

廢骨껍질과 黃土로 製造한 凝集劑를 利用한 廢水處理에 관한 研究

高賢雄 · 張盛皓 · 成樂昌

東亞大學校 環境工學科, *密陽大學校 環境工學科

Study on the Wastewater Treatment as a Coagulant Using the Waste Oyster Shells and Loess

†Hyun-Woong Kho, Sung-Ho Jang* and Nak-Chang Sung

Department of Environmental Engineering, Dong-A University

*Department of Environmental Engineering, Miryang National University

要　　約

본 연구는 수산폐기물인 폐굴껍질과 우리나라에 넓게 분포되어 있는 황토를 이용하여 응집제를 제조하기 위한 것으로서 응집제 원료의 성분조사 결과, 폐굴껍질은 CaO성분이 55.43(wt%)로 가장 많이 함유되어 있었고, 황토는 SiO₂가 45.30(wt%)로 주성분임을 알 수 있었다. 폐굴껍질 내의 CaO 순도를 높이기 위해 900°C에서 2시간동안 소성 하였으며, ball mill을 사용하여 0.074 mm(200 mesh)로 분쇄 하였다. 소성된 폐굴껍질 분말과 황토 분말을 각각 6:4, 7:3, 8:2, 9:1의 비율로 혼합하여 응집제를 제조하였다. 또한 제조된 응집제와 화학 소석회화의 비교실험을 통해 화학 소석회의 대체 가능성을 확인하였다.

주제어: 응집제, 폐굴껍질, 황토, 수화반응

ABSTRACT

This study was performed to investigate removal efficiency of wastewater by the prepared coagulant using waste oyster shell and loess. Waste oyster shell and loess contain respectively high CaO(55.43% by weight), SiO₂(45.30% by weight). Waste oyster shell was calcined to improve the purity of CaO at the calcination condition of 900°C for 2hours, and then crushed 0.074 mm(200 mesh) size by ball mill. Also, coagulant was prepared with calcined waste oyster shell and loess powder by hydration reaction. Calcined waste oyster shell and loess powder were combined with mixing ratio of 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2 and 9 : 1. Though comparison experiment between prepared coagulant and chemical Ca(OH)₂, prepared coagulant was proved as having replaceable possibility of chemical Ca(OH)₂ in wastewater treatment plant.

Key words: Coagulant, Waste Oyster Shell, Loess, Hydration Reaction

1. 서　　론

굴양식업의 부산물인 발생되는 폐굴껍질의 발생량은 생굴량의 약 9배에 해당하는 년간 약 28만톤에 달하며, 이중 70~80% 정도가 남해안 일원에 집중되어 있다. 그 중에 재활용되는 양은 종래불이용 9%,

비료 및 공업원료 1% 내외에 불과하고 나머지 90%는 공유수면 매립 39%, 해안야적 5% 등 관행적으로 처리되고 있으나 한계에 달한 설정이며, 또한 굴수확 시 굴껍질에 부착된 생물의 부패에 의한 악취, 병원성 세균의 다량 발생 등으로 인하여 해안지역의 주민 환경과 자연경관을 저해하는 등 많은 환경오염문제를 유발하고 있다.¹⁾

