

2007年 2月
碩士學位論文

토양킬럼을 이용한 도금공장
유출수의 질소와 인 제거

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

任 炳 甲

토양컬럼을 이용한 도금공장
유출수의 질소와 인 제거

Nitrogen and Phosphorus Removal from Plating
Factory Effluent by Soil Column

2006年 2月 日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

任 炳 甲

토양킬럼을 이용한 도금공장 유출수의 질소와 인 제거

指導教授 鄭 京 勳

이 論文을 工學碩士 學位申請 論文으로 提出함.

2006年 10月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

環 境 工 學 科

任 炳 甲

任炳甲의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔 炯 一 印

委 員 朝鮮大學校 教授 申 大 允 印

委 員 朝鮮大學校 教授 鄭 京 勳 印

2006年 11月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

List of tables	iv
List of figures	v
ABSTRACT	viii
I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	3
1. 토양의 특성	3
2. 토양 처리법	8
1) 토양처리법의 역사	8
2) 토양처리법의 개요	9
3. 처리기구	14
1) 토양의 유기물 제거	14
2) 토양의 영양염류의 제거	15
4. 도금의 원리	18
1) 구리 도금	18
2) 크롬 도금	19
3) 시안화 아연 도금	19
5. 도금 폐수 특성	22
1) 도금폐수의 발생 특성	22
2) 도금 공정 폐수의 조성	25

6. 도금폐수의 처리 방법	28
1) 도금폐수 처리방법	28
2) 시안계 폐수	29
3) 크롬계 폐수처리	30
7. 도금폐수의 고도처리	31
1) 질소 제거	31
2) 인 제거	33
III. 실험장치 및 방법	37
1. 실험재료	37
1) 토양	37
2) 폐굴껍질(Waste Oyster Shell)	37
3) 활성슬러지	38
4) 유입수	38
2. 실험장치	39
1) 질산화 토양컬럼	39
2) 탈질 토양컬럼	40
3) 연속식 토양컬럼	41
3. 분석방법	42
IV. 결과 및 고찰	44
1. 토양과 굴껍질의 이화학적 특징	44
2. 질산화에 미치는 폐굴껍질의 영향	46
1) 첨가제에 따른 질산화	46

2) 질산화 토양컬럼의 인과 pH의 변화	49
3) 질산화 토양컬럼의 암모니아 산화세균 증식	52
3. 활성슬러지 첨가에 따른 탈질에 미치는 영향	54
1) 활성슬러지 첨가에 따른 탈질화	54
2) 탈질 토양컬럼의 인과 pH의 변화	58
3) 탈질 토양컬럼의 탈질세균 증식	60
4. 토양컬럼을 이용한 연속처리	62
1) 연속식 토양컬럼의 질소 변화	62
2) 연속식 토양컬럼의 인 변화	66
3) 연속식 토양컬럼의 유기물과 pH의 변화	67
4) 연속식 토양컬럼의 암모니아 산화세균과 탈질세균	69
 V. 결 론	 71
 REFERENCES	 72

List of tables

Table 1. Microorganism distribution of surface soil	4
Table 2. Texure and permeability of soil	5
Table 3. Soil texture classification	6
Table 4. The general properties of surface soil	6
Table 5. Permeability classes and rates for saturated soils	7
Table 6. Kind and feature of land application technique	10
Table 7. The facility system of Ni – Cr plating process	21
Table 8. The hazardous compounds and the sources in the plating waste water	27
Table 9. Characteristics of influent in this nitrification experiment	38
Table 10. Characteristics of influent in this continuous experiment	38
Table 11. Analytica methods and parameters	38
Table 12. Properties of the soil for the experiment	44
Table 13. Chemical properties of sampled soil	44
Table 14. Characteristics of soil and waste oyster shell with in soil column	45
Table 15. Cell number according to packed materials in nitrification soil column	53
Table 16. Cell number according to packed materials in denitrification soil column	60
Table 17. Result of nitrogen removal in continuous experimnts with HRT and carbon source	63
Table 18. Cell number according to packed materials in nitrification soil column	69
Table 19. Cell number according to packed materials in denitrification soil column	69

List of figures

Fig. 1. Soil classification according to the USDA	4
Fig. 2. Structure of the general trench process	12
Fig. 3. Structure of the general process	13
Fig. 4. Flow chart for copper plating baths	18
Fig. 5. Flow chart for chromium plating baths	19
Fig. 6. Flow chart for zinc plating baths	20
Fig. 7. Structure of the plating factory wastewater treatment process	24
Fig. 8. Schematic diagram of the MLE Process	32
Fig. 9. Schematic diagram of the general process	32
Fig. 10. Schematic diagram of soil column on nitrification	40
Fig. 11. Schematic diagram of soil column on denitrification	40
Fig. 12. Schematic diagram of continuous reactor for nitrification and denitrification soil column	41
Fig. 13. Particle size distribution curve of soil	45
Fig. 14. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with soil(100%)	46
Fig. 15. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with waste oyster shell(10%)	47
Fig. 16. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with waste oyster shell(20%)	48
Fig. 17. Variation of $\text{NH}_4\text{-N}$ in soil column packed with and without waste oyster shell	48
Fig. 18. Variation of T-P in soil column packed with and without waste oyster shell	51

Fig. 19. Variation of pH in soil column packed with and without waste oyster shell	51
Fig. 20. Variation of cell number with waste oyster shell on nitrification in soil column	53
Fig. 21. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with soil(100%)	54
Fig. 22. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with activated sludge(10%)	55
Fig. 23. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with activated sludge(20%)	56
Fig. 24. Effluent of added activated sludge on denitrification in soil column	57
Fig. 25. Variation of T-P in soil column packed with and without activated sludge	59
Fig. 26. Variation of pH in soil column packed with and without activated sludge	59
Fig. 27. Variation of cell number with denitrification in soil column	61
Fig. 28. Time course of T-N concentration with HRT and carbon source	64
Fig. 29. Time course of NO ₂ -N concentration with HRT and carbon source	64
Fig. 30. Time course of NO ₃ -N concentration with HRT and carbon source	65
Fig. 31. Time course of NH ₄ -N concentration with HRT and carbon source	65
Fig. 32. Time course of T-P concentration with HRT and carbon source	66

Fig. 33. Time course of COD concentration with HRT and carbon source	67
Fig. 34. Time course of pH with HRT and carbon source	68
Fig. 35. Variation of cell number with nitrification and denitrification in soil column	70

ABSTRACT

Nitrogen and phosphorus removal from plating factory effluent by soil column

by Lim Byung Gab

Advisor : Prof. Kyung-Hoon Choeong Ph. D.
Department of Enviromental Engineering,
Graduate School, Chosun University

A laboratory experiment was performed to investigate the removal of nitrogen and phosphorus from plating factory effluent using the soil column. Soil, wasted oyster shell and denitrifying activated sludge were used as a supporting media of the soil column. The experimental results were obtained as follows.

In the nitrification experiment, removal efficiencies of $\text{NH}_4\text{-N}$ were 74.5%, 83.7%, 88.6% for the soil column packed with soil, waste oyster shell(10% ~ 20%) at HRT of 48 hours, respectively. The addition of 20% of waste oyster shell to the soil accelerated nitrification in the soil column. The number of nitrifiers was approximately in a level of about 4.9×10^5 MPN/g · soil(Ammonia-oxidizing bacteria number) in the soil column mixed with waste

oyster shell(20%).

The T-P removal was obtained 29.7%, 32.1%, 34.5% in the nitrification soil column packed with only soil, waste oyster shell(10%), and waste oyster shell(20%), respectively.

In the denitrification experiment, removal efficiencies of T-N were 63.2%, 71.2%, 74.2% for the soil column packed with soil, denitrifying activated sludge(10%) and denitrifying activated sludge(20%) at HRT of 72 hours, respectively. The addition of 20% of denitrifying activated sludge to the soil accelerated denitrification in the soil column. The number of denitrifiers was approximately in a level of about 4.9×10^6 MPN/g · soil(Denitrification bacteria number) in the soil column mixed with denitrifying activated sludge(20%).

The T-P removal was obtained 41.9%, 40.2%, 39.1% in the denitrification soil column packed with only soil, denitrifying activated sludge(10%), and denitrifying activated sludge(20%), respectively.

In the continued experiment, the T-N removal was 81.4% and 77.8% at 72 and 48 hours of HRT and the T-P removal was 85% and 31.7% at 72 and 48 hours of HRT in soil column, respectively. The simultaneous removal of ammonia nitrogen and organic matter occurred in soil column.

1. 서 론

산업이 고도로 발달함에 따라 생산제품이 다양해지고 부산물로서 발생하는 폐수의 조성이 복잡해지고 그 양도 증가하고 있다. 그 중에서 철금속 및 비철금속의 수요가 증가하여 이들 제조업에서 배출되는 금속함유 폐수의 발생량이 매년 증가하고 있다. 금속공업은 1차 금속공업과 금속제품 제조업으로 분류할 수 있으며 금속제품 제조공정은 전기 도금, 응용도금 알루미늄, 인산염과 피막처리, 산·알칼리처리 등으로 구성되며 공정별로 다양한 폐수가 배출된다^{1),2)}.

도금폐수는 유기물 농도가 낮고 산성 또는 알칼리성 폐수이며고 시안, 중금속등 독성물질과 유지류, T-N, 킬레이트제 계면활성제, 유기활성제, 유기환원제 등을 함유하고 있으며 공장의 규모, 작업량 및 도금의 종류에 따라서 성분과 함량이 다르다. 도금 폐수가 하수 계통에 유입될 경우 하수관을 부식시키고 하수종말처리장의 생물학적 처리를 현저히 방해한다. 또한 도금폐수는 독성이 강하여 농수산업, 기타 공중위생 등에 미치는 영향이 크므로 방류수 수질 기준 이하로 처리하여 무해화한 후 방류하지 않으면 안된다.

도금업소의 규모는 영세성을 벗어나지 못하는 현실이며 종업원 20명 미만의 소규모 업체가 많고 재정적으로 열악한 편이다³⁾. 그러므로 폐수처리 또는 운영면에서 재정적 어려움이 많을 뿐만 아니라 처리기술 미숙으로 처리효과를 얻지 못하는 경우가 많다.

도금폐수는 주로 대부분 알칼리-염소산화법, 화학적 중화, 응집 등의 방법으로 처리하고 있다⁴⁾. 그러나 이러한 공법들은 약품 사용량이 많고 슬러지 발생량이 많아서 유지관리비가 대단히 많다. 또한 이러한 물리·화학적 처리에서 인은 제거가 되지만 질소는 거의 제거되지 않는다. 폐수처리 과정에서 제거되지 않는 질소·인의 유입으로 부영양화가 진행되어 남조 및 적조발생이 큰 사회 문제를 야기시키고 있다. 일반적으로 수역의 제한 요인은 대부분의 수역에서 질소제한, 인제한, 질소·인 동시제한 중 어느 하나이며 계절이나 시대추이에 따라 변화하므로 부영양화 대책으로 질소·인을 모두 제거해야한다⁵⁾. 더구나 점차 질소나 인에 대한 수질기준이 강화되고 있는 실정이며 수역의 영양염류에 대한 오염부하를 줄이고 수질환경

보존을 위해서라도 유기물은 물론 질소와 인까지 제거가 가능한 도금공장 유출수의 고도처리 공정에 대한 검토가 필요한 실정이다⁶⁾. 방류수 수질기준에 적합하게 질소를 제거하기 위해서는 기존의 처리시설을 보완하여야 하지만 업체가 영세하여 후처리 시설에 필요한 부지확보, 설치비, 운영비 등 막대한 경제적 부담이 크므로 좁은 부지에서 경제적으로 처리하는 후처리 시설의 개발이 시급하다. 현재 남해안 일대에서 생산되는 굴 생산량은 총 3만 1천 톤 정도이며, 폐굴껍질의 발생량은 28만 톤에 달하고 있고 그 중에서 약 10% 미만에 종패 부착용으로 약 2만 5천톤, 비료 약 2천 톤으로 가공 처리되고 있을 뿐 해안에 야적되어 연안어장의 오염, 공유수면 관리상의 지장, 자연경관의 훼손, 보건 위생상의 문제 등으로 환경문제를 초래하고 있기 때문에 국내에서는 칼슘공장 및 비료공장 등이 건설되어 재활용을 증가시키려는 노력이 시도되고 있으나 아직 적절한 처리 방안이 제시되지 못하고 있는 실정이다⁷⁾. 따라서, 해양 수산폐기물인 폐굴껍질의 처리방법과 자원으로 재활용하기 위한 연구가 시급하다⁸⁾. 또한 폐굴껍질은 다공질체로서 표면적이 불규칙하고 비표면적이 커서 중금속이온과 유기물에 대한 흡착 효율이 뛰어나며 미생물이 쉽게 부착, 성장할 수 있는 특성을 지니고 있어 오염물질 저감효과를 기대할 수 있을 것이다⁹⁾.

따라서 본 연구에서는 광주시내 J도금공장에서 물리·화학적 처리 후 유출되는 유출수를 대상으로 토양컬럼을 이용한 질소와 인 제거 가능성을 검토하였다. 먼저 회분식 토양컬럼을 사용하여 폐굴껍질 양에 따른 질산화, 슬러지 양에 따른 탈질 등을 조사하였으며 연속식 토양컬럼을 제작하여 적절한 운전조건을 모색하고 처리 효율을 조사하고자 한다.

II. 이론적 고찰

1. 토양의 특성

토양은 지각의 최상층에 위치하며 지각표면의 암석이 붕괴, 분해되어 퇴적되고 여기에 동식물의 사체가 쌓여 생성된다. 토양은 암석권과 달리 공극이 많아 물질과 에너지가 활발히 이동, 변화하고 지구의 생태권 중에서 생물체의 존재가 가장 조밀하게 존재하는 곳이다. 토양에서는 고등식물의 뿌리계, 토양 미생물 및 토양 동물이 상호 밀접하게 작용하며, 전체적으로 토양 생태계라고 하는 하나의 계를 이루고 있다¹⁰⁾.

일반적으로 토양은 고체, 액체 및 기체상태의 3상으로 구성되어 있으며, 토양 내 오염물질은 상을 이동하는 과정에서 안정화된다. 대부분 토양의 고체 점유율은 50% 정도이고 나머지는 공극이며, 양호한 표토층일 때 물과 공기가 공극의 절반씩을 차지한다¹¹⁾. 다른 표토층의 조성도 대개 유사하다¹²⁾.

토양은 종류에 따라서 특성이 다르나 일반적 성질은 다음과 같다.

- 1) Bacteria의 종류와 수가 많다¹³⁾. Table 1에 종류와 수를 나타내었다.
- 2) 통기성 토양은 공기가 잘 통하고 표층부에는 호기성 세균이 많다.
- 3) 심층부에는 통기성이 저하되어 산소가 거의 없고 질소를 환원시키는 혐기성에 의해 질산성 질소가 질소가스로 된다.
- 4) 토양은 모관압이 있어서 수분이 아래쪽 방향뿐만 아니라 좌우 상방으로 이동한다. 토양에 수분이 침투되기 위해서는 막힘 현상이 발생되지 않아야 한다.

일반적으로 토양은 입자크기에 따라 sand, silt, clay 등으로 구분되며^{11),12)}, Table 2에 나타내었다. 이러한 분류의 근거는 먼저 sand, silt, clay는 입경에 따라 Table 3과 같이 구분되고 조성에 따라 Fig. 1과 같이 12가지로 나뉜다^{13),14)}. 또한 표토의 일반적 성상은 Table 4와 같다. 토양의 투수계수는 Table 5와 같이 7등급으로 나눌 수 있으며, 등급별 토성을 Table 5에 나타내었다¹³⁾.

Table 1. Microorganism distribution of surface soil

Soil microorganism	Cell number of soil 1g
Bacteria	3,000,000 – 500,000,000
Actinomycetes	1,000,000 – 20,000,000
Fungi	5,000 – 900,000
Yeasts	1,000 – 100,000
Algae	1,000 – 500,000
Protozoa	1,000 – 500,000
Nematodes	50 – 200

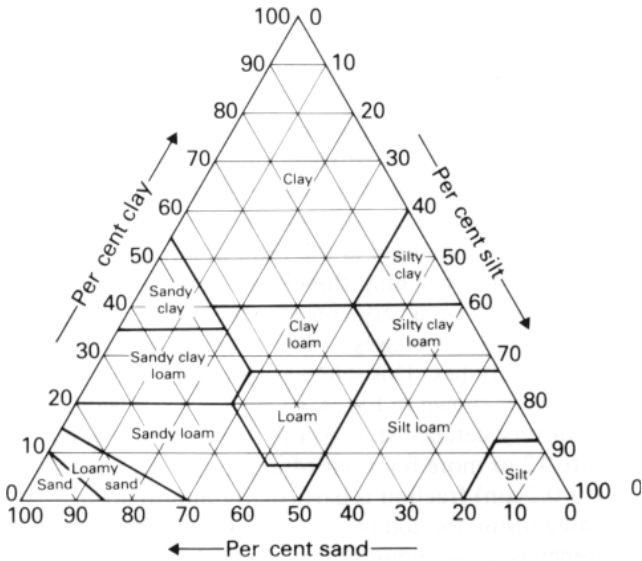


Fig. 1. Soil classification according to the USDA.

Table 2. Texture and permeability of soil

Texture		Permeability (cm/hr)	
coarse	Sandy soil	Sands	63
		Loamy sands	57
moderately coarse	Loam Soils	Sandy Loam	12.5
		Fine sandy Loam	7.5
medium	Loam Soils	very fine Sandy Loam	6.7
		Loam	2.5
		Silt Loam	2.5
		Silt	-
moderately fine	Loam Soils	sandy clay loam	2.3
		Clay Loam	0.88
		silt clay loam	0.6
fine	Clayey soils	Sandy Clay	0.8
		Silty Clay	0.4
		Clay	0.5미만

Table 3. Soil texture classification

Soil size Classification		Diameter (mm)		Grain number per 1g soil (개/g)	Surface area per 1g soil (cm ² /g)
		미국 농무성	국제 표준안		
sand	very coarse sand	2.00-1.00	-	90	11
	Coarse sand	1.00-0.50	2.00-0.20	720	23
	Medium sand	0.50-0.25	-	5,700	45
	Fine sand	0.25-0.10	0.20-0.02	46,000	91
	Very fine sand	0.10-0.05	-	722,000	227
Silt		0.05-0.002	0.02-0.002	5,776,000	454
Clay		< 0.002	< 0.002	90,260,853,000	8,000,000

Table 4. The general properties of surface soil

Quality of surface soil	Composition
Sand	70 %
Silt	20 %
Clay	10%
Water holding capacity at sauration	35 %
Particle density	2.65 g/cc
Bulk density	1.55 g/cc
Porosity	41.5 %
pH	7.5
Organic carbon	1.0 %
N	0.08 %
P	0.03 %
NH ₄ -N	10 ppm
NO ₃ -N	30 ppm
CEC	5 ~15 meq/100g · soil

Table 5. Permeability classes and rates for saturated soils

Permeability			Texture
Class	Sub Class	cm/hr	
Rapid	Very Rapid	> 50	Sand Loamy Sand
	Rapid	15 ~ 50	
	Moderately Rapid	5 ~15	
Moderate		1.5 ~ 5	Sand Loamy Loam Silt Loam Silt
Slow	Moderately Slow	0.5 ~ 1.5	Sandy Clay Loam Clay Loam Silty Clay Loam
	Slow	0.15 ~ 0.5	Sandy Clay Silty Clay Clay
	Very Slow	< 0.15	

2. 토양 처리법

1) 토양처리법의 역사

토양정화법이 토양 권에 실험적으로 사용되기 시작한 시기는 1550년경부터 독일에서 최초로 생활배수의 토양침투처리에 의한 실험이 행해졌다. 이 후 구미 각 국에서 토양처리가 실용화되었고 미국에서는 1930년대부터 이론적인 정립을 하였으며 1960년대부터 미국 환경보호청은 토양의 정화능력을 실용화시켰으며 1970년대에 비로서 토양처리에 대한 많은 관심이 집중되기 시작하였다^{13),15)}.

분뇨폐수의 토양 환원 이용은 제 2차 세계대전 후 퇴비가 화학비료로 전환되면서 거의 이용되지 않았다. 그 후 활성슬러지법 등 미생물에 대한 효율적인 처리기술이 보급됨으로써, 육지 살포방식인 토양처리는 일본이나 세계 여러 나라에서 처리기술의 이해부족과 과부하에 따른 악취발생 등으로 인하여 더 이상 사용되지 않았으나 1972년 미국에서 연방 수질오염방지법이 Best Practical Technology의 대안으로 선정된 후 토양처리에 의한 현장처리방식이 다시 관심의 대상이 되었으며^{16)~18)} 토양처리에 관련된 많은 연구 자료가 발표되었다.

