.893	2.61	0.097	1.0	0.149	0.999
As(III)	2.58	0.014	0.001	0.973	2.57	2.043	1.0	0.009	1.0

결과를 보면 pseudo-second order model이 As(V)와 As(III)의 흡착 특성을 가장 잘 설명하였다. 결국 Mn-Fe LDH에 의한 As(V)와 As(III)의 흡착은 화학흡착이며 확산에 의해 속도가 결정되는 것을 알 수 있다. 또한 Intra-particle diffusion model을 보면 As(III)은 내부 확산이 적으나 As(V)은 내부 확산을 한 이후에 흡착이 일어나는 것을 알 수 있다. 즉 Interlayer에 존재하는 carbonate와의 이온교환 반응을 위해서는 As(V)가 interlayer로 확산현상에 의해 이동하여야 하며, 이와 더불어 carbonate의 탈착 및 확산에 의한 수용액으로의 이동이 이루어져야 하기 때문에 확산현상에 의해 반응속도가 조절되는 것을 볼 수 있다.

② 등온 흡착(최대 흡착량 산출)

일정한 온도조건에서 Mn-Fe LDH로의 As의 흡착량과 평형상태에서 수용액에서의 As 농도 사이에는 다음과 같은 관계가 성립할 수 있으며, 이러한 관계를 Langmuir 흡착 모델이라 부른다.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots \text{Eq. (4)}$$

여기에서 q_e 와 $q_{\max}$ 는 평형상태에서 흡착량(mg/g)과 최대흡착량을 의미하며, K_L 은 흡착에너지와 관련된 상수이며, 온도에 따라 변한다. 이 모델식은 몇 가지 가정을 전제로 하고 있다. As(V)는 화학적으로 특정한 위치에 흡착되어야 하며, 각각의 위치는 하나의 As가 차지해야 한다. 또한 흡착된 As 사이에는 어떠한 interaction도 없어야 한다. 이러한 가정하에서 최대흡착량은 Mn-Fe LDH를 As 단층으로 가득 채우는 것을 의미한다. Langmuir model을 적용한 결과 As(V)의 최대 흡착량은 13.31 mg/g, As(III)의 최대흡착량은 13.16으로 As(V)를 기준으로 ICZ(iron-coated zeolite)와 비교해 보면 약 25배 흡착량이 증가한 것이다. ICZ가 As(III)을 흡착하지 못하는 것을 고려하면 흡착 능력이 비약적으로 증가한 것을 알 수 있다.

Mn-Fe LDH의 As에 대한 K_L 은 As가 LDH 표면에 흡착하는 에너지를 의미한다. 즉 As(V)가 As(III)과 비슷하다는 것을 알 수 있다. 이것은 As(III)의 형태로 흡착되는 것이 아니라 As(III)이 As(V)로 산화되어 As(V)가 흡착되기 때문에 흡착에너지가 비슷하게 나타났다.

또 다른 형태의 등온 흡착 모델은 Freudlich 모델로 흡착제에 As가 단층이 아닌 다층으로 흡착된다면 Langmuir model보다 흡착 특성을 더 잘 설명할 수 있다. Freudlich 모델은 다음 식과 같이 표현된다.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots \text{Eq. (5)}$$

여기에서 K_F 와 $1/n$ 은 상수이다.

표 2에 각각의 모델식에 적용한 결과를 정리하여 나타내었다. Langmuir 모델이 Freudlich model보다 상관계수로 판단할 때 흡착특성을 보다 잘 설명할 수 있었다. 이는 carbonate와 As의 이온교환에 의한 흡착이기 때문에 Langmuir 모델이 보다 적

합한 것으로 판단된다. 아래 그림에 등은 흡착 결과와 Langmuir model 결과를 도시하였다.

표 24. Adsorption constants for the Langmuir model and Freundlich isotherm models

	Langmuir			Freundlich		
	q_{max}	K_L	r^2	K_F	1/n	r^2
As(V)	13.31	4.17	0.994	0.00085	4.653	0.996
As(III)	13.16	4.07	0.986	0.2001	1.782	0.667

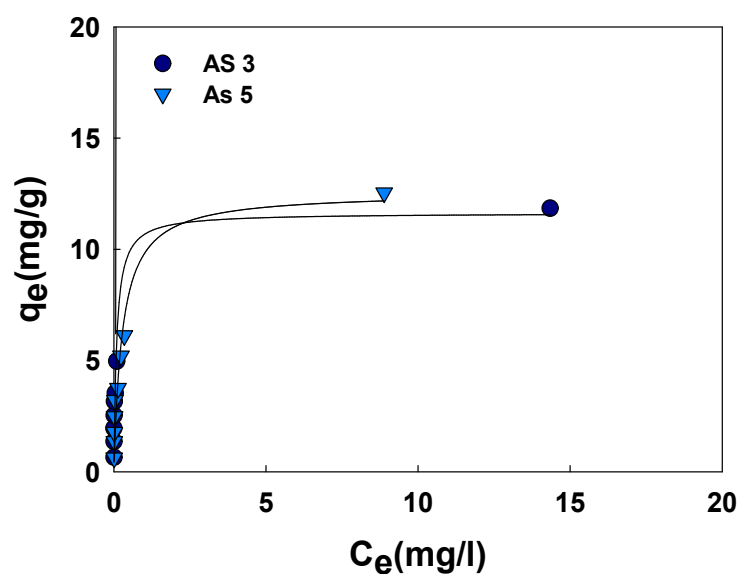


그림 46. Adsorption isotherm and Langmuir model fitting

③ pH가 흡착에 미치는 영향

20 mg/L As(V)와 As(III) 용액의 pH를 2~13으로 조절하여 각각의 초기 pH가 흡착에 미치는 영향을 평가하였다. 일반적으로 As(V)는 산성영역에서 흡착이 크게 증가한다. 이는 철 표면의 H⁺로 인하여 표면 전하가 +로 변하기 때문이며, 중성영역에서 알칼리로 갈수록 흡착량은 현저하게 감소하는 것이 일반적이다. 그러나 아래 그림에서 보는 바와 같이 pH에 대한 영향을 거의 없는 것으로 나타났다. 일반적인 경향과는 다른 것은 interlayer에 존재하는 carbonate로 인한 높은 pH 완충능력 때문으로 판단된다. 실제 흡착이 완료된 이후 용액의 pH는 9-10으로 약알칼리성을 나타내었다. 초기 pH에 상관없이 모두 pH 9 근처의 평형 pH를 유지하였다. 이는 carbonate의 pH 완충 효과가 크기 때문으로 판단된다. carbonate는 H⁺와 결합하여 bicarbonate를 형성할 수 있으며, OH⁻와 이온교환에 의해 수용액의 pH 상승도 억제할 수 있다.

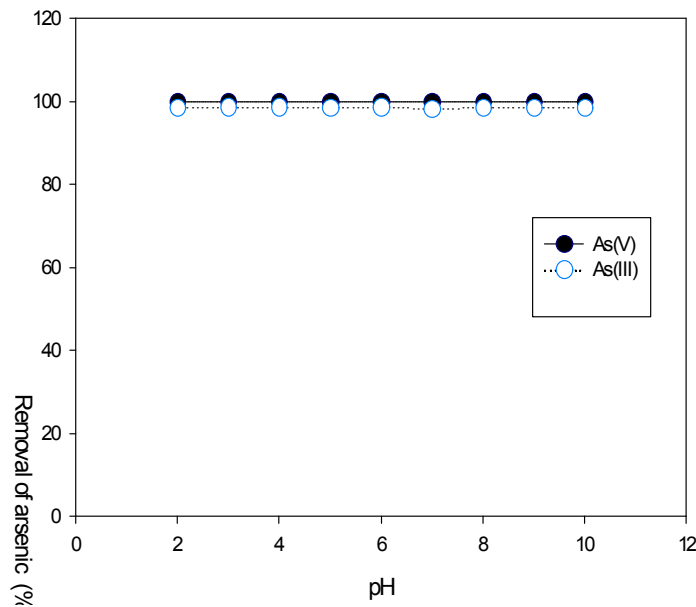


그림 47. pH effect on adsorption of As(V) and As(III) onto Mn-Fe LDH

(3) 흡착제의 재활용에 관한 연구

흡착제는 최대 흡착량이 존재하며 As를 상당량 흡착하게 되면 흡착능력이 저하된다. 이렇게 되면 흡착제 전체를 교환하거나 흡착된 오염물질 즉 As를 흡착제에서 탈착시켜 농축하여 제거한 후 흡착제를 재이용하는 방법이 있다. 흡착제 전체를 교환하는 것은 흡착 공정의 가격 경쟁력을 낮추는 요인이 된다. 따라서 흡착제를 재생하여 다시 사용하며, 재생이 완벽하게 되지 않아 흡착능력이 저해되면 여러번의 재생 이후 흡착제의 완전한 폐기 및 교환을 하는 것이 일반적이다.

본 연구에서 제조된 Mn-Fe LDH의 interlayer에 carbonate를 포함하고 있기 때문에 일반적인 흡착제 재생에 사용되는 강산이나 강염기 대신 본 연구에서는 0.1 M Na_2CO_3 를 사용하였다. 이는 흡착된 As(V)와 CO_3^{2-} 와의 이온교환 반응에 의해 As(V)의 탈착을 도모하기 위함이다. 이렇게 재생된 LDH를 동일한 조건에서 다시 흡착하여 흡착 효율을 평가하였다.

As(V) 20 mg/L에 대해 99.96%의 제거율을 보였으며, 탄산나트륨을 활용한 탈착에서 83.2%의 탈착 효율을 보였으며, 재생된 LDH를 사용한 흡착능은 97%로 유지되었다. As(III)에 대해서도 비슷한 효율을 보였다. 그러나 As(III)은 As(V)로 산화되어 흡착되기 때문에 재생한 이후의 흡착량은 거의 변화가 없었다.

2. 토양 및 지하수정화업 등록

향후 사업화추진을 위하여 ICZ를 적용할 수 있는 분야 중 가장 사업화의 규모, 시급성 및 가능성을 검토하여 토양정화업 및 지하수정화업 등록에 관한 업무를 수행하여 등록을 취득하였다. 아래에 본 과제에서 수행된 등록에 관련된 업무를 정리하였다.

가. 토양 및 지하수정화업 등록을 위한 자격조사

토양정화업 및 지하수정화업 등록을 위하여 우선적으로 필요한 자격에 대한 조사를 수행하였다.

- 토양환경보전법 시행령 제17조의 4 제1항

토양정화업의 등록요건 (제17조의4제1항 관련)

1. 시설

가. 사무실: 30제곱미터 이상

나. 반입정화시설: 정화시설 400제곱미터 이상, 보관시설 400제곱미터 이상

※ 비고: 나목의 반입정화시설은 오염토양을 반입하여 정화하는 경우만 해당하며, 반입정화시설의 바닥의 포장, 벽면·지붕설치 및 오염방지시설 등 세부설치기준은 환경부장관이 정하여 고시한다.

