creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000263507

2013년 2월
석사학위 논문

A_2/O 프로세스와 폐굴껍질 충진 반응조를 이용한 하수 중의 질소와 인 제거에 관한 연구

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

윤 호 현

A_2/O 프로세스와 폐굴껍질 충진 반응조를 이용한 하수 중의 질소와 인 제거에 관한 연구

Study on the removal of Nitrogen and Phosphorous from domestic waste water by A_2/O process and packed with waste Oyster shell reactor

2013년 2월 25일

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

윤 호 현

A_2/O 프로세스와 폐굴껍질 충진 반응조를 이용한 하수 중의 질소와 인 제거에 관한 연구

지 도 교 수　이 성 기

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2012년　11월

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

윤　호　현

윤호현의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 정 경 훈 印

위 원 조선대학교 교수 이 성 기 印

위 원 조선대학교 교수 송 영 일 印

2012년 11월

조선대학교 대학원

CONTENTS

List of Tables ····· III
List of Figures ····· IV
ABSTRACT ····· VI

Ⅰ. 서 론 ····· 1

Ⅱ. 이론적 고찰 ····· 3
A. 굴껍질 ····· 3
1. 굴껍질의 특성 ····· 3
2. 재활용 현황 ····· 4
B. 인 제거 ····· 6
1. 화학적 인 제거 ····· 6
2. 생물학적 인 제거 ····· 9
3. 주요 생물학적 질소 및 인 제거공정 ····· 11
a. 공간분할 생물학적 영양염류 제거공정 ····· 11
b. 시간분할 생물학적 영양염류 제거공정 ····· 16
c. 시공간 동시분할 생물학적 영양염류 제거공정 ····· 18

Ⅲ. 실험방법 ····· 20
A. 굴껍질의 흡착을 이용한 합성폐수 중의 인 제거 ····· 20
1. 굴껍질의 입경과 주입량에 따른 인 제거 ····· 21
2. pH 변화에 따른 인 제거 ····· 21
3. Jar-test를 통한 인 제거 ····· 21
4. 컬럼을 이용한 굴껍질의 인 제거 ····· 22
5. 농도 변화에 따른 굴껍질의 인 제거 ····· 23
6. 연속식 반응기를 이용한 굴껍질의 인 제거 ····· 24
B. 분석항목 및 방법 ····· 26

Ⅳ. 결과 및 고찰 ····· 27
1. 굴껍질의 입경과 주입량에 따른 인 제거 ····· 27
2. pH 변화에 따른 인 제거 ····· 31
3. Jar-test를 통한 인 제거 ····· 34
4. 컬럼을 이용한 굴껍질의 인 제거 ····· 39
5. 농도 변화에 따른 굴껍질의 인 제거 ····· 41
6. 연속식 반응기를 이용한 굴껍질의 인 제거 ····· 43

Ⅴ. 결 론 ····· 48

REFERENCES ····· 50

List of Tables

Table 1. The composition of the column containing oyster shell ····· 22
Table 2. Composition of synthetic wastewater ····· 25
Table 3. Analytical methods and parameters ····· 26

List of Figures

Fig. 1. Analysis of SEM
(left: Natural oyster shell, right: Calcine oyster shell) ····· 4
Fig. 2. Schematic of biological phosphorus removal reactor ····· 10
Fig. 3. Flow diagram A_2/O process ····· 12
Fig. 4. Flow diagram modified Bardenpho process ····· 13
Fig. 5. Flow diagram of modified UCT process ····· 15
Fig. 6. Flow diagram of VIP process ····· 15
Fig. 7. Flow diagram of SBR process ····· 18
Fig. 8. Schematic diagram of bio-denipho^{TM} ····· 19
Fig. 9. Schematic diagram of bio-denitro^{TM} ····· 19
Fig. 10. Oyster shell(left : small size, right : medium size) ····· 20
Fig. 11. Jar-test on PO_4-P remval ····· 22
Fig. 12. Single reactor in oyster shell ····· 23
Fig. 13. Continuous reactor and packed oyster shell for removal
Nitrogen and Phosphorous ····· 25
Fig. 14. Effect of size and dosage on PO^4-P removal
(Dry oyster shell, up: medium, down: small) ····· 29
Fig. 15. Effect of size and dosage on PO^4-P removal
(Calcined oyster shell, up: medium, down: small) ····· 30
Fig. 16. Effect of pH on PO_4-P removal(dry oyster shell) ····· 32
Fig. 17. Effect of pH on PO_4-P removal(calcined oyster shell) ····· 33
Fig. 18. Effect of Jar-test on PO_4-P removal(up: Alum, down: PAC) ····· 36
Fig. 19. Effect of Jar-test on PO_4-P removal(calcined oyster shell) ····· 37
Fig. 20. Result of flocculation and precipitation on Jar-test
(left: coagulant, right: oyster shell) ····· 38
Fig. 21. Variation of PO_4-P concentration for column reactor ····· 40
Fig. 22. Effect of concentration on T-P removal for single reactor ····· 42
Fig. 23. Effect of concentration on PO_4-P removal for single reactor ···· 42
Fig. 24. Variation of T-P concentration for continuous experiments ····· 44
Fig. 25. Variation of T-P concentration for adsorption reactor ····· 44

