

2006年 2月

教育學碩士(環境)學位論文

토양킬림을 이용한 하수의  
고도처리

朝鮮大學校 教育大學院

環境教育

安 榮 美

토양컬럼을 이용한 하수의  
고도처리

Advanced Treatment of Domestic Wastewater  
by Soil Column

2006年 2月 日

朝鮮大學校 教育大學院

環境教育

安 榮 美

# 토양킬림을 이용한 하수의 고도처리

指導教授 鄭 京 勳

이 論文을 教育學碩士(環境)學位 申請論文으로 提出함.

2005年 10月 日

朝 鮮 大 學 校 教 育 大 學 院

環 境 教 育

安 榮 美

# 安榮美의 教育學碩士學位論文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

2005年 12月 日

朝鮮大學校 教育大學院

# 목 차

List of Tables .....	iii
List of Figures .....	iv
ABSTRACT .....	vi
I. 서 론 .....	1
II. 이론적 고찰 .....	3
2.1. 토양처리법 .....	7
2.1.1. 토양처리법의 역사 .....	7
2.1.2. 토양처리법의 특징 .....	8
2.1.3. 토양처리법의 종류 .....	9
2.1.4. 토양 트렌치법 .....	10
2.1.5. 토양 피복형 접촉산화법 .....	12
2.2. 고도처리 .....	14
2.2.1. 질소, 인의 제거 원리 .....	14
2.2.2. 질소처리 방법 및 공정 .....	19
2.2.3. 인 제거 방법 및 공정 .....	24
2.2.4. 생물학적인 질소, 인 공동 제거 방법 .....	26
III. 실험장치 및 방법 .....	28
3.1. 실험재료 .....	28
3.1.1. 토양 .....	28
3.1.2. 폐굴껍질 .....	28

3.1.3. 활성슬러지 .....	29
3.1.4. 합성하수 .....	29
3.2. 실험장치 .....	31
3.2.1. 질산화 토양컬럼 .....	31
3.2.2. 탈질 토양컬럼 .....	33
3.2.3. 연속식 토양컬럼 .....	33
3.3. 분석방법 .....	35
<b>IV. 결과 및 고찰 .....</b>	<b>37</b>
4.1. 토양 및 첨가제의 이화학적 특징 .....	37
4.1.1. 토양 .....	37
4.1.2. 폐굴껍질 .....	39
4.2. 폐굴껍질이 질산화에 미치는 영향 .....	40
4.3. 메탄올 주입이 탈질에 미치는 효과 .....	43
4.4. 탄소원이 탈질에 미치는 영향 .....	47
4.5. 활성슬러지 주입이 탈질에 미치는 영향 .....	51
4.6. 연속식 토양컬럼을 이용한 고도처리 .....	52
<b>V. 결 론 .....</b>	<b>58</b>
참고문헌 .....	59

# List of Tables

Table 1. Texture and permeability of soil .....	4
Table 2. Soil texture classification .....	5
Table 3. The general properties of surface soil .....	6
Table 4. Permeability classes and rates for saturated soils .....	6
Table 5. Composition of synthetic wastewater for nitrification .....	29
Table 6. Composition of synthetic wastewater for denitrification .....	30
Table 7. Composition of synthetic wastewater for continuous operation .....	30
Table 8. Analytical methods and parameters .....	36
Table 9. Properties of the soil for the experiment .....	37
Table 10. Chemical properties of sampled soil .....	38
Table 11. Characteristics of soil and waste oyster shell a with in soil column .....	39

# List of Figures

Fig. 1. Soil classification according to the USDA .....	5
Fig. 2. Permeability classes and rates for saturated soils .....	12
Fig. 3. Structure of the general process .....	13
Fig. 4. Single sludge process .....	22
Fig. 5. Schematic diagram of soil column on nitrification .....	32
Fig. 6. Schematic diagram of soil column on denitrification .....	32
Fig. 7. Schematic diagram of continuous reactor for organic matter decomposition, nitrification and denitrification .....	34
Fig. 8. Particle size distribution curve of soil .....	38
Fig. 9. Effluent of waste oyster shell on nitrification in soil column .....	40
Fig. 10. Variation of pH in soil column packed with and without waste oyster shell .....	42
Fig. 11. Effluent of methanol concentration (55.6 mg/L) on denitrification in soil column .....	45
Fig. 12. Effluent of methanol concentration (111.2 mg/L) on denitrification in soil column .....	45
Fig. 13. Effluent of methanol concentration (222.5 mg/L) on denitrification in soil column .....	46
Fig. 14. Time course of PO <sub>4</sub> -P concentration in soil column .....	46

Fig. 15. Effluent of methanol concentration (222.5 mg/L) on denitrification in soil column .....	49
Fig. 16. Effluent of glucose concentration (222.5 mg/L) on denitrification in soil column .....	49
Fig. 17. Time course of COD with carbon source in denitrification soil column .....	50
Fig. 18. Effluent of activated sludge concentration on denitrification in soil column .....	51
Fig. 19. Time course of nitrogen concentration with HRT in organic matter decomposition soil column during the continuous experiment .....	53
Fig. 20. Time course of nitrogen concentration with HRT in nitrification soil column during the continuous experiment .....	53
Fig. 21. Time course of nitrogen concentration with HRT in denitrification soil column during the continuous experiment .....	55
Fig. 22. Time course of Phosphorus concentration with HRT in soil column during the continuous experiment .....	55
Fig. 23. Time course of COD concentration with HRT in soil column during the continuous experiment .....	57

# *ABSTRACT*

## *Advanced Treatment of Domestic Wastewater by Soil Column*

by Ahn Young Mee

Advisor : Prof. Kyung-Hoon Cheong

Department of Environmental Education,

Graduate School of Chosun University

The purpose of this study was to investigate the removed of nitrogen, phosphorus and organic matter from synthetic wastewater using the soil column. Soil, wasted oyster shell and denitrifying activated sludge were used as a supporting media of the soil column.

In the batch experiment, the addition of 20% of oyster shell to the soil accelerated nitrification in the soil column.

The influent ammonia nitrogen was mostly convert to nitrate nitrogen in soil column and little ammonia nitrogen was found in the effluent.

The inoculation of denitrifying activated sludge on soil column was also effective in accelerating denitrification.

When methanol and glucose were added as an electron donor on nitrate reduction

the methanol was a more efficient electron donor than glucose.

The influent COD/NO<sub>3</sub>-N ratio of 4.4 is required to remove the nitrogen biologically. The removal rate of 86.3% achieved in the soil column and the effluent T-N was about 10mg/L.

In the continuous experiment, the simultaneous removal of ammonia nitrogen and organic matter occurred in organic matter decomposition reactor.

The T-N removal rate of 87.4% achieved at HRT of 36 hours in denitrification reactor.

# 1. 서론

수질오염을 일으키는 원인으로는 산업폐수, 축산폐수, 생활하수 등이 있는데, 수질오염의 대부분을 차지하는 생활하수는 하수관망이 설치된 대도시 지역의 경우 하수종말처리장에서 대부분 처리되고 있으나, 하수관로가 설치되어 있지 않은 지역이나 지역 특성상 하수관로를 설치하기 어려운 지역의 경우인 소규모 취락지역, 농어촌지역, 상수원 보호구역 등에서 발생하는 생활하수는 거의 처리되지 않은 상태로 방류되는 경우가 많아 인근, 토양, 하천, 호수 등을 오염시키고 있다.

환경부(2004)에 의하면 우리나라 하수도 보급률은 약 78.7%, 하수관거 보급률은 65.8%로 꾸준히 증가하여 왔으나 다른 선진국들에 비해 낮은 실정이며, 농어촌 등에서 소규모로 발생하는 하수는 전체 하수 발생량의 약 10%정도로 하수 발생량이 50 t/d 이하인 마을이 약 89%를 차지하고 있어 특히 소규모로 발생하는 하수를 처리하기 위해서는 시설이 간단하고 운전 관리가 용이하며 비용이 저렴하고 환경에 잘 적응하는 하·폐수의 처리 공법이 요구되고 있다<sup>1)</sup>.

국내에서는 점차 소규모시설이 보급되고 있는 실정으로 환경부 자료에 의하면 적용된 주공법은 접촉산화, 장기폭기, 모관침윤트렌치법, 살수여상, 혐기·호기법, 토양 피복형 접촉산화법등이 보급되고 있다<sup>2)</sup>.

미국의 경우 하수관로가 설치되지 않은 지역은 전 가구의 25%가 토양처리법과 같은 소규모 현장 처리 시설을 이용하여 하수를 처리하고 있으며<sup>3)</sup>, 일본에서도 전역에 걸쳐 약 2만 개소 이상의 토양처리 공법이 가동되고 있다<sup>4)</sup>. 이 밖에도 토양처리 공법은 노르웨이, 영국, 독일 등 유럽 여러나라에서 이미 실용화되어 사용하고 있고 특히, 일본과 일부 동남아시아에서는 기능성 재료를 이용하여 오수의 고속처리와 오염물질의 제거 효율의 향상을 목적으로 한 다단 토양층 시스템<sup>5)</sup>에 대한 연구와 토양개량제의 첨가에 의한 연구도 활발히 이루어지고 있다<sup>6)</sup>.

접촉산화법의 경우 동력비 등 유지관리비로 인한 비용 부담 때문에 규칙적으로 해야 할 폭기를 간헐적으로 하는 등 효율적인 운전이 이루어지지 않고 있는 실정

이며, 토양트렌치 공법은 오염물질의 침투에 따른 토양의 자정능력의 한계성, 토양의 침투계수 등 기타 기반상황에 의해 지하수 오염과 토양오염의 문제점을 지니고 있는 것으로 조사되었다. 국내 대부분 하수처리장의 활성슬러지 공법은 유기물처리 위주로 되어 있어, 질소나 인 등의 영양염류에 대한 처리 정도는 미흡한 수준이다<sup>7~9)</sup>. 이렇게 배수 처리과정에서 제거되지 않는 질소·인의 유입으로 부영양화가 진행되어 남조 및 적조발생이 큰 사회 문제를 야기 시키고 있다. 일반적으로 수역의 제한 요인은 대부분의 수역에서 질소제한, 인제한, 질소·인 동시제한 중 어느 하나이며 계절이나 시대추이에 따라 변화하므로 부영양화 대책으로 질소·인을 모두 제거해야한다<sup>10)</sup>. 더구나 점차 질소나 인에 대한 수질기준이 강화되고 있는 실정이며 수역의 영양염류에 대한 오염부하를 줄이고 수질환경 보존을 위해서라도 유기물은 물론 질소 인까지 제거가 가능한 하수의 고도처리 공정에 대한 검토가 필요한 실정이다<sup>11)</sup>.

현재 남해안 일대에서 생산되는 굴 생산량은 총 3만 1천 톤 정도이며, 폐굴껍질의 발생량은 28만 톤에 달하고 있고 그 중에서 약 10% 미만은 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 실정이다<sup>12)</sup>. 따라서, 해양 수산폐기물인 폐굴껍질의 처리방법과 자원으로 재활용하기 위한 연구가 시급하다<sup>13)</sup>. 또한 폐굴껍질은 다공질체로서 표면적이 불규칙하고 비표면적이 커서 중금속이온과 유기물에 대한 흡착 효율이 뛰어나며 미생물이 쉽게 부착, 성장할 수 있는 특성을 지니고 있어 오염물질 저감 효과를 기대할 수 있을 것이다<sup>14)</sup>.

따라서 본 연구에서는 토양킬럼을 이용한 하수의 고도처리 가능성을 검토하였다. 먼저 회분식 토양킬럼을 사용하여 폐굴껍질 양에 따른 질산화, 슬러지 양에 따른 탈질 등을 조사하였으며 또한 유기물제거조, 질산화조, 탈질조를 조합한 토양킬럼에서 연속식으로 운전하여 유기물제거와 질소 및 인제거 등을 검토하였다.

## II. 이론적 고찰

토양은 지표면이나 지표 근처에 노출된 암석이 산소·물·열작용을 받아 대·소의 입자로 깨진 혼합물과 화학반응 생성물(점토광물·탄산칼슘 등), 유기물로 구성되어 있다. 이 풍화 퇴적물질(주로 암석의 입자) 사이는 공기와 물이 점유하고 있다. 이들 3상(三相) 사이에 침투·분포되어 있는 식물의 뿌리는 양분과 수분을 흡수하여 성장하므로 토양은 생명현상의 근원이 된다. 대부분의 토양에서 고체상(固體相)은 광물질 입자로 되어 있고, 이들 입자 사이에는 틈이 있어서 기체와 액체가 점유하고 있다. 액체상(液體相)은 주로 강수(降水)이며, 토양입자 표면에 흡착되어 수막(水膜)을 형성하여 미세한 틈을 점유하고 있다. 큰 틈에는 토양이 물에 의해서 포화되어 있지 않는 한, 공기가 들어 있어, 대기와 서로 가스교환을 한다. 또한 토양에는 미생물이 서식하고 있어 이들의 호흡과 뿌리의 호흡에 의해서 발생하는 이산화탄소는 대기 중으로, 산소는 토양 중으로 확산된다.

토양은 종류에 따라서 차이가 있으나 토양처리법과 연관지어 생각해 볼 때 다음과 같은 특성을 들 수 있다.

- ① Bacteria의 종류와 수는 상당히 많다.<sup>15)</sup>
- ② 투수성이 양호한 토양은 자연히 공기가 잘 통하고 표층부에는 호기성 Bacteria가 풍부하게 존재한다.
- ③ 심층부에는 통기성이 저하되어 산소가 거의 없고 다수 존재하는 혐기성 Bacteria에 의해 질산성 질소가 환원되어 질소가 된다.
- ④ 토양은 모관압이 있어서 수분이 아래 방향뿐만 아니라 옆이나 위로도 이동하며 이러한 침투현상이 일어나기 위해서는 막힘 현상이 발생되지 않는다.

일반적으로 토양은 사토(sand), 미사토(silt), 점토(clay)등으로 구성되어 있고<sup>16,17)</sup> 각 성분의 함유에 따라 이러한 분류는 입경에 따라 Table 1과 같이 구분되고 각각의 함유된 %에 따라 Fig. 1과 같이 12개의 종류로 나뉘게 된다<sup>15,18)</sup>.

표토의 일반적인 성상은 Table 2와 같으며, 토양의 투수계수는 7등급으로 나눌 수

있고(Table 3), 각 등급에 해당되는 토성은 Table 4에 나타나 있다<sup>15)</sup>.

이러한 특성을 가진 토양을 이용해 하수를 정화시키는 토양정화법의 전반적인 내용을 조사하고 특히, 토양트렌치법과 토양피복형 접촉산화법에 대해 더 자세히 문헌조사를 하였으며, 질소와 인 제거에 대한 문헌 조사도 실시하였다.

**Table 1.** 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

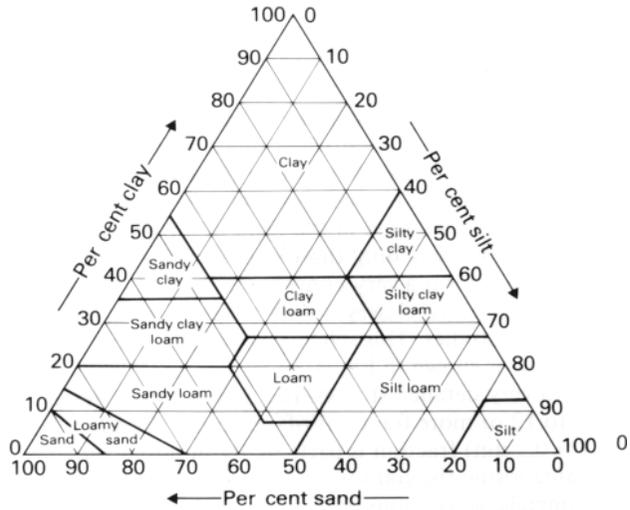


Fig. 1. Soil classification according to the USDA.