2. 장비

가. 시료채취기 1대(깊이 6미터 이상 시료채취가 가능할 것)

나. 휴대용 가스측정장비 1식[휘발성유기화합물질(VOC), 산소, 이산화탄소 및 메탄의 측정이 가능할 것]

다. 현장용 수질측정기 1식[수소이온농도(pH), 수온, 전기전도도, 용존산소 및 산화환원전위의 측정이 가능할 것]

라. 지하수위측정기

3. 기술인력

기술인력	해당 분야
박사 또는 기술사 1명 이상	토양환경, 자연환경, 폐기물처리, 대기환경, 수질환경, 화학공학, 공업화학, 화공안전, 자원, 시추, 토목시공, 토목, 소방설비, 응용지질, 산업위생, 기계공학, 설비공학, 전자공학, 전기공학 또는 제어계측 관련 분야
기사 1명 이상	
산업기사 2명 이상	
고등교육법 제2조에 따른 학교의 해당 관련 분야 졸업자 또는 이와 동등 이상의 자격이 있는 사람 3명 이상	환경학, 환경공학, 환경위생, 화학공학, 공업화학, 유기화학, 생화학, 자원공학, 지질학, 토목공학, 생물학, 기계공학, 농화학, 금속공학, 물리학, 화학, 설비공학, 전자공학, 전기공학 또는 제어계측공학 관련 학과

※ 비고

1. 박사 또는 기술사는 해당 분야 기사 자격취득 후 토양 관련 분야 또는 해당 전문 기술 분야에서 5년 이상 종사한 사람으로 대체할 수 있다.
2. 기사는 해당 분야 산업기사 자격취득 후 토양 관련 분야 또는 해당 전문기술 분야에서 4년 이상 종사한 사람으로 대체할 수 있다.
3. 산업기사는 「고등교육법」 제2조에 따른 학교의 해당 분야를 졸업하고 토양 관련 분야 또는 해당 전문기술 분야에서 3년 이상 종사한 사람 또는 환경부장관이 인정하는 토양지하수전문인력 양성 교육과정을 수료한 사람으로 대체할 수 있다.
4. 「고등교육법」 제2조에 따른 학교의 해당 관련 분야 졸업자는 공업계고등학교를 졸업하고 토양 관련 분야 또는 해당 전문기술 분야에서 3년 이상 종사한 사람으로 대체할 수 있다.
5. 위 제3호가목란부터 다목란까지에 해당하는 기술인력 중 1명 이상은 토양환경기술사 또는 토양환경기사로 하여야 한다.
6. 누출검사기관이 토양정화업의 등록을 하려는 경우에는 위 제3호가목란에 해당하는 기술인력은 중복하여 갖추지 아니할 수 있다.

- 지하수법 시행령 제39조의 2 제1항에 따른 자격요건

지하수정화업의 등록기준 (제39조의2제1항 관련)

1. 기술능력

다음 각 목에 해당하는 기술 인력을 각각 확보하여야 한다.

- 가. 「국가기술자격법」에 의한 지질 및 지반 기술사 1인 이상 또는 「건설기술관리법」, 「엔지니어링기술진흥법」에 의한 해당분야의 특급기술자 1인 이상
- 나. 「국가기술자격법」에 의한 수자원개발·상하수도·수질관리·토양환경기술사 1인 이상 또는 「건설기술관리법」·「엔지니어링기술진흥법」에 의한 해당분야의 특급기술자 1인 이상
- 다. 「국가기술자격법」에 의한 응용지질·토목·지하수·수질환경·폐기물처리·토양환경기사, 토목·지하수·수질환경·폐기물처리 산업기사, 해당분야의 학사 이상의 학위를 소지한 자 또는 「건설기술관리법」·「엔지니어링기술진흥법」에 의한 해당 분야의 초급 이상의 기술자 중 5인 이상

2. 자본금

- 가. 법인은 자본금 5천만원 이상이어야 하고, 개인은 자산평가액 3천만원 이상이어야 한다.
- 나. 법인의 자본금은 주식회사의 경우에는 납입자본금을 말하고, 주식회사 외의 법인인 경우에는 출자금을 말한다. 다만, 다른 법령에 의하여 설립된 법인으로서 자본금(출자금)이 없는 법인의 경우에는 자산평가액으로 자본금을 갈음할 수 있다.

다. 제38조제1항 각 호의 어느 하나에 해당하는 자가 이미 확보하고 있는 자본금(출자금) 또는 자산평가액이 각각의 금액을 충족하는 때에는 이로서 가목의 자본금에 갈음할 수 있다.

라. 자산평가액은 환경부장관이 정하는 방법에 의하여 산출한 자산평가액을 말한다.

3. 시설 및 장비

가. 지하수의 수위측정장비 · 수소이온농도(pH) · 수온 · 전기전도도 · 용존산소(DO) · 산화환원전위(Eh) 등의 측정장비를 갖추어야 한다.

나. 지하수의 수위측정장비는 대수성시험 시 지하수의 수위를 측정할 수 있는 장비를 말한다.

다. 수소이온농도(pH), 수온 · 전기전도도 · 용존산소(DO) · 산화환원전위(Eh) 등의 측정장비는 측정장소에서 사용가능한 장비이어야 한다.

라. 측정장소에서 휘발성 유기화합물질(VOC)을 직접 취수하여 측정할 수 있는 가스크로마토그래프 장비를 갖추고 있어야 한다.

마. 장비의 소유자와 1년 이상의 임대계약을 체결한 경우에는 해당 장비를 갖춘 것으로 본다.

나. 토양, 지하수 정화업 등록을 위한 장비구입

(1) 토양정화업

토양정화업 등록에 필요한 장비는 시료채취기 1대(깊이 6미터이상 채취가 가능한 것), 휴대용 가스측정장비 1식(휘발성유기화합물질(VOC), 산소, 이산화탄소 및 메탄의 측정이 가능할 것), 현장용 수질측정기 1식(수소이온농도(pH), 수온, 전기전도도, 용존산소 및 산화환원전위의 측정이 가능할 것), 지하수위측정기 1개이다. 위 장비에 대하여 구입여부를 아래 표에 정리하였다.

장비명	모델명	세부사양
휴대용 가스 측정장비 (VOC, O ₂ , CO ₂ , 메탄)	MultiRAE IR	O ₂ : 0~30 % CO ₂ : 0~20,000 ppm CH ₄ : 0~100 % LEL
	MiniRAE 3000	VOC : 0~15,000 ppm
현장용 수질 측정기	PDC-70N	pH, DO, 전기전도도, 산화환원전위, TDS, 염도 등
지하수위 측정기	KMC-001S	깊이 : 10 M
토양시료채취기	SH-K001	채취심도 : 6~20 M 채취방식 : 회전 및 타격식

(2) 지하수정화업

지하수정화업등록에 필요한 장비로는 아래와 같다.

- 지하수의 수위측정장비 · 수소이온농도(pH) · 수온 · 전기전도도 · 용존산소(DO) · 산화환원전위(Eh) 등의 측정장비를 갖추어야 한다.
- 지하수의 수위측정장비는 대수성시험 시 지하수의 수위를 측정할 수 있는 장비를 말한다.
- 수소이온농도(pH), 수온 · 전기전도도 · 용존산소(DO), 산화환원전위(Eh) 등의 측정장비는 측정장소에서 사용가능한 장비이어야 한다.
- 측정장소에서 휘발성 유기화합물질(VOC)을 직접 취수하여 측정할 수 있는 가스 크로마토그래프 장비를 갖추고 있어야 한다.
- 장비의 소유자와 1년 이상의 임대계약을 체결한 경우에는 해당 장비를 갖춘 것으로 본다.

장 비 명	모델명	세부사양
가스크로마토그래피	Agilent-7890A	불꽃이온화검출기
현장용 수질 측정기	PDC-70N	pH, DO, 전기전도도, 산화환원전위, TDS, 염도 등 분석가능
지하수위 측정기	KMC-001S	길이 : 10M

다. 인력조건 보유상황 확인

토양정화업 및 지하수 정화업 등록에 필요한 기술인력의 확보현황에 대하여 아래에 정리하였다. 토양정화업 및 지하수정화업의 등록에 필요한 모든 기술인력을 확보하였다.

(1) 토양정화업

기술 인력 분류	기술 분야	만 족 여 부
관련분야* 박사 또는 기술사 1명이상	공학박사	만 족
관련분야 기사 1명이상	공학박사	만 족
관련분야 산업기사 2명 이상	토양환경기사	만 족
	토목기사	만 족
관련분야 졸업자 또는 동등자격 3명이상	토목공학	만 족
	토목공학	만 족
	토목공학	만 족
*관련분야 : 토양환경, 자연환경, 폐기물처리, 대기환경, 수질환경, 화학공학, 공업화학, 화공안전, 자원, 시추, 토목시공, 토목, 소방설비, 응용지질, 산업위생, 기계공학, 설비공학, 전자공학, 전기공학 또는 제어계측 관련 분야		

(2) 지하수정화업

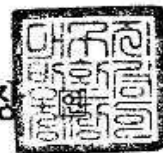
기술 인력 분류	기술 분야	만 족 여 부
지질 및 지반기술사 1명이상	지반기술사	만 족
수자원개발, 상하수도, 수질관리, 토양환경 기술사 1명이상	상하수도기술사	만 족
관련분야* 학사이상 또는 초급기술자 5명이상	토양환경기사	만 족
	토목기사	만 족
	수질환경기사	만 족
	토목기사	만 족
	토목기사	만 족
관련분야* : 응용지질, 토목, 지하수, 수질환경, 폐기물처리, 토양환경 기사, 토목, 지하수, 수질환경, 폐기물처리 산업기사		

라. 등록업무

아래에 본 과제를 통하여 취득한 토양정화업, 지하수정화업 및 지하수 영향 조사기관 등록증을 정리하였다.