Fig. 26. Variation of pH concentration for continuous experiments ····· 45
Fig. 27. Variation of T-N concentration for continuous experiments ····· 46
Fig. 28. Variation of COD concentration for continuous experiments ····· 48

ABSTRACT

Study on the removal of Nitrogen and Phosphorous from domestic waste water by A_2/O process and packed with waste Oyster shell reactor

by Ho-hyun Yun
Advisor : Prof. Seong-key Lee Ph.D.
Department of Environmental Engineering,
Graduate School, Chosun University

Currently the country due to the discharged water. Strengthen water pollution regulations for total amount and the improvement of water quality management indicators, such as BOD, COD, SS, as well as emphasize the importance of T-N, T-P processing.

Due to this, the research on the control of the sewage treatment equipment effluent T-P is actively progressed.

When being the causal factor of the eutrophication, then the phosphorus is the limiting factor and acts as the most major factor growing the tide in the watercourse or appeal.

Current water quality standards for phosphorus in the sewage effluent from 2012 0.2mg/L until tightened according to the existing sewage treatment facilities and considered separately phosphorus removal is required.

Therefore, in this study, is applied to the process of sewage treatment plants by oyster shells to improve the efficiency of phosphorus removal and stability secured.

Dry, and then by calcining oyster shell was used as the experimental material, Jar-test was calculated by the amount of oyster shells that can

satisfy the discharged water.

Batch reactor was applied to them, since the continuous reactor operation, examined the effect of removing.

When injected calcined oyster shells in a single reactor was unknown to the removal efficiency increases with increasing dosage in Experiment until the eighth day was maintained less than 0.2mg/L, the adsorption rate decreases after the increase in the concentration of the effluent was found to be.

The results of operation in the continuous flow reactor filled with oyster shells at intervals of 10 days up to 30 days, the effluent phosphorus concentrations to less than 0.2mg/L appeared, and at 15day intervals after the operation, 100 oyster shell filled by runoffphosphorus concentrations 0.2-0.3mg / L was maintained.

Ⅰ. 서 론

우리나라는 수질 오염 총량제 및 수질개선 관리지표, 방류수 수질 강화 등으로 인해 BOD, COD, SS 뿐만 아니라 T-N, T-P 처리의 중요성이 강조되고 있다. 특히 인은 질소와 더불어 부영양화의 제한인자로 알려져 있으며, 하 · 폐수 중의 인을 제거하기 위한 여러 가지 기술이 개발되어 왔다.

인을 제거하는 기술은 물리 · 화학적인 방법과 생물학적 방법으로 구분할 수 있다. 물리적인 방법은 전기투석이나 역침투막으로 인 제거에 경제적으로 비싼 면이 있으며, 고도 생물학적 처리법은 약 97% 이상의 인을 제거할 수 있지만 운전조작이 어려운 것으로 알려져 있다.[1)]

최근 우리나라의 하수 방류수 수질기준은 BOD 10mg/L, COD 40mg/L, T-N 20mg/L, T-P 2mg/L 이하로 설정되어 있으며, 2012년 1월 1일부터 법규상 Ⅰ, Ