

PF17) 토양컬럼을 이용한 도금공장 유출수의 고도처리

정경훈*, 김세영, 임병갑, 최형일¹, 박상일, 김영주²

조선대학교 환경공학과 BK21 바이오가스기반 수소생산 사업
팀, ¹조선대학교 환경공학부, ²전남대학교 농업생명과학대학

1. 서 론

철금속 및 비철금속의 생산량이 급속히 증가하여 관련 사업체들로부터 배출되는 오염물질의 발생량이 매년 증가하고 있다. 특히, 도금폐수는 지금까지 국내에서는 대부분 알칼리-염소산화법, 화학적 중화, 응집 등의 물리화학적 방법을 이용하여 도금폐수를 처리 하여 왔으나 다량의 슬러지가 발생할 뿐만 아니라 약품비 등으로 처리장의 유지운영비가 고가이다. 또한 물리화학적 처리는 인의 제거가 가능하나 질소 등의 영양염류 제거에는 아직까지 기술적, 경제적인 대안이 부족한 상태이다. 영양염류의 제거를 위해 기존의 처리 시설을 고도처리 시설로 교체해야 하나 도금업의 대부분이 영세업이고, 지방 및 국가 산업단지 내에 조합 형태나 소규모 형태로 산재되어 있어 배출허용기준 강화에 대하여 능동적으로 대처를 일관적으로 요구할 수 없는 상황이다. 특히 도금폐수는 다량의 질소 성분과 인을 함유하고 있다. 이들 물질은 물리화학적 방법으로 처리하기엔 곤란하여 도금업체의 유출수에서 대부분 기준치를 초과하여 방류되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 영세한 도금업에 맞는 좁은 부지와 저렴한 후처리 시설 개발을 위하여 토양컬럼을 이용하여 질소와 인 제거의 가능성을 검토하였다.

2. 실험 장치 및 실험 방법

2.1. 실험장치

실험장치는 Fig. 1과 같이 투명한 아크릴 수지로 제작하였으며 연속식 토양컬럼은 질산화조(3.04 L)와 탈질조(3.04L)로 구성되어 있다. 연속식 토양컬럼에 사용한 토양은 5 mm의 체를 통과시킨 토양으로 충전하였다. 질산화조는 pH의 저하를 방지하기 위하여 굴껍질을 5:1로 혼합하여 전체의 양을 3000 g으로 하였으며, 도금공장의 유출수를 상향류로 흘려보냈고 유입수의 성분은 Table 1과 같다. 탈질조(3.04 L)의 토양컬럼은 토양 3000 g을 충전하여 질산화조의 유출수를 유통시켰으며 토양층을 담수상태로 유지하여 공기와의 접촉을 차단하였고 담수의 높이는 약 5 cm이다.

2.2. 연속식 컬럼

도금공장에서 처리된 유출수를 질산화조와 탈질조를 거치도록 운전하였으며 공정도는 Fig. 1과 같다.

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

Table 1. Characteristics of influent in this experiment

Component	Concentration (mg/L)
T-N	65.28 ~ 198.56
NH ₄ -N	60.57 ~ 190.35
NO ₃ -N	0.08 ~ 18.20
NO ₂ -N	0.0002 ~ 10.57
T-P	4.26 ~ 23.64
PO ₄ -P	0.09 ~ 0.60
COD	34 ~ 106