Table 2. Soil texture classification

Soil size Classification		Diameter (mm)		Grain number (number/g)	Surface area (cm <sup>2</sup> /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 3.** The general properties of surface soil

Quality of surface soil	Composition
Sand	70%
Silt	20%
Clay	10%
Water holding capacity at salutation	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 <sub>4</sub> -N	10 ppm
NO <sub>3</sub> -N	30 ppm
CEC	5 ~ 15 meq/100g · soil

**Table 4.** 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	

## 2.1. 토양처리법

### 2.1.1. 토양처리법의 역사

토양정화법이 토양부분에 실험적으로 사용되기 시작한 시기는 1550년경부터 독일에서 최초로 생활배수의 토양침투처리에 의한 실험이 행해졌다. 그 후 구미 각국에서 토양처리가 실용화 되었고 미국에서는 1930년대부터 이론적인 정립을 하였으며 1960년대부터 미국 환경보호국(EPA)은 토양의 정화능력을 실용화시켰으며 1970년대에 비로소 토양처리에 대한 많은 관심이 집중되기 시작하였다<sup>19,20)</sup>.

분뇨폐수의 토양 환원 이용은 제2차 세계대전 이후 퇴비가 화학비료로 전환되면서 거의 이용하지 않았다. 그 후 활성슬러지법 등 미생물에 의한 효율적인 처리기술이 보급되면서 육지 살포방식인 토양처리는 일본이나 세계 여러 나라에서 처리기술의 이해부족과 과부하에 따른 악취발생으로 인하여 더 이상 사용되지 않게 되었다. 그러나 1972년 미국에서 연방 수질오염법이 Best Practical Technology의 대안으로 선정된 후 토양처리에 의한 현장처리 방식이 다시 관심의 대상이 되었으며<sup>21~23)</sup> 토양처리에 관한 많은 연구 자료가 발표되었다.

하수의 토양처리법(Land Application Techniques)은 살수 관개법(Spray Irrigation), 지표면 유하법(Overland Flow), 급속 침투법(Rapid Infiltration)으로 구분하여 사용되어 왔다<sup>24~26)</sup>. 그 후 토양정화법의 모태라고 할 수 있는 Septic Tank Absortion(S. T System)의 발전된 공법이 1970년도에 전 미국지역의 30%이상 사용되고 있음이 발표되었고, 드디어 일본에서도 1977년 모관정화연구회(毛管淨化研究會)에 의해 모관여과식정화조(毛管濾過式淨化槽)를 만든 후 「新見式土壤淨化法」으로 공인 받음으로써 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, 마을 하수처리 등에 본 공법을 적용하기 시작하였으며 1995년 환경부에서 오수처리시설로 정식공인(환경부고시 제 95-1호)받게 되었고 실제

토양처리법은 기존의 공법과 비교하여 상당한 처리효율을 얻고 있다<sup>25)</sup>.

### 2.1.2. 토양처리법의 특징

토양정화법이란 " 토양생태계가 가지고 있는 독특한 기능, 즉 토양의 힘, 토양균, 토양 미생물등의 유기적 분해력으로 생활오수 및 축산폐수 등을 생태계 정화 SYSTEM에 의식적으로 적용하여 타의 공법으로는 도저히 달성하기 어려운 고도 정화를 할 수 있는 자연의존에 의한 접촉산화 미생물 여과처리방법 "으로 타 공법과는 달리 유입수의 부하 변동에도 적절하게 대응할 수 있으며, 특별한 관리기술이나 대책이 불필요한 공법으로서 T-N, T-P등을 함께 처리할 수 있는 자연 친화형 하수 처리공법이며 일본 등 선진국에서는 이미 오래전부터 시행해 오고 있다.

이러한 토양처리법의 특징을 살펴보면

① 타공법에 비해 고도처리 비용이 저렴하다.

근래에 와서 환경문제가 심각한 이슈가 되면서 법으로 정한 기준 조례를 다시 강조한 것이 많고 또 방류 허가를 얻을 때 BOD 10 ppm이하로 할 수 있는 엄격한 조건을 붙이는 경우가 간혹 있다. 따라서 3차 처리 시설을 필요로 한다. 일반적인 화학처리 방식으로는 막대한 비용이 필요함에도 안정적으로 고도의 수질을 얻는 것이 여간해서는 곤란하나 토양처리법은 특별한 관리기술을 요하지 않고도 고도처리가 가능함에 따라 비용이 저렴하다는 점에서 이점이다.

② 종래의 플랜트에 필요한 유지관리비에 비해 아주 적게 소요된다.

종래의 활성오니공법에서는 유지관리에 특수한 기술이 필요 하다. 특히 계절적 부하변동이 큰 곳(관광시설, 호텔, 학교, 농어촌 집단시설 등)은 부하변동에 대응할 수 있는 세심한 관리가 불가능하다. 따라서 많은 관리비용을 필요로 하면서도 불안정하게 될 수밖에 없는 실정이며 발생 잉여오니도 많고 이 관리에 요하는 비용도 무시할 수 없다. 따라서 토양처리법은 토양미생물의 성질부터 부하변동에 대한 대응이 대단히 유연하기 때문에 특별한 관리기술이 없어도 확실한 처리가 가능하고 오니도 거의 소화하기 때문에 발생오니는 극히 소량이다. 따라서 유지관리 비용은

동력비 정도로 아주 경제적이다.

### 2.1.3. 토양처리법의 종류

토양처리법은 오·폐수의 주입 방법에 따라 크게 지하처리법(Buried System)과 지표처리법(Open System)의 두가지로 나눌 수 있으며, 지하처리법에는 토양 트렌치법(Soil Trench), 자갈층 접촉산화법(Gravel Contact Oxidation)등이 대표적 방법이며, 지표처리법에는 저속 지표주입법(Slow Rate, SR), 고속 지표투입법(Rapid Infiltration, RI), 지표 유하법(Overland Flow, OF)등이 있는데<sup>24,25,27)</sup> 각 종류 별 특징을 살펴보면<sup>3,28)</sup>

#### 1) 토양트렌치법

Subsurface Soil Absorption System의 대표적인 방법으로 주로 소규모 생활오·폐수 처리에 이용되며 일본, 미국 등에 많이 보급되어 있다.

#### 2) 자갈층 접촉산화법

인구 약 100명 정도의 소규모 폐수처리에 적당한 공법이며, 일본의 경우는 오염된 하천수의 정화에 현장처리 공법으로 이용되고 있다. 이 공법은 여재로 자갈을 사용함으로써 시설설치비가 저렴할 뿐만 아니라 취수구와 방류구의 수위차를 이용한 자유유하상태로 시설이 가능하므로 에너지가 절약되고 유지관리가 용이하다. 또한 시설설치 후에 표면을 복토함으로써 악취문제를 해결하고 녹지화를 통한 다용도 부지로서 이용이 가능하다<sup>25)</sup>.

#### 3) 저속 지표주입법

토양의 표면에 폐수를 주입하여 토양층을 통과하는 동안에 처리되는 방식으로 주로 식물과 토양 미생물에 의해 유기물이 제거된다. 처리수는 관계수로 이용이 가능하나 많은 부지(2.6-3.5 ha/m<sup>3</sup>.sec)가 필요하다.

#### 4) 고속 지표주입법

많은 양의 폐수를 토양내로 침투시켜 처리하는 방식으로 Ground Water Recharge 라고도 한다. 이 방식은 지하 3 m이상이 양질의 표토인 Sand나 Loamy Sand로 이루어진 불포화지역에서 사용이 가능하며 폐수가 유입되는 표토층에 막힘현상이 생길 수 있다.

#### 5) 지표면 유하법

생물고정막 처리공법의 일종으로 잔디가 덮인 지표면에 경사를 주어 폐수를 유하시키면서 처리하는 방식으로 경사도가 2-8°, 유하거리가 30-90 m인 지역이라야 적용이 가능하다. 이 방식은 특별한 유지 관리가 필요하지 않으며 막힘 현상이 생기지 않는다. 그러나 처리효율이 낮고 악취가 발생할 수 있는 단점이 있다.

### 2.1.4. 토양 트렌치법

본 공법은 토양권 즉 토양 표면에서 1 m 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 일본에서는 미국등지에서 사용해오던 방법을 약간 변형시켜 트렌치 바닥에 불투수막(차수막)을 설치하거나 관 주위의 자갈층과 트렌치 바닥 층 사이에 모래를 채우는 등의 개조된 트렌치법을 이용하고 있는데 흔히 이 방법을 Capillary

Seepage Trench(CST)<sup>29)</sup>, 또는 모관 침윤트렌치법 이라고도 불리우며 일본에서는 제안자 이름을 따서 니이미(新見)식 이라고도 불리운다. 니이미(新見)식 모관침윤트렌치공법은 트렌치 바닥에 불투수막이 깔려 모든 하수는 정화되지 못한 상태에서 수직침투를 못하도록 되어 있고, 유도 모관수에 의거 이 부분에 고였던 하수 및 오·폐수는 모세관 상승작용에 의하여 상부의 측면 토양과 피복된 통기성 토양에 전달되면서 토양미생물에 의해 고도로 분해처리되는 공법이다. 다시 말하면 모관침윤트렌치공법은 불포화상태(토양 간격에 물이 충만된 상태가 아닌 일부는 공기가 접하는 상태에서 흐르게 하는 것)로 하수가 유동하면서 모관력에 의해 하수를 지표방향으로 유도하고 다수다종이 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 제2의 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  $5 \times 10^{-2}$  cm/sec ~  $4.5 \times 10^{-4}$  cm/sec(미사질 토양)를 충족하는지 지하수위가 지표면에서 1.5 m 이상인지, 우물 또는 상수원과 30 m 이상 떨어져 있는지 등을 충분히 검토한 후 치환 및 성토를 고려하여 시행해야 한다. 다만, 트렌치 시설용량은 1차 처리 오수 1 m<sup>3</sup>당 10 m가 소요되며 전 구간 수평을 유지하여 시설하지만, 실제로는 소요용량의 1.5~2배에 해당하는 트렌치 시설을 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 반 건조 상태로 이때 막힘을 조장할 우려가 있는 유기 고형물질이 완전히 제거된다.

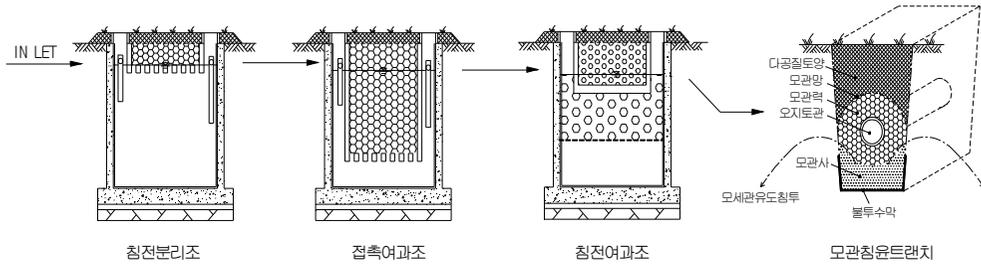


Fig. 2. Permeability classes and rates for saturated soils.

### 2.1.5. 토양피복형 접촉산화법

일반적인 접촉산화처리공법의 공정은 전처리(1차처리)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 처리 시설 그리고 약취제거시설 등으로 구성 되어있으나, 토양피복형 공법에서는 질소, 인 처리를 위한 별도의 처리시설 및 3차 처리 시설과 약취제거시설이 불필요하고 상부에 콘크리트 슬라브 대신 양질의 토양으로 피복시공한 후 잔디를 심어 완전 녹지공간을 구성하여 처리하는 공법이다. 피복토양은 여러 가지 중요한 기능을 담당하고 있는데 조 내에서 발생된 약취를 흡착하여 분해제거하며 처리장의 온도를 적정 유지하도록 하는 보온기능을 갖는다. 또한 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 직사각

형으로 구성되어 있다. 이것은 유입오수가 이미 있던 오수를 앞으로 밀어 보내면서 접촉재와 충분히 접촉하면서 생물막 여과작용을 받아 흐르도록 하기 위한 것이다. 따라서 이 공법은 다음과 같은 장점을 가지고 있다.

- ① 고도처리로 처리수질 우수(처리수질 10 PPM이하, 정화효율 5%이상의 고도정화)
- ② 토양피복 함으로 약취 및 2차 공해인 병원균, 위생해충, 수포말의 산 등이 전무
- ③ 질소 및 인의 제거효과가 크며 농작물, 하천 및 호소에 피해를 주지 않음.
- ④ 잔디 등 녹지 공간 조성으로 주변 경관과 조화
- ⑤ 외기 온도변화에 좌우되지 않기 때문에 동계 수온에 대한 보온 대책 불필요.
- ⑥ 오수발생원별로 각 마을 단위로 분산 처리함으로 발생량에 대응한 단계적 처리가 가능하며, 설비 및 시설용량이 20% 정도 절감되고 유입수의 부하 변동에 적응력이 우수
- ⑦ 발생오수가 적고, 전문 관리인이 필요 없으므로 농어촌, 야영장, 공원 및 휴게소 등에 적합

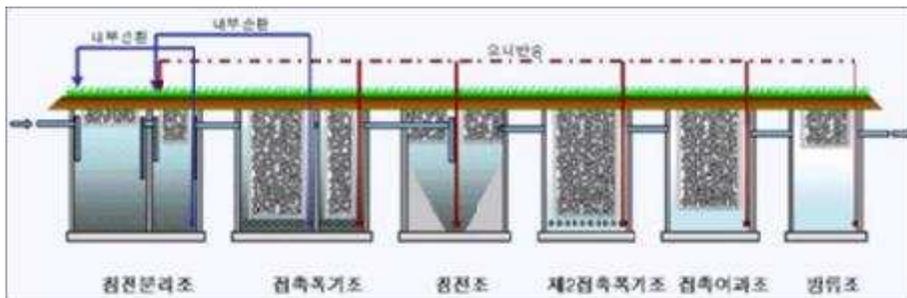


Fig. 3. Structure of the general process.

## 2.2. 고도처리

고도처리란, 활성슬러지법을 주로 한 종래의 2차 처리로 얻을 수 있는 처리수보다 고도의 정화된 처리수를 얻기 위해 필요한 처리법 전체를 의미하는 용어로 사용되고 있다. 고도처리는 재래식 2차 처리 후 남아 있는 부유물질(SS)과 용존물질 제거에 필요한 추가 처리로 정의되는데, 이러한 물질들은 유기물, 부유물질 또는 칼슘(Ca), 포타슘(K), 황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 질산염(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 인산염(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)과 같은 단순한 무기이온들이나, 끊임없이 그 종류와 수량이 증가되고 있는 지극히 복잡한 합성유기물들을 포함한다. 특히, 질소와 인을 포함한 유출수는 호수와 저수지의 부영양화를 가속시킬 수 있다. 따라서 질소와 인은 처리된 폐수 배출시 고려하여야 할 주요 영양염류이다.

### 2.2.1. 질소, 인 제거 원리

#### 1) *Biological Nitrification*(생물학적 질산화)

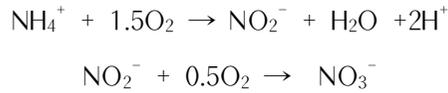
##### (1) 개요

하수중의 질소는 유기성 질소(Org-N), 암모니아성 질소(NH<sub>3</sub>-N), 아질산성 질소(NO<sub>2</sub>-N) 및 질산성 질소(NO<sub>3</sub>-N)의 형태로 존재하는데, 미처리된 하수중의 주된 형태는 유기질소와 암모니아성 질소이다. 오염초기에는 주로 암모니아성 질소로 존재하다가 오염이 회복됨에 따라 호기성 상태에서 질산성 질소로 다시 산화되는데, 이 산화과정을 질산화(Nitrification)라고 한다.

##### (2) Microbiology

폐수처리공정에서 생물학적 질산화는 암모니아성 질소를 아질산성 질소로 산화시키는 *Nitrosomonas*와 아질산성 질소를 질산성 질소로 산화시키는 *Nitrobacter*의 두종에 의해 이루어진다. 암모니아성 질소의 질산화는 두 단계로 이루어진다. 첫 번째 단계는 *Nitrosomonas*에 의해 암모니아성 질소가 아질산성 질소로 전환되는

것이며, 두 번째 단계는 *Nitrobacter*에 의해 아질산성 질소가 질산성 질소로 전환 되는것이다. 이 두 단계를 화학식으로 나타내면 다음과 같다.