폐굴껍질의 주성분은 약 37.8%의 Ca로 구성되어 있

* 2001년 11월 8일 접수, 2002년 2월 19일 수리

* E-mail: waterlab@hanmail.net

고 이는 중량비(CaCO_3 로써)로 약 98%에 해당하며,²⁾ 이외에 MgCO_3 및 CaSO_4 가 각각 0.3%, 1.5%정도를 함유하고 있어 폐굴껍질을 가공 처리하여 생석회나 소석회로써 하수처리장 슬러지의 탈수제, 산성폐수의 중화제 및 중금속 흡착제 등으로 이용하거나 토양개량제 등 식물의 영양원으로 이용할 수 있을 것으로 여겨져 수산폐기물의 재활용 측면에서 폐굴껍질의 이용이 절실하게 요구되고 있는 실정이다. 현재 폐수처리에서 콜로이드상의 고형물, 부유물질, 용존유기물질 등을 제거하기 위해 사용하고 있는 화학적 응집침전³⁾은 화학 응집제를 첨가하여 이와 같은 물질들을 제거하는 공정으로서 이때 황산알루미늄, 소석회, 염화철, 황산철 등과 같은 화학적 응집제를 다량 사용하고 있기 때문에 이러한 화학약품의 사용으로 인하여 폐수처리장의 슬러지 생성량이 많아지고,^{4,5)} 슬러지의 농축성 및 탈수성이 불량하고 부식성이 강하여 처리·처분에 상당한 문제점을 일으키고 있을 뿐만 아니라 이 화학약품의 다량 사용으로 인한 약품비용 또한 막대하다. 이러한 화학약품 슬러지에는 수분과 유기물질의 함량이 높고 중금속 등 유해물질을 함유하고 있기 때문에 이를 그대로 폐기 처리하게 되면 토양내 중금속 농축, 지하수 오염, 병원균 및 냄새 등의 문제를 야기 시키는 등 2차적인 환경오염을 유발할 수 있다. 반면에, 폐굴껍질의 자체 유해성 및 독성을 조사하기 위하여 용출시험을 해 본 결과, 대부분의 중금속 항목이 국내 용출시험의 기준치를 초과하지 않는 것으로 나타나 폐굴껍질을 이용한 응집제의 제조는 상기 문제점을 해결하는데 매우 유용할 것으로 생각되어진다.

황토는 토양을 이루는 기본단위로서 어디서나 손쉽게 얻을 수 있는 재료이고, 생물에 해가 없고, 토양공정시험법상의 용출실험에서도 무해함이 입증되었다. 또한 가격이 저렴하며 자연생태계의 물질순환이나 자연정화의 역할이 크며 특히 황토의 콜로이드 입자는 오염물질을 응집·흡착하는 성질이 있는 것으로 알려져 있다.⁶⁾

따라서, 본 연구에서는 폐수처리장에서 사용되고 있는 화학적 응집제에 의한 2차적인 환경오염이 유발되지 않고 처리·처분에 어려움을 겪고 있는 수산폐기물인 폐굴껍질과 우리나라에 넓게 분포되어 있는 황토를 이용하여 폐수처리용 응집제를 제조 후 폐수처리 효능을 알아봄과 동시에 현재 폐수처리장에서 사용중인 화학응집제와의 효능비교를 통해 대체가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 대상원수

응집 처리를 위한 대상원수는 B시 폐수 공동처리장의 유입수를 사용하였다. 대상원수의 성상은 Table 1에 나타내었다. 폐수는 유기물 농도(COD : Chemical Oxygen Demand), 부유고형물질(SS : Suspended Solids) 및 총질소(T-N : Total Nitrogen) 농도가 각각 6,000 mg/L, 1,200 mg/L, 385.4 mg/L로 타 폐수에 비해 높은 특성이 있지만 총인(T-P : Total Phosphorus)의 농도는 11.7 mg/L로 다소 낮은 특성을 나타내었다.

2.2. 폐굴껍질

본 연구에서 응집제의 주원료로 사용된 폐굴껍질은 경남 T시의 굴양식장 인근에 야적되어 있는 것을 수거하여 흙과 불순물이 떨어질 정도로 증류수로 1회 세척한 후 충분히 자연 건조시켰다. 자연 건조된 폐굴껍질은 dry oven에서 105°C를 유지하면서 24시간 동안 증발, 건조시켜 폐굴껍질이 흡습하지 않도록 테

Table 1. Concentrations of tannery waste-water

Contents	Values
pH	8.9
CODCr (mg/L)	6,000
SS (mg/L)	1,233
T-N (mg/L)	385.4
T-P (mg/L)	11.7

Table 2. XRF analysis of waste oyster shell

Components	Values (Wt%)
SiO_2	-
Al_2O_3	2.37
Fe_2O_3	0.38
MnO	0.02
MgO	0.48
CaO	55.43
Na_2O	1.35
K_2O	0.42
TiO_2	0.04
P_2O_5	0.39