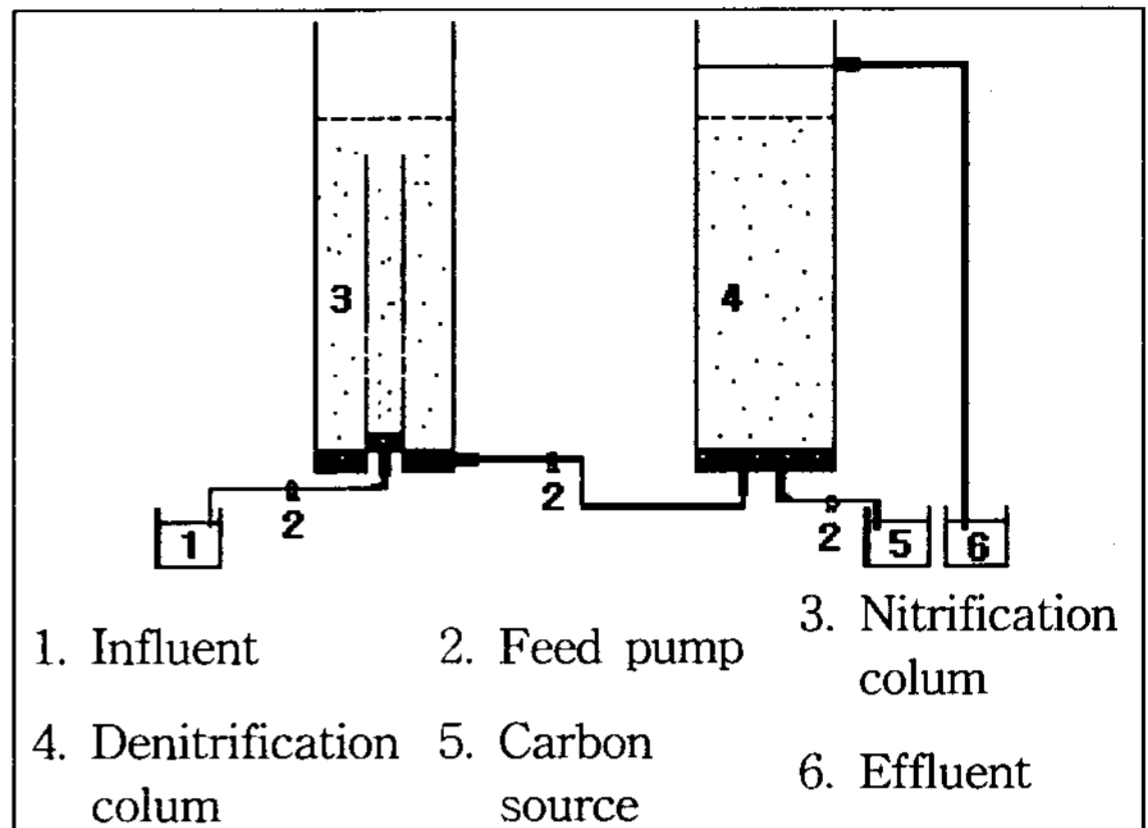


Fig. 1. Schematic diagram of continuous reactor for nitrification and denitrification.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질소 변화