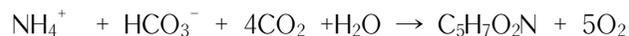


위 반응식에서 산소는 암모니아성 질소와 아질산성 질소의 생물화학적 산화의 전자 전달체이다. 산소는 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*가 이용할 수 있는 유일한 전자 전달체이다. 그러므로 질산화과정이 진행되기 위해서는 호기성 조건이 필수적이다. *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*에 의해 전환되는 암모니아성 질소의 양도 중요하지만 특히, 폐수를 이전에 생물학적 공정으로 처리하지 않았다면 TKN의 양을 측정하는 것도 중요하다.  $\text{NH}_4^+$ /TKN비는 폐수의 온도, Collection line의 이동시간, 1차 처리나 전처리의 종류와 유무에 따라 하수에서는 매우 다양하게 나타난다. 대부분의 공정에서 암모니아성 질소와 TKN의 비율은 여름에는 하수의 가수분해로 인하여 증가하게 된다. 암모니아성 질소는 SRT나 기타 운영인자를 계산하는데 기초가 되지만 TKN은 세포합성에 관여하는 질소를 고려하여 산화되는 질소의 양으로서 정의할 수 있다. 따라서 산업폐수에 대해서는 TKN과 암모니아성 질소를 전부 측정해야 한다.

### (3) Stoichiometry

암모니아성 질소와 아질산성 질소의 산화에 의해 생성된 에너지는 주로 질산화 박테리아에 의해 새로운 세포( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ ) 합성을 위해 이용된다.

*Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*에 의한 세포합성 반응식은 다음과 같다.



이러한 세포합성에는 에너지원이 필요하게 되는데, 이 에너지는 질산화가 진행되는

동안 암모니아성 질소와 아질산성 질소의 산화반응에 의해 얻어진다.

생물학적 질산화의 총괄 반응식은 다음과 같다.



두 가지 운영인자인 산소 요구량과 알칼리도 소비는 질산화 공정을 설계하는데 중요한 지표이다. 산소는 질산화미생물의 성장에 필수적인 요소이며, 알칼리도는 질산화 미생물이 상대적으로 좁은 pH범위에서 활성을 나타내므로 중요하다. 세 번째 인자인 미생물 생산량은 미생물 성장 동력학을 이해하는데 중요한 요소이다. 낮은 세포 생산율은 종종 슬러지 일령을 높게 유지하지 않는 복합 탄소-질소 산화공정에서 질산화 미생물의 Washout 때문에 일어난다. 종속영양 미생물에 의한 산화와 비교해 볼 때 질산화 미생물은 상대적으로 낮은 세포 생산율을 나타낸다.

#### (4) 용존산소(DO)의 영향

DO는 질산화에 필수적인 조건이다. DO농도가 제한인자가 되는 것을 피하기 위해서는 처리공정 동안 항상 DO농도를 1 mg/L 이상으로 유지시켜야 한다. 연구에 의하면 DO가 0.5 mg/L이하에서는 질산화율이 현저히 감소하며 반응이 거의 진행되지 못하는 것으로 나타난다.

#### (5) pH의 영향

질산화에 있어서 pH의 영향은 매우 크다. 많은 연구결과에 의하면 질산화 미생물의 성장에 대한 최적 pH범위가 매우 협소하다는 것이 알려져 있다. 일반적으로 최적 pH범위는 7.5 - 8.6이다. 일반적으로 pH가 떨어지면 질산화율도 떨어지는 것으로 알려져 있으므로 질산화의 안정성을 위해서는 중성부근에서 pH를 유지하는 것이 가장 좋다(pH 7.2 이상). 질산화반응은 알칼리도를 필요로 하기 때문에 pH를 일정수준으로 유지하는 것은 매우 중요하다. 암모니아성 질소가 산화된 후에 잔존 알칼리도가 50 mg/L이하가 되면 알칼리도를 첨가시켜줘야 한다. 즉, 적정수준의 알

칼리도가 공정내에 완충작용(Buffer)으로 작용하지 않는다면 pH는 떨어질 것이고 질산화에 방해요인으로 작용할 것이다.

#### (6) 저해인자의 영향

질산화 억제인자로는 중금속이나 일부의 유기물질을 들 수 있으며 이들은 질산화균에 독성을 나타낸다. 질산화 미생물은 유기 및 무기 저해인자(Inhibitor)에 매우 민감하게 반응한다. 매우 높은 농도의 암모니아와 질산(Nitrous acid)은 질산화의 방해인자로서 작용할 수 있다.

## 2) Biological Nitrogen Removal(생물학적 질소 제거)

### (1) 개요

생물학적 탈질은 질산이온(Nitrate ion)을  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ 로 환원시켜 제거하는 공정이다. 탈질화에 관여하는 미생물은 *Achromobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Enterobacter*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Paracalobactrum*, *Pseudomonas*, *Spirillum* 등이다. 이들 미생물들은 종속영양 미생물(Aeterotrophic)이다. 이들은 호기성, 통성 혐기성, 혐기성 등으로 다양하지만 자연계에 존재하는 80%이상이 통성혐기성으로 알려져 있다. 이들 미생물들은 유기화합물을 산화시키는데 전자 전달체로서 산소를 이용하는데, 산소가 없거나 부족한 상태에서는 무산소 호흡을 하며, 이때에는 최종 전자수용체로서 화학적으로 결합한 형태의 산소( $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  등)를 이용한다. 이와 같이 용존산소(분자상 산소)가 없고, 화학적으로 결합한 형태의 산소만이 존재할 때를 혐기성 상태(Anaerobic condition)와 구별하여 무산소 상태(Anoxic condition)라고 한다. 무산소 상태에서 산소의 존재는 통성 혐기성 미생물의 호흡에서의 산소작용을 통제하게 되는데, 이것은 최종 전자수용체로서 화학적으로 결합된 산소보다는 용존산소를 이용할 때 훨씬 더 많은 에너지가 발생하므로 통성 혐기성(무산소) 미생물들이 용존산소를 더 선호하기 때문이다. 따라서 탈질을 위해서는 용존산소(분자상 산소)가 존재하지 않아야 한다.

탈질화 반응은 두 단계로 이루어진다. 첫 번째 단계는 질산이 세포합성에 필요한

에너지를 얻는데 사용되는 기질로부터 아질산염으로 전환되는 과정이다. 모든 질산 제거 박테리아는 이 첫 번째 반응의 생성물으로써 아질산염을 생성한다. 두 번째 단계는 아질산염이  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ 로 제거되는 반응이다.

탈질 박테리아는 또한 동화(Assimilation)라고 알려진 공정에 의해 아질산을 세포합성에 필요한 암모니아성 질소로 전환시킬 수 있으나, 폐수 내에 암모니아의 농도가 성장에 필요한 만큼 충분하다면 보통 일어나지 않는다.

## (2) 용존산소의 영향

무산소 상태에서 산소의 존재는 통성 혐기성 미생물의 호흡에서의 산소작용을 통제하게 되는데, 이것은 최종 전자수용체로서 화학적으로 결합된 산소보다는 용존 산소를 이용할 때 훨씬 더 많은 에너지를 발생시키기 때문이다. 그러므로, 탈질을 위해서는 통성 혐기성 미생물들이 용존산소를 더 선호하기 때문에 용존산소가 존재하지 않아야 하며, 탈질화를 위해서는 무산소 상태를 유지하여 질산염을 전자수용체로 사용하도록 해주어야 질소를 제거할 수 있다.

## 3) Biological Phosphorus Removal(생물학적 인 제거)

### (1) 개요

세포 내의 함량은 건조 무게비로 1.5%~2.0% 정도가 되어 기존 활성슬러지법에 의해서는 세포합성에 필요한 양만큼의 인이 제거되기 때문에 처리효율이 낮다.

그러나 혐기성 상태에서 인을 방출하고 호기성 상태에서 인을 과잉 섭취하는 Luxury uptake를 이용한 처리방법은 인을 함유한 폐수가 혐기/호기 상태를 거치면서 인이 방출되고 또 과잉섭취 됨으로서 높은 인제거 효율을 얻을 수가 있다. 생물학적 인제거를 위한 모든 공정들이 반응조의 주기적인 혐기/호기상태를 유지하고 있는데 즉, 인방출(Phosphorus release) 및 과잉섭취(Luxury uptake)를 이용하여 효과적으로 제거하고 있다.

## (2) 인제거의 원리

인 제거 미생물은 혐기성조건에서 세포 내에 있던 무기인(Poly-P)을 분해할 때 발생하는 에너지를 이용하여 초산(Acetic acid)과 같은 유기산을 섭취한 후에 PHA(Poly Hydroxy Acetate)로 전하고, 이때 유리된 정인산(Ortho-P)을 용액 내로 방출시키는데 이 현상을 인의 방출(Phosphorus release)이라고 한다. 혐기성 조건에서 호기성조건으로 바꾸어 주면 인 제거 미생물은 저장되었던 PHA를 분해하여 ATP(Adenosine Tri-Phosphate)를 합성하고 이를 이용하여 용액 내로부터 정인산을 섭취하여 무기 인으로 합성하여 세포 내에 저장시킨다.

또한 중요한 사실은 호기성 상태에서 인의 과잉섭취가 일어나는 것과 같이 산소 외에 다른 전자수용체(Electron acceptor) 즉,  $\text{NO}_3^-$ 와 같은 물질들이 존재하면 산소가 없는 상태에서도 인의 방출이 방해된다. 혐기성조에서 인의 방출은 효율적으로 하기 위해서는  $\text{NO}_3^-$ 를 제거해야 한다는 것이다.

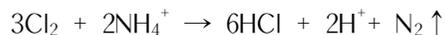
### 2.2.2. 질소처리방법 및 공정

하·폐수내의 질소제거를 위해 사용되는 공정은 물리화학적 방법과 생물학적 방법으로 대별할 수 있다.

물리화학적 방법(Physical and Chemical method)으로는 Breakpoint Chlorination, 암모니아 Stripping, 이온교환법, 제올라이트를 이용한 흡착 등 기타방법과 단백질, 요소와 같은 유기물의 형태와 암모니아와 같은 무기물 형태로 존재하는 질소원 중에서 유기질소는 미생물에 의해 암모니아로 분해되고 분해된 암모니아는 미생물 증식에 필요한 영양소로 흡수 되거나 에너지원(Energy source)과 전자수용체(Electronic acceptor)로 사용되어 질소가스로 제거되는 생물학적 처리방법이 있다.

#### 1) 물리화학적 처리방법

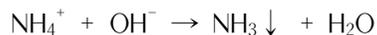
##### (1) 염소산화법(Breakpoint Chlorination)



Breakpoint Chlorination은 하·폐수의 암모니아성 질소가 염소와의 화학적 반응을 통하여 질소가스로 제거되는 공정으로 암모니아 농도를 100% 가깝게 제거할 수 있는 방법이지만 하·폐수내의 유기질소와 질산성질소가 포함되어 있을 경우 제거 효과가 미비하며, 산성화합물이 생성되므로 Lime 등의 중화제 투입이 필요하다. 약품비용의 증가로 인한 비경제적인 요소뿐만 아니라 산화하기 쉬운 유기물질을 일차적으로 산화시켜야만 암모니아성 질소가 반응할 수 있는 문제점 등이 있으며, 방류수의 염소 독성을 제거하기 위한 탈염소화 단계가 필요하고, 부산물인 염소와 결합한 유기물이 대개 발암성으로 수계의 생태계를 크게 파괴시킬 수 있다.

## (2) 암모니아 Stripping

유입 하·폐수의 pH를 10~11 이상으로 높이면 수중의 암모니아성 질소((NH<sub>3</sub>-N)가 암모니아분자(NH<sub>3</sub>)형태로 존재하게 된다. 이때 Air Stripping으로 공기와 접촉시켜 제거하는 방법이다. 수중의 유리 암모니아(NH<sub>3</sub>)와 암모늄 이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)은 다음과 같이 평행관계를 유지한다.



이 반응은 pH를 높이면(pH 7이상) 평형은 좌에서 우로 이동하며, 유리 암모니아(NH<sub>3</sub>)가 점하는 비율이 커진다. 이 원리를 이용하여 하수의 pH를 석회 등으로 올린 후 격자나 파상판을 채운 스트리핑 타워(Stripping tower) 상부로부터 살포하여 암모니아를 방출시킴으로써 하수 중의 질소를 제거하는 방법이다.

암모니아성 질소는 대부분 제거할 수 있지만 다음과 같은 단점이 존재하게 된다.

- ① 암모니아성 질소만 처리가 가능
- ② 석회의 칼슘이온이 공기 중의 탄산가스와 반응하여 탄산칼슘이 생성 탑내에 Scale 발생의 원인이 됨
- ③ 수온이 저하되면 제거효율이 현저히 떨어짐
- ④ Stripping 탑에서 물/공기비가 1/3,000 5,000이 되어야 하므로 많은 동력이

필요함

⑤ 암모니아 냄새가 주변지역으로 확산되는 단점이 있다.

### (3) 이온교환법

하수 중 암모늄이온을 선택적으로 치환하는 특성이 강한 Zeolite인 Clinoptilolite column을 통과시킴으로써 암모늄이온을 제거하는 방법이다. 본 방법은 동절기에도 사용이 가능하며 암모니아의 제거효과는 90% 이상으로 높지만 유기질소(Org-N), 아질산성 질소(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 질산성 질소(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 등은 처리되지 않는 단점이 있다.



### (4) 기타 고도처리 방법

3차 여과처리는 유기질소(Org-N)를 제거하는데 아주 높은 효과를 나타내며, 전반적으로 부유 유기질소의 처리에 효과적이다. 2차 처리 방류수의 유기질소는 모두 비용해성인 입자상이므로 이를 효과적으로 처리할 수 있으나, 대부분의 질소화합물이 암모니아성 질소이므로 전체 처리효율로 평가하면 그리 높은 효과는 기대하지 못한다.

활성탄 흡착법 또한 나머지 유기물질을 제거하기 위하여 이용하는 처리공정이지만 3차 여과법과 마찬가지로 총질소의 처리효율은 비효과적이다.

전기투석법과 역삼투 처리법은 용해성 고형물질을 제거하는 3차 처리공정으로 암모늄이나 질산염도 효과적으로 제거된다. 전기 투석법은 이들 질소화합물이 약 40%가 제거되며, 역삼투법은 약 80% 제거된다. 그러나 이 처리공정은 도시하수처리를 위하여 이용하지 못하고 있다.

## 2) 생물학적 제거방법

생물학적 2차 처리시나 질산화 과정에서 약간의 질소가 세균의 세포로 동화되므로 잉여 슬러지를 제거함으로써 질소제거의 효과를 나타내게 된다. 그러나 이와 같

은 공정에서의 총질소 제거율은 10~20%에 불과하므로 활성 슬러지 공법을 일부 변형한 질소 제거 공정이 사용되고 있다. 이것은 하수 중의 암모늄이온이 호기성(Aerobic) 상태에서 미생물에 의해 생물학적으로 질산화(Nitrification) 되었다가, 다시 무산소(Anoxic) 상태에서 탈질화(Denitrification) 반응이 일어나 질소화합물이 질소 가스로 환원됨으로 질소 제거가 이루어진다. 하·폐수중의 질소를 제거하기 위해서는 질산화와 탈질화가 모두 필요하며 이 반응들을 위한 공정들은 침전조의 수에 따라 Single sludge process, Dual Sludge process, Triple sludge process로 구분되며 이외에도 4단 Bardenpho process 등이 있다.