하수의 토양 처리법은 살수 관개법, 지표면 유하법, 급속 침투법으로 구분하여 사용되어 왔다^{19)~21)}. 그 후 토양 정화법의 모태라고 할 수 있는 Septic Tank Absorption의 발전된 공법이 1970년도에 전 미국지역에서 30%이상 사용되고 있음이 발표되었고, 일본에서도 1977년 毛管淨化研究會에 의해 毛管濾過式淨化槽를 만든 후 「新見式土壤淨化法」으로 공인받음으로써 농림수산성이나 건설성의 보조사업으로 추진되어 오고 있다.

우리나라에서는 1980년도부터 자료 수집과 각 공공단체에 강의를 시작으로 1985년에 와서 국립공원 오수처리시설에 처음 실시한 후 휴양시설, 골프장, 학교, 아파트, 공공건물, 군부대, 마을하수처리 등에 본 공법을 적용하기 시작하였으며, 1995년 환경부에 오수처리시설로 정식 공인(환경부고시 제95-1호)받게 되었다. 그 리하여 토양처리법은 기존의 공법과 비교하여 상당한 처리 효율을 얻고 있다²⁰⁾.

2) 토양처리법의 개요

토양정화법이란 토양생태계가 가지고 있는 독특한 기능, 토양균, 토양 미생물의 유기적 분해력으로 생활오수 및 축산폐수 등을 생태계 정화 시스템에 의식적으로 적용하여 타의 공법으로는 달성하기 어려운 고도정화를 할 수 있는 자연의존에 의한 접촉산화 미생물 여과처리방법으로 정의 할 수 있다.

토양처리법에는 일반적으로 생활 오폐수를 처리하는 데는 오폐수의 투입방법에 따라 지하처리법(Buried System)과 지표처리법(Open System)으로 나눌 수 있으며 지하처리법에는 토양트렌치법(Soil Trench), 자갈층 접촉산화법(Gravel Contact Oxidation) 등이 대표적인 방법이며, 지표처리법에는 저속 지표투입법(Slow Rate), 고속 지표투입법(Rapid Infiltration), 지표 유하법(Overland Flow)으로 알려져 있고^{19),20),22)} 각 공법의 특징은 Table 6에 나타냈다^{21),23)}.

Table 6. Kind and feature of land application technique

Process	Mechanism	Feature	
		Strong point	Weak point
저속지표투입법 (SR)	일반적으로 SR system(Slow Rate Infiltration)이라하며 식물이 성장하는 토양의 표면에 폐수를 투입하여 토양층을 통과하는 동안에 처리되는 방식으로 주로 식물과 토양미생물에 의해 유기물이 제거된다.	<ul style="list-style-type: none"> - 처리수를 관계수로 이용이 가능하다. - 처리효율이 좋다. - 작물 수확량이 증가한다. - 폐슬러지 생산이 없다. - 운전 경비가 저렴하다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 질소 성분이 제한요소로 작용한다. - 막힘 현상이 유발 가능성이 많다. - 많은 부지가 필요하다.
고속지표투입법 (RI)	RI system(Rapid Infiltration)이라하며 많은 양의 폐수를 토양내로 침투시켜 처리하는 방식으로 주로 Sand나 Loamy Sands로 이루어진 불포화 지역에서투입시켜 처리하는 방식이다. 처리 방식으로 Sprinkling, Flooding, Spreading이 있으며 이중에 Flooding 방식이 널리 쓰인다.	<ul style="list-style-type: none"> - 대부분의 자연 토양조건에서 적용성이 좋다. - 지하 함수층의 지하수를 재 함양 할 수 있다. - 처리효율이 좋으며 경제적인 방법이다. (N성분 80%까지 제거가능) 	<ul style="list-style-type: none"> - 3m이상의 양질의 표토가 필요하다. - 온도와 강우 등 기후 조건에 영향을 받는다. - 폐수가 투입되는 표토층에 막힘 현상이 생길 수 있다. - 토양이 산성화 될 수 있다.
지표유하법 (OF)	OF system(Overland Flow) 이라하며 생물고정막 처리공법의 일종으로서 잔디가 덮인 지표면에 경사를 주어 폐수를 유하시키면서 유하과정에서 지표면 아래로 침투시켜 처리하는 방식이다.	<ul style="list-style-type: none"> - 특별한 유지관리가 필요하지 않다. - 막힘 현상이 없다. - 작물재배의 용이성을 도모 할 수 있다. - 경사도가 2~8%, 유하거리 30~90m인 지역에 적용이 가능하다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 처리 효율이 낮다. - 악취가 발생한다. - 넓은 부지가 필요. - 양질의 표토15~20cm정도 필요하다.
지하투입법 (SI)	SI system(Subsoil Infiltration)은 지표아래 30cm 부근에서 폐수를 투입하여 토양의 모세관 현상에 의해 토양의 공극내로 폐수가 이동하며 처리되는 방식으로 주로 Sandy Loam 토양이 이용되며 주먹자의 폐수처분 방법으로 단순성, 안전성, 비용면에서 우수하며 처리방식으로는 Trench법, 자갈층 접촉산화법등이 있다.	<ul style="list-style-type: none"> - 처리효율이 좋다. - 유지관리가 용이하고 시설비가 저렴하다. - 시설 설치 후에도 미관상 보기 좋다. - 슬러지의 생성이 없다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 처리 유량이 비교적 적다. - 양질의 표토가 1.5m 이상 있어야 한다. - 폐수의 침투면(1~2m 부근)에 막힘 현상이 생길 수 있다. - 피복토양은 통기성이 유지되어야 한다.

가) 토양트렌치공법

본 공법은 토양권 즉 토양 표면에서 1m 이내의 토양미생물이 생존 가능한 권역 안에 하수 및 오·폐수를 흘러가게 하여 모세관 작용에 의하여 상, 횡 방향으로 이동 분산하면서 토양미생물 또는 토양소동물이 가득한 토양에서 급속히 정화되는 고도의 처리공법이다. 정화된 처리수의 일부는 지하수로 환원되어 지하수 고갈을 방지함과 동시에 일부 처리수는 식물에 영양과 수분을 공급하거나 증발산 된다.

초기에 미주 및 구라파에 널리 보급된 트렌치공법은 하부에 불투수막이 없고 일정한 구배를 유지하면서 토양에 침투여과 처리하였으나 이 공법은 바닥 자갈에 고인 오수가 사수로 변하기 쉽고, 수면의 상하 운동이 없으면 혐기성균에 의한 혐기막을 형성하면서 점차 축방 토양침투가 이루어지지 않아 지속적인 정화기능과 장기적인 시설유지에 문제점이 있었다.

그러나 니이미(新見)식 토양트렌치공법은 트렌치 바닥에 불투수막이 깔려 모든 하수는 정화되지 못한 상태에서 수직침투를 못하도록 되어 있고, 유도 모관수 부분에 고였던 하수 및 오폐수는 모세관 상승작용에 의하여 상부의 측면 토양과 피복된 통기성 토양에 전달되면서 토양미생물에 의해 고도로 분해 처리되는 공법이다. 다시 말하면 토양트렌치공법은 불포화상태로 하수가 유동하면서 모관력에 의해 하수를 지표방향으로 유도하고 다수 다종이 서식하고 있는 토양미생물의 힘을 빌려 완전 정화시키는 경이적인 공법이다.

처리기능면에서 전자의 미주 및 구라파에 사용되고 있는 처리공법은 여과에 의존한 공학적인 개념의 개방식 처리공법으로 유입수 수질기준을 BOD 120 ppm 이하로 항상 유지시켜야 하는 어려움이 있고 토양 분해력이 일정한 한계점을 넘지 못하기 때문에 기능저하로 인한 제 2의 공해가 발생하는 반면, 후자의 니이미(新見)식 공법은 토양미생물에 의존하므로 부하변동에도 처리효율이 우수하여 부지의 조건만 만족된다면 어느 장소에서도 가능한 처리방법이다. 즉, 본 공법의 채택을 위한 고려사항은 현지토양의 질과 지형, 지하수위 등을 세심히 검토한 후 계획되어야 한다. 다시 말해 트렌치시설 부지 토질의 투수계수가 5×10^{-2} cm/sec ~ 4.5

$\times 10^{-4}$ cm/sec를 충족하는지 지하수위가 지표면에서 1.5 m 이상인지, 우물 또는 상수원과 30m 이상 떨어져 있는지 등을 충분히 검토한 후 치환 및 성토를 고려하여 시행해야 한다. 다만, 트렌치시설용량은 1차 처리 오수 1[㎥]당 10m가 소요되며 전 구간 수평을 유지하여 시설하지만, 실제로는 소요용량의 1.5 ~ 2배에 해당하는 트렌치시설을 해야 하는데 이는 전체시설의 일부만 가동하고 나머지는 휴지기를 두어 6개월마다 전환하는 시스템으로 토양공극의 막힘없이 원활한 처리기능을 유지하기 위한 것이다. 휴지기 동안에는 유입오수가 없기 때문에 트렌치 내부는 반건조상태로 이때 막힘을 조장할 우려가 있는 유기 고형물질이 완전히 제거된다.

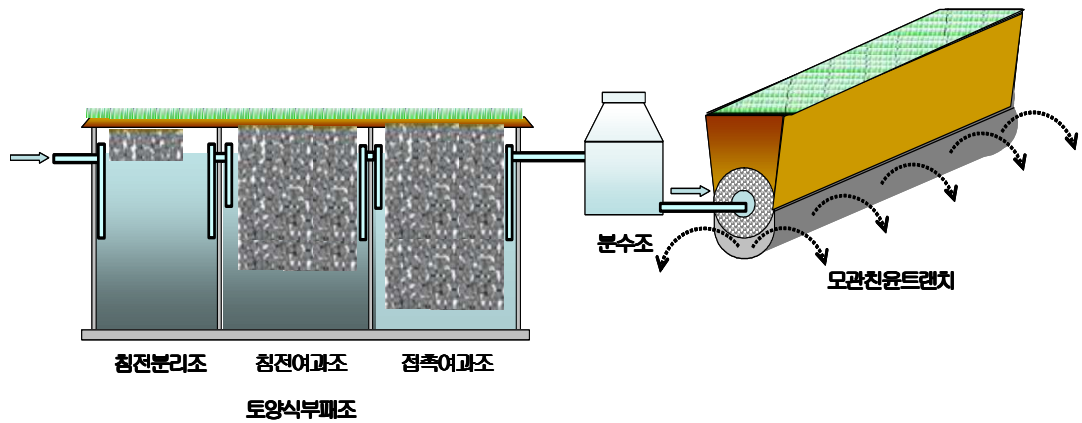


Fig. 2. Structure of the general trench process.

나) 토양피복형공법

일반적인 처리공법의 공정은 전처리(1차 처리)시설인 침사조, 침전 분리조 또는 유량 조정조와 본 처리시설에는 접촉 산화조, 침전조 등 2차시설과 질소, 인 등의 처리효율을 향상시키기 위한 특수처리시설, 소독조 등 화학처리시설인 3차 처리시설 그리고 약취제거시설 등으로 구성되었으나, 토양피복형공법에서는 질소, 인 처리를 위한 별도의 처리시설 및 3차 처리시설과 약취제거시설이 불필요하고 상부에 콘크리트슬라브 대신 양질의 토양으로 피복 시공한 후 잔디를 심어 완전 녹지공간을 구성하여 처리하는 공법이다.

피복토양은 여러 가지 중요한 기능을 담당하고 있는데 조내에서 발생된 약취를 흡착하여 분해 제거하며 처리장의 온도를 적정 유지하도록 하는 보온기능을 갖는다. 피복토양은 접촉재와 바로 접해있어 토양내의 소동물과 미생물에 의해 접촉재 막힘 증상이나 스크 발생을 방지하고, 처리시스템에 적응하여 피복토양내의 토양미생물이 처리조 내에 지속적으로 자연 공급되고 있어 별도의 미생물 공급이 불필요하다. 게다가 상부에 잔디를 식재함으로써 뿌리길이가 길게는 2 m까지 내려가기 때문에 일정부분 질소와 인 등의 제거기능을 담당하고 있다.

본 공법은 또한 기존의 처리공법과는 다른 구조적 특징을 가지고 있는데 그것은 각 처리조의 구조가 장수로형으로 좁고, 길고, 얇게라는 형태로 가능한 긴 직사각형으로 구성되어 있다. 이것은 유입오수가 이미 있던 오수를 앞으로 밀어 보내면서 접촉재와 충분히 접촉하면서 생물막 여과작용을 받아 흐르도록 하기 위한 것이다.

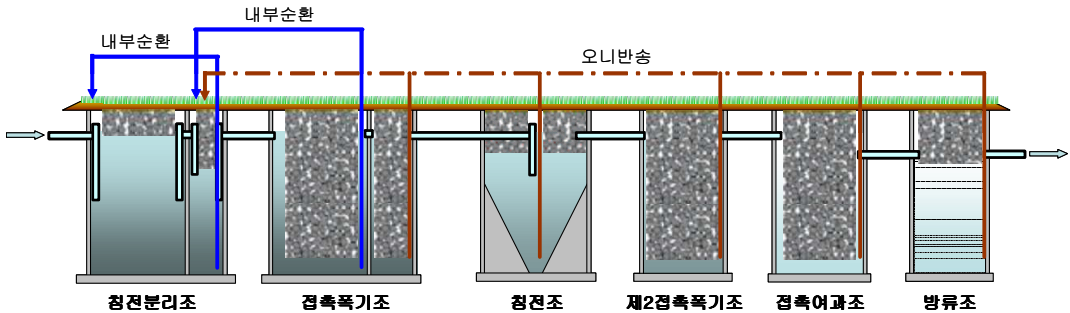


Fig. 3. Structure of the general process.

3. 처리기구

토양처리는 물리적 여과작용, 토양입자 표면에서의 흡착, 토양미생물과 토양 소동물에 의한 유기물의 분해 및 뿌리식물에 의한 영양염류 흡수 등이 복합적으로 일어나 폐수를 처리하는 공법이라 할 수 있다²⁴⁾.

1) 토양의 유기물 제거

일반적으로 유기물은 토양 내에서 서식하는 생물의 사체나 퇴비의 형태로, 또는 인위적으로 토양내로 유입되며 단백질, 셀룰로오스, 지방 등 유입된 유기물은 토양 내의 미생물과 토양 소동물 등에 의해 산화, 분해 또는 소화되어 안정한 유기물의 일종인 부식토가 된다. 유기물 내의 질소, 인, 황성분 등은 무기화 되어 암모늄염, 인산염, 황산염 등의 무기화합물을 형성하여 토양에 서식하는 미생물이나 식물의 성장에 필요한 영양염류로 이용되고, 이 때 생성되는 탄산가스과 수분은 증발산을 통해 대기 중으로 방출 된다²²⁾. 비교적 분해되기 어려운 리그닌 등은 잔류되어 남으며 이러한 잔유물은 토양내의 다른 질소 화합물과 알루미늄이 금속화합물과 결합되어 최종단계로 안정한 부식토가 된다²⁴⁾. 토양내의 유기물 분해 정도는 투입되는 유기물의 종류, 토양의 환경조건, 토양의 수분양, 종류에 따라 차이가 있지만 유기성 탄소의 분해는 비교적 단기간에 일어난다²⁵⁾.

토양 내에서 유기물의 분해는 비교적 단기간에 일어나지만 투입되는 유기물의 성질, 분해에 관여하는 미생물의 활성에 따라 영향을 받는다. 즉 토양내의 미생물은 토양의 온도가 20 ~30℃, pH는 5.5 ~ 6.5, C/N비가 약 10 부근에서 최대의 활성을 나타낸다²⁶⁾.

2) 토양의 영양염류의 제거

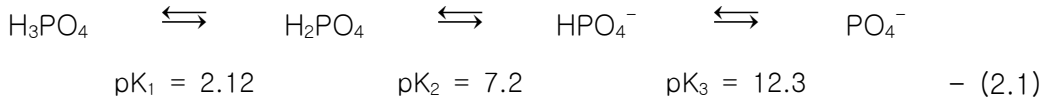
가) 질소 제거

유기물의 이외에 오폐수나 자연생성원에 의해 유입되는 질소성분을 무기화, 고정화시키는 것이 토양처리에 있어서 중요하다¹³⁾. 8 ~ 16 g/capita · day 정도 발생하는 질소는 질산화, 암모늄 이온의 흡착, 고정, 식물에 의한 흡수, 탈질 등의 분해 처리 작용이 복합적으로 발생되어 처리된다^{27,28)}.

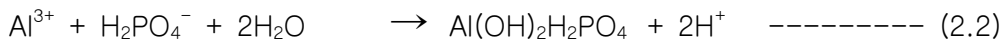
토양환경이 호기적 조건일 경우에는 NH_3 가 NO_3 로 산화되지만, 혐기적 조건인 경우에는 NH_3 가 그대로 잔류된다. 대개 상기의 산화반응과 동시에 HNO_3 에서 N_2 나 HNO_2 , N_2O 로 환원반응이 일어나며 이러한 반응을 탈질반응이라 한다. HNO_3 에서 탈질이 일어나기 위해서는 2개의 기본조건이 필요한데 HNO_3 (또는 NO_3^-)이 혐기적 조건으로 유지되어야 하며, 혐기적 조건하에서 탈질균에 대하여 적당한 에너지를 공급하는 것이 필요하다. 그러나 토양처리공법이 혐기성을 유지하여야 하므로 탈질에 의한 질소의 제거가 어려우며, 토양흡착에 의한 처리도 흡착량이 적어 실질적으로 토양처리법에 있어서 생성된 NO_3^- -N의 제거는 식물에 의한 흡수 외에는 거의 기대하기 힘들며, 특히 호기성 분해생성물인 질산성 질소는 토양에 거의 흡착되지 않고 지하 함수층으로 유입되므로 지하수의 오염을 유발시킬 가능성이 있다^{24),26)}.

나) 인 제거

인은 질소와 함께 동식물에 있어서 필수적인 영양요소이며, 동시에 지표수에 부영양화를 야기할 수 있는 중요한 인자 중에 하나이다. 인은 하루에 3~6 g/capita · day 정도 발생되며 이중 약 3~4 g/capity · day 가 세척제에서 배출 된다²⁸⁾. 배출된 인은 수용액 중에서 pH에 따라 아래 식 2.1과 같이 3가지 형태로 존재하며 통상 토양 pH 7.5에서 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 형태로 존재한다.



인은 토양 내에서 대부분이 Ca, Fe, Al 등과 함께 극히 난용성염 ($\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4$, $\text{Ca}[\text{AlH}_2(\text{PO}_4)_2]_2$)을 형성하고 있으며 결합 반응식은 식 2.2와 같다.



생성된 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 용해도적은 10^{-28} 이며, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 용해도적은 $10^{-32.5}$ 으로 상당히 작아 극히 난용성염을 형성하며 인산이온은 Al, Fe 등과 배위자로 강하게 결합되어 다른 음이온 등에 의해 교환되지 않는다^{22),24)}. 토양처리에 있어서 가장 큰 장점이 이러한 인산염 이온의 제거에 있으며 제거기구는 토양의 화학적 흡착에 의해 주로 제거되고, 흡착된 인은 불용성으로 되어 토양 내에 고정된다²³⁾. 토양에 따른 인의 흡착능은 사토의 경우 1~100 mg/100 g · soil, 점토의 경우 1000 mg/100 g · soil 이상으로 알려져 있다²⁷⁾.

다) 동 · 식물에 의한 오염물질의 제거

(1) 식물

생활오 · 폐수의 토양처리에 있어서 처리용량이 크게 평가되는 이유는 고등식물에 의한 호흡과 흡수작용에 있다고 할 수 있다. 년 간 목초의 질소, 인 제거량을 보면 질소가 13 ~ 76 g/m² · year, 인이 1 ~ 6 g/m² · year의 제거량을 가진다²²⁾. 이러한 오염물질의 처리성 외에 식물뿌리에 의한 토양의 통기성 확보, 토양미생물 및 토양소동물의 생활환경 개선 등의 효과를 얻을 수 있다. 따라서 토양처리법에서 토양의 환경조건 변화에 가장 잘 적응하는 식물에 심는 것이 중요하다. 토양처리법

이 실용화 되어있는 미국이나 일본에서는 주로 잔디를 지표식물로 이용하고 있다
29)

(2) 토양동물

토양생태계에는 많은 수의 소동물들이 서식하고 있다. 토양소동물은 토양미생물
량에 약 5%정도이므로 직접적으로 오염물질을 처리하는 기능은 작지만 토양표면
에 생성된 미생물막과 스크 등의 분해에 일정 역할을 담당하고 있다²⁴⁾. 또한 토양
소동물은 토양과 함께 섭취한 미분해 된 낙엽 등을 분비물 덩어리로 배출하여 토
양을 원형 입자화하고 통기성, 함수성 등의 토양 물리성을 개선하며, 입자의 크기
가 커서 미생물에 의해 그대로 분해되기 어려운 유기물 등을 잘게 부수므로 분해
속도를 촉진시킨다.