시케이터 속에서 보관하면서 응집제의 원료로 사용하였다.⁸⁾ 폐굴껍질의 성분을 분석하기 위해 X-ray 형광분석(XRF: Rigaku RIX 2000)을 이용하였으며, 분석결과를 Table 2에 나타내었다. X-ray 형광분석 결과 폐굴껍질은 CaO가 55.43%로 대부분을 차지하고 있었고, 30% 이상은 분석가능한 10대원소 이외의 물질과 불순물이며, 나머지 성분은 미량 함유된 것으로 나타났다.

2.3. 황토

본 실험에서 응집제의 또 다른 원료로 사용 된 황토는 B시의 D대학 인근에서 채취하였다. 채취된 황토는 자연건조 시킨 후 ball mill로 입경 200 mesh(0.074 mm)로 분쇄, 선별하였다. 선별된 황토는 dry oven에서 105°C를 유지하면서 24시간동안 증발·건조시킨 후 수분을 흡습하지 않도록 데시케이터 속에서 보관하면서 응집제의 원료로 사용하였다. 황토의 성분 분석을 위해 X-ray 형광분석을 이용하였고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 본 연구에 사용된 황토는 SiO₂가 45.30%로 힘유율이 가장 높았으며 Al₂O₃ 22.10%, Fe₂O₃ 12.80% 순으로 나타났고, 12% 이상은 분석가능한 10대원소 이외의 물질과 불순물로 사료된다. 이는 일반적인 황토의 화학조성이 SiO₂가 50%, Al₂O₃가 8~10%, Fe₂O₃가 5~6%인 것과 비교해 볼 때 Al₂O₃, Fe₂O₃의 함량이 높은 것으로 조사되었다.

2.4. 분석

제조한 응집제의 폐수처리효율을 평가하기 위해 실시

Table 3. XRF analysis of loess

Components	Values (Wt%)
SiO ₂	45.30
Al ₂ O ₃	22.10
Fe ₂ O ₃	12.80
MnO	0.40
MgO	1.30
CaO	2.70
Na ₂ O	0.70
K ₂ O	1.10
TiO ₂	1.30
P ₂ O ₅	0.10

한 jar-test는 다음과 같은 조건에서 실시하였다. 대상원수인 괴력폐수 1L를 채운 비이커에 응집제를 주입하여 급속교반은 170 rpm에서 1분간, 완속교반은 65 rpm에서 10분간, 그리고 30분간 침전시킨 후 상등수를 채취하였다. 채취 한 응집 처리수에 대해서 pH, CODCr, SS, T-N, T-P를 측정하였다. pH는 pH meter(Istek model 725P)로 측정하였고, CODCr은 standard methods¹⁰⁾에 준하여, SS, T-N, T-P는 수질오염공정시험법¹¹⁾에 준하여 각각 분석하였다.

2.6. 소성 및 응집제 제조

폐굴껍질의 X-ray 형광분석 결과 CaO의 함량이 55.43%로 응집제의 원료로는 순도가 떨어지기 때문에 CaO의 순도를 높이기 위해 소성과정¹²⁾을 실시하였다. 소성은 전기로(Nabertherm model NA.L9/C6DH)에서 900°C, 2시간동안 실시하였다. Fig. 5의 수화반응(hydration reaction)에 따라 폐굴껍질을 소성시킨 분말(이하 폐굴껍질 분말)과 황토분말을 적절한 비율로 혼합한(6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1) 10 g에 증류수 40 mL를 첨가하고 용기를 밀봉 후 5~8시간동안 교반기로 가열, 교반하였다. 가열, 교반이 끝난 용기를 dry oven에 넣어 110°C, 2시간동안에서 건조한 후 용기바닥에 남은 고형물을 ball mill로 200 mesh(0.074 mm)로 분쇄하여 본 연구의 적용대상 응집제로 하였다.