(1) Single sludge process

Single sludge process는 침전조가 하나이며 질산화 균들과 탈질화 균들이 공존하므로 탈질화 균들이 산소에 노출되지 않도록 Baffle을 사용하거나 또는 각각 다른 반응조에서 진행시킨다. 이 Process의 특징은 탈질반응에 필요한 탄소원(Methanol)을 외부에서 공급함으로써 발생하는 비용을 줄이기 위해 폐수 내에 존재하거나 미생물이 분해될 때 생성되는 탄소원을 사용하는 것이다.

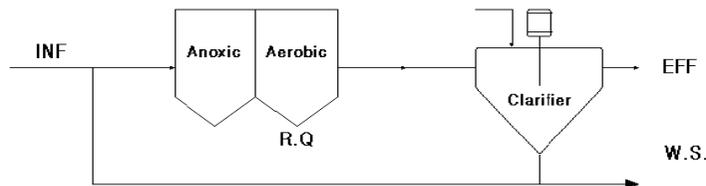


Fig. 4. Single sludge process.

(2) dual sludge process

Dual sludge process은 첫 번째 반응조에서 유기물의 제거와 질산화 반응을 진행시키고 침전조를 거쳐 두 번째 반응조에서 탈질을 진행시키는 공정이다. 본 공정은 Triple sludge process에 비해 적은 양의 슬러지가 생성되므로 침전조 용적을 줄일 수 있다. 이 경우 탈질은 두 번째 반응조에서 이루어지게 된다. 이때 미생물의 고착화를 이용하면 반응조내의 미생물 농도를 증가시키고, 질소 제거율을 향상시키며

반응기의 부피를 줄일 수 있는 고정상층(Fixed bed), 유동상층(Fludized bed), RBC(Rotating Biological Contactor) 등의 여러가지 형태의 반응기도 사용할 수 있다.

### (3) Triple sludge process

Triple sludge process은 유기물, 암모니아, 질소산화물을 각각의 반응기에서 제거하는 공정이다. 이 공정에서는 질산화 반응에 대한 유기물질의 영향을 줄이기 위해 유기물을 제거하는 반응기와 질산화조를 분리시킨 것으로 각각의 반응조에 최적의 조건을 유지시킬 수 있으므로 최대의 효율을 얻을 수 있어 공정의 안정도가 높은 반면 여러 개의 반응조를 필요로 하는 단점이 있다.

### (4) Four-stage Bardenpho process

4단 Bardenpho process에서는 폐수와 반송슬러지가 두 번째 반응기(Aerobic조)에서 반송된 질산화물이 포함된 혼합물과 함께 첫 번째 반응기(Anoxic조)로 유입되고 여기에서 위에서 언급한 두 가지 탄소원을 이용하여 탈질 반응이 진행된다. 첫 번째 반응기를 통과한 암모니아는 두 번째 반응기에서 질산화를 거쳐 산화되며 첫 번째 반응기에서 생성된 질소가스는 이곳에서 제거되고 또다시 Anoxic/Aerobic조를 거쳐 잔류 질소원이 제거된다.

### (5) Oxidation ditch process

Oxidation ditch는 한 반응기에서 질산화와 탈질소화를 진행시키는 Loop형태의 반응조로서 폐수가 Anoxic지역과 Aerobic지역을 통과하면서 유기물과 질소원이 제거된다. 이 공정은 탈질반응을 1회 일으키므로 질소제거율이 Bardenpho process에 비해 낮다.

이외에도 Semi-plug/CSTR 을 이용한 공정, 두 반응조에서 Cyclic aeration을 이용한 process등이 있다.

### 2.2.3. 인 제거 방법 및 공정

#### 1) 물리화학적 제거방법

##### (1) 금속염에 의한 응집 침전법

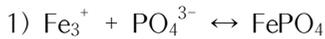
응집 침전법은 알루미늄염과 철염을 첨가하여 불용성 인산염을 생성시켜 제거하는 방법으로 많이 사용되는 염으로는 Alum, Sodium aluminate 등이 있고 철염으로는 염화제1철, 염화제2철, Ferrous sulfate 등이 주로 사용된다. 이들 금속염은 하수의 알카리도를 소모하여 침전을 형성하므로 알카리도가 낮은 경우에는 처리상의 문제점이 있다.

반응기전을 보면 다음과 같다.

Alum



Fe(III)

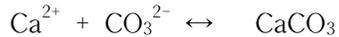
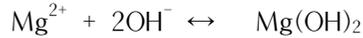


##### (2) Lime을 이용한 제거법

금속염에 의한 응집침전법과 마찬가지로 최초침전지 또는 최종침전지의 유출수에 Lime을 첨가함으로써 인을 제거하는 방법이다. Low lime system은 pH 9.5이하에서, High lime system은 pH 11.3이상에서 인을 제거한다. 그러나 Lime의 양이 하수 내의 인의 양에 의해 결정되는 것이 아니라 총 알카리도에 의해 결정되므로 고가의 처리비용과 다량의 슬러지 발생이 문제가 될 수 있다.

반응기전은 다음과 같다.





## 2) 생물학적 인 제거방법

인을 제거하기 위한 생물학적 공정으로 대표적인 것은 Phostrip, SBR, A/O process 등이 있다. 이외에도 이들 공정을 변형하여 설계된 공정들도 있으며 공정의 선택 기준은 BOD/P의 비율이 20이하이면 유입수의 BOD 부하에 비교적 영향을 받지 않는 Phostrip공정이 사용되며 20이상이면 다른 공정을 선택하여 이용할 수 있다.

### (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 유출수중 인의 농도를 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 알카리도에 의하여 결정되고 탈인조 상등액이 총 유입 하수량에 비해 아주 적으므로 인을 침전시키기 위해 소요되는 Lime의 양은 순수화학적 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)

최근 공정제어 기술의 발달과 함께 많은 연구가 진행되고 있는 SBR공정은 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.

## 2.2.4. 생물학적인 질소·인 동시제거 방법

### 1) *A<sub>2</sub>/O process*

A<sub>2</sub>/O process는 기존의 A/O 공정의 혐기성조와 호기성조 사이에 Anoxic tank를 첨가하여 질산화물과 인등을 동시에 제거하는 공정으로 반송 슬러지의 질소산화물(NO<sub>3</sub>)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, A<sub>2</sub>/O 공정들과는 대조적으로 낮은 유기물 부하에서 질소제거의 효율을 높이기 위해 설계된 것으로서 기존의 Bardenpho 공정에 혐기성조를 첨가해 인을 제거할 수 있게 만든 공정이다. 유입수와 반송슬러지가 혼합되어 혐기성조에서 발효반응과 인의 방출이 진행되고 내부에서 반송된 혼합액과 함께 첫 번째 탈질조에서

공정내부에서 발생된 질소산화물의 70% 정도가 용해성 BOD와 함께 제거된다. 다음 호기성조에서 BOD,  $\text{NH}_4$ , 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 및 탈질에 미치는 폐굴껍질의 효과, 탄소원의 종류 및 최적 투입량 등을 검토하였으며 또한 회분식 실험에서 얻어진 결과를 토대로 고도하수처리를 위한 연속식 실험을 수행하였다.

#### 3.1. 실험재료

##### 3.1.1. 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.

##### 3.1.2. 폐굴껍질(Waste Oyster Shell)

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

### 3.1.3. 활성슬러지

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

### 3.1.4. 합성하수

토양컬럼을 이용한 질산화 실험에 사용된 합성하수의 조성은 Table 5와 같다. 합성폐수 중 무기염류는 1000배 Stock solution으로 만들어 4 °C에 보관하였으며 매일 합성하수 제조시에 1 ml/L를 투입 하였다.

**Table 5.** Composition of synthetic wastewater for nitrification

Components	Concentration(mg/L)	Remarks
NH <sub>4</sub> Cl	191.04	Nitrogen Source
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	13.16	Phosphorus Source
NaHCO <sub>3</sub>	468	Minerals
FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	4	
KCl	4	
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	5	
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	4	
NaCl	15	

토양컬럼을 이용한 탈질 실험에서는 탄소원으로 글루코스, 메탄올을 첨가하였고 합성하수의 조성은 Table 6과 같다.

**Table 6.** Composition of synthetic wastewater for denitrification

Components	Concentration(mg/L)	Remarks
KNO <sub>3</sub>	361.1	Nitrogen Source
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	13.16	Phosphorus Source
NaHCO <sub>3</sub>	468	Minerals
FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	4	
KCl	4	
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	5	
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	4	

유기물 제거 실험, 질산화 실험, 탈질 실험의 연속적인 실험 수행을 위한 합성하수의 조성은 Table 7과 같다.

**Table 7.** Composition of synthetic wastewater for continuous operation

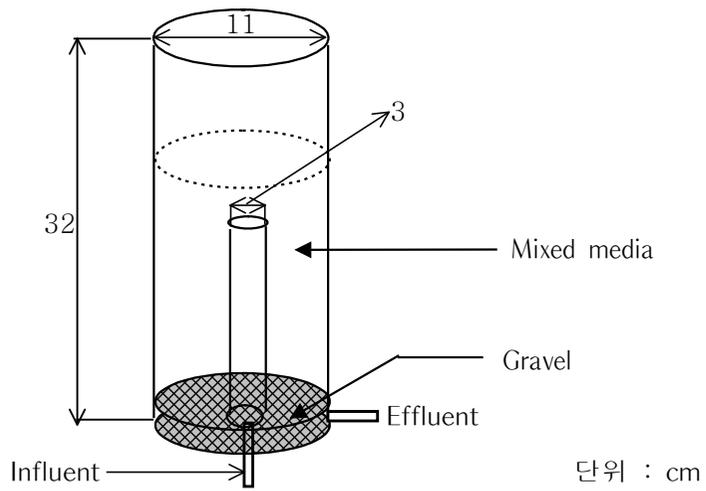
Components	Concentration(mg/L)	Remarks
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	140.63	Carbon Source
NH <sub>4</sub> Cl	191.04	Nitrogen Source
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	13.16	Phosphorus Source
NaHCO <sub>3</sub>	468	Minerals
FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	4	
KCl	4	
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	5	
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	4	
NaCl	15	

## 3.2. 실험장치

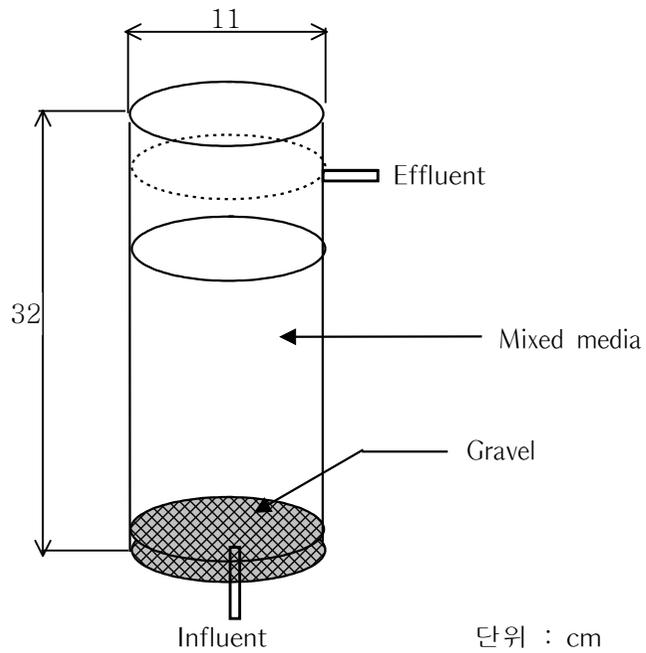
### 3.2.1. 질산화 토양컬럼

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 아크릴(두께 0.5 cm)을 이용하여 각각 내경 11 cm와 길이 32 cm로 제작하였으며 총 용적은 3.04 L이다. 컬럼의 중앙하부에 합성폐수의 유입구, 외측하부에 유출구를 설치하였고 합성폐수는 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 합성하수는 토양층내의 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 4 set이며 각각의 반응장치에는 대조군으로 토양만을 충전한 경우, 토양에 10%, 20%, 40%의 폐굴껍질을 토양과 혼합한 토양컬럼을 사용하였다. 질산화 토양컬럼의 외부는 빛의 투과로 인한 조류의 광합성을 막기 위해 차광막(알루미늄호일)을 부착하여 반응기 내부를 암실화 하였으며 토양개량제와 토양을 혼합하였을 때 토양의 중량은 3000 g이다.



*Fig. 5.* Schematic diagram of soil column on nitrification.



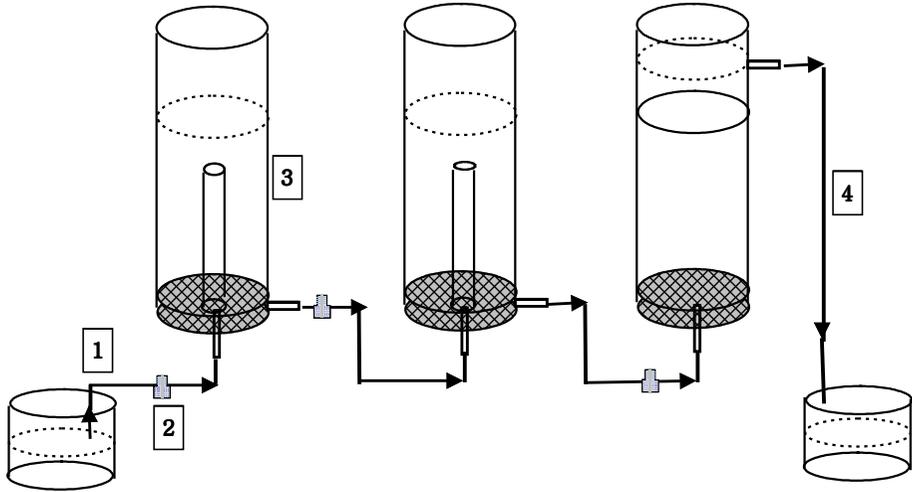
*Fig. 6.* Schematic diagram of soil column on denitrification.

### 3.2.2. 탈질 토양컬럼

Fig. 6에 나타낸 바와 같이 탈질 토양컬럼은 내경 11 cm와 길이 32 cm의 아크릴로 제작하여 총 반응 용적은 3.04 L로 하였다. 토양 3000 g을 충전한 컬럼에 탈질 슬러지를 혼합하여 실험하였다. 대조군으로 토양만을 충전한 토양컬럼과 활성슬러지 10%, 20%를 토양과 혼합하여 충전한 3 set의 토양컬럼을 사용하였다. 토양컬럼의 아랫방향에서 정량 펌프로 일정하게 상향류로 합성폐수를 간헐적으로 공급하였고 토양컬럼의 외부는 빛의 투과로 인한 조류의 광합성을 막기 위해 차광막(알루미늄호일)을 부착하여 반응기 내부를 암실화 하였다. 토양컬럼을 통과한 유출수는 월류시켜 토양층을 담수상태로 유지하였으며 담수의 높이는 약 5 cm이었다. 이것은 반응조내의 무산소 상태를 유지하기 위한 것으로 대기로부터 공기공급을 차단할 수 있다.

### 3.2.3. 연속식 토양컬럼

연속적으로 유기물, 질소 및 인을 제거하기 위한 토양컬럼은 Fig. 7과 같다. 토양컬럼은 유기물제거조, 질산화조, 탈질조로 구성되었으며 각 반응조의 크기는 회분식 반응조와 같다. 유기물제거조에는 토양만을 충전하였으며 질산화조에는 토양과 폐굴껍질(20%)을 충전하였고, 탈질조에는 토양만을 충전하였다. 유기물제거조와 질산화조는 합성하수가 상향류로 토양층을 통과한 후에 반응조 아랫부분에서 유출되며 탈질조인 경우에는 상향류로 통과되어 반응조 윗부분에서 유출되도록 구성되어 있다. 합성하수는 정량펌프로 간헐적으로 유입시켜 수리학적 체류시간(HRT) 48시간과 36시간이 되도록 하였다.



- |                |              |
|----------------|--------------|
| 1. Influent    | 2. Feed pump |
| 3. Soil column | 4. Effluent  |

*Fig. 7.* Schematic diagram of continuous reactor for organic matter decomposition, nitrification and denitrification.