(1) 토양정화업 등록증

제 2011-2 호		
토양정화업 등록증		
상 호(명 칭)	주다산컨설팅	
성 명(대표자)	이 해 경 생년월일 : 1954. 5. 4	
주 소 (사업장 소재지)	서울시 송파구 잠실3동 35번지 트리지움(아)318-501 (경북 구미시 송정동 447-2번지 거송빌딩 4층) (054-600-4007)	
등록 현황	시설현황	사무실 : 52㎡ 반입정화시설 : 없음
	장비현황	따로 불임
	기술인력 현황	따로 불임
「토양환경보전법」 제23조의7제1항 및 동법 시행규칙 제31조의2제2항의 규정에 의하여 토양정화업으로 등록합니다. 2011년 3월 7일 대 구 지 방 환 경 청 장		



(2) 지하수정화업 등록증

제구미2010-1호				
지하수정화업등록증				
신 청 인	상호 또는 명칭	(주)다산건설터트		
	법인의 대표자 (개인인 경우 성명)	이 해 경	법인등록번호 (주민등록번호)	110111-0929806
	주된 사무소의 소재지 (개인인 경우 주소)	경상북도 구미시 송정동 447-2 거송빌딩 4층 (전화 : 02-2222-4459)		
등록조건		○ 지하수법 제29조의2제1항 및 동법시행령 제39조의2제1항 및 제4항의규정에 의하여 지하수정화업을 하고자 하는 자는 대통령이 정하는 자본금·기술능력·시설·등을 갖추어 주된 사무소의 소재지를 관할하는 시장·군수에게 등록하여야 하며, 등록사항의 변경 시에는 그 사유가 발생한 날로부터 1월 이내에 변경등록 하여야 합니다. ○ 지하수법 및 기타 행정지시사항 등을 성실히 준수하여야 하며 위반 시 등록취소·벌금 등 행정처분을 받을 수 있습니다.		
등록연월일		2010년 6월 23일		
「지하수법」 제29조의2제1항 및 동법 시행령 제39조의2제2항 및 「지하수의 수질보전 등에 관한 규칙」 제16조제5항에 따라 이 증을 발급합니다. 2010년 6월 23일 구 미 시 장				



(3) 지하수영향 조사기관 등록증

구미 제2010-1호

지하수영향조사기관등록증

- 상 호 또 는 명 칭 : 다산컨설팅트
- 법인의대표자(개인인경우성명) : 이 해 경
- 법인등록번호(주민등록번호) : 110111-0929806
- 주된사무소의소재지 : 경북 구미시 송정동 447-2 거송빌딩 4층
- 등 록 조 건 :
 - 지하수 법령의 관계규정 준수
 - 등록사항에 변경이 있을 경우에는 지하수법령에 의거 기일 내 변경등록 신청 또는 신고하여 주시기 바랍니다.

「지하수법」 제27조 제1항 및 동법 시행령 제38조제4항의 규정에 의하여 이 증을 교부합니다.

2010년 07월 08일

구 미 시



3. 여재를 이용한 분야의 사업화 준비

가. 여재를 이용한 적용가능 분야의 사업성 조사

(1) 경쟁력

본 연구에서 개발된 기술의 핵심기술인 ICZ여재는 중금속으로 오염된 토양/지하수나 광산배수 내의 비소를 포함한 음이온 및 양이온 중금속을 동시에 제거하는 기능을 가지고 있다. 본 연구의 주요기술은 크게 제올라이트 표면에 산화철을 부분 코팅시키는 흡착제의 제조기술과 산화철로 코팅된 제올라이트 흡착여재(ICZ)를 이용하여 용존 비소와 다양한 양이온 중금속을 동시에 제거하는 수처리 기술로 나눌 수 있다. 기존 흡착제가 양이온과 음이온의 중금속 및 영양염류를 동시에 존재하는 환경에서는 효율성이 저하되는 문제를 효율적으로 극복한 것으로 평가된다. 흡착제의 제조와 관련하여 반응온도, 반응기 속도 등의 핵심기술을 확보하고 있어 기술의 차별성과 비교우위를 점하고 있다.

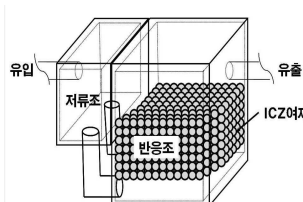
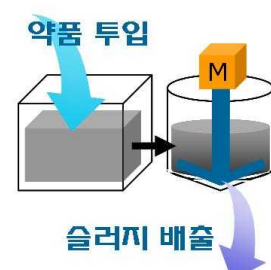
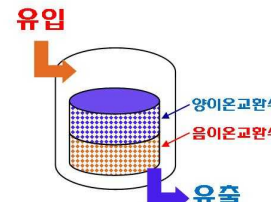
기존의 중금속 처리기술과의 비교를 위하여 아래 표 24에서 중금속 처리에 이용되고 있는 기술의 처리수 순도, 처리가능 용량, 시설비, 유지관리비, 경제성 등을 비교 요약하였으며, 표 25에서 가장 많이 활용되고 있는 기술과 개발기술과의 경제성 비교를 하였다.

기존 수처리 분야에서 많이 쓰이는 응집침전법은 중금속을 함유하고 있는 폐수에 다량의 약품(철염, Alum, Lime 등)을 첨가하여 침전시켜 처리하는 방법으로 선택적 중금속 회수가 어렵고 남과 카드뮴 처리에 부적합 하는 등 문제점이 많았다. 또한 이온교환법의 경우도 용액 중에 다양한 이온들과 불용성인 수지 사이에서 같은 하전을 가진 이온들의 가역적 교환을 통해 이루어지는 것으로 금속이온의 선택도가 낮고 중금속 처리에는 고가의 킬레이트 수지가 필요하다는 문제점이 있었다.

표 25. 중금속 처리기술 비교

기술 종류	처리수 순도	처리 용량	시설비	유지 관리비	경제성	기술비교	
						외국	국내
ICZ 흡착처리	높음	보통	보통	낮음	높음	Nalco-NAIMET, IBC-MRT 등	현장실증완료
pH 조정법	매우 낮음	대용량 가능	보통	보통	높음	중화법 기술 완성 HDS기술확보	중화법 기술확보 HDS개발초기
이온교환	높음	한정	높음	높음	낮음	Chemeffco, KAD Dynaphore, Forager 등	기초연구단계 상용화전단계
생물학적 처리	낮음	보통	높음	낮음	높음	THIOPAQ, NTBC, Alga- SORB	기초연구단계
전기화학 처리	높음	한정	높음	높음	낮음	Geokinetics-RCE, protek - INCA	전기화학법 1기 운전
물리공정	높음	한정	높음	높음	낮음	Ionics-RCC Brine Concen-trator, US F Memcor 등	기초연구단계

표 26. 주요 중금속 처리기술과 개발기술의 경제성 검토

구분	개발기술	기존기술	
	ICZ 수처리법	응집침전법	이온교환법
처리 계통도			
여재 단가	134원/L		양이온 수지: 40,500원/L 음이온 수지: 54,000원/L
총처리 비용	1,591,940원	22,246,280원	36,390,000원
산정근거	·ICZ 투입비 = 121,940원 ·인건비(49,000원/일) = 1,470,000원	·약품 비용 = 98,000원 ·동력 비용 = 98,280원 ·인건비(49,000원/일) = 22,050,000원	·이온수지 투입비 = 34,920,000원 ·인건비(49,000원/일) = 1,470,000원

주: 비소 1.8kg, 납 0.9kg, 카드뮴 0.45kg 처리 기준(처리용량 4.5m³/day; 2년 운영 기준)

본 연구결과는 이러한 기존의 수처리기술의 문제점을 해결할 수 있는 것으로 평가되고 있으며, 중금속과 무기리간드 공존 시 단일 시스템 내에서 처리가 가능하고 음이온성 중금속인 비소와 크롬, 양이온성 중금속까지 동시에 처리가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 특히 적용이 간단하고 경제적이라는 점에서 기존 기술에 비해 경쟁력을 확보한 것으로 평가된다.

정부 관급사업의 특징상 입찰방식에 의해 수주여부가 결정되고 있기 때문에 입찰참가자격사전심사(Pre-Qualification) 적격여부, 용역공급에 따른 투입요소의 원가요인에 따른 투입요소의 원가요인에 의해 가격경쟁력이 좌우되는 것으로 볼 수 있다. 본 연구결과의 수처리 능력에 대한 기술경쟁력을 바탕으로 자격요건에 있어서 독보적인 경쟁력을 확보하고 있고, 기술적 차별정도가 크기 때문에 유리한 입찰환경을 확보할 수 있다. 특히 그동안의 정부 관급공사의 수행경험을 바탕으로 건설엔지니어링 서비스절차, 업무프로세스의 효율성을 확보하고 있어 인력 투입요소 등의 원가경쟁력에 있어서도 우위성을 확보하고 있는 것으로 평가된다. 단지, 새로운 분야로의 진입임을 감안할 때 기존업체들의 견제와 PQ확보의 어려움이 예상되나, 시장진입시 확보한 기술력을 바탕으로 기존업체와의 동조를 꾀하여 PQ가 확보될 경우 향후 시장확보에 충분한 경쟁력이 있을 것이라 예상된다.

(2) 수요예측 및 판매계획

본 연구는 중금속이 포함된 수처리 전 분야에 기술적, 가격적인 면에서 우위성을 확보하고 있어, 그 활용성이 국내 뿐 아니라 국외에서도 매우 높을 것으로 전망된다. 빠른 시간 내에 활용될 수 있는 분야로는 현재 광해방지사업단이 추진하고 있는 폐광산 정비사업과 토양오염 지하수 처리에 활용이 가능하다. 특히 수처리 시스템의 운전에는 별도의 동력을 필요로 하지 않고 흡착에 의한 제거가 가능하여 폐광산, 산간 벽지 등에서도 활용성도 높다.

최근의 자료에 따르면 환경시장의 규모는 국제 환경규제가 본격적으로 발효되기 시작하고 환경과 경제의 통합 등으로 인해 그 규모가 급격하게 성장하고 있다. 국내에서도 2005년 “광산피해의 방지 및 복구에 관한 법률”의 제정에 따른 광해방지기본계획 5개년 사업이 시행되고 있고, 국내 군부대 복원사업이 본격화되고 있는 등 시장 성장 요인이 충분한 것으로 평가된다.

이러한 시장성장 요인은 본 연구결과의 시장진입에 좋은 영향을 미칠 것으로 보이며, 동사 제시하고 있는 매출계획의 상당부분 실현가능성이 있을 것으로 판단된다. 특히 지하수 오염에 대한 사회적 인식과 정책적 관심이 높아짐에 따라 정부발주공사가 확대되고 있는 반면, 정부에서 요구하는 기술적 스펙을 확보하고 있는 기술이 많지 않기 때문에 조기 시장선점이 가능할 것으로 예상된다.

나. 여재를 이용한 적용가능 분야의 특성 조사

본 연구에서 개발된 ICZ의 사업화를 위한 적용가능 분야의 특성을 조사하였다. 각 분야의 중금속 성상 및 농도를 분석한 결과를 바탕으로 적용가능 분야의 특성을 파악하고자 한다.