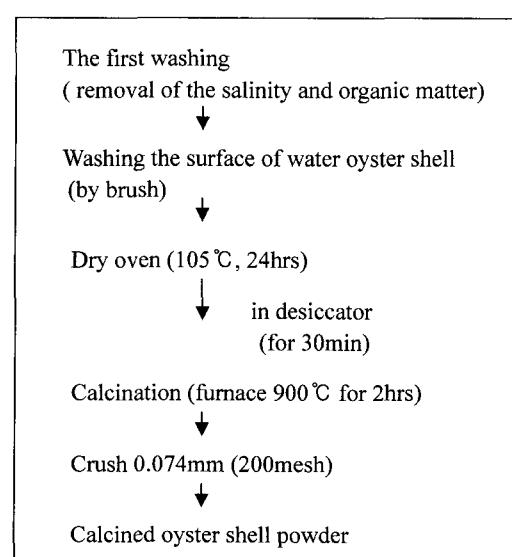
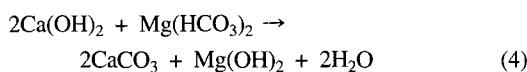
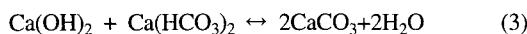
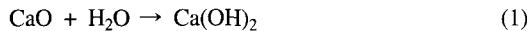
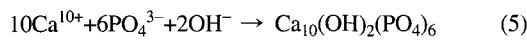


Fig. 4. Calcination process of waste oyster shell.

폐굴껍질의 주성분인 CaO는 수화반응을 거치면 아래의 반응식(1)에 의해 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)로 전환되게 되며, 소석회에 의한 수중에서의 응집반응식(2), (3), (4)⁸⁾도 나타내었다.



폐굴껍질은 수중의 인의 제거에 탁월한 효과가 있는 것으로 알려져 있는데 이는 폐굴껍질에 다량 함유되어 있는 Ca성분이 수중의 인산염 이온과 결합하여 난용성염인 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 을 생성하는 정석탈인법이라는 반응에 기초하고 있다. 기본적인 화학반응식은 다음식 (5)와 같다.⁷⁾



소성과정, 응집제 제조과정은 Fig. 4, Fig. 5에 각각 나타내었고, 폐굴껍질 분말과 제조한 응집제의 화학적 조성을 Table 4, Table 5에 각각 나타내었다. Table 4에서 보듯이 폐굴껍질을 소성 한 후 CaO의 함량이 55.43%에서 76.30%로 향상되었고, 반면에 Al_2O_3 는 2.37%에서 0.80%로 오히려 감소된 것으로 나타났다.

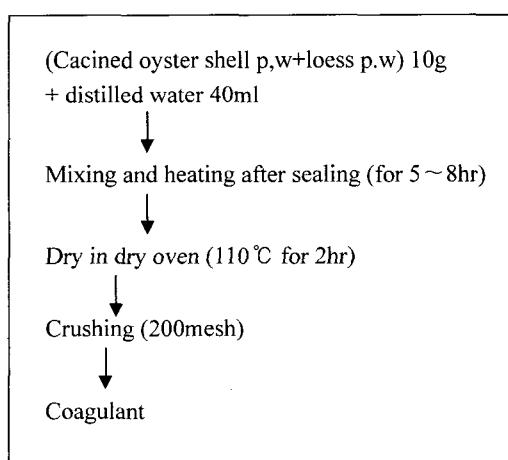


Fig. 5. Preparation process of coagulant.

Table 4. XRF analysis of calcined waste oyster shell

Components	Values (Wt%)
SiO_2	-
Al_2O_3	0.80
Fe_2O_3	0.20
MnO	-
MgO	0.70
CaO	76.30
Na_2O	0.80
K_2O	0.10
TiO_2	0.01
P_2O_5	0.30

Table 5. XRF analysis of prepared coagulant.