### 3.3. 분석방법

본 실험에 사용한 분석항목 및 분석방법은 Table 8에 나타내었다.

수질분석은 수질오염공정, 시험법<sup>31)</sup>에 따라 측정하였고, 토양중의 pH, 유기물함량, 양이온치환용량, 유효인산 등은 토양화학분석법<sup>32)</sup>에 따라 분석하였다.

pH는 토양 시료 10 g을 증류수 50 mL를 첨가한 후, shaker 5분간 진탕 시킨 후 토양 용액의 pH를 측정하였다. 토양 중 유기물함량은 토양화학분석법<sup>32)</sup>에 의하여 유기탄소 함량을 구하여 그 값에 환산계수 1.724를 곱하여 유기물의 함량을 구하였다. 토양의 양이온 치환용량은 pH가 7.0으로 조절된 Ammoniumacetate용액 침출법<sup>33)</sup>으로 토양의 양이온 치환능력을 구하였다. 유효인산은 Bray NO. 1침출액으로 진탕 침출 한 토양용액을 발색시켜 정량 분석하였다.

토양분석에서 비중은 KS F 2308법<sup>30)</sup>에 의하여 105 °C에서 24시간 건조시킨 시료를 일정량 취하여, 토양 입자의 무게와 물의 무게를 비교하고, 측정 시 온도를 보정하여 온도 15 °C의 물에 대한 토양 입자의 비중을 구하였다. 투수계수는 KS F 2322법<sup>30)</sup>에 의해 직경 10 cm, 높이 12 cm의 몰드에 시료를 자연 상태의 건조중량에 맞추어 채워서 완전히 포화시킨 후, 정수위 투수시험기에 의해 투수실험을 하여 투수계수를 구하였다. 실험 토양의 입도는 KS F 2302법<sup>30)</sup>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, 반대수지에 가로축을 흙의 입경의 흙 전체에 대한 중량 백분율로 표시하고 입도 분포곡선으로 나타내었다.

폐굴껍질의 화학성분 조사를 하기 위해 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, AN ISIS310)를 사용하였다.

*Table 8.* Analytical methods and parameters

Parameters	Analytical Methods
pH	pH meter, TOA HM-20S
T-N	UV Spectrophotometric method
T-P	UV Spectrophotometric method
PO <sub>4</sub> -P	UV Spectrophotometric method
NH <sub>4</sub> -N	UV Spectrophotometric method
NO <sub>3</sub> -N	UV Spectrophotometric method
NO <sub>2</sub> -N	UV Spectrophotometric method
COD <sub>Mn</sub>	Open reflux method

## IV. 결과 및 고찰

### 4.1. 토양 및 첨가제의 이화학적 특징

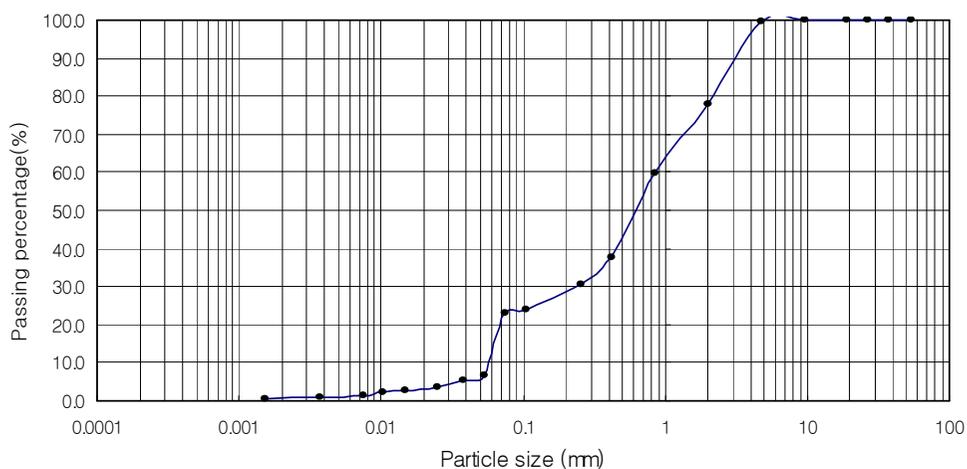
#### 4.1.1. 토양

입도가곡선 그래프(Fig. 8)에서 토양의 성분함량은 Table 9와 같다. 토양정화법에 일반적으로 사용하는 토양은 사토 또는 양토가 적당하며<sup>3)</sup> 실험에 사용된 토양은 통일분류법에 의해 실트질(SM) 모래 토양임을 확인한 후 사용하였다. 토양의 화학적 특성은 Table 10과 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 같았다<sup>33)</sup>. 장기간에 걸친 합성폐수 유입으로 예상되는 막힘 현상을 알아보기 위해 투수성 시험을 실시하여  $2.807 \times 10^{-3}$  cm/sec의 결과를 얻었으며 전형적인 모래의 투수계수에 근사한 값으로서<sup>30)</sup>, 투수성이 용이하여 막힘 현상 및 합성폐수의 유·출입에 문제가 없을 것으로 사료된다.

Table 9. Properties of the soil for the experiment

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



*Fig. 8.* Particle size distribution curve of soil.

*Table 10.* Chemical properties of sampled soil

Characteristics	pH (1:5)	O.M (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)	CEC(me/100g)		
				K	Ca	mg
Soil	5.35	4.4	59	0.18	11.4	4.06
Sand	7.23	0.2	13	0.06	17.2	4
Soil + Sand	6.23	1.5	11	0.11	12.7	4.03

#### 4.1.2. 폐굴껍질

본 실험에서 사용한 폐굴껍질을 X-ray 형광분석결과는 Table 11과 같으며 폐굴껍질은 CaO 97.3%로 대부분을 차지하고 나머지 성분은 미량 함유된 것으로 나타났다.

**Table 11.** Characteristics of soil and waste oyster shell a with in soil column

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

## 4.2. 질산화에 미치는 폐굴껍질량의 영향

Fig.9는 토양컬럼에서 합성하수 중의  $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 질산화 될 때 충전제로써 폐굴껍질량의 영향을 나타낸 것이다. 첨가된 폐굴껍질은 0~40%이다.

폐굴껍질을 첨가하지 않은 대조군인 토양컬럼의 경우 실험초기에 질산화가 진행되었고 HRT 48시간에서 유출수 평균  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 36.15 mg/L까지 질산화가 이루어졌으며 실험 102일경에 HRT 36시간으로 감소시켰을 때 질산화가 감소하였다. 유출수 평균  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 30.66 mg/L이었다. 폐굴껍질 10%를 충전한 토양컬럼 역시 대조군 토양컬럼과 비슷한 경향을 보였으며 HRT 48시간에서 유출수 평균  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 40.58 mg/L이었고 HRT 36시간에서의 유출수 평균  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 37.10 mg/L이었다. 또한 폐굴껍질 20%를 충전한 토양컬럼에서 HRT 48시간일때 유출수 평균  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 46.3 mg/L이었으며 HRT 36시간에서의 유출수 평균  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 40.13 mg/L이었다.

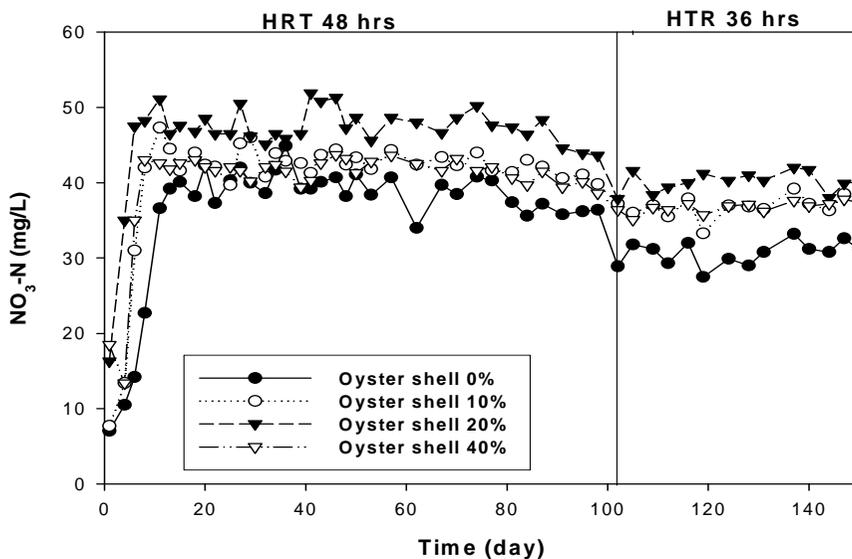
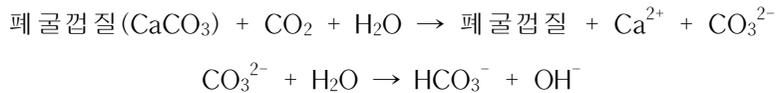


Fig. 9. Effluent of waste oyster shell on nitrification in soil column.

한편, 폐굴껍질 40%를 충전한 토양컬럼에서 HRT 48시간일때 유출수 평균 NO<sub>3</sub>-N 농도는 40.04 mg/L 이었고 HRT 36시간에서의 유출수 평균 NO<sub>3</sub>-N 농도는 36.75 mg/L 로써 폐굴껍질 10%와 20%를 충전한 토양컬럼에서 보다 질산화율이 낮았다. 이는 토양컬럼에 토양과 폐굴껍질을 충전할 때 적어도 40%이상 충전하면 토양 중의 질산화 박테리아의 감소로 인해 질산화율이 감소한 것으로 생각된다.

Fig. 10은 각각의 토양컬럼에서 질산화가 진행되는 동안의 pH변화를 나타내었다. 폐굴껍질에 의한 pH 상승효과에 대해 살펴보면<sup>34)</sup> 폐굴껍질을 첨가할 경우 다음 식과 같이 CO<sub>2</sub>를 포함하고 있는 물과 반응하여 알칼리를 생성하므로 pH가 상승하는 것으로 보고하고 있다.



폐굴껍질에 함유된 CaCO<sub>3</sub> 용출과 함께 CO<sub>2</sub>가 토양 속에 있는 수분과 작용하여 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 형성하고 이것이 Ca등과 결합하여 다량의 염기성 물질인 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 생성하는 토양에서 흔하게 일어날 수 있는 메카니즘으로 사료된다. 중탄산염은 쉽게 용해되므로 토양수와 더불어 용탈되기도 하며 작물에 의해 흡수되기도 한다<sup>35,36)</sup>. 또한 폐굴껍질은 Ca, Mg, Na 등의 알칼리 생성 물질을 함유하고 있으므로 수중에서 CaCO<sub>3</sub>의 흡착, 이온교환반응 등의 표면화학적 작용과 pH 상승효과를 얻을 수 있다고 알려져 있다. 본 실험에서는 토양컬럼에서 질산화가 수행될 때 pH의 저하방지를 위해 유입수(합성하수)의 pH를 7로 조절하여 공급하였다. 폐굴껍질 10%, 20% 및 40%를 충전한 경우 유출수 pH는 8.48~7.38 사이에서 변동될 뿐 HRT를 36시간으로 단축하여도 크게 pH가 저하되지 않았다. 폐굴껍질을 충전하지 않는 토양컬럼에서 실험초기에는 pH가 8.17~7.26 사이에서 변동하였고 HRT 48시간에서는 실험기간이 경과함에 따라 pH가 낮아지는 경향을 보일 뿐만 아니라 HRT 36시간에서는 pH 7 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 변동폭은 그다지 크지 않았다.

따라서 토양컬럼에서 효율적인 질산화를 수행하기 위해서는 폐굴껍질을 20% 정도 충전하는 것이 바람직 할 것으로 사료된다.

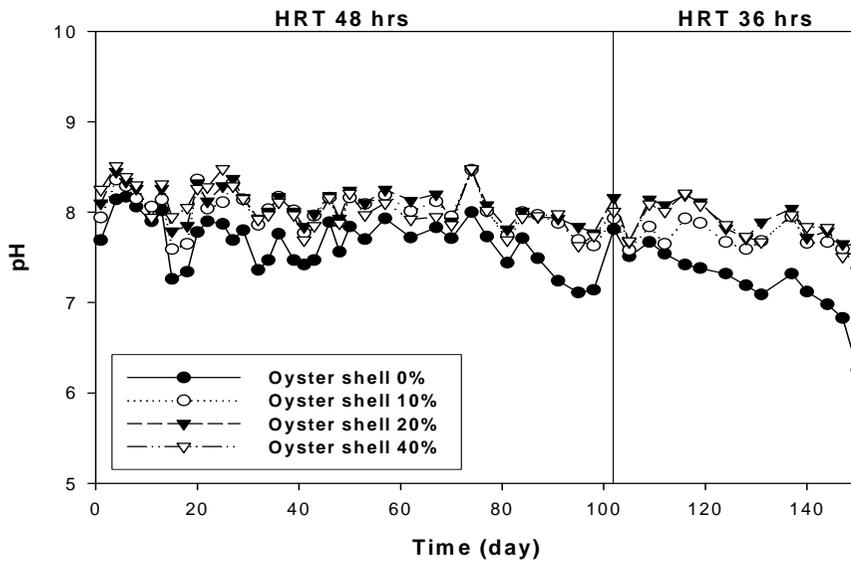


Fig. 10. Variation of pH in soil column packed with and without waste oyster shell.

### 4.3. 메탄올 주입량에 따른 탈질효과

Fig. 11~13은 메탄올 주입량을 다르게 하였을 때의 유출수의 T-N과 NO<sub>3</sub>-N 변화를 나타낸 것이다. 각 반응조의 HRT는 48시간이고 토양컬럼에는 활성슬러지 10%를 충전하였다.

Fig. 11은 메탄올 0.05 ml/L(COD로써 55.6 mg/L, COD/ NO<sub>3</sub>-N 비 : 1.1)를 주입한 경우 유입수의 NO<sub>3</sub>-N은 실험초기에 감소하여 탈질이 되는 경향을 보였으나 운전시간이 경과함에 따라 점점 증가하는 경향을 나타냈고, 실험 60일에는 33.65 mg/L로 높게 나타났다. 유출수 T-N 역시 NO<sub>3</sub>-N의 변화와 마찬가지로 점점 증가하여 실험 60일째에는 유입수 T-N 50 mg/L부근까지 도달하여 거의 탈질이 이루어지지 않았다.

Fig. 12의 메탄올 0.1 ml/L(COD로써 111.2 mg/L COD/ NO<sub>3</sub>-N 비 : 2.2)을 주입한 경우 실험 30일까지는 유출수 NO<sub>3</sub>-N이 10 mg/L이하를 나타내어 탈질 가능성을 나타냈으나 운전기간이 지날수록 점차 증가하는 경향을 보였고 실험 60일째에는 28.66 mg/L까지 높게 나타났다. 유출수 T-N변화도 NO<sub>3</sub>-N변화와 비슷한 경향을 보였으며 T-N을 기준으로 실험 60일째의 탈질율은 20.8%이다.

Fig. 13의 메탄올 0.2ml/L(COD로써 222.5 mg/L, COD/ NO<sub>3</sub>-N 비 : 4.4)를 주입한 경우에는 실험기간 동안 안정적으로 탈질이 이루어졌으며 NO<sub>3</sub>-N은 11.6~4 mg/L(평균 6.02 mg/L)를 나타내었고, T-N 역시 실험 초기를 제외하면 비교적 안정된 변화를 보였다. 실험 5일째부터 60일까지의 T-N 농도 변화는 9~5.14 mg/L(평균 6.85 mg/L)로써 T-N제거율은 86.3%를 나타냈다.