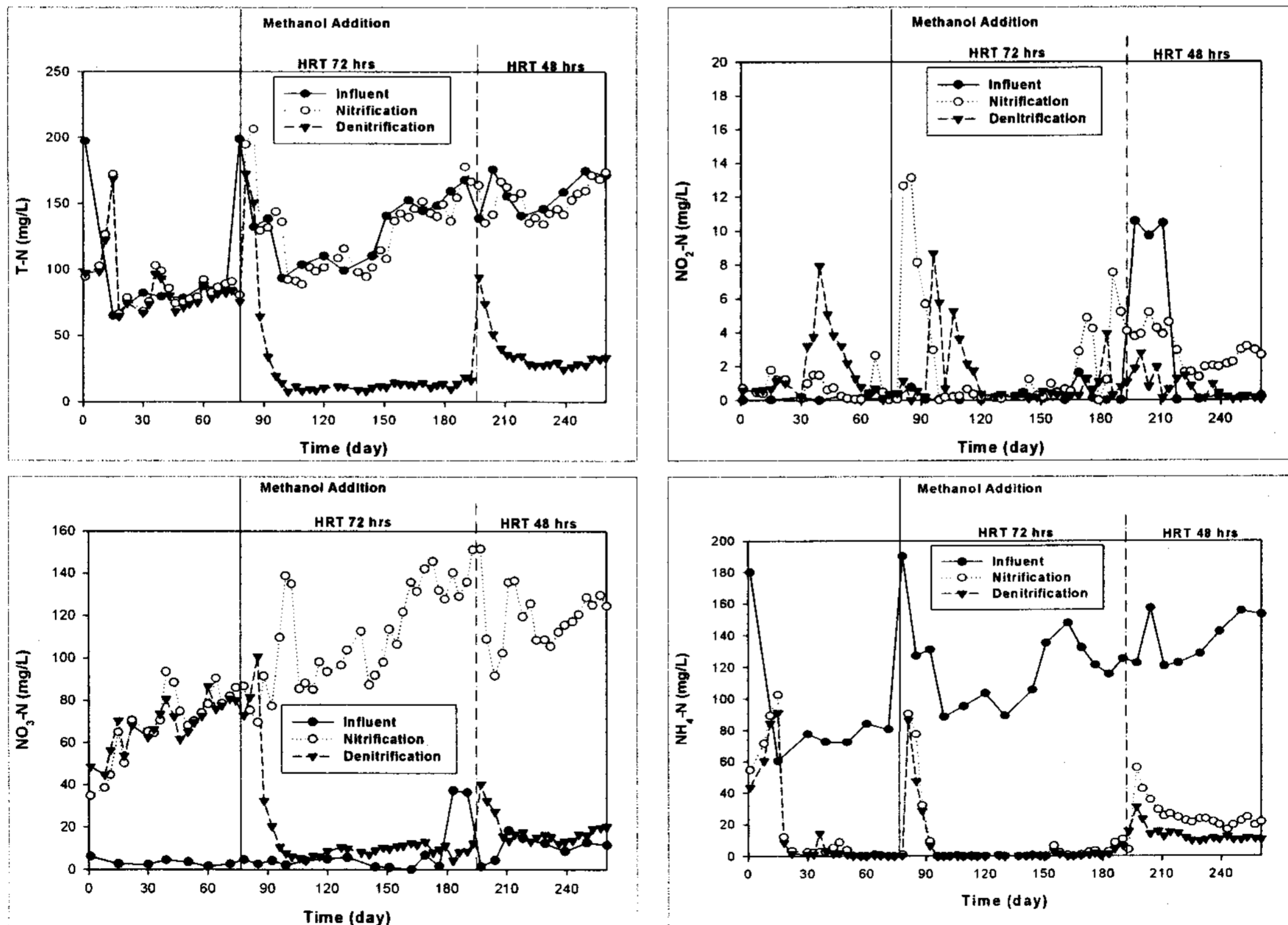


Fig. 2. Time course of nitrogen concentration with HRT and carbon source.

Fig. 2에는 연속식 토양컬럼에서 탄소원의 주입여부와 HRT에 따른 질소성분의 변화를 나타내었다. HRT 72시간에서의 질산화 및 탈질 토양컬럼에서의 유출수 평균 NH₄-N농도는

각각 3.67 mg/L와 1.9 mg/L로 유입수 NH₄-N의 농도 변화에도 불구하고 NH₄-N제거는 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 토양컬럼에서의 NH₄-N의 제거는 유입된 NH₄-N의 대부분이 NO₃-N로 전환되기 때문으로 사료된다. 질산화 토양컬럼에서는 실험 초기부터 질산화가 일어나 점차 증가하는 추세를 보였고 NO₃-N 농도는 151.4 mg/L까지 증가하였다. HRT 48시간일 때에는 평균 NO₃-N농도는 120.1 mg/L로 낮아지는 경향을 보였다. 한편 탈질 토양컬럼에서는 실험 78일까지 질산화 토양컬럼에서 생성된 NO₃-N이 탈질 조에서 그대로 유출되었으나 이후 탄소원으로 메탄올을 주입한 결과 질산화 토양컬럼에서 생성된 대부분의 NO₃-N가 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%제거되었으나 메탄올을 주입하였을 경우에는 81.4%의 제거율을 보여 탈질을 위해서는 탄소원이 필요하였다. HRT 48시간일 때에는 77.8%의 제거율을 나타내었다.

실험 기간중 탄소원(메탄올, C/N 4.45)을 주입한 후의 평균 질소농도 및 제거율은 Table 2와 같다.

Table 2. Result of nitrogen removal in continuous experiments with HRT

Parameter		Nitrification column		Denitrification column	
		HRT 72hrs	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)
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)
	Removal Efficiency(%)	-	-	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)
	Removal Efficiency(%)	86.55	79.47	98.4	88.9

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

3.2. 인 변화

도금공장의 T-P 유출수 기준은 8 mg/L이다. 질산화 토양컬럼에서 T-P의 평균농도는 4.03 mg/L(유입수의 평균 농도는 13.06 mg/L)이고, 탈질 토양컬럼에서 T-P의 평균농도는 0.83 mg/L로 유입수 인 농도의 변화에도 불구하고 인이 흡착 제거됨을 알 수 있다.