Components	Values (Wt%)
SiO_2	8.13
Al_2O_3	12.56
Fe_2O_3	1.53
MnO	0.06
MgO	0.63
CaO	53.17
Na_2O	0.76
K_2O	0.43
TiO_2	0.18
P_2O_5	0.21

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 폐굴껍질과 황토분말의 혼합비율에 따른 폐수처리 효율비교

폐굴껍질 분말과 황토분말의 혼합비율(6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1)에 따른 폐수처리 효율 및 최적혼합비율을 알아보기 위해 응집 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

3.1.1 유기물질

Fig. 6에 나타낸바와 같이 유기물질을 나타내는 COD의 경우 원수농도 6,000 mg/L에 대해 응집 처리수의 농도가 각각 1,880 mg/L, 1,900 mg/L, 1,800 mg/L, 1,760 mg/L(6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1)로 나타났다. 원수농도에 대한 응집처리후의 농도로 산출한 처리효율을 살

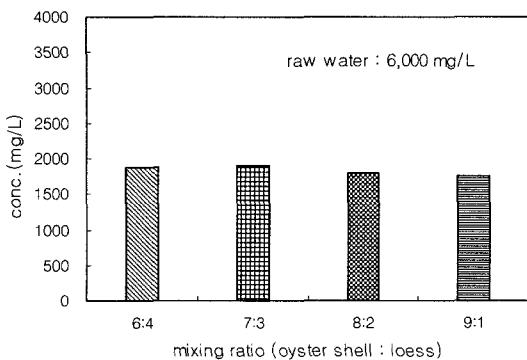


Fig. 6. Effect of the mixing ratio on the co-ncentration of COD_{Cr}

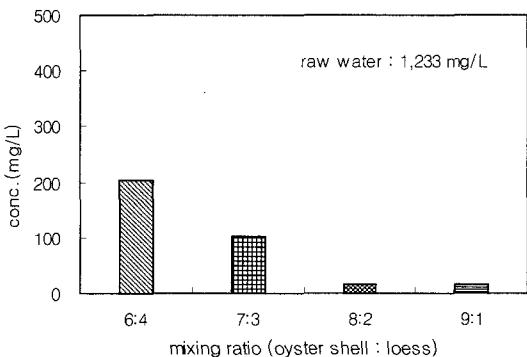


Fig. 7. Effect of the mixing ratio on the co-ncentration of SS.

펴보면 68.6%, 68.3%, 70.0%, 70.6%로 나타나 폐수처리장 응집침전공정의 COD 제거율은 30~60%⁵⁾ 보다 높은 제거율로 나타났는데 이는 폐굴껍질 분말에 의한 것보다 황토의 유기화합물 제거원리인 점토-유기복합물 형성에 의한 것으로 생각되어진다.

3.1.2. 부유고형물질

부유고형물질의 경우, Fig. 7에서 보듯이 원수농도 1,233 mg/L에 대해 혼합비 6:4, 7:3, 8:2, 9:1의 처리효율은 각각 83.7%, 93.5%, 98.6%, 98.7%로 특히 혼합비 8:2와 9:1의 경우 폐수처리장 일반 응집침전공정에 의한 부유고형물질 제거효율인 60~90%⁵⁾와 비교하면 우수한 부유고형물질 제거효율을 나타낸 것으로 나타났다. 이는 폐굴껍질 분말에 의한 응집작용과 황토성분에 의한 흡착작용에 의한 것으로 생각되어진다.

3.1.3. 총질소

Fig. 8에서 알 수 있듯이 총질소 농도의 경우, 원수농도 385.4 mg/L에 대해 폐굴껍질 분말과 황토분말의 혼합비 6:4, 7:3, 8:2, 9:1의 처리효율이 각각

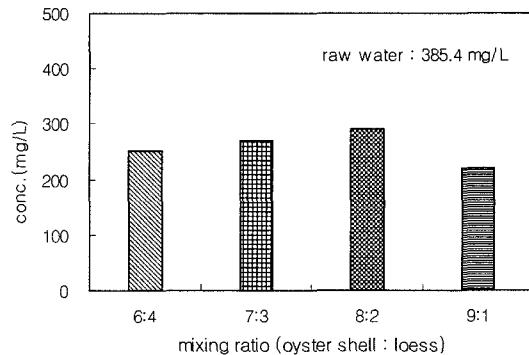


Fig. 8. Effect of the mixing ratio on the co-ncentration of T-N.