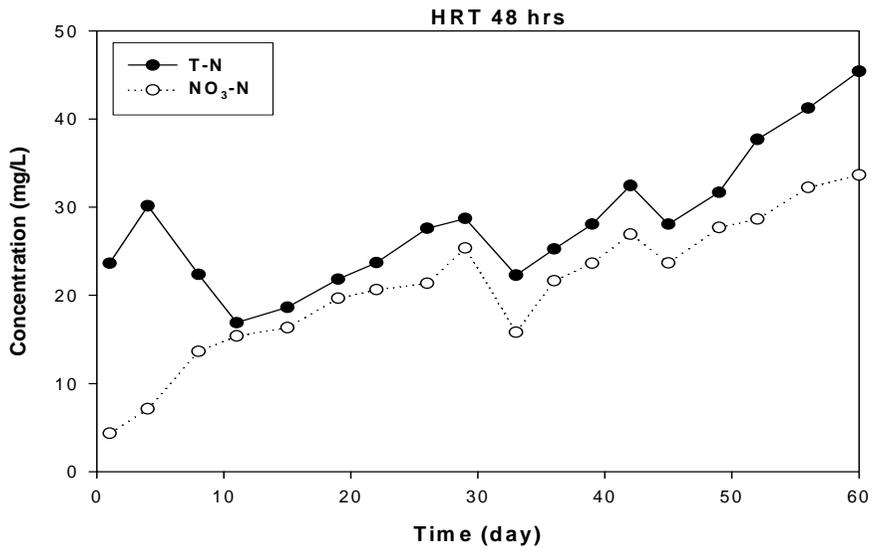
일반적으로 탄소원으로 메탄올을 첨가한 경우 최적 COD/NO<sub>3</sub>-N 비는 4.45로 알려져 있으며,<sup>37)</sup> 또한 김 등<sup>38)</sup>은 탈질에 있어서 메탄올을 수소공여체로 첨가하였을 때 COD/ NO<sub>3</sub>-N비율이 3.0일 때 NO<sub>3</sub>-N 제거효율은 96%임을 제시한 바 있고, Jeris et, al.<sup>39)</sup>은 유동상 반응조를 사용하여 COD/ NO<sub>3</sub>-N 비율을 3.0으로 하였을 때 약 95%의 제거율을 보고한 바 있다.

본 실험의 Fig. 11과 12에서처럼 탈질 효율이 낮은 것은 COD/ NO<sub>3</sub>-N비가 각각 1.1과 2.2로 탄소원이 부족하기 때문인 것으로 사료된다. 한편 Fig. 13인 경우에는 COD/ NO<sub>3</sub>-N 비가 4.45로써 다른 연구에서처럼 탄소원이 충분히 존재하기 때문에 높은 탈질효율을 나타내는 것으로 보아 탈질컬럼을 사용하여 질소를 제거하기 위해서는 적어도 COD/ NO<sub>3</sub>-N비가 4.45정도는 되어야 할 것으로 판단된다.

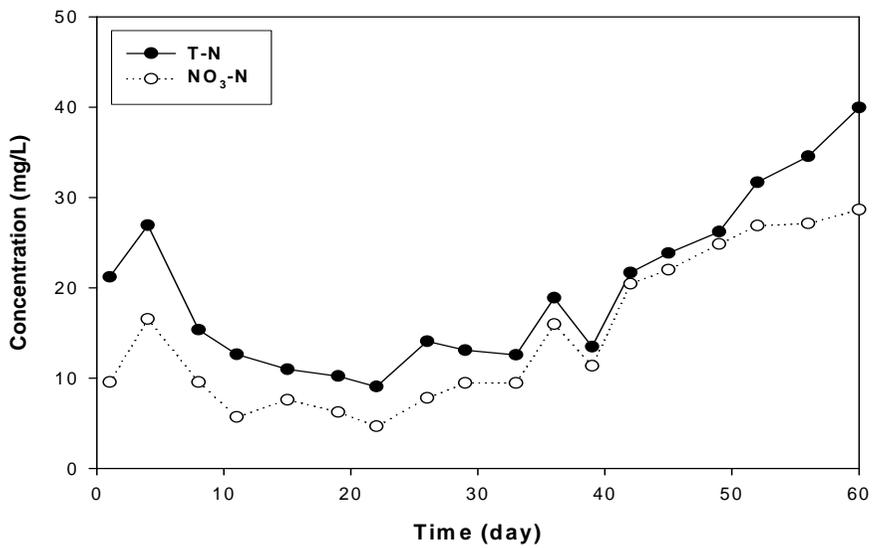
Fig. 14에는 탈질조에서 메탄올 주입량을 다르게 주입했을 때의 유출수 PO<sub>4</sub>-P변화를 나타내었다. 메탄올 주입량은 Fig. 11~13에서와 같으며, 유입수 PO<sub>4</sub>-P농도는 3 mg/L이다. 실험 22일까지는 메탄올 주입량이 다르더라도 유출수 인은 0.08 mg/L 이하로 안정적으로 제거 (제거율 97.2 %)되었으나 26일째부터 점차 증가하여 실험 60일 쯤에는 1.39 mg/L까지 도달하였고 약 53.67%정도 밖에 제거되지 않았다.

이와 같이 무산소 상태로 운전하는 토양컬럼에서는 메탄올 주입량에 따라 탈질 효율이 다르지만 인 제거에는 별다른 영향을 나타내지 않았다.

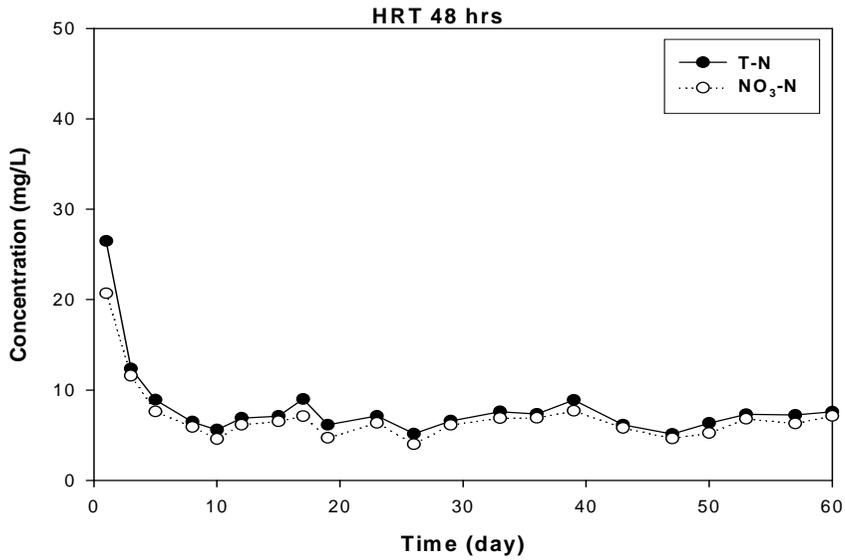
손 등<sup>40)</sup>은 다단토양층을 이용한 하수처리에 관한 연구에서 토양만을 충전하였을 때 90%이상의 인 제거 효율을 나타낸 바 있고, 박 등<sup>41)</sup>은 모래와 굴패각을 이용한 인공습지에서 여재를 모래만 100% 사용한 호기성조에서 약 30~36%의 제거율을 보였으며, 모래 75% + 굴패각 25%를 혼합한 여재를 사용한 경우에는 11%~40% 정도 더 증가함을 나타낸 바 있다. 그러나 본 실험에서는 실험 22일까지는 약 97.2% 정도의 제거율을 보이다가 이후에 점차 증가하는 것으로 보아 토양에 의한 흡착 또는 화학 결합에 의한 인 제거를 생각할 수 있으나 토양컬럼에서의 인 제거는 미생물에 의한 섭취와 토양성분 중의 Al과 Fe 등과의 화학적 결합에 의한 제거 등 복합적인 원인이 작용하는 것으로써 이에 대한 현상을 규명하기 위해서는 추가 실험이 필요 할 것으로 사료된다.



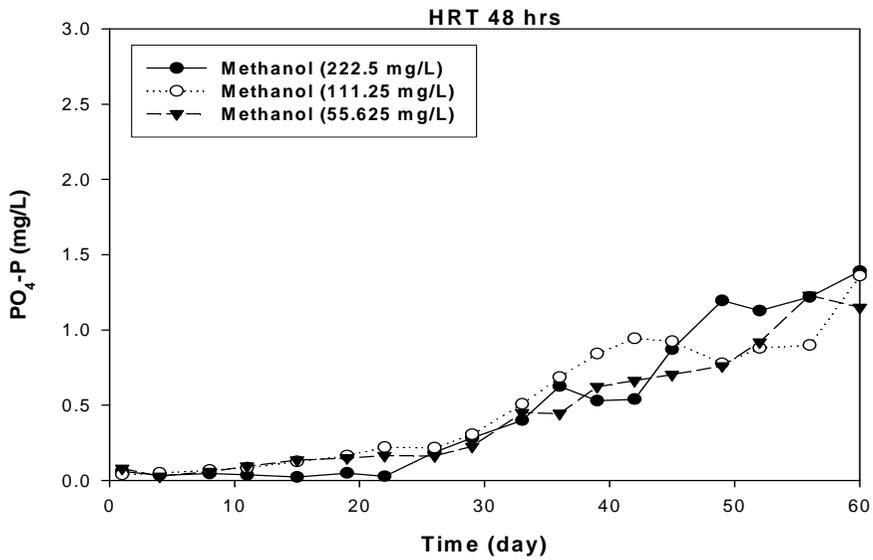
*Fig. 11.* Effluent of methanol concentration (55.6 mg/L) on denitrification in soil column.



*Fig. 12.* Effluent of methanol concentration (111.2 mg/L) on denitrification in soil column.



*Fig. 13.* Effluent of methanol concentration (222.5 mg/L) on denitrification in soil column.



*Fig. 14.* Time course of PO<sub>4</sub>-P concentration in soil column.

#### 4.4. 탈질에 따른 탄소원의 영향

Fig. 15와 16은 탈질에 따른 탄소원의 영향을 알아보기 위해서 합성하수에 메탄올과 글루코스를 탄소원으로 주입하였을 때의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 과 T-N변화를 나타내었다. Fig. 15의 경우 합성하수 1L당 메탄올을 0.2ml (COD로써 222.5 mg/L, COD/  $\text{NO}_3\text{-N}$  비 : 4.4)를 주입하였으며 HRT는 48시간이다. 실험초기에 T-N은 점차 감소하였으며 22일 경부터 안정적으로 T-N이 제거되어 탈질이 이루어짐을 알 수 있다. 실험 22일 쯤부터 60일까지의 유출수 T-N농도는 10.67~7.6 mg/L(평균 9.01 mg/L)로써 합성하수중의 T-N 50 mg/L중의 약 81.97%가 제거되었다. 유출수의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 실험초기부터 10 mg/L이하로 나타났으며  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 13.59~7.1 mg/L(평균 7.73 mg/L)을 보였다.

Fig. 16의 경우 글루코스를 탄소원으로 합성하수중의 COD는 222.5 mg/L가 되도록 주입하였으며 Fig. 15와 같이 HRT는 48시간이다. 유출수 T-N은 실험초기에 약 20 mg/L에서 점차 감소하는 경향을 보이며 실험 20일경부터는 안정적인 양상을 나타냈다. 20일부터 실험 종료시까지의 T-N변화는 13.3~8.3 mg/L(평균 11.05 mg/L)로 약 77.9%의 T-N 제거율을 나타내었다.

$\text{NO}_3\text{-N}$ 역시 10 mg/L부근에서 약간의 흔들림은 있으나 비교적 안정적인 탈질이 이루어지고 있음을 나타내었다. 유출수  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 12.36~4.72 mg/L(평균 9.06 mg/L)를 나타내었다. 질산성 질소의 탈질을 위해서는 이용 가능한 탄소가 충분히 공급되어야 한다. Hallin 등<sup>42)</sup>에 의하면 미생물은 에너지 대사과정과 효소의 합성에서 미생물 군집의 유전적 선택성에 따라 다른 전자공여체를 가지며, 이로 인해 전자공여체의 종류에 따라 탈질시 소비되는 COD 요구량도 차이를 보였다. Christensson 등<sup>43)</sup>은 단위질량 질산성 질소 제거를 위해 요구되는 기질양을 실험하였는데 메탄올의 경우 4.45g-COD/g- $\text{NO}_x\text{-N}$ 임을 보고한바 있고, Henze<sup>44)</sup>는 글루코스를 탄소원으로 사용하였을 경우 4.2g-COD/ g- $\text{NO}_x\text{-N}$ 이 필요함을 보고하였다.

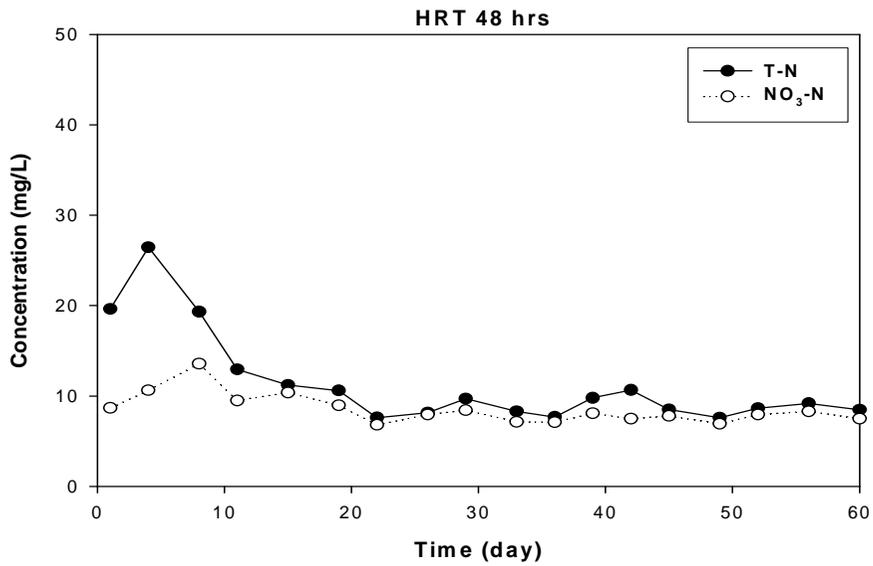
相田 등<sup>45)</sup>은 토양을 이용한 탈질실험에서 글루코스가 질산염제거에 이용되기 쉬

운 전자 공여체임을 나타낸바 있으나 본 실험에서는 메탄올과 글루코스를 탄소원으로 사용 하였을 때 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.

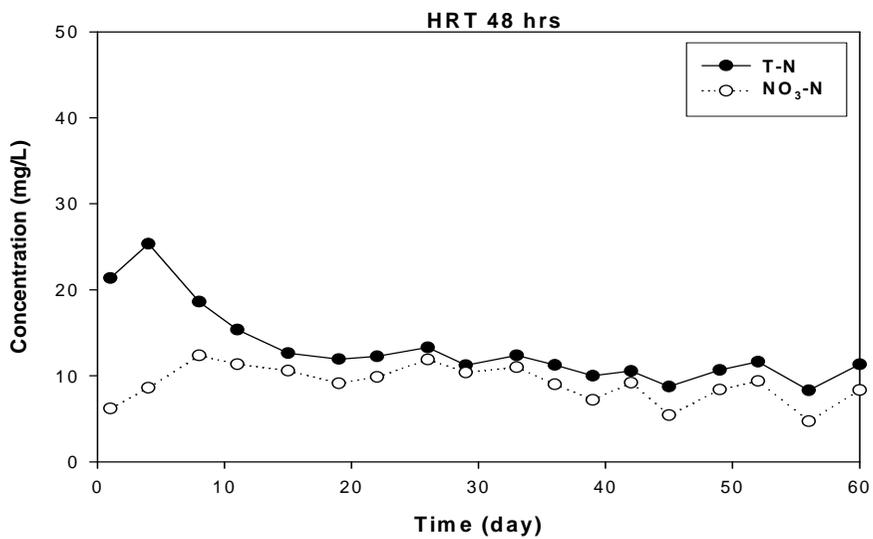
Fig. 17. 에는 탈질시 탄소원에 따른 메탄올과 글루코스의 영향을 조사하기 위한 실험에서 COD 변화를 나타내었다. 메탄올은 탄소원으로 사용한 토양컬럼의 경우 실험초기에는 COD가 20 mg/L 부근에서 증가되는 농도변화를 나타냈으나 실험 25일째부터 33일째까지는 27.4 mg/L 까지 증가되는 경향을 보이다 점차 감소하는 경향을 보였고 유출수 평균 COD농도는 19.64 mg/L로써 제거율은 91.2%이다.