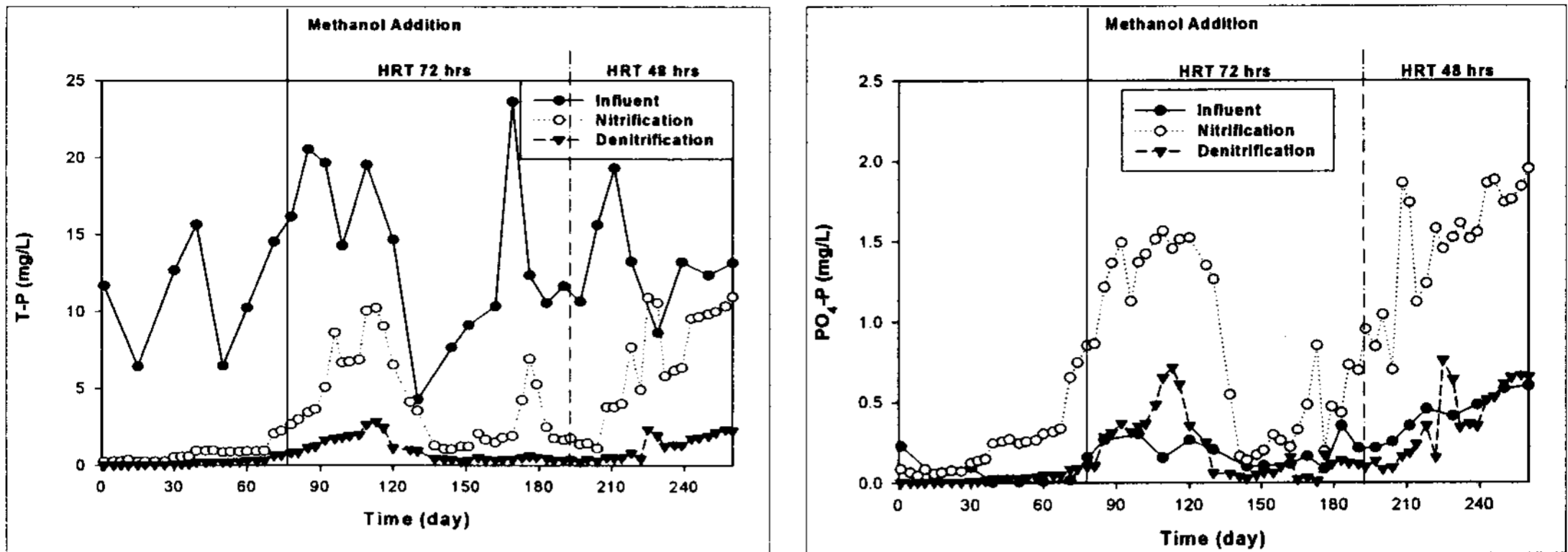


Fig. 3. Time course of phosphorus concentration with HRT and carbon source.

3.3 유기물과 pH의 변화

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

질산화 토양컬럼에 폐굴껍질을 충진한 결과 질산화가 이루어짐에도 불구하고 평균 pH 8.5로 유지시킬 수 있었고, 또한 탈질조의 평균 pH도 8.68로 유지되었다.