35.1%, 30.3%, 24.8%, 42.6%로 나타났다. 현장 응집침전공정에서 T-N의 제거는 미비한 것으로 알려져 있는데⁹⁾ 반해 실험결과에서 알 수 있듯이 제조한 응집제는 약 30~40%의 질소제거가 가능함을 알 수 있었다.

3.1.4. 총 인

총인 농도의 경우, 원수농도 11.7 mg/L에 대해 혼합비에 따른 인 제거효율을 살펴보면 혼합비 7:3과 8:2가 98.2%로 가장 높은 처리효율을 나타내었다. 이는 일반 응집처리시 인의 처리효율이 60~90%⁵⁾인 것을 고려한다면 상당히 높은 인 처리효율이 있음을 확인 할 수 있었다. 제조한 응집제에 의한 인의 제거는 폐굴껍질에 다량 함유되어 있는 Ca성분이 수중의 인산염 이온과 결합하여 난용성염인 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 을 생성하는 정석탈인 반응에 의한 것으로 생각되어진다.

위와 같이 폐굴껍질 분말과 황토분말의 혼합으로 제조한 응집제를 이용하여 처리한 결과 혼합비율 8:2정도면 폐수처리공정에서 응집에 의한 충분한 오염물질 제거를 할 수 있으리라 생각되어진다. 또한 제조한 응집제는 다른 오염물질(유기물, 부유고형물질)과 함께 질소와 인을 동시에 제거하여 폐수처리공정에서 우수한 전처리 역할을 할 수 있음을 알 수 있었다.

3.2. 화학 소석회와 응집효율비교

폐굴껍질 분말과 황토분말을 혼합하여 제조한 응집제(optimal mixing ratio=8:2)와 폐수처리장에서 사용중인 응집제인 화학소석회(chemical $\text{Ca}(\text{OH})_2$)의 폐수처리효율을 비교하여 화학소석회의 대체가능성을 알아본 결과를 Fig. 10, 11, 12, 13에 각각 나타내었다.

먼저 유기물질에 대한 제조 응집제와 화학 소석회의 처리효율을 살펴보면 각각 70.0%, 73.3%로 나타나 화학소석회가 약간 높은 유기물 제거경향을 나타내었다.

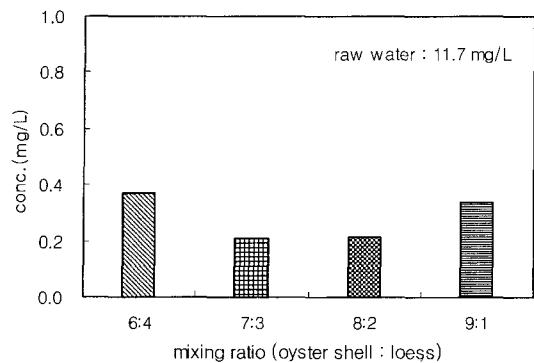


Fig. 9. Effect of the mixing ratio on the co-ncentration of T-P.

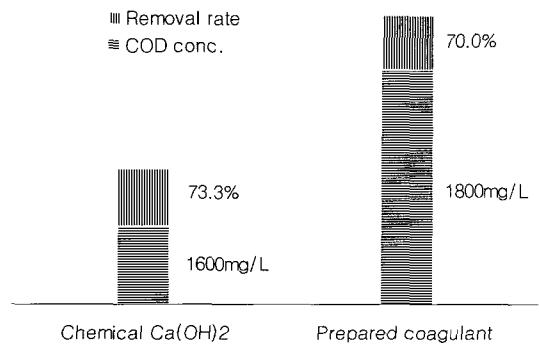


Fig. 10. The comparison of COD_{Cr} conc. bet-wen prepared coagulant and chemical Ca(OH)₂.