4. 도금의 원리

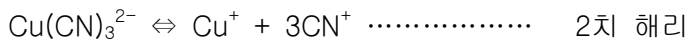
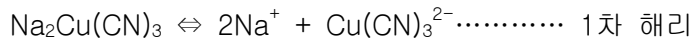
1) 구리 도금

구리도금은 Cu_2^{2+} 혹은 Cu^{2+} 어느 것에서도 석출될 수 있으나 Cu_2^{2+} 는 주로 시안화구리 도금액이 사용되고, Cu^{2+} 은 황산구리, 붕불화구리, 피로인산구리 등의 도금액이 사용된다. 보통 전력 1A-hr당 Cu^{2+} 은 2.372 g, Cu_2^{2+} 은 1.186g이 석출된다. 과거에 도금공정은 니켈 - 황산구리 - 니켈 - 크롬 공정으로 행하여 졌으나, 황산구리의 경우 균일 전착성이 적고 철에 직접도금이 곤란하기 때문에 최근에는 시안화구리, 스트라이크 황산구리 - 니켈 - 크롬의 공정으로 진행된다.

구리 도금은 시안화구리에 시안화나트륨을 주입하면,



로서 시안화구리나트륨이 되며, 반응 후 남은 시안화나트륨을 유리 시안화나트륨이라 한다. 도금액 중에서 시안화구리나트륨은



와 같이 해리해 가면서 구리이온을 공급한다³⁰⁾.

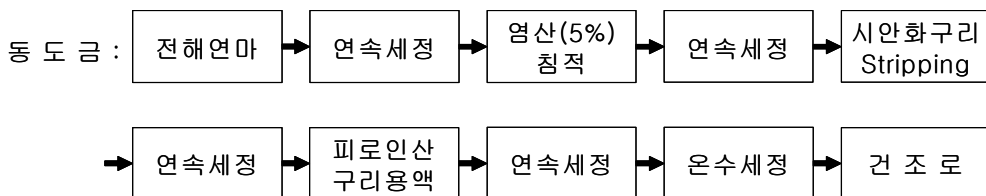


Fig. 4. Flow chart for copper plating baths.

2) 크롬 도금

크롬 도금액의 기본이 되는 것은 크롬산 - 황산조이며, 현재는 크롬산 농도가 100 g/L인 저 농도용액으로 500 g/L의 고 농도 용액까지 사용되고 있다.

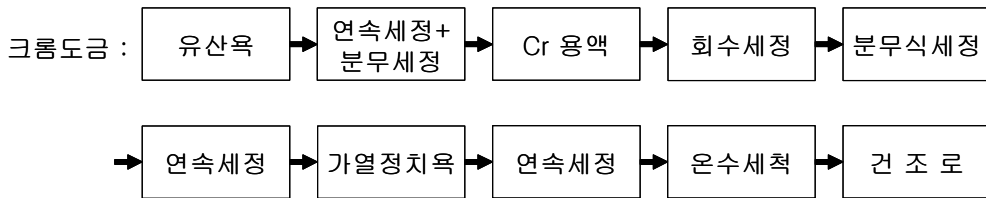
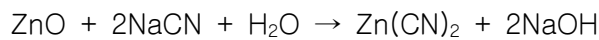


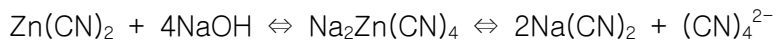
Fig. 5. Flow chart for chromium plating baths.

3) 시안화 아연 도금

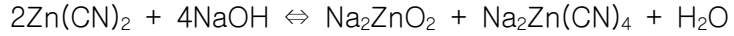
시안화아연 도금은 환경오염 문제로 인해 시안분의 배출을 줄이기 위해 시안화아연 대신 산화아연이 된다. 즉 알칼리성 용액중에서 산화아연과 시안화나트륨을 반응시켜 시안화아연을 생성시킨다.



또한 시안화 아연은 가성 소오다와 반응하여 수용성착염인



시안화아연산나트륨이 되고 이것이 해리되어 생성된 시안화나트륨을 유리 시안화나트륨(Free - Cyanide)이라 한다. 또한 가성소오다용액의 농도가 낮은 경우에는 다음과 같은 반응에 의해 시안화아연산나트륨이 아연산나트륨과 함께 생성된다.



아연 도금은 도금된 후 변색되기 쉽고 습한 공기 중에서 백색 반점이 생성되므로 크로메이트 처리를 하여 내식성을 수배향상시키고 광택있는 미려한 도금면을 얻을 수 있다. 이것을 유니크롬(Unichrome) 이라고도 하며 아연 도금의 후처리로서 크로메이트 처리가 행해진다. 크로메이트 처리의 원리는 아연 도금액의 일부를 용해시키고 크롬산아연을 함유한 피막을 생성시키는데 있다. 처리액은 크롬산과 중크롬산나트륨($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)을 주체로 여기에 황산 및 질산을 가하여 조제하며, 크로마이트 조성 액의 pH가 0 ~ 1.5일 때 옅은색, pH 1.0 ~ 3.5일때 착색 피막이 된다.

Fig. 6과 Table 7은 Zn-Cr 도금의 흐름도와 공정별 작업내용을 나타내었다.

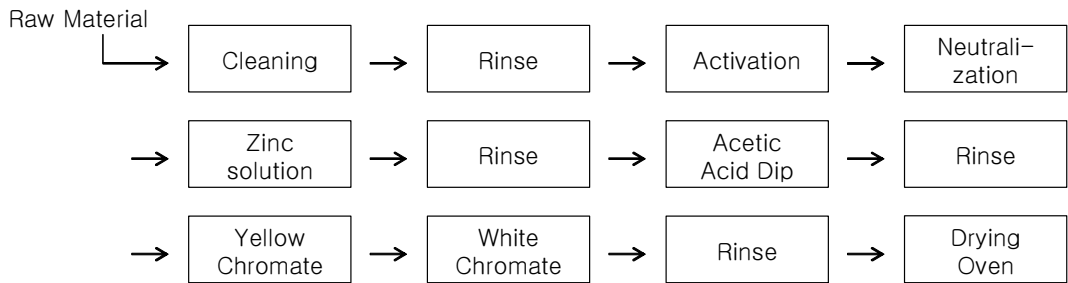


Fig. 6. Flow chart for zinc plating baths.

Table 7. The facility system of Ni - Cr plating process

공 정	주 요 작 업 내 용
탈 지	약 60℃온도에서 피도금물의 표면에 부착되어 있는 유지, 산화물, 금속염, EH는 기타 오물을 알칼리로 용해하여 제거함
수 세	탈지과정 중 피도금물에 묻어 나오는 알칼리성분을 용수에 침적함으로써 제거함
알칼리처리	피도금물을 부식시키기 위하여 가성소다 용액을 사용하여 금속표면을 용해하여 제거함
수 세	피도금물에 묻어 나오는 알칼리성분을 용수에 침적함으로써 제거함 (3회)
알칼리처리	피도금물의 광택을 제거하기 위하여 표면을 부식시킴
수 세	상온의 용수에 침적하여 세척 (2회)
화성처리	피도금물의 표면에 원하는 만큼의 광택을 복원하기 위해 인산 및 질산용액을 이용하여 화학피막을 형성
수 세	상온의 용수에 침적하여 세척 (3회)
산 처 리	5% 질산용액을 이용하여 세척
수 세	상온의 용수에 침적하여 세척 (2회)
산 처 리	15~30℃에서 황산을 이용하여 전기화학적으로 산화피막 형성
수 세	상온의 용수에 침적하여 세척 (4회)
산 처 리	황산을 이용하여 전기화학적으로 산화피막 형성
수 세	상온의 용수에 침적하여 세척 (2회)
탕 세	60~70℃의 용수에 침적하여 세척 (1회)

5. 도금 폐수 특성

1) 도금폐수의 발생 특성

도금폐수는 도금공정에서 발생하는 폐수를 말하며, 도금공정에 첨가되는 약품과 도금조의 형태에 따라서 오염성분과 폐수 발생량이 달라진다. 도금폐수는 BOD, SS농도가 낮고, 산성또는 알칼리성이며, 크롬, 구리, 니켈, 아연, 철 등의 중금속과 유독한 시안화물을 함유하는 것이 특징이다.

도금은 크게 전기도금과 화학도금으로 구분된다. 일반적으로 도금공정은 전처리 공정인 탈지공정과 산·알칼리 처리공정, 주 공정인 도금공정 및 마무리 공정인 건조공정으로 구분된다.

가) 전처리 공정

도금할 때 소재에 기름이나 이물질이 부착되어 있으면 불량품이 되기 쉽다. 따라서 부착물의 제거가 매우 중요하며, 부착물을 제거하기 위한 여러 가지 방법이 취해지며 전처리 공정의 대부분을 차지한다. 전처리 공정에 사용되는 약품은 탈지제, 세제 등이다. 탈지제는 보통 알칼리 탈지제로서 알칼리염류를 주로 한 계면활성제와 트리폴리인산소다 등과 킬레이트, 규산소다, 인산소다류가 사용된다. 최근에는 계면 활성제와 킬레이트제 함량이 높은 저온탈지제가 개발되어 사용되고 있다. 자동 도금에서는 탈지와 산세가 동시에 행해지며 황산, 염산과 계면활성제가 함유된 산성탈지제가 사용된다.

그 밖에 용제탈지제로서 트리클로로에틸렌 등이 사용되고 있으나 유해물질로 지정되어 대체 약품의 개발이 시급하다.

산세 공정에서는 황산, 염산, 인산, 크롬산 등의 산류와 과산화수소, 산성불화암모늄 등이 사용되고 있어 이것들이 폐수에 포함되어 배출된다.

나) 도금공정

전처리공정에서 소재에 부착된 불순물을 제거한후 도금공정으로 옮겨진다. 도금 공정에서는 도금 종류에 따라 시안화구리, 슬퍼닐 니켈, 황산크롬, 시안화아연 등 여러가지 약품이 사용된다. 도금의 종류가 많을수록 여러 가지 약품이 사용되므로 폐수 중에 포함된 성분도 다양해진다.

도금 작업은 전자동 장치를 사용하는 경우와 수동으로 구분되며, 작업형태에 따라 폐수발생량이 달라진다. 수동작업에서는 시간대와 작업자의태도에 따라 폐수변동폭이 매우 크다. 또한 전자동 도금공정이더라도 도금소재의 형상에 따라 폐수의 성상이 달라진다. 소규모 사업장에서는 수동작업이 대부분이며,여러가지 소재를 사용할 뿐만아니라 대부분 두가지 이상 도금하기 때문에 폐수의 성상도 복잡하다. 이때 따라서 폐수처리 복잡하고 어려워진다. 도금 폐수에는 도금 약품이 포함되어 있으므로 이들을 적절하게 처리하는 것이 필요하다. 시안, 크롬, 중금속은 이미 규제되고 있으므로 각각의 처리방법에 따라 처리하면 되지만, 설치를 검토하여야 한다. 앞으로 N, P, COD 등의 규제에 대비하여 새로운 처리 방법의 설치를 검토하여야 한다. 일반적으로 도금폐액은 평상시에는 농도가 낮은 편이지만, 노화폐액을 새로 바꿀 때에는 매우 농도로 배출된다.

다) 마무리 공정

도금되어 나온 제품은 마지막 마무리 공정에서 건조시켜 포장되어 제품으로 출하한다. 불량품은 가공된 도금을 벗겨내는(박리공정)으로 들어간다. 도금을 벗겨내는 방법에는 전해법과 화학법이 있으며 모두다 산화제, 산화촉진제 등의 약품이 사용된다. 주요 약품은 청화소다, 황산, 가성소다, 방향족니트로화합물 등이다. 이 공정에서 폐수는 평상시 배출되지 않고 노화폐액을 갱신할 때에만 배출된다.

도금 폐수는 도금 공정을 포함해서 단위 공정 사이의 수세공정에서 주로발생된다. 불량품을 줄이기 위해서는 수세공정의 역할이 중요하며 세척단계가 많아진 만큼 폐수 발생량도 증가한다. 이외에 도금탱크에서의 누출, 도금조의 교체 등으로 인해 폐수가 부정기적으로 발생된다.

도금폐수의 성상은 크게 산·알칼리 폐수, 시안계 폐수 및 크로마이트계 폐수로 구분된다. 도금공정은 다양하여 특정한 오염물질의 양과 농도를 예측하기는 어렵지만 일반적인 동, 니켈, 크롬, 아연도금공정에서는 크롬, 구리, 시안화합물, 질소화합물 등이 함유된 폐수가 배출된다. 도금폐수 처리방법은 각각의 폐수발생 계열별로 분리해서 처리하는 분리라인 공정폐수 처리방식과 발생초기부터 혼합해서 처리하는 혼합라인 공정폐수 처리방식으로 구분되는데 폐수 처리비용 절감과 안정성 확보 측면에서 분리라인 공정이 훨씬 유리하다.

Fig. 7에 도금폐수 처리공정의 흐름도를 나타내었다.

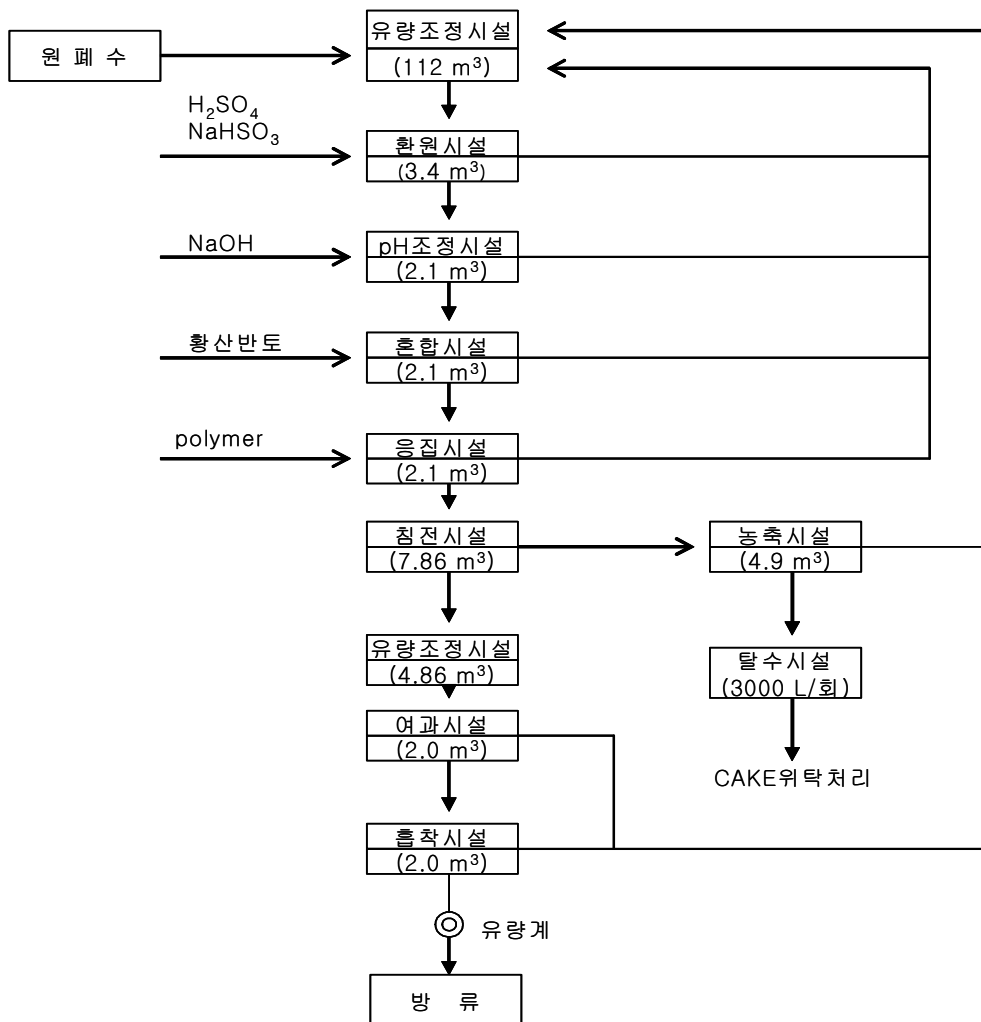


Fig. 7. Structure of the plating factory wastewater treatment process.

2) 도금 공정 폐수의 조성

가) 시안화물 폐액

시안화물 폐액은 도금조, 시안용액 침지액 등의 폐액이며, 비교적 농도가 높다. 폐액이 가끔 일시적으로 배출되기 때문에 액량을 수용할 수 있는 용량의 저류조를 비치하여 저류한 후, 다른 묽은 폐수와 혼합하거나 서서히 배출하면서 다른 폐수와 함께 처리해야 한다.

나) 시안 세정폐수

수세탱크에서 평상시 배출되는 폐수이며 시안농도는 시안화물폐액에 비해 낮다.

다) 산 처리 폐수

오래된 산욕의 폐액으로서 강한 산성이며비교적 농도가 높다. 시안화물 폐액과 같이 일시적으로 배출되기 때문에 저류조를 설치하여 저류한후 소량씩 유출시켜 크롬산폐수 처리법에 의거 처리하거나 알칼리성 폐수의 중화에 사용할 수 있다.

라) 산 처리 후 세정폐수

수세탱크에서 평상시 유출되는 폐수로서 농도가 낮으므로 크롬산 폐액의 희석액으로 사용된다.또 크롬산 폐수액이 없을 경우에는 알칼리성 폐수의 중화에 사용한다.

마) 크롬산 폐액

크롬을 함유한 세정폐수는 산처리 세정폐수와 같이 처리하는것이 좋다. 농후한 도금폐액은 다른 탱크에 저류하여 별도로 처리하거나 천천히 유출시켜 크롬 세정 폐수와 혼합하여 처리한다.

바) 농 알칼리폐액

알칼리세정폐액은 정기적으로 일시에 배출되며 강한 알칼리성이고 농도가 매우 높다. 오염성분은 비누, 유지 및 부유물이며, 산 폐액의 중화제로 사용한후 처리하는 것이 좋다.

사) 기타폐수

위에 열거한 폐수 외에 금속이온 함유폐수와 비누, 기름, 부유물을 함유한 폐수를 혼합하여 pH를 조정하고 침전처리한 후 방출하는 것이 좋다. 한편 냉각수, 잡용수 등과 같이 오염물질이 포함되지 않은 사용수는 가급적 다른 폐수와 분리하여 진한 폐액의 희석제로 사용하도록 계획한다.

Table 8에 도금폐수의 유해성분과 그 주요 발생원을 나타내었다.

Table 8. The hazardous compounds and the sources in the plating waste water

유 해 성 분		발 생 원	
		폐 수	농 후 폐 액
액체 유기물	유지류 · 계면활성성제	탈지공정	탈지액
고체 유기물	연마재 · 활성탄 · 금속분	각종공정	각종폐액
시 안	시안화물 NaCN, KCN 등	알카리성세정공정 전해세정공정 배럴 연마공정 도금공정	알칼리세정액 전해세정액 배럴 연마액 도금액
	시안착화합물 Na ₂ Zn(CN) ₄ Na ₂ Cd(CN) ₄ Na ₃ Ag(CN) ₄ Na ₂ Ni(CN) ₄ Na ₃ Cu(CN) ₄ NaAu(CN) ₂ Na ₄ Fe(CN) ₆	아연도금공정 카드뮴도금공정 은도금공정 동도금공정 금도금공정	아연도금액 카드뮴도금액 은도금액 니켈도금박리액 동도금액 금도금액 전해세정액
크롬	Cr ₂ O ₇ ²⁻	도금공정 크로메이트공정 에칭공정	크롬도금액 크로메이트액 에칭액
금속	Al Cr · Fe · Ni · Cu · Zn · Ag · Cd · Sn · Au · Pb등	알루미늄공정 각종공정 에칭공정	에칭액
산	HF · HCl · HNO ₃ H ₂ SO ₄ · H ₃ PO ₄	에칭공정 전해연마공정	에칭액
알카리	NaOH · KOH등	탈지공정 각종공정	탈지액

6. 도금폐수의 처리 방법

1) 도금폐수 처리방법

도금폐수의 대표적 오염성분은 시안과 크롬 등의 중금속이다.

시안화합물은 생물체에 매우 유독(치사량 : KCN 0.15 mg)한 것으로 알려져 있다³¹⁾. 따라서 시안이 함유된 폐수는 안전하게 처리하여 배출기준 이하로 방류하지 않으면 안된다.

크롬 화합물은 직업성 발암물질로 지정되어 있으며, 호흡기를 통하여 신장이나, 폐 등에 장애를 주며, 피부궤양, 자극성 피부염 및 폐암 등을 유발한다.

또한 6가 크롬이온은 특정유해물질로 분류되며, 3가크롬이온 보다 독성이100배 이상 강하다고 알려져 있다³¹⁾.