글루코스를 탄소원으로 사용한 토양컬럼의 경우에는 유출수 COD가 실험초기에 11일째까지 증가한 후 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 유출수 COD 농도는 26.8 mg/L~7.8 mg/L(평균 16 mg/L)로써 제거율은 92.8%이다.

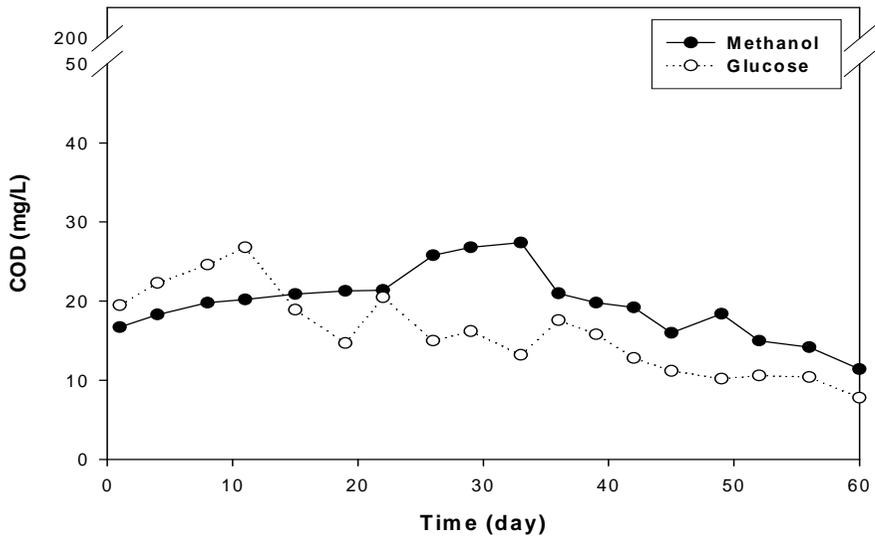
이와 같이 메탄올과 글루코스를 탄소원으로 사용하여 COD 농도로써 222.5 mg/L 가 되도록 투여하여 탈질을 수행하는데 있어서 투입된 2종류의 탄소원은 토양컬럼에서 완전히 제거되지 않고 10~20 mg/L의 범위에서 잔존하고 있었으며 글루코스를 투여한 경우가 메탄올을 투여한 경우보다 다소 높은 제거 효율을 나타내었다. 이것은 글루코스를 사용한 경우가 메탄올을 사용한 경우보다 1 mg의 NO<sub>3</sub>-N 제거하는데 있어서 COD소비량이 많음을 의미한다. 본 실험에서는 1 mg의 NO<sub>3</sub>-N 제거당 COD 소비량을 측정하지 못했지만 相田 등<sup>45)</sup>은 토양을 이용한 탈질에 관한 연구에서 제거된 NO<sub>3</sub>-N 1 mg당 소비된 COD량은 메탄올의 경우 4.7 mg, 글루코스의 경우 5.99 mg으로 전자의 경우가 질산 환원 반응에 있어서 효율적인 전자공여체임을 보고한 바 있듯이 본 실험의 결과에서도 相田 등<sup>45)</sup>의 연구결과와 마찬가지로 메탄올이 글루코스보다 탈질시 유용한 전자 공여체임을 알 수 있었다.



*Fig. 15.* Effluent of methanol concentration (222.5 mg/L) on denitrification in soil column.



*Fig. 16.* Effluent of glucose concentration (222.5 mg/L) on denitrification in soil column.



*Fig. 17.* Time course of COD with carbon source in denitrification soil column.

#### 4.5. 탈질에 미치는 활성슬러지 첨가 영향

Fig. 18은 탈질 유도를 위해 토양컬럼에 활성슬러지를 첨가하였을 때의 영향을 나타내었다. 활성슬러지를 첨가하지 않고 토양만을 충전한 토양컬럼(대조군)과 활성슬러지 10%와 20%를 첨가한 토양컬럼을 사용하였다. 대조군의 경우  $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 10 mg/L이하로 되기까지 약 17일이 소요 되었으며 이후에는 유출수 평균  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도 8.06 mg/L를 유지 할 수 있었으나, 활성슬러지 10%와 20%를 첨가한 토양컬럼에서는  $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 10 mg/L이하로 되는데 각각 5일과 3일이 소요되었고 유출수 평균  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 각각 6.02 mg/L 와 4.12 mg/L이었다. 토양컬럼에 활성슬러지를 첨가 하는 것이 초기 탈질 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 탈질율도 증대됨을 알 수 있었다.

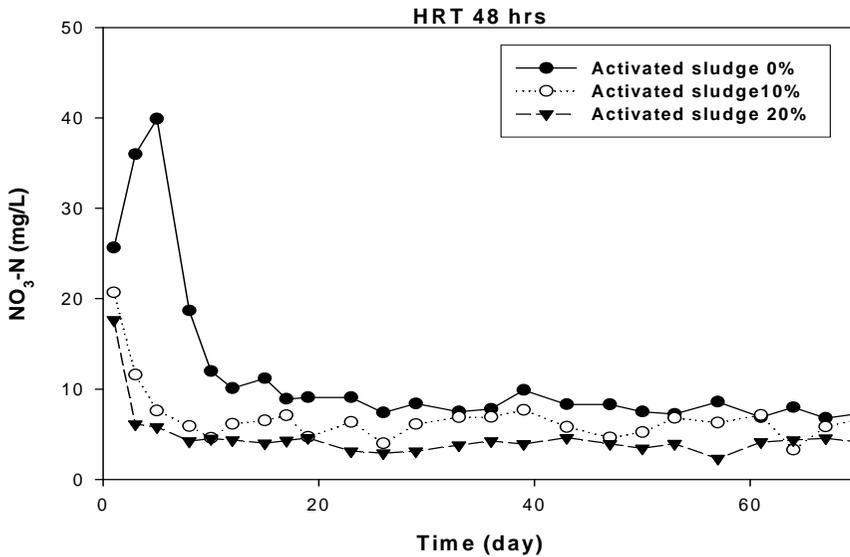


Fig. 18. Effluent of activated sludge concentration on denitrification in soil column.

## 4.6. 토양컬럼을 이용한 연속처리

Fig. 19는 토양컬럼을 이용한 시스템에서 첫 번째 반응조인 유기물 분해조에서의 질소농도 변화를 나타내었다.

실험초기의 HRT는 48시간이며 126일째 부터는 HRT 36시간으로 낮추어 운전하였다. 합성하수 중의  $\text{NH}_4\text{-N}$ 은 실험초기부터 감소하였으며 유출수 농도는 5.16~0.3 mg/L (평균 2.41mg/L, 제거율 95.2%)이었으나 HRT 36시간일 때는 유출수 농도가 12.3~8 mg/L (평균 9.83 mg/L, 제거율 80.3%)로 제거율이 감소하는 경향을 나타내었다. 반면에  $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 실험초기(HRT 48시간)에 토양 컬럼에서 점차 질산화가 이루어졌다. HRT 48시간일 때 유출수  $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 47.67~25.68 mg/L (평균 43.84 mg/L)이며 HRT 36시간일 때는 38.1~35.1 mg/L (평균 36.8 mg/L)로 HRT를 감소시켰을 때 질산화가 감소 되었다. 유기물 분해조는 원래 합성하수 중의 유기물을 분해하기 위해서 설치하였으나 그림에서처럼 유기물 분해 (Fig. 19참조 ) 뿐만 아니라 질산화도 동시에 이루어짐을 알 수 있었다. 이와 같이 유기물 분해조에서  $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 제거되는 것은 음전하를 띄고 있는 토양에 흡착되었다가 토양내의 질산화 박테리아에 의해  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 형태로 전환되기 때문이며 또한 유기물 분해 토양컬럼의 HRT가 유기물을 분해하는데 있어서 충분한 48시간으로 설정되었기 때문인 것으로 사료된다.

한편 HRT 48시간과 36시간 일때 유출수  $\text{NO}_2\text{-N}$ 은 각각 0.823~0.005 mg/L (평균 0.36 mg/L), 2.65~0.61 mg/L (평균 1.63 mg/L)로 낮은 농도를 나타내었다.

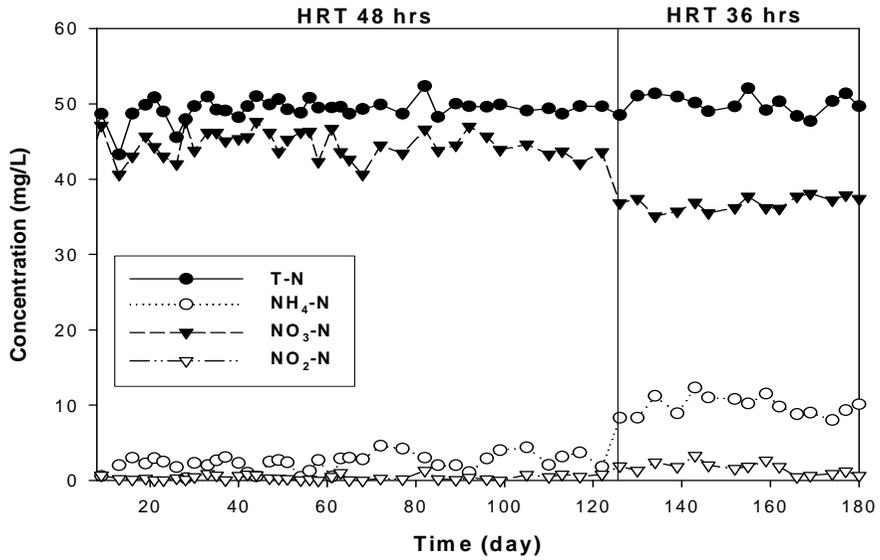


Fig. 19. Time course of nitrogen concentration with HRT in organic matter decomposition soil column during the continuous experiment.

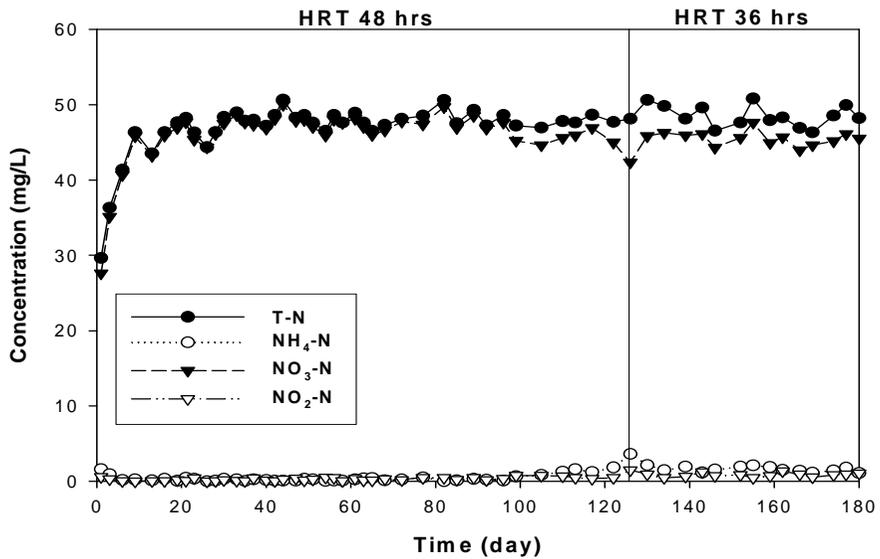


Fig. 20. Time course of nitrogen concentration with HRT in nitrification soil column during the continuous experiment.

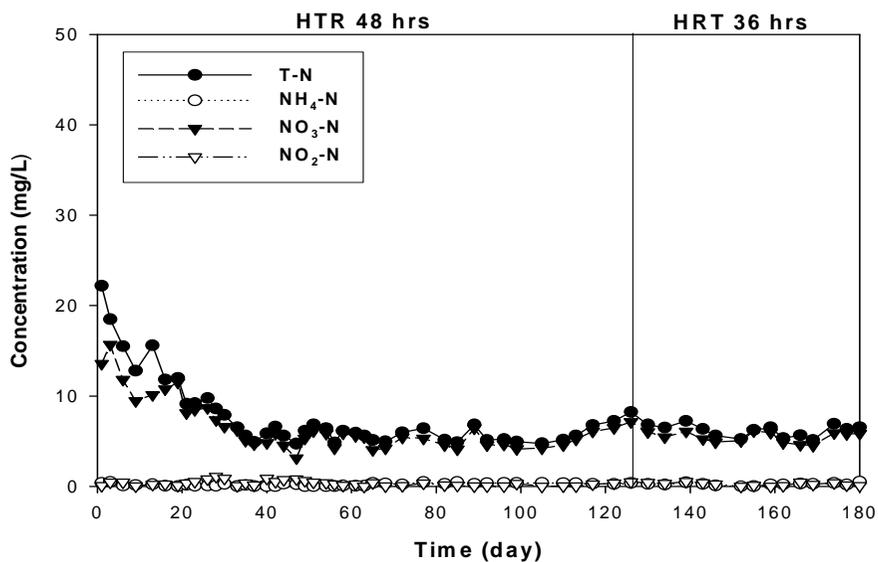
Fig. 20에서는 토양컬럼을 이용한 연속처리 시스템에서 두 번째 반응조인 질산화조에서의 질소농도변화를 나타내었다.

질산화조에는 유기물 분해조의 유출수가 유입되었고, HRT 48시간일 때 유출수  $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 49.98~27.61 mg/L (평균 46.88 mg/L)이며 HRT를 36시간으로 낮추어도 유출수  $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 큰 차이없이 47.61~42.34 mg/L (평균 45.34 mg/L)를 나타내었다. 유기물 분해조에서 완전히 제거되지 않는  $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 대부분  $\text{NO}_3\text{-N}$ 으로 전환되었으며  $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 유기물 분해조와 질산화조에서 토양에 흡착되지 않고 그대로 유출되었다. HRT 36시간일 때  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거율은 96.5%(합성하수  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도 50 mg/L 기준)으로 나타냈다.

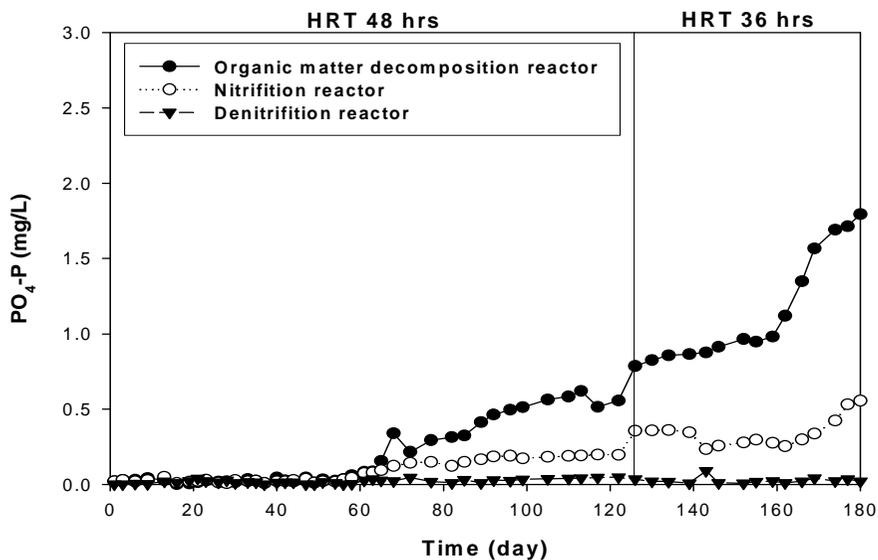
한편 질산화조에서의 질산화는 유기물 분해조에서의 질산화와 비교해 볼때 평균 3.04 mg/L정도 (HRT 48시간 기준)밖에 높지 않기 때문에 금후 연구에 있어서는 유기물 분해조와 질산화조를 따로 설치하는 것 보다는 유기물 분해조 하나만을 설치하여 유기물 분해와 질산화를 동시에 도모하는 것이 바람직 할 것으로 판단된다.