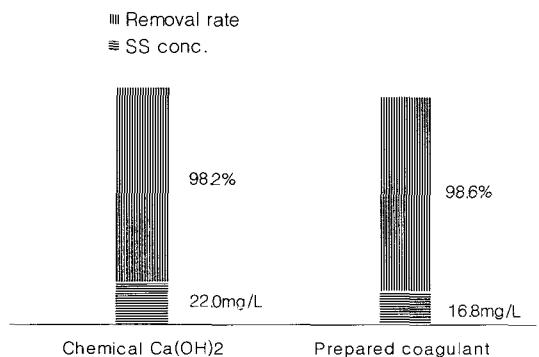


Fig. 11. The comparison of SS conc. betw-en prepared coagulant and chemical Ca(OH)₂.

부유고형물질의 경우는 제조 응집제가 98.6%, 화학소석회가 96.2%의 제거효율을 보여 제조 응집제가 약간 높은 처리효율을 나타냄을 알 수 있었다. 총질소의 경우 응집제별 처리효율을 살펴보면 원수농도 385.4 mg/L에 대해 제조 응집제의 경우 처리수의 농도가 289.9 mg/L로 24.8%의 처리효율을 보였고, 화학소석회

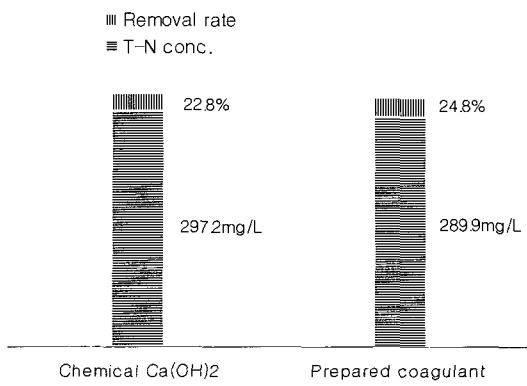


Fig. 12. The comparison of T-N conc. between prepared coagulant and chemical Ca(OH)₂.

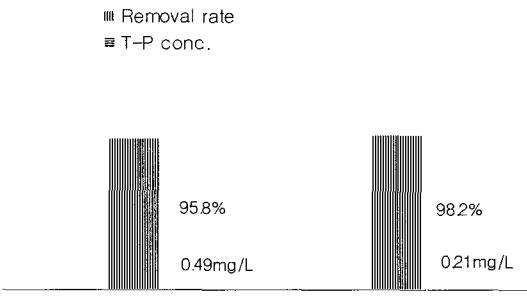


Fig. 13. The comparison of T-P conc. between prepared coagulant and chemical Ca(OH)₂.

의 경우는 처리수의 농도가 297.2 mg/L로 22.8%의 질소 처리효율을 보여 제조 응집제의 질소 처리효율이 약간 우수한 것으로 나타났다.

총인의 경우 Fig. 13에 나타내었듯이 원수농도 11.7 mg/L에 대해 제조 응집제 경우 처리수의 농도가 0.21 mg/L로 98.2%의 상당히 높은 인에 대한 처리효율을 보였는데 반해 화학소석회는 95.8%의 처리효율을 보여 제조 응집제 보다는 다소 떨어진 인 처리경향을 나타내었다. 상기의 결과를 종합해 볼 때 유기물에 대한 처리효율은 화학소석회가 약간 높은 것으로 나타났지만 그외의 부유 고형물질, 총질소, 총인에 대해서는 제조 응집제가 화학 소석회보다 높은 처리효율을 보였다. 따라서, 처리효율만을 살펴보면 현재 폐수처리장에서 사용중인 화학소석회의 대체 가능성이 있음을 확인하였다.