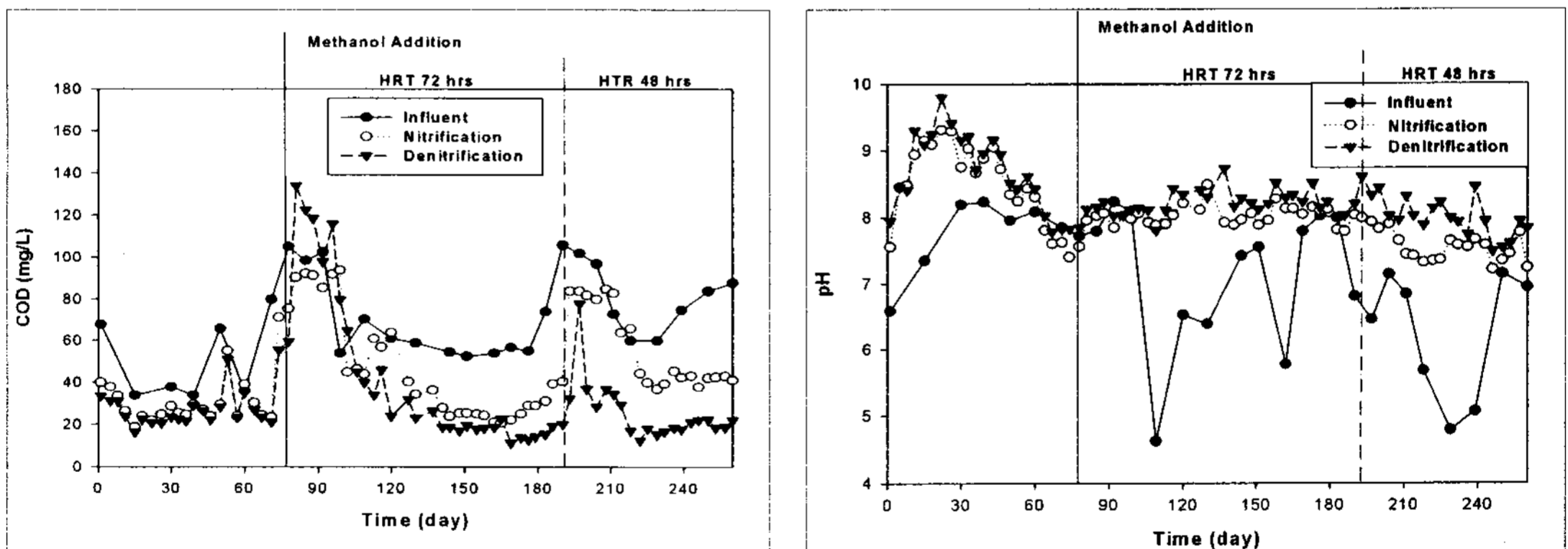


Fig. 4. Time course of COD and pH concentration with HRT and carbon source.

4. 요약

실험실 규모의 토양컬럼을 사용하여 도금폐수처리장의 유출수를 대상으로 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유입수 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 대부분은 질산화 토양컬럼에서 질산화 되었으며 HRT가 단축되면 제거율이 낮아졌다.
- 2) 질산화 토양컬럼에서 생성된 $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 탈질 토양컬럼에서 탄소원이 없으면 탈질이 이루어지지 않지만 탄소원으로 메탄올을 주입하면 대부분의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 탈질되었다.

- 3) 탈질 토양컬럼에서 HRT 72시간일때 T-N 제거율은 81.5%이었고 HRT 48시간일 때는 77.8%이었다.
- 4) 유입수 평균 T-P농도는 13.06 mg/L이고 탈질 토양컬럼에서의 유출수 평균 T-P는 0.83 mg/L로 제거율은 96.83%이었다.
- 5) 실험기간 동안의 COD변화는 탄소원으로 메탄올 주입했 때와 HRT 변화시를 제외하고는 25 mg/L이하로 처리되었으며, 질산화 토양컬럼에는 폐굴껍질을 충전한 결과 NO₃-N의 생성에도 불구하고 pH 8.5정도를 유지할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 김형석, 은종극, 박승조, 1995. 각종 수소공여체의 첨가에 의한 NO₃⁻-N 함유 폐수의 탈질, 한국환경과학회, Vol.4, No.3, pp229~237.
- D.T.Strong, I.R.P. Fillery, 2002. Denitrification response to nitrate concentrations in sandy soils, Soil Biology & Biochemistry, 34, 945-954.
- KaKiichi, N., Kamata, S., It, O., Yamano, S. and Uchid, K. 1988. Relationship btween gentle stirring time and simultaneous removal of nirtogen and phosphorus from swine wstewater by modified areated lagoon process. Jpn. J. Zootech. Sci, 59, pp1027-1033.
- 김은호, 김정권, 성낙창, 1997. 굴껍질을 이용한 도금폐수의 중금속제거 및 pH상승 증가에 관한 연구, 한국자원 공학회지, Vol.34, pp414-419.
- 조순행, 이종철, 정윤철, 1995. Polysulfid에 의한 도금폐수의 처리, 대한환경공학회지, Vol17, NO.9, pp845-353.