Fig. 21은 토양컬럼을 이용한 연속처리 시스템에서 세 번째 반응조인 탈질조에서의 질소농도 변화를 나타내었다. 질산화조의 유출수를 유입수로 하였으며, 실험 초기 HRT는 48시간이고 실험126일 경부터 36시간으로 하였다. 별도로 탈질조에는 탄소원으로써 메탄올 0.2ml/L(as COD 222.5 mg/L)를 주입하였다.

$\text{NO}_3\text{-N}$ 은 실험21일 까지 점차 감소하였으며 이후로는 안정하게 처리되었다. 실험 21일 때부터 124일까지의 유출수  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 8.69~3.12 mg/L(평균 5.47 mg/L)이었으며 HRT를 36시간으로 낮추어도 유출수  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 7.13~4.61 mg/L(평균 5.5 mg/L)로 HRT 48시간일때 와 비교해도 크게 변하지 않음을 알 수 있었다. 이에 따라 탈질조에서의 T-N도  $\text{NO}_3\text{-N}$  제거 변동과 같이 실험초기에 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 실험 21일째부터의 T-N농도는 9.12~4.73 mg/L(평균 6.2 mg/L)이고 HRT 36시간일 때의 T-N 농도는 8.24~5.13 mg/L(평균 6.32 mg/L)이고 HRT 48시간 일때와 36시간일때의 T-N 제거율은 각각 87.6%와 87.4%를 나타내었다. 따라서 토양컬럼을 이용한 탈질조에서는 50 mg/L정도의 T-N이 유입되었을때 적어도 HRT 36시간이면 T-N 10 mg/L 이하(제거율 87.4%)로 처리할 수 있음을 알 수 있었다.



*Fig. 21.* Time course of nitrogen concentration with HRT in denitrification soil column during the continuous experiment.



*Fig. 22.* Time course of Phosphorus concentration with HRT in soil column during the continuous experiment.

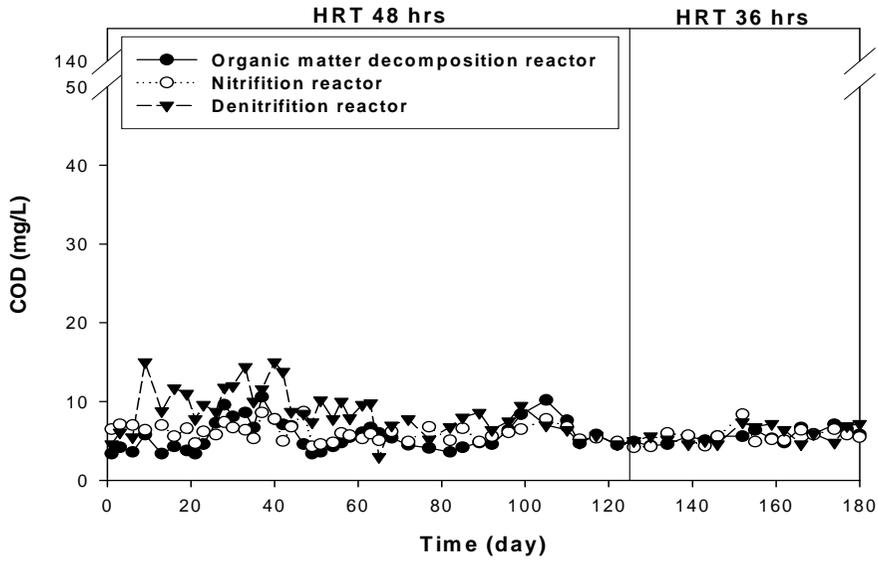
Fig. 22는 토양컬럼을 이용한 연속처리 시스템의 각 반응조에서의 유출수 인 농도에 대한 변화를 나타내었다. 유입수  $\text{PO}_4\text{-P}$  농도는 3 mg/L이다.

유기물 분해조인 경우 실험 54일까지는 유입수 중의 인이 안정적으로 0.05 mg/L 이하로 제거되었으나 56일 경부터 점차 증가하는 경향을 보였으며 180일 경에는 1.79 mg/L까지 상승하였다. 질산화조에서도 유기물 분해조에서와 마찬가지로 실험 50일 경부터 유출수 인 농도가 증가하는 경향을 나타내었고 실험 180일 경에는 0.56 mg/L에 도달하였다. 그러나 질산화조에 유입되는 인은 유기물 분해조의 유출수 인 농도이기 때문에 유기물 분해조에 유입되는 인 농도보다 낮은 상태이다. 따라서 질산화조에서 시간이 경과함에 따라 인 농도가 증가하는 경향을 보이더라도 0.6 mg/L 이하로 전체적으로 볼때 약 88.5%의 제거율을 나타내었다. 탈질조인 경우에는 HRT 48시간이나 36시간에서도 실험 180일째까지 유출수 평균  $\text{PO}_4\text{-P}$  농도는 0.026 mg/L로 약 99.1% 양호한 제거율을 나타내었다.

Fig. 23은 토양컬럼을 이용한 연속처리 시스템의 각 반응조의 유출수 COD에 대한 농도 변화를 나타내었다. 합성하수의 COD는 150 mg/L이다. 유기물 분해조의 경우 HRT 48시간에서의 유출수 COD농도는 10.6~3.4 mg/L(평균 5.68 mg/L)이고 HRT 36시간일 때의 유출수 COD농도는 7.1~4.4 mg/L(평균 5.62 mg/L)로 제거율은 각각 96.1%와 96.3%이며 HRT 48시간에서 36시간으로 낮추어도 큰 변동없이 안정적으로 10 mg/L 이하로 처리되었고 대부분의 COD는 유기물 분해조에서 제거됨을 알 수 있었다. 질산화조에서는 유기물 분해조에서 유입된 COD 농도가 거의 제거되지 않고 유출되는 경향을 나타내었다. 유출수의 COD 농도는 HRT 48시간일 때 7.4~4.3 mg/L(평균 6.1 mg/L)이고 HRT 36시간일 때에는 8.4~4.2 mg/L(평균 5.59mg/L)로 제거율은 각각 95.9%와 96.3%이다. 한편 탈질조에서는 Fig. 23에서와 같이 탈질조에 유입되는 유기물 농도가 낮기 때문에 탈질을 도모하기 위해 탄소원으로 메탄올을 주입하였다. 탈질조에 있어서 운전초기에 유기물 분해조나 질산화조보다 유출수 COD 농도가 높은 이유는 주입한 메탄올이 완전히 분해되지 않았기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 운전시간이 경과하면서 COD는 안정적으로 제거되었다. 탈질조에서 유출수 COD농도는 HRT 48시간일 때 14.4~3 mg/L(평균 8.67 mg/L)이고 HRT 36

시간일 때 7.4~4.6 mg/L(평균 5.81 mg/L)로 제거율은 각 각 96.1%와 97.4%이다.

이와 같이 토양컬럼을 이용하면 COD는 대부분 유기물 분해조에서 제거되기 때문에 탈질조에서 질소를 제거하기 위해서는 탄소원을 외부에서 주입해야 할 필요가 있다.



*Fig. 23.* Time course of COD concentration with HRT in soil column during the continuous experiment.

## V. 결론

토양컬럼을 이용한 합성폐수 중의 유기물 및 질소 제거 효과를 요약하면 다음과 같다.

1. 토양첨가제의 효과를 알아본 결과 폐굴껍질을 20%로 첨가할 때 안정적으로 질산화가 이루어졌고, 질산화로 인한 pH 저하를 막을 수 있었으며, 40%를 충전하면 pH 저하를 막을 수 있었으나 질산화율은 감소하였다.

2. 메탄올의 주입량에 따른 탈질 효과에서는 COD/ NO<sub>3</sub>-N비가 4.4로 주입한 경우 T-N의 제거율이 86.3%로 가장 높았으며 인 제거에는 별다른 영향을 나타내지 않았다.

3. 탈질 토양컬럼에 활성슬러지를 10%와 20%를 첨가한 경우 유출수 평균 NO<sub>3</sub>-N의 농도는 6.02 mg/L와 4.12 mg/L로, 토양컬럼에 활성슬러지를 10%이상 첨가하는 것이 초기 탈질 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 탈질율도 증대되었다.

4. 토양컬럼의 탈질에 따른 탄소원 영향에서는 합성하수에 메탄올과 글루코스를 공급했을 때 HRT 48시간에서 메탄올을 주입한 경우는 NO<sub>3</sub>-N의 농도가 7.73 mg/L을 나타냈으며, 글루코스를 주입한 경우는 NO<sub>3</sub>-N의 농도가 9.06 mg/L로 메탄올을 탄소원으로 쓰는 경우가 다소 탈질이 우수하였다.

5. 토양컬럼을 이용한 연속 처리에서는 유기물 분해조에서 유기물 제거뿐만 아니라 질산화도 동시에 일어났으며, 탈질조에서는 HRT 36시간일 때 T-N이 약 87.4%가 제거되었다.

## REFERENCES

- 1) 환경백서, 2000 ; 권 등, 1999 ; 최, 2001 ; 정, 1999
- 2) 환경부, 마을하수도 설치사업 협의 현황, 2000.
- 3) U.S, Environmental Protection Agency., “Design Manual, Onsite Wastewater Treatment and Disposal System.” 625(1)-81-013, 1981.
- 4) 木村正二郎 土壤浄化法による汚水處理現狀, *17*:56-64, 1980.
- 5) Luanmanee S., Boonsock P., Attanadana T., SWaitthiti B., Panichajakul C., and Waatsuki T., “Effect of intermittent aeration regulation of a multi-soil-layering system on domestic wastewater treatment in Thaliand.” *Ecological Engineering* *18*:415-428, 2002.
- 6) Cogger, C.G, “Septic System Performance on a Coastal Barrier Island.” *Environ. Qual.* *17(3)*:401-408, 1988.
- 7) 원종철, 남궁완, 임연택, 윤조희, “토양트렌치법에 있어서 폐수 주입방식, 유량 부하 및 토성이 유기물 처리효율에 미치는 영향.” 『한국물환경학회지』 *7(3)*:176-184, 1991.
- 8) 임재명, 김병욱, 강성환, “수정된 토양트렌치 공정을 이용한 소규모 오수처리.” 『한국수처리기술연구회』 *5(4)*:13-17, 1997.
- 9) 김시준, 이용화, 강임석, 이병헌, “부패조와 토양트렌치공법에 의한 소규모지의 하수처리적용방안.” 『한국수처리기술연구회』 *5(2)*:29-36, 1997.
- 10) 김영수, “전해활성탄을 이용한 피혁폐수의 암모니움 제거에 관한 연구”, 『한국수질보전학회』 *13(14)*:435, 1997.
- 11) Salter, H.E., “The performance of tertiary lagoons in the United Kingdom.” *water Res.* *33*:3775-3781, 1999.
- 12) 김민수. Oyster shell에 의한 중금속 이온의 흡착특상에 관한 연구, 전남대학교 석사학위 논문(2001)
- 13) 신호철, 김남명, 남영우, 윤영자, “천연제올라이트에 의한 상하수의 암모니아성

- 질소제거에 관한 연구( I )’, *ibid.*, **14(7)**:784, 1997.
- 14) 문병헌, “폐굴껍질을 이용한 침적형 생물막법과 활성슬러지법의 유기물 제거의 비교연구”, *창원대학교 환경문제연구소보*, **4**:129-137, 1995.
  - 15) 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.
  - 16) Brady, N.C., “The Nature and Properties of Soils.” Macmillan Publishing Company New York, NY 10022, U.S.A, 3, 1984.
  - 17) Fuller, W.H, A.W, Warrick, “Soils in Waste Treatment and Utilization.” CRC press Inc. Boca Raton, Florida, 33431, **1**:21, 1985.
  - 18) George Noble, P.E., “Sanitary Landfill Design Handbook.” Technomic publishing co INC, 35-37, 1976.
  - 19) 須藤隆一, “微生物固定化法による廢水處理.” *産業用水調査會* 156-188, 1987.
  - 20) Carley, B.N., and Maxine, 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.
  - 21) Loehrer, R.C., Jewell, W.J., Novak, J.D., Clarkson, W. W., and Friedman, G. S., “Land application of wastes.” van Nostand Reinhold Company, **1**, 1979.
  - 22) 남궁완, 원종철, “토양트렌치법을 이용한 생활하수처리-문헌고찰.” 『대환환경 공학회지』 **14(4)**:345-353, 1992.
  - 23) Tebbutt, T.H.Y. Principles of Water quality control, 4th ed., Pergamon press, New York, 1992.
  - 24) 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.

- 25) 毛管淨化研究會, “土壤淨化法の實際.” 經濟調查會(東京), 9-12, 1987.
- 26) Crites, R.W., “Land Use of Wastewater and Sludge.” *J. Environ. Sci and Tech* 18(5):140-147, 1984.
- 27) 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淨化特性”.  
*用水と廢水* 29(1):51-59, 1987.
- 28) Crites, R.W., “Land Use of Wastewater and Sludge.” *J. Environ. Sci and Tech* 18(5):140-147, 1984.
- 29) Reed, B.E. Matsumoto, M.R. Wake, A. Iwamoto, H. Takeda, F., “Improvements in Soil Absorption Trench Design”, *J. Environ. Engineer*, 115(4):853-857, 1989.
- 30) 신방웅, 박흥규, 『토질시험법』, 구미서관, 1998.
- 31) 김종택, 『수질오염공정시험법해설』, 서울 : 신광출판사, 1999.
- 32) 농업기술연구소, 『토양화학분석법』, 1988.
- 33) 문한영, 김성수, 『최신토목재료학』, 구미서관, 1966.
- 34) 성낙창, “정석탈인공정의 정석재로써 폐굴껍질의 재활용에 관한 연구.” 『한국 환경위생학회지』 133-138, 1995.
- 35) 신남철, 문종익, 성낙창, “산성토양개량제로서의 폐각의 사용효과.” 『한국 폐기물학회지』, 17(6):774-780, 2000.
- 36) 김종균, 이한생, 조재규, 이영한, “국껍질분의 화학성 및 작물에 대한 사용효과” 『한국토양비료학회지』 28(4):350-355, 1995.
- 37) Christensson, M., Lie., and Welander, T., “A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification.” *Water Sci. Technol.* 30(6):83-90, 1994.
- 38) 김형석, 은종국, 박승조, “각종 수소공여체의 첨가에 의한 NO<sub>3</sub>-N 함유 폐수 탈질” 『한국환경과학회지』 4(3): 229-237, 1995.
- 39) JERIS. J. S., W. Owens and R. HICKEY, 1977, Biological Fluidized Bed treatment for BOD and Nitrogen removal, *Journal WPCF*, 49:816-831.
- 40) 손대희, 정은철, 신정훈, 정진영, 안대희, “다단 토양층을 이용한 하수처리에

- 관한 연구” 『한국물환경학회지』 *20(3)*:215-222, 2004.
- 41) 박현건, 이춘식, 이홍재, 서동철, 허종수, “모래와 굴 패각을 이용한 인공 습지  
오수처리 장치 개발” 『한국물환경학회지』 *20(5)*:437-446, 2004.
- 42) Hallin. S., Rothman, M., and Pell. M., “Adaptation of denitrifying bacteria to  
acetate and methanol in activated sludge,” *Water Res.*, *30(6)*:1445-1450, 1996.
- 43) Christensson. M., Lie, E., and Welander. T., “A comparison between ethanol and  
methanol as carbon sources for denitrification.” *Water Sci. Technol.*,  
*30(6)*:83-90, 1994.
- 44) Henze. M. “Capabilities of biological nitrogen removal processes from  
waste-water,” *Water Sci. Technol.*, *23*:669-679, 1991.
- 45) 相田徳二郎, 野本恵司 : 湛水土壤 カラムにおける メタノール存在下での硝酸塩の消  
失とメタノール利用性脱窒菌の消長, 『日本土壤肥料學會誌』 *59(5)*:464-470, 1988.