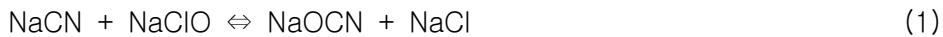
시안 함유 폐수처리방법에는 알칼리 염소주입법, 과산화수소에 의한 산화처리법, 오존산화법, 활성탄 흡착법, 생물학적 처리법 등이 있다^{32~38)}. 이들 중에서 가장 보편적인 방법은 알칼리성 염소주입법이다. 과산화수소 산화법은 산화제가 고가이고, 오존 산화법은 시설비와 유지관리비가 많이 들기 때문에 사용되지 않으며, 생물학적 처리법은 저농도일 때 살수여상법이나 활성슬러지법 등이 사용되고 있으나, 실제로는 여러가지 문제점들이 많아 활용하기 어렵다³⁹⁾.

6가크롬 함유폐수의 처리방법⁴⁰⁾에는 환원침전법, 이온교환법, 전기화학적처리법(전해 환원법), 역삼투법, 증발회수법, 이온정화법 및 흡착법 등이 있다. 이들 방법 중 Cr^{6+} 을 Cr^{3+} 으로 환원시킨 후 알칼리를 이용하여 수산화크롬 $[Cr(OH)_2]$ 으로 침전시키는 환원 침전법이 주로 이용되고 있으나, 이 방법은 약품비가 많이 들고 슬러지 발생량이 많다는 단점이 있고, 특히 크롬폐수가 시안과 혼합되어 있을 때는 착염을 형성하기 때문에 처리하기 어려운 문제점이 있다⁴¹⁾. 또한 이온교환법, 흡착법 및 증류법등은 고농도일 때는 회수라는 측면에서 효율적이거나 저농도일 때는 에너지가 많이 들고 이온교환수지와 흡착제의 값이 비싸기 때문에 경제성이 적다.

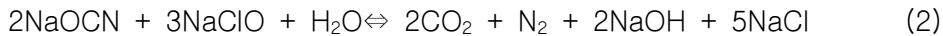
2) 시안계 폐수

시안폐수의 처리방법에는 알칼리염소법, 식염전기 분해법, Ferrite법, 이온교환수지법 등이 있으며, 알칼리염소법에서는 폐수를 알칼리성으로 한 다음 차아염소산나트륨을 주입하여 시안을 독성이 없는 N₂와 CO₂로 분해시킨다. 이들의 반응식은 다음과 같다.

■ 1단계



■ 2단계



■ 3단계



1단계 반응은 반응식대(1)과 같이 NaCN이 즉시 NaOCN으로 전환되지 않고, CN⁻이 다음 두 반응을 거쳐 HO-CN을 생성한후 진행된다. 먼저 CN⁻은 HOCl과 반응하여 염화시안을 생성한다.



염화시안은 가수분해되어 시안산이 된다.



이 반응은 중성에서는 천천히 일어나지만 알칼리성에서는 매우 빠르다. 특히 pH 10.5이상에서는 거의 순간적으로 일어난다. 염화시안의 독성이 매우 강하기 때문에 반응(4)와 (5)의 반응시간은 짧게 하기 위해서는 pH를 10.5이상으로 유지하는 것

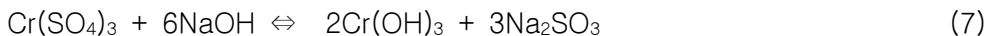
이 좋다 시안 분해효율을 높이기 위해서는 단계 반응조의 조건을 pH10.5이상, 산화환원(ORP) 300 ~ 500 mv, 반응시간은 30분 ~ 1시간으로 유지하는 것이 좋다. 이와 같은 처리방법에서 Zn²⁺, Cd²⁺의 시안화 착염은 쉽게 분해되지만 Cu²⁺, Ni, Fe²⁺의 착염은 천천히 산화분해되므로 반응시간이 더 길어져야 한다⁴²⁾.

3) 크롬계 폐수처리

크롬도금액은 Cr⁶⁺의 크롬산이 처리의 주체이다. 처리 방법은 크롬을 침전 제거하며, 우선 Cr⁶⁺을 Cr³⁺으로 환원시킨다. 환원반응의 효율을 높이기 위해 pH를 3이하로 조절하고 환원제로서 NaSO₃을 주입하면 다음 반응이 일어난다.



이 반응에서 폐수의 색깔이 등적색에서 청록색으로 변하기 때문에, 반응정도를 육안으로 판별할 수 있다. 반응시간은 30분 정도이며 환원전위 250 mV이하로 한다. 환원반응이 끝난 후 중화조에 NaOH를 주입하면 다음 반응이 일어난다.



중화조의 pH는 8 ~ 9부근이 적당하다. 중화제로 Ca(OH)₂를 사용하면 크롬수산화물의 침전물이 재용해되지 않지만 NaOH를 사용하면 pH 변동에 따라 재용될수 있으므로 주의해야한다⁴²⁾.

7. 도금폐수의 고도처리

1) 질소 제거

가) 종속영양미생물 탈질공정

수중의 질소 성분과 유기물질을 효과적으로 제거하기 위해 개발된 공정이 MLE(Modified Ludzack Ettinger)이다. MLE공법은 폭기조에서 부유미생물의 활성을 이용하여 유기성질소와 암모니아를 질산화하고, 질산화 된 슬러지를 내부반송에 의해 탈질조로 이동시켜 생물학적 탈질반응에 의해 탈질소화하는 공법이다.

도금폐수의 원수 중의 암모니아성 질소는 선행 처리되는 시안 산화공정에서 거의 완벽하게 분해되므로 유기성질소 제거를 위한 내부반송은 필요하지 않다. 즉, 포기조에서 질산화 및 유기물 산화뿐만 아니라 탈질조에서 과량 투여된 외부탄소원의 산화와 활성미생물의 배양 기능까지 수행된다. Fig. 8에 MLE공법의 모식도를 나타내었다.

활성미생물이 질소성분을 생물학적으로 제거하는 역할을 수행하면, 활성미생물은 부유성장 방식과 부착방식으로 구분된다. 부유성장 방식은 탈질조 및 포기조로 구성되며 활성미생물에 의해 환원되는 질소의 양을 기준으로 공정설계 및 유지관리가 수행된다. 부착성장 방식은 접촉 여재에 부착된 활성슬러지의 활성을 이용하므로 공정은 접촉여재 비표면적당 부하되는 질산성질소와 유기물질의 양을 기준으로 설계한다.

MLE공정은 질소성분과 유기물 제거를 목표로 설계되기 때문에 하수처리장에서 인 성분까지 제거하기 위해 탈질조 앞에 혐기조를 설치하여 생물학적 방법(인 방출/과잉섭취)으로 제거하지만, 도금폐수의 경우 질산성질소의 농도가 매우 높기 때문에 생물학적 방법을 적용하여 인을 제거하기는 어렵다.

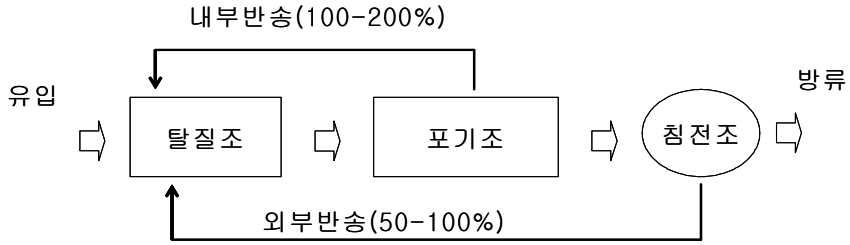


Fig. 8. Schematic diagram of the MLE Process.

그러므로 도금폐수의 인 성분은 가급적 화학적 처리 과정에서 제거하도록 설계하는 것이 좋다.

나) 독립영양미생물 탈질공정

C/N비가 낮은 무기성 질소를 효과적으로 제거하기 위해 독립영양미생물의 활성을 이용한 황 탈질공정이 최근 개발되었다. 황 탈질공정에서는 황 탈질 박테리아가 부착 성장할 수 있는 입자상 황이 필요하며, 독립영양미생물 공법이므로 유리된 탄소원 즉, 알칼리도가 요구된다.

Fig. 9는 황 탈질공정 모식도를 보여주고 있다. 황 탈질 공법을 이용한 무기성질소 제거공정은 충전탑 형식으로 설치되며, 상향류 또는 하향류 방식으로 운전된다. 황탈질박테리아를 과립형 황 접촉여재에 부착시켜 무기성 질소를 제거하므로 유지관리가 용이하고, 외부탄소원이 필요하지 않기 때문에 유지관리비가 적게 드는 장점이 있다.

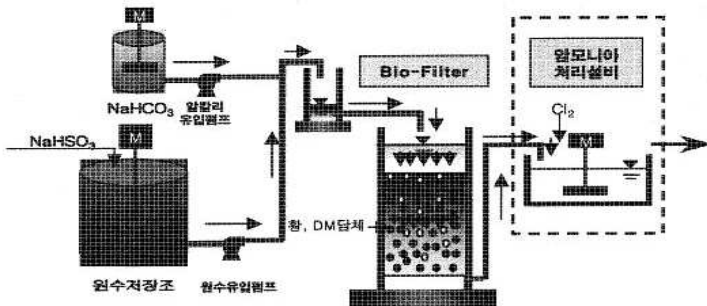


Fig. 9. Schematic diagram of the general process.

반면에 황 탈질반응을 수행하기 위해서는 알칼리도 보충이 필수적이며, 반응 부산물로 생성되는 황산화물에 의한 토양 및 수계의 산성화와 원수의 암모니아 농도 변동에 대한 대처능력이 매우 낮다는 단점이 있다. 또 역세척 시 질소가스를 효과적으로 배출하는 시스템이 갖추어져야한다. 생성된 질소기포가 유출되지 않고 접촉여재의 공극에 부착되어 있으면 생물반응기에 부수압이 생겨 탈질 효율이 저하된다. 황 탈질공정은 미생물 대사에 무기 탄소원이 사용되어 탈질시 알칼리도가 소모되기 때문에 알칼리도가 낮거나 질산염농도가 높으면 수소이온의 생성으로 인해 pH가 낮아져서 탈질반응이 더 이상 진행되지 않기 때문에 지속적으로 알칼리를 공급해주어야 한다. 또한 고농도의 질산성 질소를 탈질 할 경우 부산물로서 황산염이 다량 발생한다^{43),44)}.

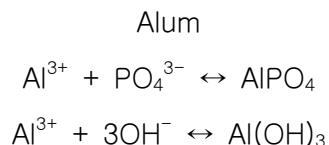
2) 인 제거

가) 물리·화학적 제거방법

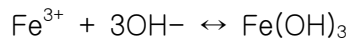
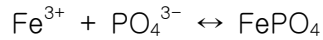
(1) 금속염에 의한 응집 침전법

응집 침전법은 알루미늄염과 철염을 첨가하여 인을 불용성 인산염으로 만들어 제거하는 방법이며, 응집제로는 Alum, Sodium aluminate, 염화제1철, 염화제2철, Ferrous sulfate 등이 주로 사용된다. 이들 응집반응에서 알칼리도가 소모되므로 알카리도가 낮은 경우에는 보충 해주어야한다.

반응기전은 다음과 같다.



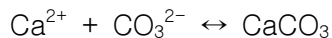
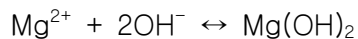
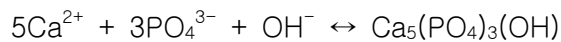
Fe(III)



(2) Lime을 이용한 제거법

최초침전지 또는 최종침전지의 유출수에 Lime을 첨가하여 인을 제거하는 방법이다. Low lime system은 pH 9.5이하, High lime system은 pH 11.3이상으로 유지한다. 그러나 Lime 주입량이 인의 양에 따라 결정되지 않고 알칼리도에 의해 결정되므로 처리비용이 많이 들고 슬러지 발생량이 많다.

반응기전은 다음과 같다.



나) 생물학적 인 제거방법

대표적인 생물학적 인 제거공정은 Phostrip, SBR, A/O process 등이며 이들 공정을 변형하여 설계된 많은 공정들이 있다. 공정의 선정 기준은 BOD/P의 비율이 20이하이면 유입수의 BOD 부하에 비교적 영향을 받지 않는 Phostrip공정이 유리하고 20이상이면 다른 공정이 유리하다.

(1) Phostrip process

생물학적 방법과 화학적 방법을 조합한 공정이다. 폭기조에서 인을 과잉 섭취한 미생물을 침전조에서 분리한 후 일부를 탈인조에서 8~12시간 혐기성상태를 유지시켜 세포 외로 방출된 인을 Lime으로 침전시켜 제거한다. 또한 침전조에서 분리된 슬러지의 일부를 폐기함으로써 인을 제거한다.

이 공정의 장점은 유입수의 BOD부하에 큰 영향을 받지 않고 유출수 중 인의 농

도를 1 mg/L 이하로 유지할 수 있다는 것이며 상당량의 인이 Lime 슬러지로 제거되어 과잉으로 함유하는 슬러지보다 처리가 용이하다. 또한 Lime 주입량이 Alum이나 금속염과 달리 제거될 인의 양보다는 알칼리에 의하여 결정되고 탈인조 상등액이 총 유입 하수량에 비해 아주 적으므로 인을 침전시키기 위해 소요되는 Lime의 양은 순수 화학적 처리방법보다 적어 약품비가 절감된다.

(2) A/O process

A/O공정은 본래 탄소화합물과 인 제거를 위하여 개발되었는데, 생물학적 인 제거에 활용하기 위하여 특별히 설계되었다. 전형적으로 혐기성조와 호기성조는 각각 같은 크기가 되게 여러 개의 칸막이로 나뉘어져 있으며 완전 혼합조다. 반송 슬러지는 유입수와 같이 혐기성조의 처음 칸막이조 내로 반송된다.

이 Process는 반송 슬러지와 함께 혐기성조로 반송된 질산염의 제거를 위한 예비조가 없기 때문에 질산화가 일어나지 않을 때 가장 효율적이다. 이 Process에서 탈질은 호기성조에서 질산화를 위한 충분한 체류시간을 가질 때 가능하다. 탈질은 질산염의 제거를 위한 무산소조가 없기 때문에 충분한 정도로 달성되기가 어렵다.

한편 방류수에 함유된 부유물질(SS) 역시 인을 다량으로 함유하고 있으므로 일반적인 인의 방류기준을 만족하기 위해서는 방류수의 여과장치가 필요하다.

(3) Sequencing Batch Reactor(SBR)

SBR공정은 최근 공정제어 기술과 고효율 산기장치가 개발됨에 따라 많이 설치되고 있으며 단일 반응조를 사용한다. 반응조에 유입된 하수를 혐기성 상태에서 교반하여 발효반응과 함께 탈인균의 인 방출을 유도하고 호기성 상태에서 인을 과잉 섭취하게 한 후 침전처리공정을 거치는 Process이다.

다) 생물학적인 질소·인 동시제거 방법

(1) A₂/O process

A₂/O Process는 기존의 A/O 공정의 혐기성조와 호기성조 사이에 Anoxic tank를 첨가하여 질산화물과 인등을 동시에 제거하는 공정으로 반송 슬러지의 질소산화물(NO₃)의 함량을 감소시켜 탈인 과정에서의 질소산화물의 영향을 줄일 수 있다. 호기성조로부터 탈질조로의 순환은 대개 유입수의 100 ~ 300%에 달하며 인 제거율은 A/O공정에 비해 떨어지나 40 ~ 70%의 질소를 제거 할 수 있다.

(2) Five-stage Bardenpho process

A/O, A₂/O 공정들과는 대조적으로 낮은 유기물 부하에서 질소제거의 효율을 높이기 위해 설계된 것으로써 기존의 Bardenpho 공정에 혐기성조를 첨가해 인을 제거할 수 있게 만든 공정이다. 유입수와 반송 슬러지가 혼합되어 혐기성조에서 발효반응과 인의 방출이 진행되고 내부에서 반송된 혼합액과 함께 첫 번째 탈질조에서 공정내부에 발생된 질소산화물의 70% 정도가 용해성 BOD와 함께 제거된다. 다음 호기성조에서 BOD, NH₄, 인이 제거되고 두 번째 탈질조에서 미생물이 분해되어 생성된 탄소원을 이용하여 탈질반응이 일어난다. 마지막 호기성조는 침전조에서 혐기성 상태가 된 미생물로부터 인이 방출되는 것을 막는다.

III. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 토양컬럼을 반응조로 사용하여 토양컬럼 내에 토양과 폐굴껍질을 실험에 따라 다르게 충전하여 회분식 실험과 연속식 실험을 수행하였다. 토양컬럼을 이용한 회분식 실험에서는 질산화 미치는 폐굴껍질의 효과, 탈질에 미치는 활성 슬러지 첨가량 등을 검토하였으며 또한 회분식 실험에서 얻어진 결과를 토대로 질소와 인 제거를 위한 연속식 실험을 수행하였다.

1. 실험재료

1) 토양

본 실험을 위한 토양은 C 대학교의 토양 중 상부 약 5 cm를 제거하고 깊이 20 cm내에서 취한 것과 마사토를 1 : 1로 섞어 그늘지고 통기성이 양호한 곳에서 약 1주일 정도 통풍 건조시킨 후 직경 5 mm의 체를 사용하여 일정 크기의 토양만을 사용하였다. 토양의 성상을 알아보기 위해 토양의 성분 함량을 측정하였고 양이온 치환용량(CEC : cation exchange capacity), 유기물 함량(OM : organic), 유효인산(P_2O_5), pH를 측정하였다.

2) 폐굴껍질(Waste Oyster Shell)

본 실험에 사용된 폐굴껍질은 남해안 일대에서 다량으로 폐기처분되고 있는 굴껍질(Oyster Shell)을 수거하여 흙과 같은 불순물 제거를 위해 증류수로 1회 세척한 후 충분히 자연건조 시켰다. 자연건조 된 폐굴껍질을 분쇄하여 체로 분리해 선별한 후 토양컬럼의 첨가제로 사용하였다.

3) 활성슬러지

본 실험에 사용된 활성슬러지(activated sludge)는 G시에 위치한 하수종말처리장의 반송슬러지를 반입하여 실험실에서 탈질을 유도하기 위해 합성하수로 30일 정도 순화 시킨 후 실험에 사용하였다.

4) 유입수

토양컬럼을 이용한 도금공장 유출수의 질소와 인 제거 실험에 이용된 광주시내 J도금공장의 유출수의 성분은 Table 9와 같다. 탈질실험에서는 필요한 탄소원을 공급하기 위해 메탄올을 C/N 4.45:1 비율로 공급하였다.

Table 9. Characteristics of influent in this nitrification experiment

Components	Concentration(mg/L)	Remarks
T-N	117.6 ~ 175.68	Nitrogen Source
NH ₄ -N	108.65 ~ 168.35	
NO ₃ -N	0.368 ~ 7.36	
NO ₂ -N	0.005 ~ 3.23	
T-P	12.13 ~ 58.32	Phosphorus Source
COD	52 ~ 142	Carbon Source
pH	4.79 ~ 7.26	

Table 10. Characteristics of influent in this continuous experiment

Components	Concentration(mg/L)	Remarks
T-N	65.28 ~ 198.56	Nitrogen Source
NH ₄ -N	60.57 ~ 190.35	
NO ₃ -N	0.08 ~ 18.20	
NO ₂ -N	0.0002~ 10.57	
T-P	4.7 ~ 54.1	Phosphorus Source
COD	34 ~ 106	Carbon Source
pH	4.62 ~ 8.23	

2. 실험장치

1) 질산화 토양컬럼

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 10에 나타낸 바와 같이 아크릴(두께 0.5 cm)을 이용하여 각각 내경 11 cm와 길이 32 cm로 제작하였으며 총 용적은 3.04 L이다. 컬럼의 중앙하부에 유입수의 유입구, 외측하부에 유출구를 설치하였고 유입수는 상향류로 정량 펌프를 이용하여 일정하게 공급하였다. 상향류로 유입된 합성하수는 반응장치의 중앙에 설치된 작은 관을 통하여 토양층 중·상부에 도달한 후 중력에 의해 아래로 내려오도록 구성 되어있다. 일부는 모세관 현상에 의해 토양 윗층까지 도달한 후에 아래쪽 방향으로 배출된다. 따라서 주입된 유입수는 토양층 내의 전체를 골고루 통과하면서 토양내의 미생물과 접촉하도록 되어 있고 최종적으로 토양컬럼의 하부에서 유출된다. 이때 토양층 상부의 공기가 토양공극 내에 진입하여 산소를 공급한다.

토양컬럼은 토양의 유출로 인한 유입관 막힘 현상 방지를 위해 모관망을 넣었고, 직경 3 ~ 7 mm의 자갈을 3 cm정도의 두께로 깔고, 그 위에 건조 토양을 충전하여 질산화 토양컬럼으로 사용하였다. 질산화 효율을 증진시키기 위하여 폐굴껍질을 충전한 질산화 토양컬럼은 3 set이며 각각의 반응장치에는 대조군으로 토양만을 충전한 경우, 토양에 10%, 20%의 폐굴껍질을 토양과 혼합한 토양컬럼을 사용하였다. 질산화 토양컬럼의 외부는 빛의 투과로 인한 조류의 광합성을 막기 위해 차광막(알루미늄호일)을 부착하여 반응기 내부를 암실화 하였으며 토양첨가제와 토양을 혼합하였을 때 토양의 중량은 3,000 g이다.

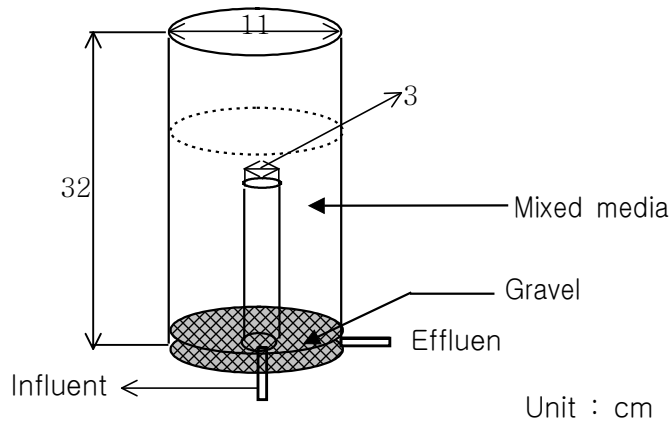


Fig. 10. Schematic diagram of soil column on nitrification.

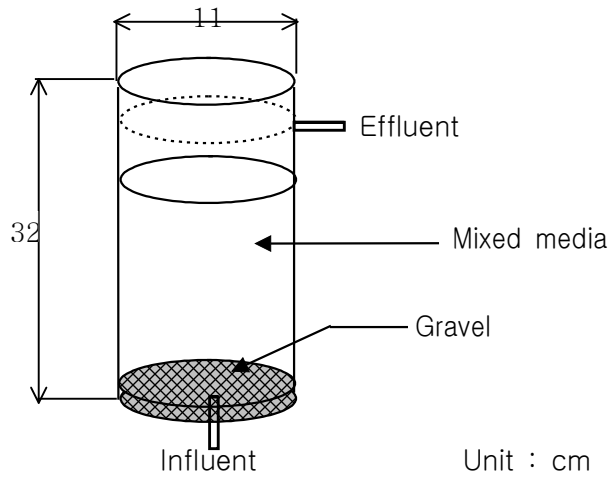


Fig. 11. Schematic diagram of soil column on denitrification.

2) 탈질 토양컬럼

Fig. 11에 나타낸 바와 같이 탈질 토양컬럼은 내경 11 cm와 길이 32 cm의 아크릴로 제작하여 총 반응 용적은 3.04 L로 하였다. 토양 3,000 g을 충전한 컬럼에 활성 슬러지를 혼합하여 실험하였다. 대조군으로 토양만을 충전한 토양컬럼과 활성 슬러지 10%, 20%를 토양과 혼합하여 충전한 3 set의 토양컬럼을 사용하였다. 토

3. 분석방법

토양의 성상분석은 토양화학분석법에 따라 분석하였으며⁴⁵⁾, 본 실험에 사용된 항목 및 방법은 Table 11에 나타내었고 실험분석은 수질오염공정 시험법⁴⁶⁾에 따라 측정하였으며 실험 전, 후 총진 토양의 질산화균과 탈질균의 수를 토양 미생물 실험법⁴⁷⁾에 따라 깊이별로 구분하여 측정하였다. 질산화균의 계수는 MPN법을 사용하여 측정하며 암모니아산화세균에 대해서는 암모니아 산화세균 계수배지⁴⁷⁾에 토양 희석액을 접종한 후 4주간 보온정치해서 배양한다. 암모니아 산화세균에 대해서는 배양종료 후 그리스·이로스베이 시약을 넣어 배지가 붉은색으로 변할 때 양성으로 하여 최확수법으로 균수를 판정한다. 탈질균은 Giltay의 배지에 토양희석현탁액을 접종하여 7일간 배양한 후 짙은 청색으로 변화하고 기포가 과인 시험관의 수를 세어 탈질균수를 산출한다.

토양중의 pH, 유기물함량, 양이온치환용량, 유효인산 등은 토양화학분석법⁴⁸⁾에 따라 분석하였고 토양 시료 10 g을 증류수 50 mL를 첨가한 후, shaker 5분간 진탕 시킨 후 토양 용액의 pH를 측정하였다. 토양 중 유기물함량은 토양화학분석법⁴⁸⁾에 의하여 유기탄소 함량을 구하여 그 값에 환산계수 1.724를 곱하여 유기물의 함량을 구하였다. 토양의 양이온치환용량은 pH가 7.0으로 조절된 Ammoniumacetate 용액 침출법⁴⁹⁾으로 토양의 양이온 치환능력을 구하였다. 유효인산은 Bray NO. 1 침출액으로 진탕 침출 한 토양용액을 발색시켜 정량 분석하였다.

토양분석에서 비중은 KS F 2308법⁴⁵⁾에 의하여 105℃에서 24시간 건조시킨 시료를 일정량 취하여, 토양 입자의 무게와 물의 무게를 비교하고, 측정 시 온도를 보정하여 온도 15℃의 물에 대한 토양 입자의 비중을 구하였다. 투수계수는 KS F 2322법⁴⁵⁾에 의해 직경 10 cm, 높이 12 cm의 몰드에 시료를 자연상태의 건조중량에 맞추어 채워서 완전히 포화시킨 후, 정수위 투수시험기에 의해 투수실험을 하여 투수계수를 구하였다. 실험 토양의 입도는 KS F 2302법⁴⁵⁾에 의해 Sieve #4, 16, 40, 60, 100, 200 6개의 체를 굵은체로부터 가는체를 위로부터 포개어 놓고 흙을 넣어 흔든 다음, 각 체를 통과한 흙의 무게를 계산하여 흙 전의 무게로 나누어, 반

대수지에 가로축을 흙의 입경의 흙 전체에 대한 중량백분율로 표시하고 입도 분포 곡선으로 나타내었다.

제올라이트와 폐굴껍질의 화학성분 조사를 하기 위해 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, AN ISIS310)로 분석하였다.

Table11. Analytical methods and parameters

Parameters	Analytical Methods
pH	pH meter, TOA HM-20S
T-N	UV Spectrophotometric method
T-P	UV Spectrophotometric method
NH ₄ -N	UV Spectrophotometric method
NO ₃ -N	UV Spectrophotometric method
NO ₂ -N	UV Spectrophotometric method
COD _{Mn}	Open reflux method

IV. 결과 및 고찰

1. 토양과 굴껍질의 이화학적 특징

입도가곡선 그래프(Fig. 13)에서 토양의 성분함량은 Table 12과 같다. 토양정화법에 일반적으로 사용하는 토양은 사토 또는 양토가 적당하며²³⁾ 실험에 사용된 토양은 통일분류법에 의해 실트질(SM) 모래 토양임을 확인한 후 사용하였다. 토양의 화학적 특성은 Table 13와 같으며 pH가 비교적 낮은 것으로 나타났으며 이는 토양이 산성화되었음을 알 수 있었다. 포화수분의 함량은 16.3%이었다.

토양의 비중실험을 실시하여 2.63의 결과를 얻었는데, 이 값은 일반적인 모래의 비중 값과 거의 같았다⁴⁹⁾. 장기간에 걸친 유입수 유입으로 예상되는 막힘 현상을 알아보기 위해 투수성 시험을 실시하여 2.807×10^{-3} cm/sec의 결과를 얻었으며 전형적인 모래의 투수계수에 근사한 값으로서⁴⁵⁾, 투수성이 용이하여 막힘 현상 및 유입수의 유·출입에 문제가 없을 것으로 사료된다.

Table 12. Properties of the soil for the experiment

Classification	Test result
Gravel	0.7%
Sand	76.2%
Silt	21.6%
Clay	1.5%

Table 13. Chemical properties of sampled soil

Characteristics	pH (1:5)	O.M (%)	P ₂ O ₅ (mg/L)	CEC(me/100g)		
				K	Ca	mg
Soil	5.35	4.4	59	0.18	11.4	4.06

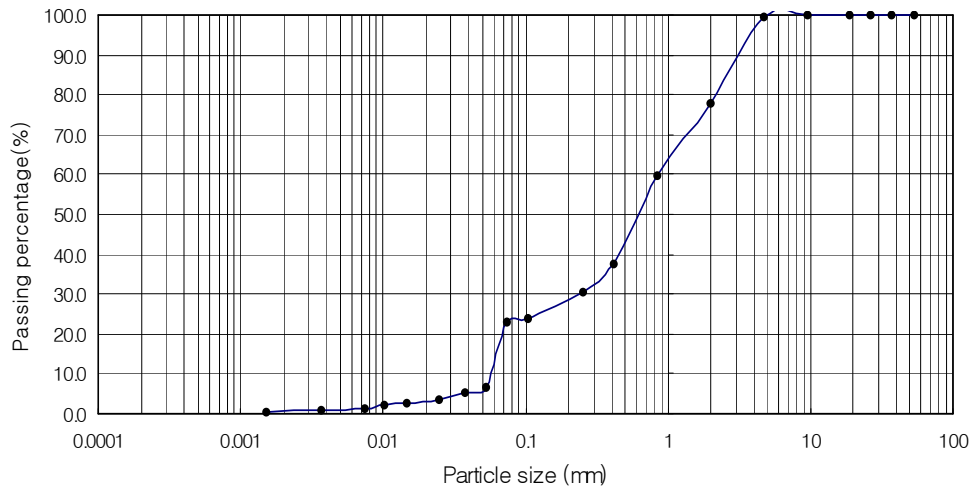


Fig. 13. Particle size distribution curve of soil.

본 실험에서 사용한 폐굴껍질을 X-ray 형광분석결과는 Table 14와 같으며 폐굴껍질은 CaO 97.3%로 대부분을 차지하고 나머지 성분은 미량 함유된 것으로 나타났다.

Table 14. Characteristics of soil and waste oyster shell with in soil column

Components	Packed materials	
	Soil (Wt%)	Oyster shell (Wt%)
SiO ₂	62.40	-
Al ₂ O ₃	20.11	-
Fe ₂ O ₃	8.75	-
MgO	1.81	0.74
CaO	1.33	97.26
P ₂ O ₅	-	-
K ₂ O	2.71	0.49
Na ₂ O	1.41	1.51
TiO ₂	1.48	-

2. 질산화에 미치는 폐굴껍질의 영향

1) 첨가제에 따른 질산화

질산화를 위해 토양컬럼에 폐굴껍질을 첨가하였을 때의 영향을 나타내었다. 폐굴껍질을 첨가하지 않고 토양만을 충전한 토양컬럼(대조군)과 폐굴껍질 10%와 20%를 첨가한 토양컬럼을 사용하였다. 토양만을 첨가한 토양컬럼에서 HRT 48시간일 때 결과는 Fig. 14와 같다. 실험기간 중 $\text{NO}_2\text{-N}$ 와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 1.81 mg/L(0.12 ~ 9.24)와 92.6 mg/L(21.25 ~ 118.61)이고, 실험초기부터 질산화가 일어나 유출수 중의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 증가하다가 18일 쯤부터 유출수의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 평균농도는 92.6 mg/L로 유지되었고, 질산화율은 68.4%이었다. $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 34.52 mg/L(12.34 ~ 51.23)이며 제거율은 74.5%이었다.

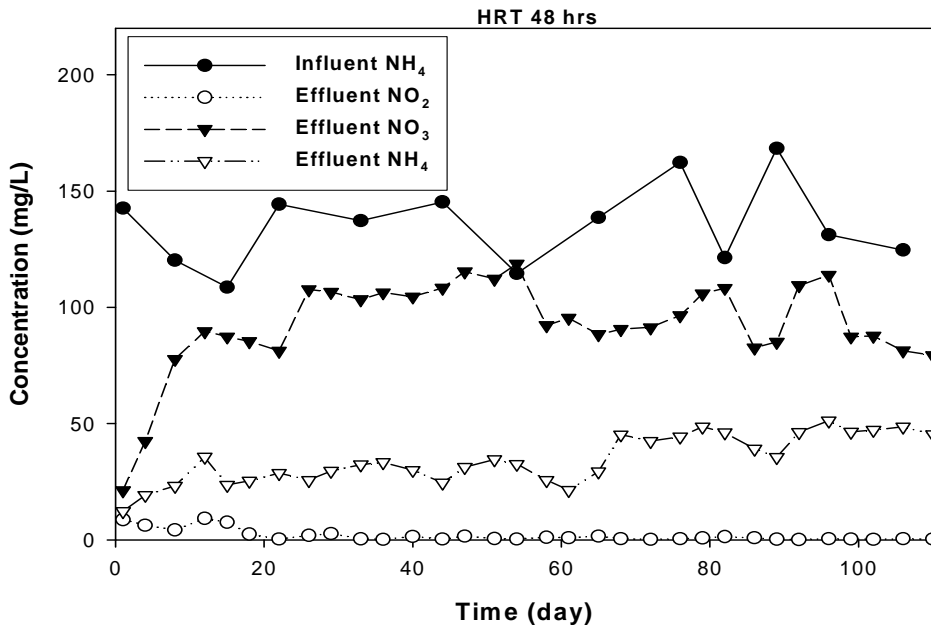


Fig. 14. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with soil(100%).

폐굴껍질을 10%를 첨가한 토양컬럼의 결과는 Fig. 15와 같으며, 실험기간 중 $\text{NO}_2\text{-N}$ 와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 0.94 mg/L(0.03 ~ 6.26)와 110.4 mg/L(46.34 ~ 140.32)이고, 실험 초기부터 질산화가 안정화되어 실험 8일째부터 질산화율은 81.7%이었다. $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 22.02 mg/L(12.99 ~ 31.45)이며 제거율은 83.7%이었다.

폐굴껍질을 20%를 첨가한 토양컬럼의 결과는 Fig. 16과 같으며 실험 초기부터 유출수 중의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 빠르게 제거되었고, 질산화율은 85.8%이었다. 실험기간 중 $\text{NO}_2\text{-N}$ 와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 0.85 mg/L(0.014 ~ 7.64)와 116.16 mg/L(33.13 ~ 145.23) 이고, $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 15.43 mg/L(8.32 ~ 31.23)이며 제거율은 88.6%이었다.

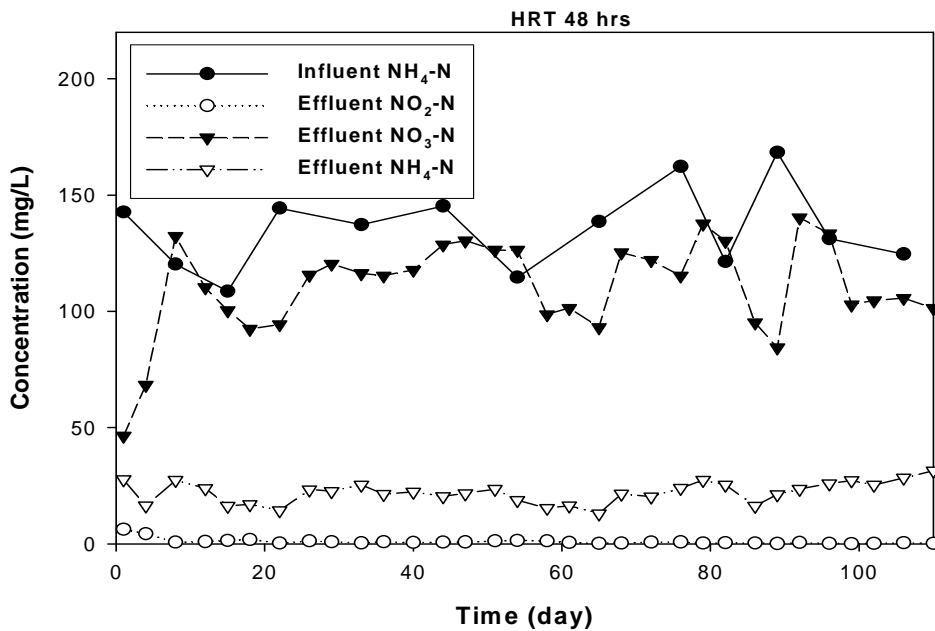


Fig. 15. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with waste oyster shell(10%).

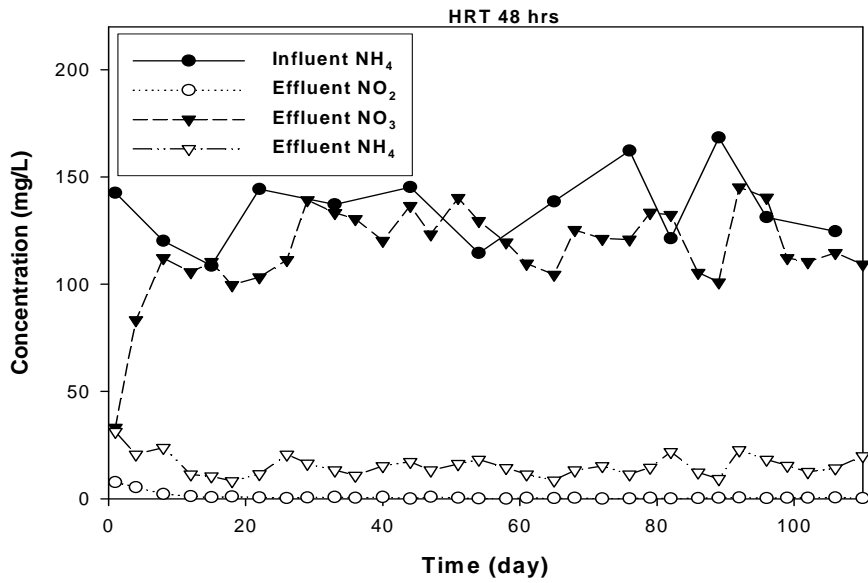


Fig. 16. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with waste oyster shell(20%).

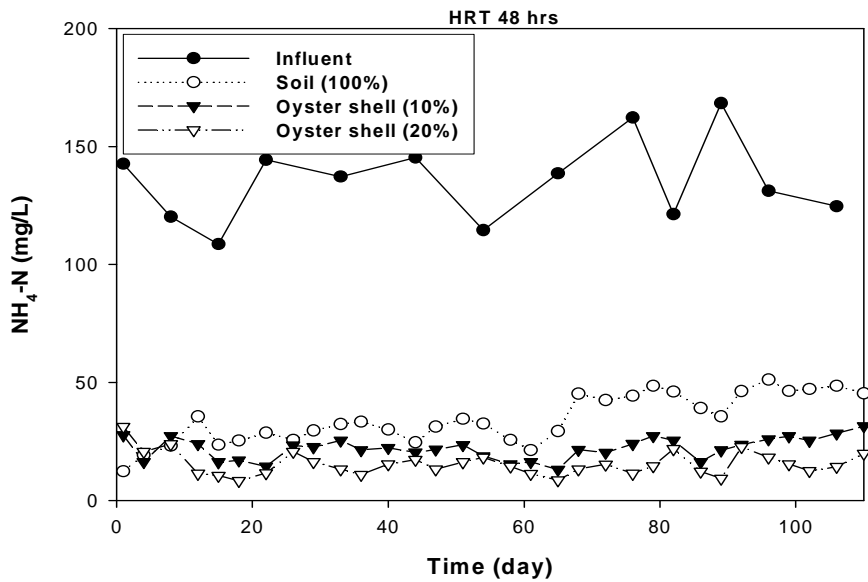
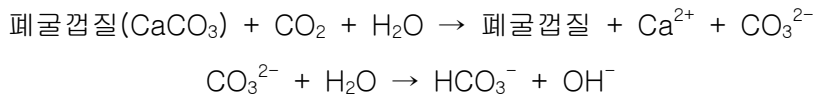


Fig. 17. Variation of $\text{NH}_4\text{-N}$ in soil column packed with and without waste oyster shell.

2) 질산화 토양컬럼의 인과 pH의 변화

Fig. 18, 19는 각각의 토양컬럼에서 질산화가 진행되는 동안의 T-P과 pH변화를 나타내었다. 폐굴껍질에 의한 pH 상승효과에 대해 살펴보면⁵⁰⁾ 폐굴껍질을 첨가할 경우 다음 식과 같이 CO₂를 포함하고 있는 물과 반응하여 알칼리를 생성하므로 pH가 상승하는 것으로 보고하고 있다.