4. 결 론

폐물껍질 분말과 황토분말을 사용하여 폐수처리용 응

집제를 제조하여 폐수폐수를 대상으로 응집 실험한 결과와 화학소석회와의 비교실험을 통해 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 폐굴껍질 분말과 황토분말을 이용한 응집 제제로 하였을 때의 폐수처리 효율은 COD 70.0%, SS 98.6%, T-N 24.8%, T-P 98.2%를 보여 일반적인 폐수처리장의 응집침전공정에 의한 처리효율을 만족하면 서 또한 혼합비율중 인에 대한 처리효율이 가장 높아 폐굴껍질 분말과 황토분말의 혼합비는 8:2가 최적 비율임을 알 수 있었다.
2. 제조 응집제와 화학 소석회와의 폐수처리 효율 비교 실험을 통해 유기물질 외 부유 고형물질, 총질소, 총인에 대한 처리효율이 제조 응집제가 우수한 것으로 나타나 현재 폐수처리장에서 사용중인 화학소석회의 대체 가능성을 확인할 수 있었다.
3. 본 연구를 통하여 폐굴껍질 분말과 황토분말을 혼합하여 제조한 응집제를 이용하여 폐수처리에 대한 가능성을 확인할 수 있었지만 제조 응집제를 현장에 적용하기 위해 서는 추후 경제성에 대한 연구가 필요할 것이고, 폐수뿐만 아니라 하수처리에 대한 적용가능성의 검토 또한 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산학컨소시엄사업 “폐굴껍질과 황토를 이용한 하수·폐수처리용 친환경적 응집제 개발”의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

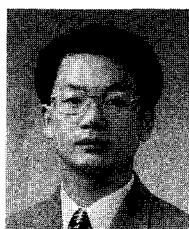
참고문헌

1. 문병현, 이택순, 서정윤, 서희정 : “폐굴껍질을 이용한 침

적식 생물막법에 의한 폐수처리”, 한국수질보전학회지, 13(3) (1999).

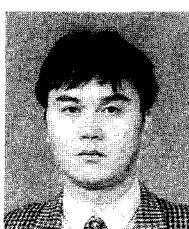
2. 한국과학재단 : “굴껍질을 이용한 중금속과 아황산가스의 제거에 관한 연구”, 7 (2000).
3. Tom D. Reynolds, Paul A. Richards : “Unit operations and processes in environmental engineering”, p172 (1998).
4. 이병진, 조순행 : “응집 및 화학적 산화공정을 적용한 염색폐수의 처리”, 대한환경 공학회지, 19(9), 1219-1232 (1997).
5. 환경부 : 폐수종말처리시설의 설계, 4-50 (1995).
6. 김선자 : “Cochlodinium polykrikoides의 성장특성과 황토에 의한 응집제거에 관한 연구”, 조선대학교 산업대학원 석사학위논문, 3 (1998).
7. 栗林宗人 : “고도처리와 제이용”, 한국건설기술연구원 건설기술정보센터, 92 (1995).
8. 문종익 : “폐굴껍질을 이용한 정수·하수를 러지의 탈수 특성과 토양이용 안정성에 관한 연구”, 동아대학교 박사학위논문, 45 (2000).
9. 정성운 : “황토를 이용한 고농도 유기성 폐수의 응집처리”, 전북대학교 석사학위논문, 47 (1999).
10. Arnold E. Greenberg, Lenore S. Clesceri, and Andrew D. Eaton : “Standard methods for the examination of water and wastewater”, 18th, APHA-AWWA-WPCF, 5-6-5-9 (1992).
11. 동화기술 : 수질오염공정시험방법 (1998).
12. 유수자, 엄지영, 김호용 : “굴폐각으로부터 제조된 CaCO_3 를 이용한 CaHPO_4 계 세라믹스의 제조 및 특성” 자원리싸이클링 학회지, 9(4), 63-67 (2000).

張 盛 韓



- 동아대학교 환경공학과 박사
- 일본 환경청 국립환경연구소 EF연구원
- 현재 국립밀양대학교 환경공학과 교수

成 樂 昌



- 동아대학교 환경공학과 박사
- 진주산업대학교 환경공학과 조교수
- 현재 동아대학교 환경공학과 교수



高 賢 雄

- 동아대학교 환경공학과 석사
- 현재 동아대학교 환경공학과 박사과정