폐광산 지역의 경우 갯내수, 주변 토양 및 갯내수가 흐르는 계곡수의 저질토 등이 유해 중금속에 노출이 될 수 있다. 갯내수는 강우량의 정도에 따라 중금속의 농도가 변하는 특징이 있으며 유출수량이 거의 일정한 특징이 있다. 또한 광산의 특성상 음이온 중금속과 양이온 중금속의 오염이 동시에 나타나고 있다. 폐광산 주변의 토양은 광미로 인한 오염문제가 심각한데 그 농도가 상당히 높은 편이다. 오염 농도가 높은 광미를 대부분 처리하지 않고 갯구 근처에 광미 야적장을 만들어 놓은 상태이다. 하지만 강우 시 침출수 발생 등으로 인해 주변 수계의 오염이 예상됨에 따라 광미 야적장의 침출수 처리가 필요한 상황이다. 이러한 침출수는 광미의 토양오염 정도를 분석함에 따라 오염정도를 예측할 수 있다. 폐광산 지역의 광미를 분석한 결과 비소를 포함한 카드뮴, 납, 아연 등의 농도가 상당히 높은 것으로 나타났다. 따라서 침출수 또한 음이온과 양이온 중금속이 동시에 오염될 것으로 보인다. 갯내수가 흐르는 계곡의 저질토도 마찬가지로 광산 주변토양과 비슷한 오염현황을 보인다. 이는 광미의 유출로 인한 것으로 확인된다.

ICZ를 적용할 수 있는 분야로 중금속으로 오염된 지하수를 주요 식수원으로 사용하고 있는 동남아시아 지역의 소규모 마을도 해당된다. 이러한 지역은 상수시설의 보급이 취약하여 깨끗한 식수를 공급받기가 매우 어려워 대부분의 가정에서 우물에 의

존하고 있는 실정이다. 동남아시아의 지질특성상 지하수의 비소오염이 심각한 수준인데 베트남의 소규모 마을을 방문하여 직접 식수를 채취하여 분석한 결과 채취한 모든 지역에서 WHO 기준치 이상의 비소오염이 나타났다. 또한 철, 염소 등의 오염도 나타나는 상황이어서 복합적인 처리가 필요하다.

다. 각 분야에 알맞은 여재개발 자료 마련

위에서 분석한 각 분야의 특성을 기초로 알맞은 여재개발의 자료를 마련하였다. 중금속의 오염농도 및 중금속의 종류에 따라서 ICZ의 코팅방법을 다르게 하여 여재의 수명 및 흡착능을 최대로 하는 것에 목표가 있다. 이를 위해 여러 가지 조건에서 코팅을 수행하였으며 각 분야의 특성에 맞는 코팅조건에 대한 자료를 마련하였다.

폐광산 지역의 갭내수 및 주변토양은 비소 및 양이온중금속으로 동시에 오염되어 있기 때문에 제올라이트에 철을 부분 코팅하여 음이온중금속과 양이온중금속을 동시에 처리할 수 있어야 한다. 이렇게 철을 부분코팅하기 위하여 코팅용액의 조절 및 코팅 시간, 온도 등의 제조 조건을 결정하였다. 또한 중금속의 오염농도에 따라 철 코팅량을 조절함으로써 전체적인 수명을 증가시켰다. 즉, 비소의 오염이 높은 지역에서는 철 코팅량을 증가시킴으로서 비소를 효과적으로 처리할 수 있도록 하였으며, 양이온 중금속의 농도가 높은 지역에서는 철 코팅을 상대적으로 적게 하여 양이온 중금속의 흡착을 최대화 할 수 있도록 하였다.

또한 주로 비소로 오염이 되어있는 것으로 나타는 동남아시아 지역은 부분코팅을 하지 않고 철을 완전 코팅하여 여재의 수명을 극대화 시키는데 초점을 두었으며, 여재로 처리하지 못하는 오염물질에 대해서는 추가적인 처리시스템이 필요할 것으로 보인다.

라. 여재를 이용한 처리시설의 설계

(1) 처리시설의 개요

본 연구에서 개발한 ICZ를 적용하여 지표수 및 지하수를 처리하기 위한 처리시설의 설계를 하였다. 아래 그림은 지표수를 처리하기 위한 처리시설의 개요도이다. 본 처리시설은 수두차를 이용하여 동력 없이 자연유하방식으로 처리가 이루어지는 장점이 있어 대부분의 침출수가 발생할 수 있는 산간지방에도 최소한의 유지관리 비용으로 생활용수 및 농업용수에 적합한 수질을 확보할 수 있게 되었다. 아래의 그림은 우복광산 갯내수처리를 위해 제작된 처리시설의 개요로써, 최대 10m³/day의 처리용량의 처리시설의 설명이다. 향후, 아래의 시설의 설계개념을 바탕으로 적용분야의 특성을 고려한 설계를 통한 처리시설이 제작되어 적용될 예정이다.

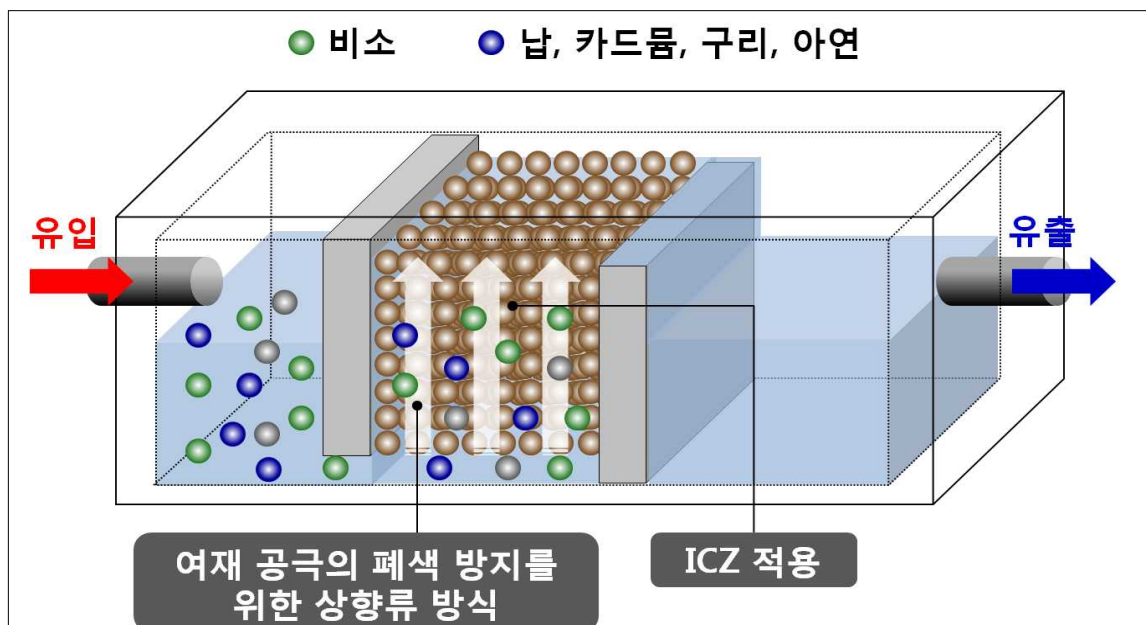


그림 51. 처리시설의 개요도

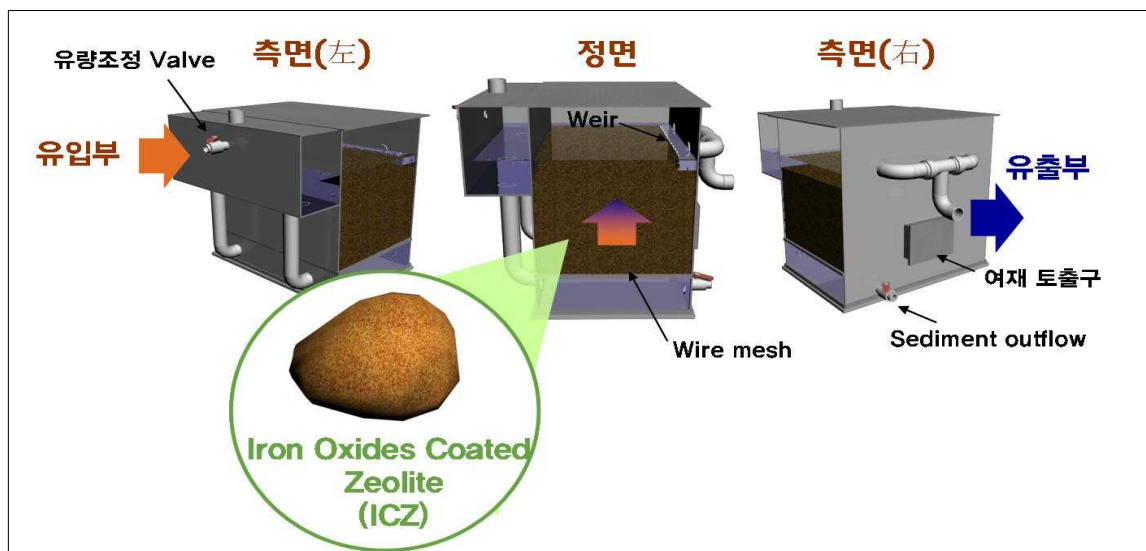


그림 52. ICZ를 이용한 무동력 처리 시스템

(2) 처리시설의 주요도면

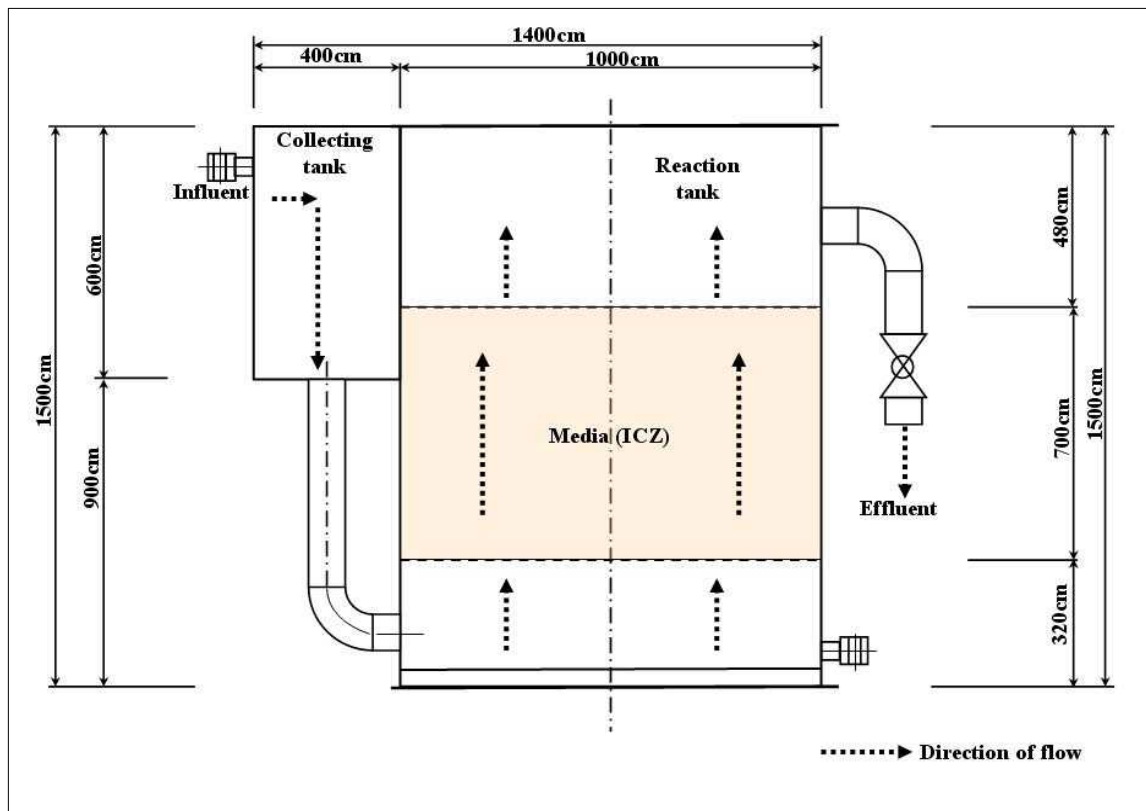


그림 53. 처리시설의 처리흐름과정 개념도

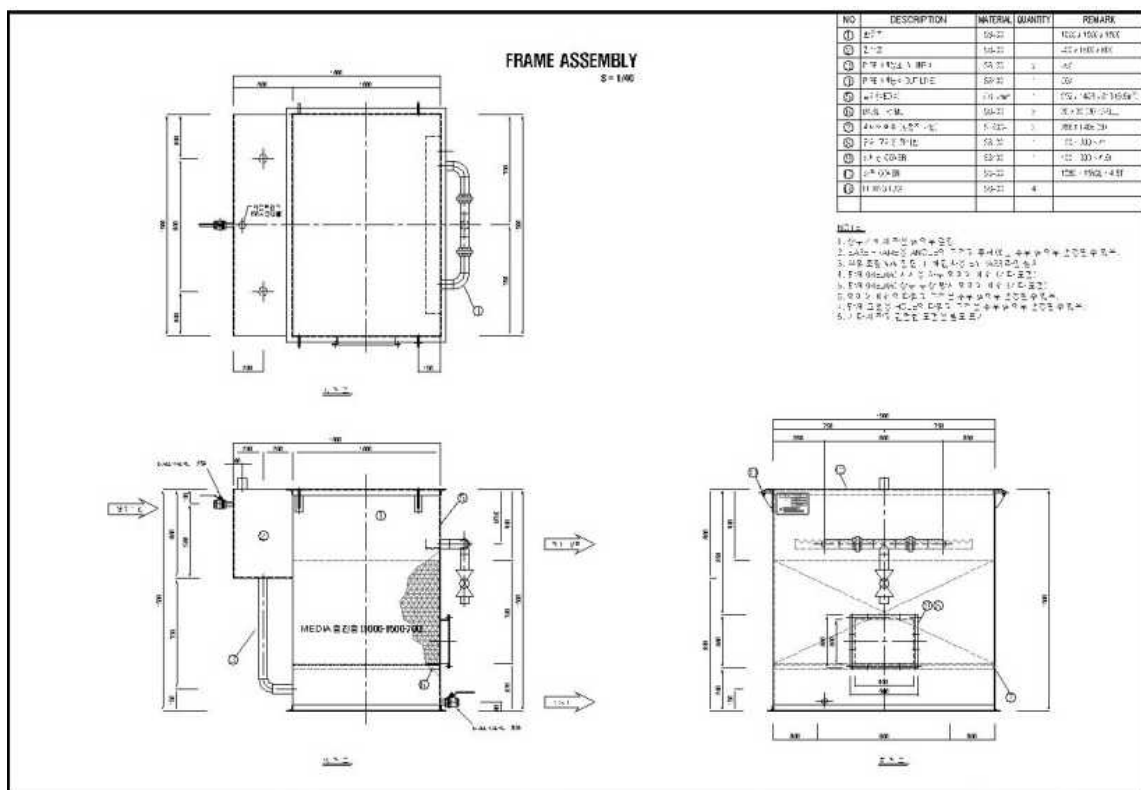


그림 54. 처리시설 설계 도면

(3) 처리시설의 구성 및 기능설명

ICZ를 이용한 처리시설의 주요 구성 및 규격은 아래와 같다.

표 27. ICZ 수처리 시스템의 주요 설비 규격

공정명	설비명	규격	수량	재질
집수조	집수조	$0.4\text{m} \times 1.5\text{m} \times 0.6\text{m}$ (H) = 0.36m^3	1	SS400
	반응조 Inline	50mm (Dia.)	2	SS400
반응조	반응조	$1.0\text{m} \times 1.5\text{m} \times 1.5\text{m}$ (H) = 2.25m^3 <처리용량> 0.91m^3 dry ICZ : 충전높이 0.62m	1	SS400
	여재 충전 부피	$992\text{mm} \times 1486\text{mm} \times 616\text{mm}$ (H)	1	4mm
	반응조 Outline	50mm (Dia.)	1	SS400
	여재교체용 정비창	$400\text{mm} \times 300\text{mm} \times 4\text{mm}$	1	SS400
	와이어 메쉬	$986\text{mm} \times 1486\text{mm} \times 3\text{mm}$	2	STS304
	Base Frame	$30\text{mm} \times 30\text{mm}$ (3t) Angle	2	SS400
	정비창 커버	$400\text{mm} \times 300\text{mm} \times 4.5\text{mm}$	1	SS400
	상부 커버	$1080\text{mm} \times 1580\text{mm} \times 4.5\text{mm}$	1	SS400
	Lifting Lug	$1000\text{mm} \times 1500\text{mm} \times 1500\text{mm}$	4	SS400



그림 55. ICZ를 이용한 수처리 시설

(가) 집수조

- 외부전원이 공급될 수 없는 휴/폐광산 지역에서 일정한 유량이 ICZ 수처리 시스템에 자연유하식으로 공급될 수 있도록 유량조정조의 역할을 수행한다.
- 휴/폐광산 갯내수에 함유되어 있는 중금속 처리시의 방해요인(토사 등)들을 고려하여 필요시 추가적으로 약품을 주입할 수 있는 약품조정조의 역할을 갖는다.
- 주요 구성 : 저장탱크 (0.36m³)
- 산화철로 코팅된 제올라이트 여재가 충전된 반응조로의 갯내수 이동을 원활하게 하기 위하여 배관라인을 설계하였으며, 중력유하로써 반응조로 상향류 유입이 가능토록 배관높이를 설계하였다. 집수조에 설치된 배관라인의 하단은 반응조의 바닥면과 인접하게 위치되어 집수조를 통하여 유입된 중금속으로 오염된 갯내수가 반응조의 바닥을 향해 분사되도록 하였다.

(나) 반응조

- 산화철로 코팅된 제올라이트(ICZ)가 충전된 장치로서 본 기술에서는 외부의 동력이 필요 없는 자연유하식으로써 중금속으로 오염된 갯내수가 집수조로부터 상향류 유입이 된다. 중금속 제거효율 및 갯내수의 이동효율을 높이기 위해서는 ICZ의 입경과 ICZ와의 접촉면적을 최적화하는 것이 중요하다.
- 주요 구성 : 반응탱크 (2.25m³)
- 최적화된 ICZ의 적절한 투입량의 결정은 경제성에 크게 관련되므로, 오염된갯내수의 안정적인 처리효율을 고려한 접촉시간의 설정이 필요하다.
- ICZ는 반응조 내부의 웨어보다 낮게 위치되어야 하고, 적절한 접촉시간을 거쳐 최종적으로 유출되는 처리수는 웨어를 거쳐 안정적인 흐름을 형성하며 최종 배출된다. 충전된 여재의 손실을 방지하기 위해 와이어 메쉬가 상부에 설치되도록 설계하였다. 배출관에 설치되어 있는 배수밸브는 반응조의 청소나 여재(ICZ)의 교체시 반응조 내부의 오염수, 처리수 및 여재를 배출하기 위한 것이다.
- 반응조는 본체와 측면창 및 노즐 보강재 등으로 구성되며, 갯내수의 협잡물이나 침전물질이 반응조로 유입되는 것을 방지하기 위해 와이어 메쉬를 본체 바닥층에 설치하였다. 이러한 바닥층에 쌓여진 협잡물의 처리나 배관 보수를 위하여 구간을 구획하기 위해 토출차단밸브로 단시간 내에 유체를 배출시킬 수 있는 구조로 설계하였다.
- 측면은 내부점검의 목적과 충전된 ICZ의 교체를 용이하게 할 수 있도록 점검창을 설치하였으며, 상부는 커버를 설치하여 이물질이 유입되는 것을 방지하도록 설계되었다.
- 본 기술에서 반응조는 자유낙하에 의해 유체를 이동하게 함으로써 별도의 구동에너지나 인력이 필요치 않으며, 구성이 복잡하지 않아서 여러 지형조건에 설치가 가능한 장점이 있다.

(4) 처리시설 설계인자

실험결과와 우복폐광산 처리시스템 운영을 통해 얻어진 설계조건 도출을 위한 흡착제 계산식과 설계인자는 아래의 표와 같다. 설계인자의 접촉시간 및 흡착제용량은 기초테스트 결과를 바탕으로 계산하였으며, ICZ를 이용한 흡착동역학 실험결과를 기초로 충분한 흡착시간을 가질 수 있도록 설계하였다.

처리효율을 판단하기 위한 EBCT(Empty Bed Contact Time, 공상체류시간)는 우리말로 겉보기 접촉시간으로 흡착제의 충전량(m³)을 처리수량(m³/hr)으로 나눈 값이다. 아래의 설계조건을 기준으로 향후 중금속 처리시설의 설계에 적용할 계획이다.

표 28. 흡착제 용량 계산식

구분	계산식
직경(Filter Diameter, D)	면적 ^{0.5}
접촉시간(Contact Time, CT)	직경÷선속도
면적 (Filter Area, A)	처리용량÷선속도
흡착제 층고(Bed Height, BH)	직경
반응기용량(흡착제량)	면적*흡착제층고
공상체류시간(EBCT)	흡착제양÷처리유량

표 29. 처리시설의 설계인자

처리용량 (Q, m ³ /day)	가동시간 (hr)	선속도 (m/hr)	길이 (m)	접촉시간 (hr)	면적 (m ²)	흡착제층고 (m)	흡착제용량 (m ³)	EBCT (hr)
20	24	1.0	0.9	0.9	0.8	0.9	0.76	0.91

4. 사업화 추진

사업화 추진의 일환으로 본 과제수행 기간 중에 과제를 통해 확보한 기술과 취득한 토양정화업, 지하수정화업을 바탕으로 정부에서 발주하는 각종 사업에 입찰할 기회를 가질 수 있었고 향후 발주될 사업에도 참여할 준비를 하고 있다.

그 첫 번째 추진 내용은 철도공사에서 발주한 “가야차량사업소 부지 내 토양 및 지하수정화사업”으로써 이를 위해 본 연구과제에서 도출한 토양 및 중금속 처리기술을 적용하여 입찰에 참여하였다. 2011년 5월에 이루어진 입찰평가에는 총 3개의 컨소시엄이 참가하여 경쟁하였으나 당사가 참가한 컨소시엄은 낙찰에 실패하여 수익창출을 이루어 내지 못하였다. 또한 그 후 2011년 7월에 한국농어촌공사에서 발주한 “반환미균기지 환경오염 정화사업(캠프 그레이)”에 도 참여하였으나 반입처리장이 없는 관계로 낙찰을 이루어 내지 못하였다. 이러한 지속적인 정부기관의 발주공사에 입찰을 참가하여 사업화를 추진할 계획이며 이를 위해 당사는 지속적인 노력을 경주할 계획을 준비하고 있다.

또한, 수처리 사업과 관련하여 한국도로공사에서 수행 중인 OO 고속도로 사업과 관련하여 사업화 추진을 하고 있다. 고속도로 건설 시 절취면에서 발생하는 유출수에서 비소를 비롯한 중금속이 검출됨에 따라 당사는 기술홍보를 통하여 암버릭 유출수 처리를 위한 처리시스템을 개발하였다. 향후 도로공사 시 유사한 문제가 발생할 것으로 예상됨에 따라 한국도로공사 관계부서에 보유기술의 우수성과 경제성을 홍보하였으며 9월 중 발주예상 되는 입찰에 대비하고 있다.

또한, 민간기관이 요청하는 수처리시스템의 설계도 진행 중에 있다. OO샘물의 경우 지하수를 양수하여 먹는샘물을 제조하는데 지하수의 비소오염이 기준치인 10ppb 이상으로 검출되어 당사에서 개발한 처리시스템의 적용을 요청한 상태이다. 이에 당사는 OO샘물의 샘플을 제공받아 처리가능성 실험 및 처리시스템의 설계를 마친 상태이다. 이와 같이 정부기관 및 민간업체로의 지속적인 기술홍보를 통해 사업화를 추진 하고자 한다.

마지막으로 본 기술의 해외진출을 위하여 베트남의 마을단위 수처리시스템 공급을 하고자 한다. 이를 위해 당사는 베트남 현지 마을의 식수를 채취하여 중금속 농도 및 성상을 분석하였으며 결과를 바탕으로 베트남 현지 조건에 맞춘 수처리 시스템을 설계 중에 있다.

이러한 사업화 추진을 위하여 당사는 개발기술을 바탕으로 환경부를 비롯한 국토해양부 등 7개 부처에서 주관 하는 녹색기술인증을 취득하였다. 녹색기술인증은 정부 발주 공사에 대해 가산점을 부여하는 등 혜택이 있어 향후 사업화 추진에 큰 도움이 될 것으로 판단된다.

또한 본 과제에서 개발한 ICZ를 이용한 수처리 기술을 환경부, 국토해양부, 지식경제부, 농림수산식품부, 교육과학기술부의 공동으로 주최되는 “제2회 국가녹색기술대상”에서 환경부 장관상을 수상함으로써 개발기술의 성과를 인증 받았다.

아래에 녹색기술인증 및 녹색기술대상에 대한 간단한 자료를 첨부하였다.



녹색기술 인증서

인증번호 : 제 GT-10-00137 호

기관명 : (주)다산컨설턴트

대표자명 : 이 해 경

주 소 : 경북 구미시 송정동 447-2 거송빌딩

기술명칭 : 산화철로 코팅된 제올라이트를 이용한 비소를
포함한 중금속 오염 지하수 및 침출수 처리 기술

분류번호 : T100604

『저탄소 녹색성장 기본법』 제32조 및
『녹색인증제 운영요령』 제27조에 의거하여
위의 기술을 녹색기술로 인증합니다.

인증일자 : 2010.10.28

유효기간 : 2010.10.28~2012.10.27

환경부장관



산화철로 코팅된 제올라이트를 이용한 비소를 포함한 중금속 오염 지하수 및 침출수 처리 기술

분류코드 : T100604

환경보호 및 보전>생태계 보전 및 복원>토양지하수 오염·복원

다산컨설턴트
DASAN CONSULTANTS



(주)다산컨설턴트

· 인증번호 : 제 GT-10-00137 호
· 인증일자 : 2010.10.28
· 유효기간 : 2012.10.27

회사소개

· 주소 : 경북 구미시 송정동 447-2 가송빌딩
· 전화번호 : 054-600-4007
(02-2222-4459)
· 팩스번호 : 054-605-5007
(02-2222-4449)
· e-mail : RND@dasan93.co.kr
· 주생산품 : Iron Coated Zeolite (ICZ)

■ 개요

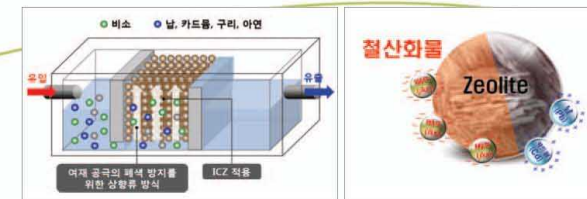
음이온으로 존재하는 용존 비소의 흡착과 양이온 중금속(카드뮴, 구리, 납, 아연 등)의 이온교환을 동시에 수행할 수 있도록 산화철을 제올라이트에 부분 코팅하는 제조 기법과 완성된 여재를 이용하여 폐금속광산 또는 폐석(광미)에서 발생하는 오염된 지하수 및 갯내수를 동력을 사용하지 않고 처리하는 기술

■ 특징

- 기술성 : 처리기작이 다른 음이온 중금속인 비소와 양이온 중금속인 구리, 카드뮴, 납, 아연 등을 동시에 처리 할 수 있음
- 시장성 : 음용수의 비소농도가 문제되고 있는 동남아시아로의 기술수출이 기대됨
- 녹색성 : 처리장치가 무동력으로 운전되어 이산화탄소 저감과 운전비용이 저감되고 기존 공법에 비해 발생하는 슬러지의 최소화로 폐기물 발생량이 줄어듦

■ 기타분야

산화철로 코팅된 제올라이트 여재를 이용한 침출수 처리기술은 자연유하방식을 적용하여 동력을 사용하지 않을 뿐 아니라, 인력 등의 유지관리를 최소화 할 수 있다는 점에서 에너지 절약에 기여할 수 있는 녹색 기술, 본 기술은 인간의 생산 활동에서 야기된 부적절한 주변 생태 환경문제를 해결할 수 있다는 점에서 녹색성장에 기여하는 바가 클 것으로 예상됨



가. 녹색기술인증 혜택

1. 녹색산업 융자 지원 확대	1-1. 산업별 보급융자 참여 우대	신재생에너지설비, 농업종합자금, 관광기금 등
	1-2. 중소기업 정책자금 융자잔액 예외	잔액기준 또는 매출액 한도 예외
	1-3. 기술보증 중점 지원 대상	보증료율 0.5%p 감면, 한도 70억원(추가 3억원)
	1-4. 수출금융(특례신용대출) 우대	평가시 가점(10점), 업체별 한도 30억원
	1-5. 수출 및 금융계약 손실 보상	보험료 할인 20%, 보증한도 2배
2. 판로·마케팅 지원 강화	2-1. 정부발주공사 우대	신인도평가 가점. 선금지급 확대, 계약보증금 감면
	2-2. 공공구매/ 국방조달심사 우대	조달청(1.5점), 국방부(0.5점)
	2-3. TV·라디오 광고료 70% 면제	지상파 3사 & DMB
	2-4. 해외전시회 참가시 우대	신청시 가점(10점)
	2-5. 수출기업화 지원사업 우대	신청시 가점(5점)
	2-6. 해외수출인큐베이터 우대	신청시 가점(5점)
	2-7. 해외민간네트워크 활용 지원	신청시 가점(5점)
	2-8. 해외규격인증 획득 지원	신청시 가점(10점)
	2-9. Green 보증브랜드 선정시 우대	우선 선정 (재무건정성 충족시)
	2-10. 수출중소기업 글로벌브랜드 육성	수출액, 매출액기준 등 참가자격 완화
3. 기술사업화 기반 구축	3-1. 병역특례지정업체 추천 우대	교과부 추천시 가점 부여
	3-2. 해외기술인력 도입 우대	신청시 가점(5점)
	3-3. 출연연 석·박사급 인력파견 우대	신청시 가점 부여
	3-4. 중소기업 인증 비용부담 경감	인증취득시 시험평가비용 50% 환급
	3-5. 국가녹색기술대상 서류평가 가점	참여시 가점(2점)
4. 사업화촉진 시스템 구축	4-1. 국가R&D 참여우대 및 인증수수료	부처별 R&D사업 가점, R&D수행시 간접비 활용
	4-2. 특허우선심사(초고속심사대상)	특허우선심사(최대 1개월까지 단축)
	4-3. 국제출원비용지원시 가점	5점 가점(1인당 5건, 건당 700만원 이내)
	4-4. 기술이전·투자유치 설명회 개최	기술공급자·수요자, 거래기관 등 참여
	4-5. 글로벌사업화컨설팅 지원	현지마케팅, 수요기업알선, 전문컨설팅 등
	4-6. 국제컨퍼런스 개최(GGGI 연계)	국내외 평가기관, 투자기관 참여

제 7151 호

상 장

다산컨설턴트

위는 제2회 국가녹색기술대상
(첼코팅된 제올라이트를 이용한 무동력
폐광산 갱내수 및 지하수 처리시스템)
에서 우수한 성적을 거두었으므로
이에 상장을 수여합니다.

2010년 12월 6일



환경부장관 이 만





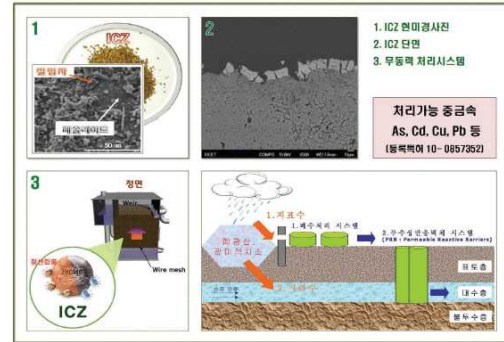
환경부 장관상

다산컨설턴트
DASAN CONSULTANTS



기술명 : 철코팅된 제올라이트를 이용한 무동력 폐광산 갯내수 및 지하수 처리시스템

개발기관	(주)다산컨설턴트
기술개발비	977백만원
참여연구원	11명
연구개발기간	95개월
국내특허실적 출원/등록	출원 5건, 등록 5건

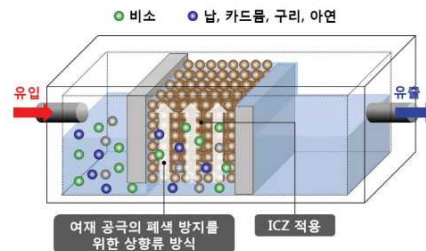


기술개발 주요내용

- 비소를 포함한 음이온성 중금속과 구리, 카드뮴, 납, 아연 등을 포함한 양이온중금속을 동시에 처리하는 철 코팅된 제올라이트를 제조하는 기술
- 개발된 여재를 이용하여 동력공급이 어려운 산간지역의 폐광산 갯내수 및 지하수를 처리 하는 기술



〈Iron Coated Zeolite〉



〈무동력 폐광산 처리시스템〉

기술개발 주요성과

- 기술의 응용 확장가능성 및 범위
 - 비소처리를 위한 기존 흡착제(Zero Valent Iron)의 수입대체 가능
 - 중금속으로 오염된 지하수의 정화를 위한 투수성반응벽체(PRB)의 충전물로 사용
 - 중금속으로 오염된 지하수를 사용하고 있는 동남아시아 지역의 식수공급을 위한 소규모 마을단위 상수공급시스템 수출가능
- 저탄소화/환경지속성 기여도
 - 유지 시 동력을 사용하지 않으므로 탄소발생의 최소화에 기여
 - 기존 기술에 비해 매우 작은 처리 부지를 필요로 하므로 산림훼손이 적음
 - 자연훼손을 최소화하여 오염된 갯내수 및 지하수를 처리
- 녹색기술인증 : 산화철로 코팅된 제올라이트를 이용한 비소를 포함한 중금속 오염 지하수 및 침출수 처리기술 (GT-10-00137호)

주관연구기관인 (주)다산컨설팅의 보유기술을 이용한 사업전망, 수익성 등을 포함한 전반적인 경제성에 관한 검토는 최대의 객관성을 확보하기 위하여 한국건설교통평가원이 지정한 공인 평가기관인 기술보증기금에 의해 수행(2009년 8월 기술평가서 발행)된 기술평가서를 바탕으로 하고 있으며, 그 보고서는 기술의 경제적 수명, 미래 현금흐름, 할인율, 기술기여도, 매출액 등을 기술평가운영요령적용기준 또는 이에 준하는 규정에 의거하여 추정하여 그 결과를 제시하였다. 이 보고서는 과제기간 중 사업화 추진을 위한 계획수립을 위하여 가장 우선적인 자료로 활용되었고, 향후 사업화 추진계획 수립에도 적극 활용될 계획이다. 이 보고서에 따른 주요 사업관련 내용은 아래의 표와 같다.

표 31. 기술가치 산정표

(단위: 백만원)

구분	2009년	2010년	2011년	2012년	2013년	2014년	2015년	2016년	2017년	합 계
매출액	1,025	2,312	2,608	11,768	13,272	14,972	16,888	11,824	8,276	
매출원가	890	2,007	2,264	10,215	11,520	12,996	14,659	10,263	7,184	
판매비	69	156	176	794	896	1,011	1,140	798	559	
법인세비용	10	24	27	120	136	153	173	121	85	
세후영업이익(A)	56	125	141	639	720	812	916	642	448	
감가상각비(B)	10	23	26	117	131	148	167	117	82	
자본적지출 (C)	104	142	53	961	270	305	343	-349	-245	
운전자본증감(D)	220	276	63	1,964	322	364	411	-1,086	-761	
투자액회수 (E)									2,535	
여유현금흐름(F) (F=A+B-C-D+E)	-258	-270	51	-2,169	259	291	329	2,194	4,071	
현재가치 (G)	0.9050	0.8190	0.7412	0.6708	0.6071	0.5494	0.4972	0.4500	0.4072	
현재가치 (H) (H=F×G)	-234	-221	38	-1,455	158	160	163	987	1,658	1,254
기술기여도 (J)										41.36%
기술가치 (K) (K=ΣH×J)										519

※ 평가기준일 : 2009년 1월 1일

위의 보고서 결과에 따르면, 보유기술의 적용가능 분야의 우선순위를 중금속에 오염된 토양/지하수 정화처리, 휴/폐광산 광해방지사업에 따른 중금속 오염 갭내수의 처리, 중금속을 함유한 지하수, 매립지 침출수 및 폐수의 처리, 하천 퇴적토, 해양준설토의 중금속 처리로 제시하였으며, 이에 따른 진출시장을 토양/지하수 복원시장, 광해방지사업, 해외 정수처리시설사업으로 제시하였다. 이에 따라 (주)다산컨설팅은

위에서 제시된 우선적인 분야의 사업화를 위하여 본 사업을 통해 토양/지하수 정화 사업 진출에 필요한 토양정화업(대구지방환경청, 제2011-2호), 지하수정화업 (구미시, 제2010-1호), 지하수영향조사기관 (구미시, 제2010-1호)의 등록을 모두 마치고 2011년 철도공사 의 가야역 구내 오염토양 정화사업, 반환미군기지 환경오염 정화사업(캠프 그레이)에 입찰에 참여하였고, 광해방지사업을 위하여 관련 (주)다산컨설팅트와 관련된 관련부처에 지속적으로 기술을 설명하고 그 성능을 입증시킴으로써 경북 oo공사 로 야기된 폐광산 중금속폐수처리 시설에 참여할 수 있을 것으로 전망된다. 또한, 본 과제를 통해 획득한 녹색기술인증, 제2회 국가녹색대상 환경부장관상 수상 등 우수한 실적을 바탕으로 환경부의 '베트남 마을상수 공급시스템 개발'을 위한 공동연구사업을 주관연구기관 및 참여기업으로 참여함으로써 향후 해외 정수처리시설사업 진출을 위한 교두보를 확보함으로써 사업화를 추진하고 있는 상황이다. 단지, 기술평가서에 따르면 2010년부터 발생하여 2012년부터 본격적으로 발생할 것으로 전망한 매출을 통한 사업화는 관급공사가 주를 이루고 있는 관련 사업 성격과 2009년부터 정부가 우선 국가정책사업을 우선적으로 수행함에 따라 예산 수급 문제로 인하여 관련사업 발주가 감소함으로써 기술평가서의 전망대로 사업화가 이루어지지 않고 있는 실정이다. 단지, 기술평가서에서 제시한 진출가능 사업들이 시기적으로 발주시기가 예상보다 늦춰지고 있으나 시급하게 수행해야 하는 사업들이기 때문에 빠른 시기에 본격화가 될 것이라는 관련부처로부터 얻어진 자료를 바탕으로 사업화를 위한 꾸준한 노력과 영업을 수행할 예정이다. 또한, 사업화를 위하여 (주)다산컨설팅트가 직접 보유기술을 이용하여 사업을 추진하는 것 뿐만 아니라, 보유기술을 기존의 공정보유사에 제공함으로써 공동으로 사업화를 추진하는 방법도 수행하고 있다. 이를 위하여, 위에서 설명한 부산차량기지 입찰시에는 기존의 토양정화업체에 보유기술을 적용하여 기술제안서를 제공하였으며, 해외 정수처리시설사업 진출을 위하여 기존의 관련 업체와의 제휴를 추진하고 있는 상황이다.

현재 토양정화사업에서 가장 많이 활용되고 있는 토양세척법은 토양세척수의 처리가 가장 큰 문제로 대두되고 있는 상황에서 ICZ를 적용한 토양정화사업의 빠른 진출을 위해서는 토양세척법과 연계하여 토양세척수에 포함되어 있는 중금속을 처리하는 방법이라 판단되어 이를 위한 적용실험이 수행되었다. 이를 위하여 토양세척법으로 사업을 수행하고 있는 모기업으로부터 실제 배출되고 있는 토양세척수를 공급받아 ICZ를 이용한 처리를 수행하였으며, 아래의 그래프는 그 결과를 보여주고 있다. 이 결과에 따르면, 두 개의 기술이 동시에 적용되었을 경우 토양정화사업에 진출할 경우 토양세척법의 문제점으로 대두되는 세척폐수의 안전한 처리와 또한 ICZ의 토양처리의 직접 적용의 어려움을 서로 보완할 수 있을 것이라 판단되어 향후 토양정화사업 진출 전망이 밝을 것으로 판단된다.

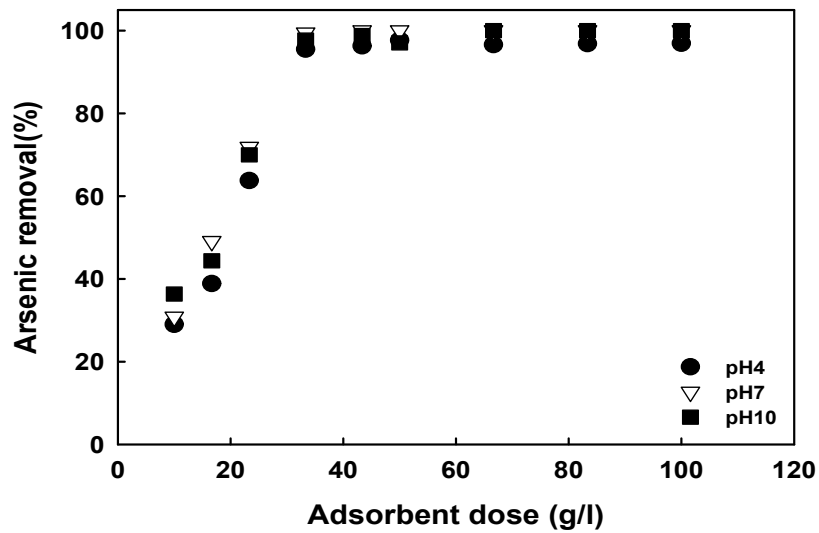


그림 56. ICZ를 이용한 세척폐수의 비소제거율

일반적으로 광산 갯내수는 인근 지하수와 거의 같은 성상을 보여주고 있어 ICZ에 의한 갯내수의 안정적인 처리결과 (p.34, 갯내수 처리결과 참조)와 비소처리를 위해 기존의 업체에 공급되어 PRB공법에 적용되어 시공된 공사의 사후 지자체 정기분석 결과를 바탕으로 중금속 오염 지하수의 ICZ의 처리능력을 확인함에 따라, 본 과제를 통하여 확보된 중금속 흡착량 증가 연구결과를 추가하여 사업화에 추진하면 본격적인 지하수 처리 사업 분야 진출도 가능할 것으로 판단된다.

제 4 장 목표달성도 및 연구비 집행실적

제 1 절 연구목표의 달성도

1. 연구개발 수행 진도율

구분 개발내용		월 단위 추진계획																진도율 (%)		
		1차년도					2차년도													
		12	1	2	3	4	5	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5		6	7
여재의 선택적 코팅방법 도출	각 분야의 중금속 성상 및 농도분석	●●●●●●●●	●●●●●●●●																	100
	적용분야 분석결과에 따른 최적 코팅량 도출		●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●													100
	흡착된 중금속 탈착 및 제올라이트 재활용에 관한 연구						●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●										100
	여재제작 장비설계 및 제작								●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	100
토양 지하수 정화업 등록	토양지하수 정화업 등록을 위한 장비 구입		●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●													100
	인력조건 보유상황 확인		●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●														100
	등록업무							●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	100
여재를 이용한 분야의 사업화를 위한 준비	여재를 이용한 적용가능 분야의 사업성 조사	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	100
	여재를 이용한 적용가능 분야의 특성조사		●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●										100
	각분야에 알맞은 여재개발 자료마련		●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●									100
	여재를 이용한 처리시설의 설계								●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	100
사업화 추진	토양지하수 정화를 통한 수익창출														●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	100
	적용가능 분야의 사업화추진														●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	●●●●●●●●	100
총 진도율																				100
●●●●●●●● 계획 ————— 진행																				

2. 연구개발 목표의 달성도

연 차	연구목표	수행 내용	달성도
1차 년도	여재의 선택적 코팅 방법 도출	- 여재 이용 가능한 분야 조사 - 각 분야 중금속 성상 및 농도 분석 - 분석결과에 따른 최적 코팅량 도출	100%
	토양 지하수 정화업 등록	- 토양지하수정화업 등록 위한 자격 조사 - 장비 구입 및 인력확보 - 토양정화업, 지하수정화업 등록	100%
	여재를 이용한 분야의 사업화를 위한 준비	- 여재 이용 적용 가능 분야 사업성 조사 - 여재 이용 적용 가능 분야 특성 조사 - 각 분야에 맞는 여재 개발	100%
2차 년도	여재의 선택적 코팅 방법 도출	- 중금속 탈착 및 제올라이트 재활용 연구 - 여재제작 장비 설계	100%
	토양 지하수 정화업 등록을 위한 준비	등록업무	100%
	여재를 이용한 분야의 사업화를 위한 준비	- 여재 이용 적용 가능 분야 사업성 조사 - 각 분야에 맞는 여재 개발 - 여재를 이용한 처리시설의 설계	100%
	사업화 추진	- 토양지하수 정화를 통한 수익창출 - 적용가능 분야의 사업화 추진	100%

제 2 절 연구비 집행 실적

1. 총 연구개발비

[단위 : 천원]

총 연구개발비 내역								
연 도		정부 출연금	기업부담금			정부외 출연금	상대국 부담금	합계
			현 금	현 물	계			
1차년도 (‘09.11~’10.05)	금액	100,000	6,750	60,750	67,500			167,500
	비율	59.7	4.0	36.3	40.3			100.0
2차년도 (‘10.08~’11.08)	금액	100,000	6,750	60,750	67,500			167,500
	비율	59.7	4.0	36.3	40.3			100.0
총계		200,000	13,500	121,500	135,000			335,000

가. 주관 연구기관 연구개발비

[단위 : 천원]

주관연구기관 연구개발비 내역								
주관연구기관명								
연 도		정부 출연금	기업부담금			정부외 출연금	상대국 부담금	합계
			현 금	현 물	계			
1차년도 (‘09.11~’10.05)	금액	100,000	6,750	60,750	67,500			167,500
	비율	59.7	4.0	36.3	40.3			100.0
2차년도 (‘10.08~’11.08)	금액	100,000	6,750	60,750	67,500			167,500
	비율	59.7	4.0	36.3	40.3			100.0
총계		200,000	13,500	121,500	135,000			335,000

나. 위탁연구기관 연구개발비

[단위 : 천원]

위탁연구기관 연구개발비 내역								
위탁연구기관명								
연 도		정부 출연금	기업부담금			정부외 출연금	상대국 부담금	합계
			현 금	현 물	계			
1차년도 (‘09.11~’10.05)	금액	10,000						10,000
	비율	100.0						100.0
2차년도 (‘10.08~’11.08)	금액	10,000						10,000
	비율	100.0						100.0
총계		20,000						20,000

2. 연구개발비 집행내역

가. 1차년도

[단위 : 천원]

항목	비목		금액	계획금액	사용액	잔액	비고
인건비	내부인건비	미지급용					
		지급용	60,750	60,750	0		
	외부인건비	현금					
		현물					
직접비	연구장비·재료비	현금	67,000	67,973	-973		
		현물	0	0	0		
	연구활동비		20,750	19,796	544		
	연구수당		6,000	6,000	0		
위탁연구개발비			10,000	10,000	0		
간접비			3,000	0	3,000		
연구사업비 총액			167,500	165,200	2,571		

나. 2차년도

[단위 : 천원]

항목	비목		금액	계획금액	사용액	잔액	비고
인건비	내부인건비	미지급용					
		지급용	60,750	60,750	0		
	외부인건비	현금					
		현물					
직접비	연구장비 · 재료비	현금	69,500	73,030	-3,530		
		현물	0	0	0		
	연구활동비		18,250	14,638	3,612		
	연구수당		6,000	6,000	0		
위탁연구개발비			10,000	10,000	0		
간접비			3,000	3,082	-82		
연구사업비 총액			167,500	165,200	0		

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

제 1 절 활용계획

- 본 과제를 통해 획득한 토양정화업을 활용하여 각종 관발주 및 민간발주 토양정화 사업에 참여
- 본 과제를 통해 획득한 지하수정화업을 활용하여 각종 관발주 및 민간발주 지하수 정화사업에 참여
- 본 과제를 통해 확보한 기술을 활용하여 비소를 포함한 각종 중금속 처리를 위한 수처리사업에 참여 (예상발주처 : 한국도로공사, 먹는샘물 공장 등)
- 본 과제를 통해 확보한 기술을 이용한 건설신기술 취득
- 본 과제를 통해 확보한 기술을 활용하여 비소를 포함한 각종 중금속으로 오염된 동남아시아국가들의 안전한 식수공급사업에 참여 (예상발주처 : 환경부, KOICA, 해당 국가 지방정부 등)

제 2 절 기대효과

- 신사업 진출에 따른 수익창출
- 공공사업 참여에 따른 기업의 사회적 공익적 책임 수행
- 건설신기술의 활용에 따른 수익 창출 및 기업의 PQ실적 향상
- 동남아시아국가의 안전한 식수 공급사업 참여에 따른 기업의 공익이미지 제고와 향후 해당국가 사업 참여를 위한 실적 확보

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 1 절 국내외 비소 처리 연구동향

1. Pre-Oxidation (전산화)

자연 상태의 수계에는 As(V)와 As(III)이 존재할 수 있다. pH 4-10에서, As(V)는 음전하를 띠나, As(III)는 전하를 띠지 않는 특징이 있다. 이러한 이유로 일반적으로 As(V)의 제거율이 As(III)의 제거율보다 훨씬 높다. 따라서 대부분의 경우에 As(III)을 As(V)로 산화시킨 후에 As(V)를 처리하는 것이 전체적인 공정의 효율을 높일 수 있다. 이러한 전산화단계에는 chlorine, permanganate, ozone, manganese dioxide media 등이 사용되며, 공기나 산소에 의한 폭기는 효과적인 산화방법이 아닌 것으로 알려져 있다.

2. 이온교환(ion exchange)

이온교환은 물리화학적인 이온교환 반응을 사용하여 용액상태에 존재하는 As를 고상의 이온교환 수지의 물질과 교환하여 제거하는 방법이다. 선택도나 친화도가 크다면 고상의 이온교환수지에 있던 음이온이 비소와 이온교환 반응을 할 수 있다. 경수를 연수로 만드는 가정용 연수기에서 가장 일반적으로 사용되는 방법이며, 대표적인 수계의 음이온계 오염물질인 질산성질소의 처리에도 많이 사용되고 있다. 그러나 As(III)에 대해서는 이온교환 반응이 효과적이지 않다. 이온교환수지는 정기적인 재생이 필요하며, 재생폐액이 발생한다. 이러한 재생 폐액은 고농도의 As를 함유하기 때문에 적절하게 처리되어야 한다.

3. 활성 알루미나(Activated Alumina)

활성 알루미나는 흡착공정의 일종으로 이온교환이 가능한 다공성 물질을 흡착제로 사용한다. 정수처리에서, 활성 알루미나 흡착탑은 유기물과 불소제거를 위해 사용되어 왔다. 흡착에 의한 As(V)의 제거는 이러한 흡착탑으로 As(V)로 오염된 물을 통과시키면 된다. 흡착제인 활성알루미나는 재생되거나 새로운 흡착제로 교체되어야 하며, 재생폐액 또는 As(V)를 함유한 흡착제를 적절히 처리되어야 한다. 활성 알루미나로의 As(V) 흡착은 As(III)의 산화, 흡착 저해 물질의 존재 유무, pH 조정의 필요 유무에 따라 경제성이 변하게 된다.

4. 역삼투(Reverse Osmosis, RO)

막 기반의 분리기술은 소규모 수처리 시설에서 As를 제거하기에 적절한 기술이다. 막분리 기술은 수많은 수질문제를 한 번에 해결할 수 있으면서도 비교적 공정이 간단하고 운전이 쉬운 장점도 있다. 역삼투 방식은 평균입자크기, 유전성 특징, 소수/친수성 등에 의해 물로부터 비소를 제거할 수 있는 압력 기반의 막 분리 공정이다. 역삼투는 물로부터 유기탄소, 염, 용존 미네랄, 탁도 등을 제거하는데도 효과적이다.

또한 역삼투 기술은 막 오염 방지를 위해 pH 조정을 하기도 하지만, 처리수의 수질은 pH변화에 상대적으로 덜 민감한 장점도 있다. 역삼투 공정도 농축수와 역세수와 같은 고농도 As 함유 폐수가 발생하기 때문에 이들에 대한 적절한 처리가 필요하다.

5. 응집/침전

As(V)를 처리하기 위해 일반적으로 사용하며, 알루미늄이나 철 응집제를 활용하여 처리하는 응집/침전시켜 제거한다. Al이나 Fe 모두 OH^- 와 결합하여 침전물을 형성하며 동시에 비소를 흡착하여 응집/침전시킨다. 일반적으로 90% 이상의 As(V)를 제거할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나 응집/침전을 위해서는 pH 10.2 이상에서 효과적이다. 그러나 sulfate나 carbonate가 존재하면 pH 11 이상에서는 별다른 간섭현상이 발견되지 않으나 pH 10 - pH 11 사이에서는 As(V)의 제거가 감소되며, pH 12.0 이하에서 phosphate에 의해서도 영향을 받는 것으로 보고되었다.

주 의

1. 이 보고서는 국토해양부에서 시행한 R&D 정책,인프라 사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토해양부에서 시행한 R&D 정책,인프라 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.