폐굴껍질에 함유된 CaCO₃ 용출과 함께 CO₂가 토양 속에 있는 수분과 작용하여 H₂CO₃를 형성하고 이것이 Ca등과 결합하여 다량의 염기성 물질인 CO₃²⁻와 HCO₃⁻를 생성하는 토양에서 흔하게 일어날 수 있는 메카니즘으로 사료된다. 중탄산염은 쉽게 용해되므로 토양수와 더불어 용탈되기도 하며 작물에 의해 흡수되기도 한다^{51,52)}. 또한 폐굴껍질은 Ca, Mg, Na 등의 알칼리 생성 물질을 함유하고 있으므로 수중에서 CaCO₃의 흡착, 이온교환반응 등의 표면화학적 작용과 pH 상승 효과를 얻을 수 있다고 알려져 있다.

폐굴껍질의 Ca성분을 이용하여 수중의 인을 제거하는 정석탈인법의 최대 특징은 슬러지가 거의 발생하지 않는다는 점과 제거된 인은 자원으로 유용하게 사용할 수 있다는 점이다. 정석탈인법의 인제거원리는 인산이온이 칼슘이온과 난용성염 [Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆]을 생성하는 반응에 기초하고 있다. 기본적인 화학반응식은 다음 식과 같다.



손 등⁵³⁾은 다단토양층을 이용한 하수처리에 관한 연구에서 토양만을 충전하였을 때 90%이상의 인 제거 효율을 나타낸 바 있고, 박 등⁵⁴⁾은 모래와 굴패각을 이용

한 인공습지에서 여재를 모래만 100% 사용한 호기성조에서 약 30 ~ 36%의 제거율을 보였으며, 모래 75% + 굴패각 25%를 혼합한 여재를 사용한 경우에는 11% ~ 40% 정도 더 증가함을 나타낸 바 있다.

본 실험에서의 유입수 평균 농도는 39.8(12.13 ~ 58.32)mg/L로 유입되었고, 실험기간 중 토양 100% 및 폐굴껍질 10% 및 20%를 충전한 경우 유출수 T-P 평균 농도는 각각 28 mg/L(1.61 ~ 51.55), 27.1 mg/L(1.31 ~ 50.95), 26.06 mg/L(1.16 ~ 49.54)이고 제거율은 각각 29.7%, 32.1%, 34.5%이었다.

본 연구에서는 암모니아성 질소 제거를 위해서 뿐만 아니라 인 제거를 위해서 굴껍질 20% 정도 충전하는 것이 바람직 할 것으로 사료된다.

토양컬럼에서 질산화가 수행될 때 pH의 저하방지를 위해 굴껍질을 첨가하였다. 유입수의 평균 pH는 6.4(4.79 ~ 7.26)이다. 폐굴껍질 10% 및 20%를 충전한 경우 유출수 pH는 6.47 ~ 8.26 사이에서 변동될 크게 pH가 저하되지 않았다. 폐굴껍질을 충전하지 않는 토양컬럼에서는 pH가 5.12 ~ 7.3 사이에서 변동하였고, 실험기간이 경과함에 따라 pH가 낮아지는 경향을 보일 뿐만 아니라 실험 80일 이후에는 pH 6 이하로 급격히 떨어지는 경향을 나타내었다. 이와 같이 질산화를 위한 토양컬럼에 폐굴껍질을 충전하면 질산화로 pH가 저하되는 것을 방지할 수 있음을 알 수 있었으나 폐굴껍질의 충전양에 따른 pH 변동 폭은 그다지 크지 않았다.

정 등⁵⁵⁾은 암모니아성 질소제거에서 폐굴껍질 20%를 충전한 토양컬럼에서 질산화가 원활히 이루어지는 것은 알칼리도 보충효과로 인해 pH가 저하 되는 것을 방지하기 때문으로 고농도의 질소를 안정적으로 질산화를 촉진하기 위해서는 토양내의 pH를 증대시켜 주는 폐굴껍질을 첨가하는 것이 타당하다고 보고된 바 있다.

본 연구에서도 폐굴껍질을 20%를 충전 하였을 때 질산화가 가장 잘 일어났다. 따라서 토양컬럼에서 효율적인 질산화를 수행하기 위해서는 폐굴껍질을 20% 정도 충전하는 것이 바람직 할 것으로 사료된다.

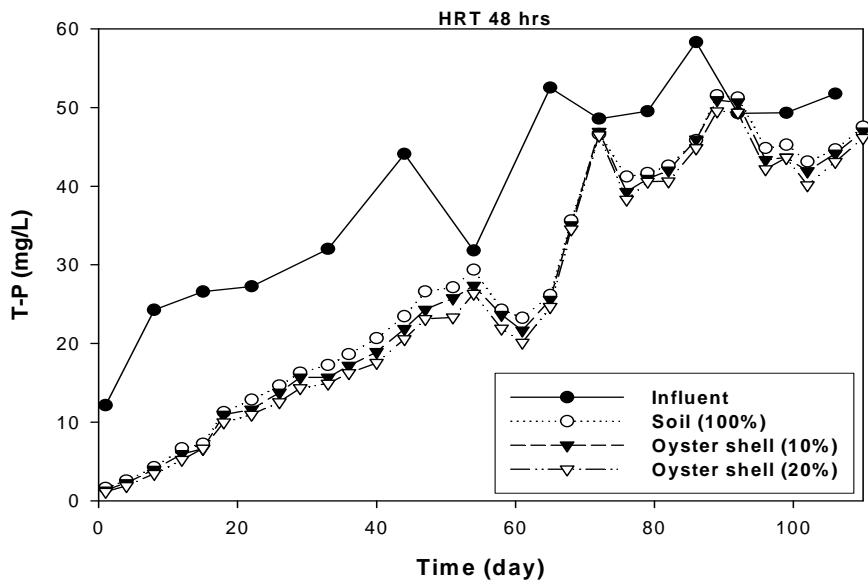


Fig. 18. Variation of T-P in soil column packed with and without waste oyster shell.

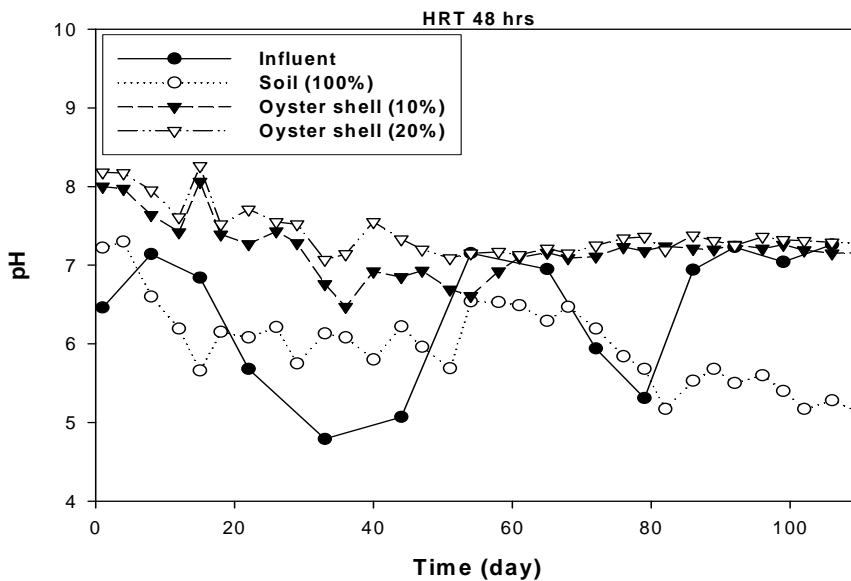


Fig. 19. Variation of pH in soil column packed with and without waste oyster shell.

3) 질산화 토양컬럼의 암모니아 산화세균 증식

질산화 토양컬럼의 미생물 수를 측정한 결과는 Table 15와 같으며, 실험전의 토양 암모니아 산화세균 수는 2.4×10^2 MPN/g · soil 이고, 토양컬럼에 유입수가 유입됨에 따라 암모니아 산화세균이 초기 토양내의 균수보다 증가하였고, 토양컬럼 별로 미생물 수를 측정한 결과에서 폐굴껍질을 20% 첨가한 토양컬럼의 암모니아 산화세균은 $4.9 \times 10^5 \sim 3.3 \times 10^5$ MPN/g · soil으로 가장 높았으며 이는 폐굴껍질에 의한 pH의 유지로 질산화 미생물의 증식이 높은 것으로 사료된다.

유입수가 토양 중에 들어가면 유입수 중의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 은 이온교환에 의해 토양 콜로이드에 흡착된다. 토양에 흡착된 암모니아성 질소는 유입수가 유입된 직후에 토양 중의 수위는 일단 상승된 후에 아래방향으로 유동하기 시작하여 사이폰 작용에 의해 배수되며, 토양 위의 공기가 토양 공극 중에 들어와 산소가 공급된다. 호기적 조건이 된 토양과 질산화 미생물이 활발하게 활동 할 수 있는 pH가 된 토양컬럼 내에서는 질산화가 이루어진다. 상부에서는 토양위의 공기가 토양 공극 중에 들어와 산소가 원활하게 공급되어 실험 결과와 같이 토양컬럼의 상부에서 질산화균의 증가가 뚜렷하였다.

Table 15. Cell number according to packed materials in nitrification soil column

Plant species		Ammonia-oxidizing bacteria (MPN/g · soil)
Soil (100%)	1 ~ 10 cm	3×10^3
	10 ~ 20 cm	2.3×10^3
Oyster shell (10%)	1 ~ 10 cm	3×10^5
	10 ~ 20 cm	3×10^4
Oyster shell (20%)	1 ~ 10 cm	4.9×10^5
	10 ~ 20 cm	3.3×10^5

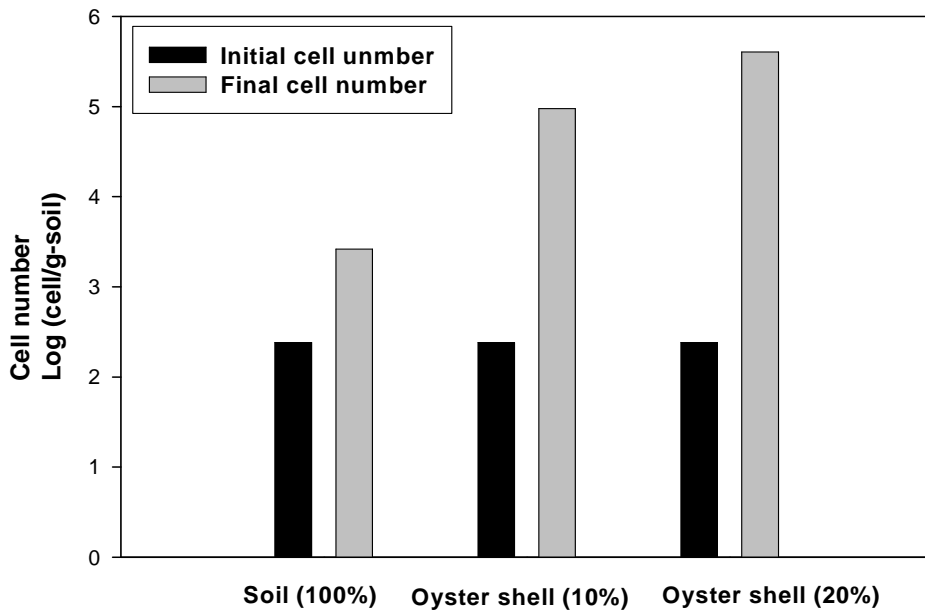


Fig. 20. Variation of cell number with waste oyster shell on nitrification in soil column.

3. 활성슬러지 첨가에 따른 탈질에 미치는 영향

1) 활성슬러지 첨가에 따른 탈질화

활성슬러지 첨가에 따른 탈질 영향에 대한 실험은 활성슬러지를 첨가하지 않고 토양만을 충전한 토양컬럼(대조군)과 활성슬러지 10%와 20%를 첨가한 토양컬럼을 사용하였다. Fig. 21은 토양컬럼에 활성슬러지를 첨가하지 않았을 때의 결과를 나타내었다. 실험 기간 중 $\text{NO}_2\text{-N}$ 와 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 0.26 mg/L(0.007 ~ 7.61)와 16.06 mg/L(9.49 ~ 26.88)이었다. T-N와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 38.32 mg/L(26.03 ~ 83.598)와 21.21 mg/L(7.68 ~ 59.67)이고 제거율은 각각 63.23%와 72.13%임을 알 수 있었다.

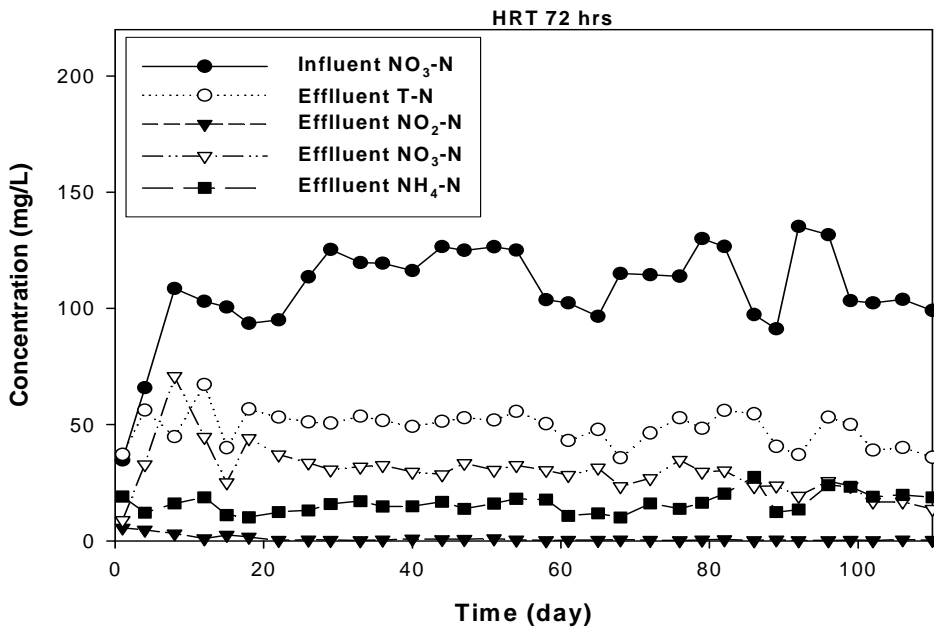


Fig. 21. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with soil(100%).

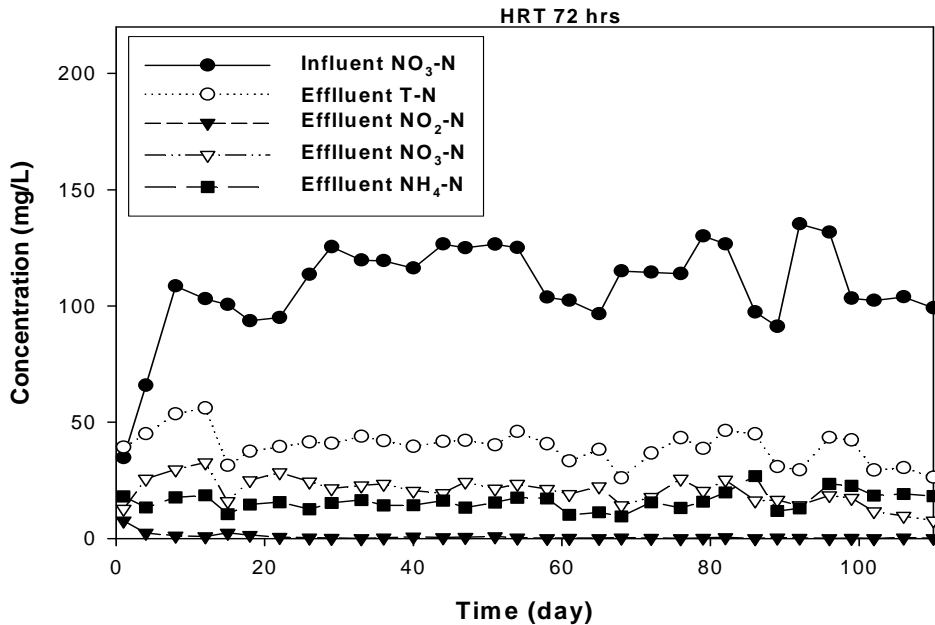


Fig. 22. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with activated sludge(10%).

Fig. 22는 토양컬럼에 활성슬러지를 10% 첨가하였을 때의 결과를 나타내었다. 실험 기간 중 $\text{NO}_2\text{-N}$ 와 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 0.26 mg/L(0.007 ~ 7.61)와 16.06 mg/L(9.49 ~ 26.88)이었다. T-N와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 38.32 mg/L(26.03 ~ 83.6)와 21.21 mg/L(7.68 ~ 59.67)이고 제거율은 각각 71.2%와 80.42%임을 알 수 있었다

Fig. 23은 토양컬럼에 활성슬러지를 20% 첨가하였을 때의 결과로써 실험 기간 중 $\text{NO}_2\text{-N}$ 와 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 0.23 mg/L(0.02 ~ 3.16)와 15.4 mg/L(8.85 ~ 24.15)이었다. T-N와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 유출수 평균농도는 34.35 mg/L(21.9 ~ 59.46)와 16.32 mg/L(6.65 ~ 36.67)이고 제거율은 각각 74.2%와 85%의 결과를 나타내었다.

대조군의 경우 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 안정화 되기까지 약 22일이 소요 되었으며 이후에는 유출수 평균 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도 38.32 mg/L를 유지 할 수 있었으나, 활성슬러지 10%와

20%를 첨가한 토양컬럼에서는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 30 mg/L이하로 되는데 각각 15일과 12일이 소요되었다. 토양컬럼에 활성슬러지를 첨가하는 것이 초기 탈질 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 탈질율도 증대됨을 알 수 있었다.

탈질조의 T-N이 높은 이유는 질산화조에서 질산화가 이루어지지 않은 $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 그대로 탈질조에 유입되었고 탈질조에서는 질산화가 진행되지 않아 유출수에 그대로 방류되는 것으로 관찰 되어졌다.

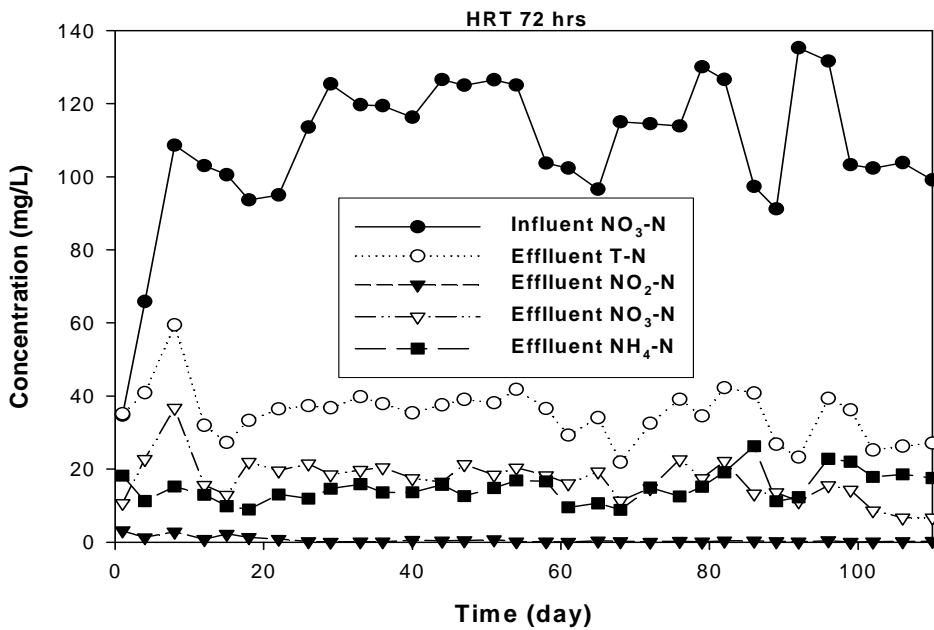


Fig. 23. Time course of nitrogen concentrations in soil column packed with activated sludge(20%).

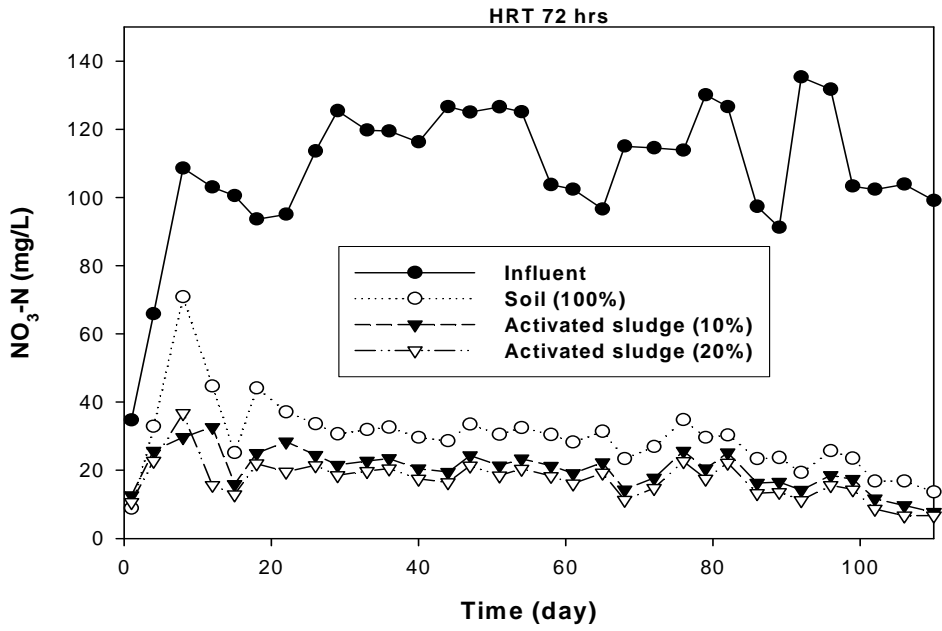


Fig. 24. Effluent of added activated sludge on denitrification in soil column.

2) 탈질 토양컬럼의 인과 pH의 변화

Fig. 25는 탈질 토양컬럼의 T-P의 변화를 나타내었다. 본 실험에서의 유입수 평균 농도는 29.95(1.45 ~ 49.89)mg/L로 유입었고, 실험기간 중 토양 100% 및 활성슬러지 10% 및 20%를 충전한 경우 유출수 T-P 평균농도는 각각 15.67 mg/L(0.002 ~ 41.51), 16.1 mg/L(0.005 ~ 40.86), 16.43 mg/L(0.01 ~ 40.23) 이고 제거율은 각각 41.9%, 40.2%, 39.1%이었다.

실험 92일 경부터 활성슬러지 20%를 충전한 컬럼의 탈질효율이 미세하게나마 우수하였다. 이는 토양과 인의 흡착이 평형상태에 도달한 후 미생물에 의해 인이 제거 되는 것으로 사료된다.

Fig. 26은 탈질 토양컬럼의 pH 변화를 나타내었다. 유입수의 pH변화는 6.32 ~ 7.94이고, 유출수의 pH변화는 7.06 ~ 8.36으로 pH의 변화는 그다지 크지 않았다. 질산화균에 의해 생성된 $\text{NO}_2\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 혐기성 조건하에서 탈질소균에 의하여 N_2 가스로 환원되어 대기 중에 방출된다. 질산염에서 질소 가스로 변화 중 알칼리도가 생성되어 그 결과 pH가 증가한 것으로 관찰 되어졌다.

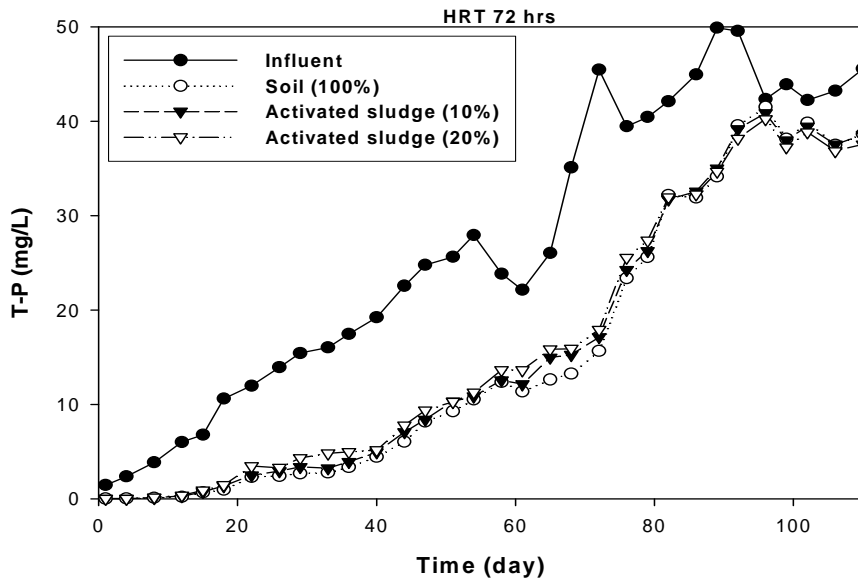


Fig. 25. Variation of T-P in soil column packed with and without activated sludge.

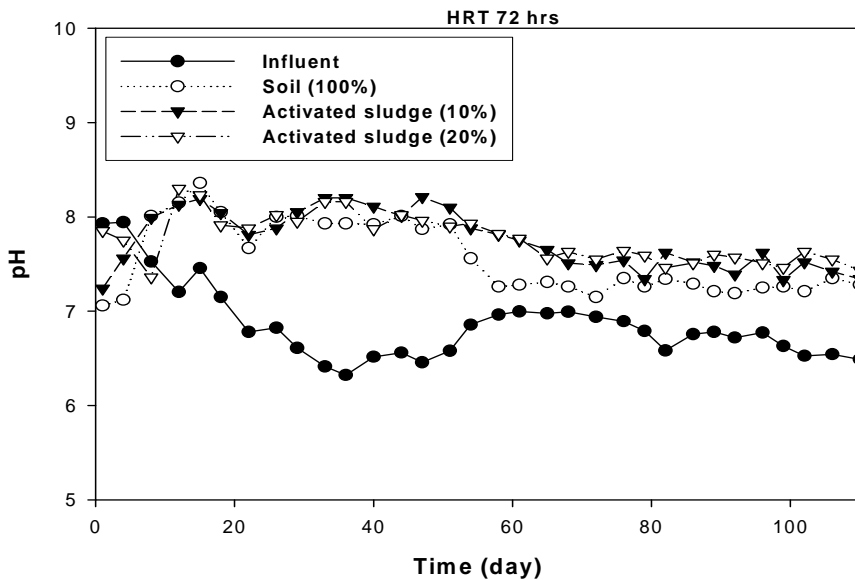


Fig. 26. Variation of pH in soil column packed with and without activated sludge.

3) 탈질 토양컬럼의 탈질세균 증식

담수 토양컬럼의 깊이에 따른 탈질균 수를 측정한 결과는 Table 16과 같으며 실험 전 토양 내 탈질균수는 3.3×10^2 MPN/g · soil이었으나 실험 후 활성슬러지 첨가량에 따른 토양컬럼의 평균 탈질균 수는 각각 2.3×10^5 MPN/g · soil, 3×10^5 MPN/g · soil, 4.9×10^6 MPN/g · soil이었다. 활성슬러지 20%를 첨가한 탈질컬럼에서 탈질균이 가장 많이 증가하여 질산성 질소 제거율도 높았다. 토양컬럼의 깊이별로 보면 10 ~ 20 cm부분에서 탈질균이 가장 많이 분포하므로 이 부분에서 탈질이 활발하게 이루어지는 것으로 사료된다.

Table 16. Cell number according to packed materials in denitrification soil column

Plant species		Denitrification bacteria (MPN/g · soil)
Soil (100%)	1 ~ 10 cm	2.3×10^5
	10 ~ 20 cm	2.3×10^5
Activated sludge (10%)	1 ~ 10 cm	3×10^5
	10 ~ 20 cm	4.9×10^6
Activated sludge (20%)	1 ~ 10 cm	3.3×10^6
	10 ~ 20 cm	4.9×10^6

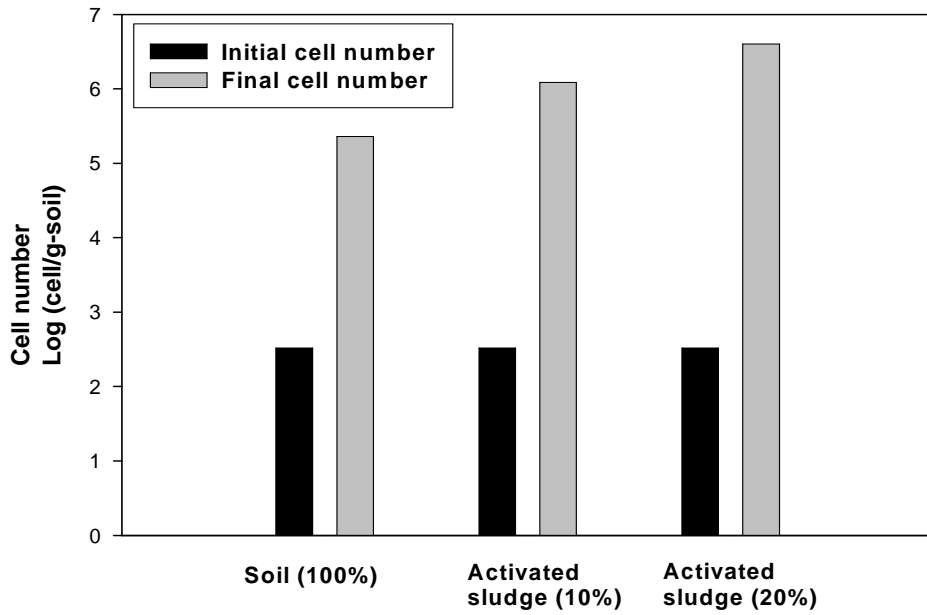


Fig. 27. Variation of cell number with denitrification in soil column.

4. 토양컬럼을 이용한 연속처리

1) 연속식 토양컬럼의 질소 변화

폐굴껍질을 20% 첨가한 질산화 토양컬럼과 담수 토양컬럼을 조합하여 도금공장 유출수의 질소를 제거한 실험 결과이다.

실험초기에는 탈질조에 탄소원을 공급하지 않은 상태로 HRT 72시간으로 운전 하였고 실험 78일경에 탄소원으로 메탄올을 공급하였다. 실험 193일경에 HRT를 48시간으로 단축하여 운전하였다.

HRT 72시간에서의 질산화 및 탈질 토양컬럼에서의 유출수 평균 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 각각 3.67 mg/L와 1.9 mg/L로 유입수 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도 변화에도 불구하고 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거는 안정적으로 이루어지고 있음을 알 수 있다. 그러나 HRT를 48시간으로 단축 하였을 때는 각각 23.35 mg/L 및 15.3 mg/L로 다소 높게 나왔다. 질산화 토양컬럼에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거는 유입된 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 대부분이 $\text{NO}_3\text{-N}$ 로 전환되기 때문으로 사료된다. 질산화 토양컬럼에서 실험 초기부터 질산화가 일어나 점차 증가하는 추세를 보였고, $\text{NO}_3\text{-N}$ 유출수 평균농도는 113.75 mg/L까지 증가하였다. HRT 48시간일 때에는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 유출수 평균농도는 106.68 mg/L로 낮아지는 경향을 보였다. 한편 탈질 토양컬럼에서는 실험 78일 까지 질산화 토양컬럼에서 생성된 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 탈질조에서 그대로 유출되었으나 이후 탄소원으로 메탄올을 주입한 결과 질산화 토양 컬럼에서 생성된 대부분의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 가 탈질 되는 것으로 나타났으며 HRT 단축으로 인한 탈질의 영향은 그다지 크지 않았다. 유입수 평균 T-N농도 96.4 mg/L(65.2 mg/L ~ 198.56 mg/L)를 기준으로 하여 T-N제거율을 보면 HRT 72시간일 때 메탄올을 주입하지 않은 경우에는 평균 4.1% 제거 되었으나, 메탄올을 주입하였을 경우에는 HRT 72시간일 때에는 81.4%의 제거율을 나타내었고, HRT 48시간일 때에는 77.8%가 제거되어 탈질의 효율을 높이기 위해서는 탄소원의 공급이 필요하다

고 사료된다.

실험시작 78일경에 탄소원(메탄올, C/N 4.45)을 주입 후 분석결과는 Table 17과 같다.

Table 17. Result of nitrogen removal in continuous experiments with HRT and carbon source

Parameter		Nitrification column		Denitrification column	
		HRT 72 hrs	HRT 48 hrs	HRT 72 hrs	HRT 48 hrs
T-N	mg/L	130.37 (88.8. ~ 206.4)	154.06 (134.56 ~ 173.56)	24.19 (7.65 ~ 172.56)	34.15 (24.65 ~ 94.24)
	R.E(%)	-	-	81.4	77.8
NO ₂ -N	mg/L	3.5 (0.02. ~ 5.26)	2.82 (1.36 ~ 4.6)	0.68 (0.0001 ~8.67)	0.68 (0.07 ~ 2.78)
NO ₃ -N	mg/L	113.75 (69.68 ~ 151.46)	120.08 (65.54 ~ 129.65)	15.34 (13.12 ~ 40.26)	17.35 (13.121 ~ 40.258)
	R.E(%)	-	-	86.51	85.55
NH ₄ -N	mg/L	3.67 (0.0135 ~ 90.45)	23.35 (16.51 ~ 56.136)	1.9 (0.006 ~ 86.45)	15.3 (10.25 ~ 51.35)
	R.E(%)	86.55	79.47	98.4	88.9

(HRT 72 hr, operating periods : 78 ~ 193 day, HRT 48 hr, operating periods : 194 ~ 260 day)

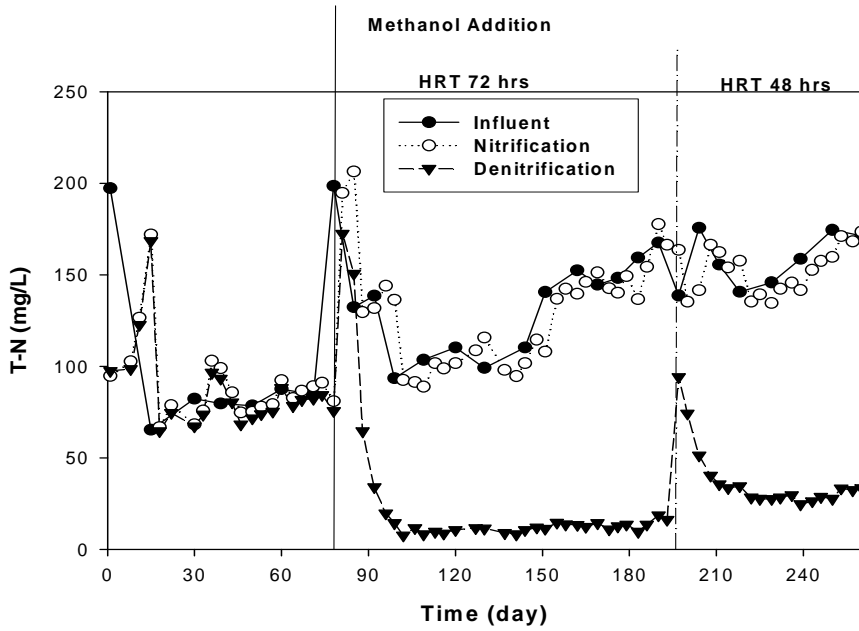


Fig. 28. Time course of T-N concentration with HRT and carbon source.

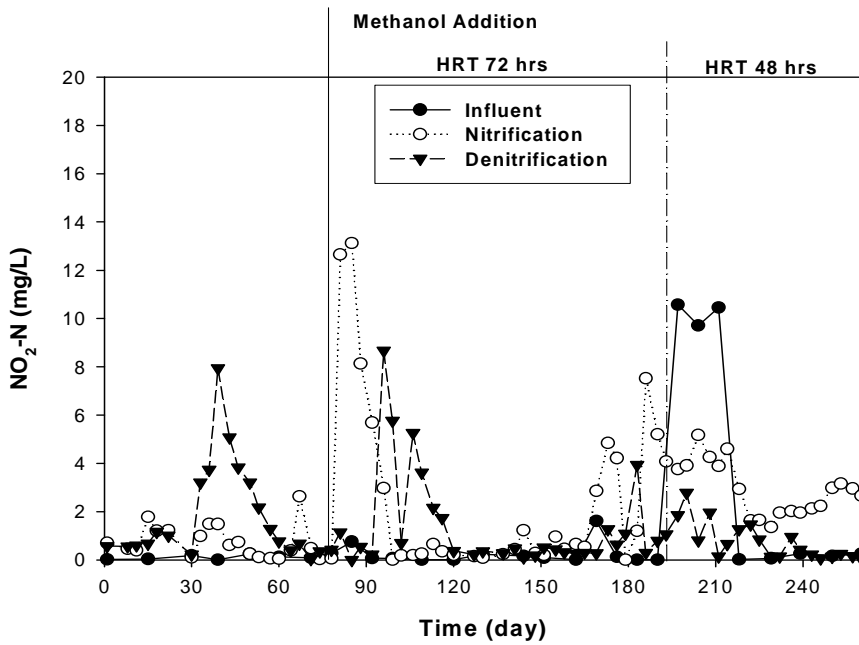


Fig. 29. Time course of NO₂-N concentration with HRT and carbon source.

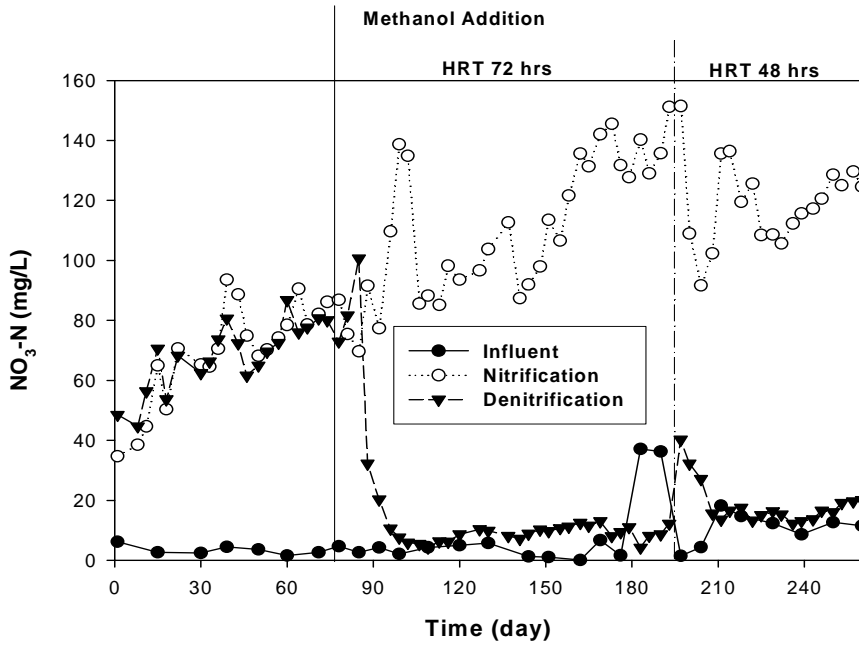


Fig. 30. Time course of NO₃-N concentration with HRT and carbon source.

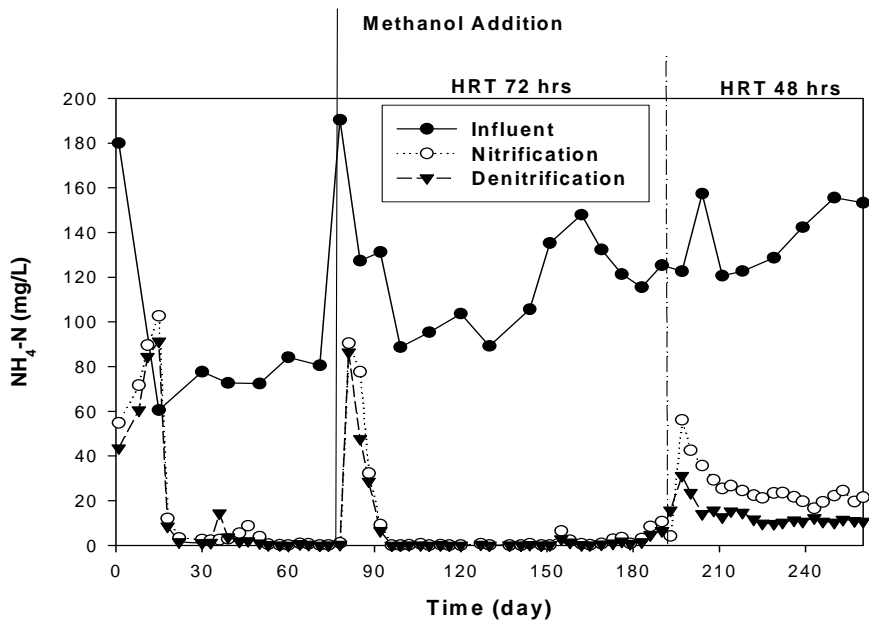


Fig. 31. Time course of NH₄-N concentration with HRT and carbon source.

2) 연속식 토양컬럼의 인 변화

도금공장의 T-P 유출수 기준은 8 mg/L이다. HRT 72시간 일때 유입수 T-P의 평균농도는 12.55 mg/L이었고, 질산화 토양컬럼과 탈질 토양컬컬럼의 유출수 T-P의 평균농도는 4.7 mg/L와 1.88 mg/L이고 제거율은 각각 62.5%와 85%이다. HRT 48시간 일때 유입수 T-P의 평균농도는 43.14 mg/L이었고, 질산화 토양컬럼과 탈질 토양컬컬럼의 유출수 T-P의 평균농도는 36.62 mg/L와 29.5 mg/L이고 제거율은 각각 15.1%와 31.7%이다.

실험 260일 동안 유입수 T-P의 평균농도는 22.04 mg/L이었고 질산화 토양컬럼과 탈질 토양컬컬럼의 유출수 T-P의 평균농도는 14.6 mg/L와 10.45 mg/L 이고 제거율은 각각 33.7%와 52.6%이다.

유입수의 농도의 변화에도 불구하고 인이 흡착 제거됨을 알 수 있었다.

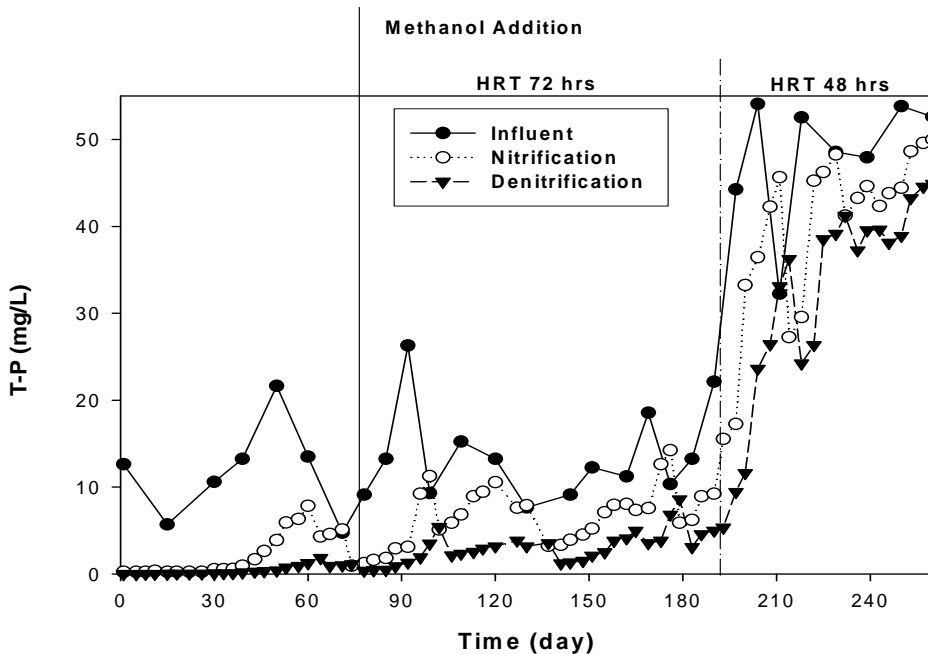


Fig. 32. Time course of T-P concentration with HRT and carbon source.

3) 연속식 토양컬럼의 유기물과 pH의 변화

실험기간 동안 질산화조에서의 COD의 제거율은 33.4%이고 평균 유출수의 평균농도는 45.2 mg/L이다. 탈질조의 유출수 평균농도는 32.3 mg/L이었으나 탄소원으로 메탄올을 주입하면 COD로써 검출되었고 HRT를 단축 시켰을 때 COD가 증가하는 경향을 보였으나 이 두 변화를 제외하면 유출수의 COD는 25 mg/L이하로 처리됨을 알 수 있었다.

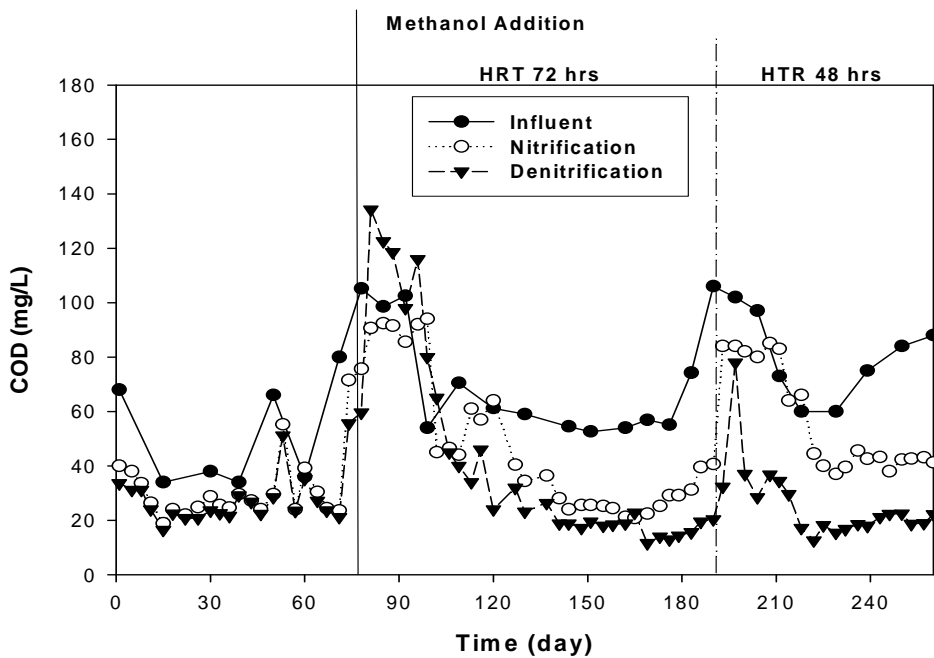


Fig. 33. Time course of COD concentration with HRT and carbon source.

질산화 토양컬럼에 폐굴껍질을 충전한 결과 질산화가 이루어짐에도 불구하고 평균 pH 8.02로 유지시킬 수 있었다. 또한 탈질조의 평균 pH도 8.30로 유지되었다.

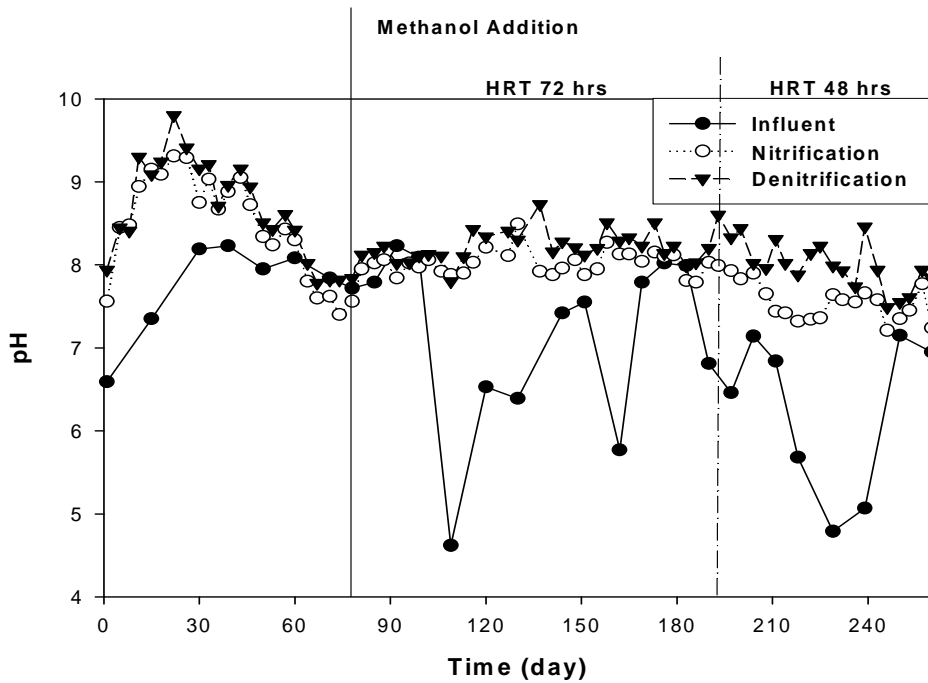


Fig. 34. Time course of pH with HRT and carbon source.

4) 연속식 토양컬럼의 암모니아 산화세균과 탈질세균

연속식 토양컬럼의 미생물을 측정된 결과 Table 18,19와 같다.

실험 전의 토양 암모니아 산화세균 수는 2.4×10^2 MPN/g · soil 이고, 실험 후, 암모니아 산화세균은 $3 \times 10^5 \sim 3.3 \times 10^5$ MPN/g · soil이었다. 토양컬럼에 유입수가 유입됨에 따라 암모니아 산화세균이 초기 토양내의 균수보다 증가하였다.

실험 전의 토양 탈질 세균 수는 3.3×10^2 MPN/g · soil 이고, 실험 후, 탈질 세균은 $3 \times 10^6 \sim 33 \times 10^6$ MPN/g · soil이었다. 탈질 토양컬럼에는 질산화조에서 질산화된 유출수가 유입수로 유입됨에 따라 탈질세균이 초기 토양내의 균수보다 증가하였다.

Table 18. Cell number according to packed materials in nitrification soil column

Plant species		Ammonia-oxidizing bacteria (MPN/g · soil)
Nitrification reactor	1 ~ 10 cm	3.3×10^5
	10 ~ 20 cm	3×10^5

Table 19. Cell number according to packed materials in denitrification soil column

Plant species		Denitrification bacteria (MPN/g · soil)
Denitrification reactor	1 ~ 10 cm	3×10^6
	10 ~ 20 cm	3.3×10^6

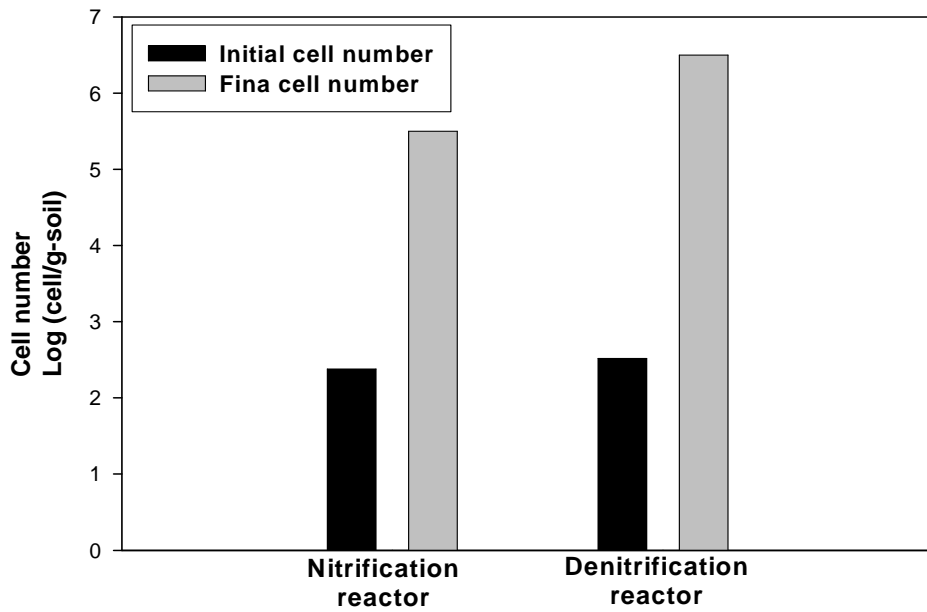


Fig. 35. Variation of cell number with nitrification and denitrification in soil column.

V. 결 론

토양컬럼을 이용한 도금공장 유출수의 고도처리 효과를 요약하면 다음과 같다.

1. 토양첨가제의 영향을 알아본 결과 폐굴껍질을 20%첨가할 때 암모니아성 질소 제거율이 88.6%로 가장 높았으며, 질산화로 인한 pH 저하를 막을 수 있었다.
2. 탈질 토양컬럼에 활성슬러지를 10%와 20%를 첨가한 경우 유출수 평균 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도는 21.21 mg/L와 15.4 mg/L로, 토양컬럼에 활성슬러지를 10%이상 첨가하는 것이 초기 탈질 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 탈질율도 증대되었다.
3. 질산화 실험과 탈질 실험시 미생물 군수를 측정한 결과 초기에는 암모니아 산화세균이 2.4×10^2 MPN/g · soil, 탈질균이 3.3×10^2 MPN/g · soil이었으나 실험 후, 측정결과 암모니아 산화세균이 4.9×10^5 MPN/g · soil, 탈질균이 4.9×10^6 MPN/g · soil으로 증가 하였다.
4. 토양컬럼을 이용한 연속식 공정에서 질소 제거는 HRT 72시간일 때 탄소원을 주입하지 않은 경우에 T-N 평균 제거율이 평균 4.1%, 탄소원 주입 후 T-N 평균 제거율은 81.4%이고, HRT 48시간일 때에는 T-N 평균 제거율은 77.8%이었다. 도금공장 유출수 기준 이하로 처리 되었다.
5. 연속식 공정에서 인제거는 HRT 72시간, 유입수 평균농도가 12.55 mg/L 일 때 질산조와 탈질조의 제거율은 62.5%와 85%이었고 HRT 48시간, 유입수 평균농도가 43.14 mg/L일 때 질산조와 탈질조의 제거율은 15.1%와 31.7%이고 실험 260일 동안 제거율은 각각 33.7%와 52.6%이었다.

REFERENCES

- 1) C.D.Klaassen et al, "Toxicology.", McMillan Publishing Company, 1986.
- 2) 용수폐수 편람 下, 197.
- 3) 南宮 寔, "無排出化時代의 防止技術.", 防止技術, 12-76, 1981.
- 4) 조순행, 이종철, 정윤철, "Polysulfide에 의한 도금폐수의 처리." 『대한환경공학회지』 7(9): 845-853, 1995.
- 5) 김영수, "전해활성탄을 이용한 피혁폐수의 암모니움 제거에 관한 연구.", 『한국수질보전학회』 13(14):435, 1997.
- 6) Salter, H.E., "The performance of tertiary lagoons in the United Kingdom." water Res. 33:3775-3781, 1999.
- 7) 김민수, "Oyster shell에 의한 중금속 이온의 흡착특상에 관한 연구.", 전남대학교 석사학위 논문(2001)
- 8) 신호철, 김남명, 남영우, 윤영자, "천연제올라이트에 의한 상하수의 암모니아성 질소제거에 관한 연구(1).", ibid., 14(7):784, 1997.
- 9) 문병헌, "폐굴껍질을 이용한 침적형 생물막법과 활성슬러지법의 유기물 제거의 비교연구.", 창원대학교 환경문제연구소보, 4:129-137, 1995.
- 10) 조성진, 박천체, 『토양학』 1989, p21.
- 11) Fuller, W.H, A.W, Warrick, "Soils in Waste Treatment and Utilization." CRC press Inc. Boca Raton, Florida, 33431, 1:21, 1985.
- 12) Brady, N.C., "The Nature and Properties of Soils." Macmillan Publishing Company New York, NY 10022, U.S.A, 3, 1984.
- 13) Pal, D.M, R. Overcash, "Design of Land Treatment Systems for Industrial Wastel." Ann Arbor Science Publishers Inc/The Burtterworth Group, Michigan 48160, 104-110, 1981.
- 14) George Noble, P.E., "Sanitary Landfill Design Handbook." Technomic publishing co INC, 35-37, 1976.

- 15) Carley, B.N., and Mavine, D.S.. “The effects of external carbon loading on nitrification and denitrification of a high-ammonia landfill leachate.” Research J. WPCF. 63:51-59, 1991.
- 16) Loehrer, R.C., Jewell, W.J., Novak, J.D., Clarkson, W. W., and Friedman, G. S., “Land application of wastes.” van Nostand Reinhold Company, I, 1979.
- 17) 남궁완, 원종철, “토양트렌치법을 이용한 생활하수처리-문헌고찰.” 『대환환경 공학회지』 14(4):345-353, 1992.
- 18) Tebbutt, T.H.Y. Principles of Water quality control, 4th ed.“, Pergamon press, New York, 1992.
- 19) Spyridakis, D.E. and Welch, “Treatment processes and environmental impacts of waste effluent disposal.” In Sanks, R.L. and Asana, T. (ed.) Land treatment and disposal of municipal and industrial wastewater, Ann Arbor Science, Michigan, 1976.
- 20) 毛管浄化研究会, “土壤浄化法の實際.” 經濟調査會(東京), 9-12, 1987.
- 21) Crites, R.W., “Land Use of Wastewater and Sludge.” J.Environ. Sci and Tech 18(5):140-147, 1984.
- 22) 稻森悠平, 須藤隆一, “土壤トレンチ法による生活廢水の處理との浄化特性”. 用水と廢水 29(1):51-59, 1987.
- 23) U.S, Environmental Protection Agency., “Design Manual, Onsite Wastewater Treatment and Disposal System.” 625(1)-81-013, 1981.
- 24) 國松孝男, “土壤による廢水處理の實驗と展望.” 公害と對策, 12月別策附録, 13-33, 1985.
- 25) 木村正二郎, “土壤浄化法と家廢難水排對策,” 公害と對策., 12月別策附録 125-129, 1985.
- 26) 松木恩, “土壤の浄化能に係る諸特性.”, 水質汚染研究, 10(7):2-7, 1987.

- 27) Laak, R., "wastewater Engineering design for Unsewered Ares.", TECHNOMIC PUBLISHING CO. INC, 97-102, 1986.
- 28) Lance, J. C., "Nitrogen Removal by Soil Mechanism.", J. WPCF 44(7):1352-1361, 1972.
- 29) 임재명, 김병욱, 강성환, "수정된 토양트렌치 공정을 이용한 소규모 오수처리." 『한국수처리기술연구회』 5(4):13-17, 1997.
- 30) 金屬表面技術便覽編纂委員會著, "金屬表面技術便覽.", 科學評論社, 256-260, 1978.
- 31) 신필계, "시안화 아연 도금 폐수의 효율적 처리에 관한 연구.", 한양대학교, 1989.
- 32) 김근식, "Chitosan을 이용한 도금 폐수 처리에 관한 연구.", 조선대학교, 석사학위 논문, 1995.
- 33) 신필수, "시안화 아연 도금 폐수의 효율적 처리에 관한 연구.", 한양대학교, 석사학위 논문, 1989.
- 34) 이정현, "이온교환법을 이용한 도금 폐수의 처리.", 아주대학교, 석사학위 논문, 1995.
- 35) 김석환, "鍍金團地에서 발생한 重金屬 廢水의 效率的 處理에 關한 研究.", 한양대학교, 석사학위 논문, 1988.
- 36) 김광진, "酸化環元劑에 의한 鍍金廢水의 處理效果에 關한 研究.", 한양대학교, 석사학위 논문, 1984.
- 37) 이치중, "오존에 의한 廢水處理에 關한 研究.", 단국대학교, 석사학위 논문, 1980.
- 38) 신창주, "Chitosan을 利用한 皮革 및 鍍金廢水中的 有機汚染物 및 重金屬의 除去에 關한 研究.", 연세대 산업대학원, 석사학위 논문, 1992.
- 39) J. Edward, "Coagulation and Filtration Back to the Basics.", Seminar Preceedings of AIWA, 132-136, 1978.
- 40) 신정래, "수처리 약품.", 동화기술, 237-243, 1990.

- 41) 김준래, 조순행, 이건모, “액상 Polysulfide를 이용한 도금폐수처리.”, 『대한환경공학회지』 18(1): 55-65, 1996.
- 42) 金敎斗譯, “用水廢水便覽.”, 國際理研社, 990-998, 1978.
- 43) 오상은, 유영복, 김인수, “황입자가 채워진 상향류 반응조에서 황산화 미생물에 의한 생물학적 탈질.”, 『대한환경공학회』, Nov.5-6,A-81, 167, 1999.
- 44) 유영복, 오상은, 범진수, 김인수, “황이용 탈질 컬럼에서의 유기물의 영향.”, 『한국물환경학회』 Nov.17-18,C-12, 225-228, 2000.
- 45) 신방웅, 박흥규, 『토질시험법』, 구미서관, 1998.
- 46) 김종택, 『수질오염공정시험법해설』, 서울: 신광출판사, 1999.
- 47) 양창술, 김종식, 『토양미생물실험법』, 월드사이언스, 2002.
- 48) 농업기술연구소, 『토양화학분석법』, 1988.
- 49) 문한영, 김성수, 『최신토목재료학』, 구미서관, 1966.
- 50) 성낙창, “정석탈인공정의 정석재로써 폐굴껍질의 재활용에 관한 연구.” 『한국환경위생학회지』, 133-138, 1995.
- 51) 신남철, 문종익, 성낙창, “산성토양개량제로서의 패각의 사용효과.” 『한국폐기물학회지』, 17(6):774-780, 2000.
- 52) 김종균, 이한생, 조재규, 이영한, “국껍질분의 화학성 및 작물에 대한 사용효과” 『한국토양비료학회지』, 28(4):350-355, 1995.
- 53) 손대희, 정은철, 신정훈, 정진영, 안대희, “다단 토양층을 이용한 하수처리에 관한 연구” 『한국물환경학회지』, 20(3):215-222, 2004.
- 54) 박현건, 이춘식, 이홍재, 서동철, 허종수, “모래와 굴패각을 이용한 인공습지 오수처리장치 개발” 『한국물환경학회지』, 20(5):437-446, 2004
- 55) 박상일, 정경훈, 김해연, 백계진, “토양컬럼을 이용한 합성폐수중의 암모니아성 질소 제거.” 『한국환경보건학회지』, 31(4): 280-286, 2005.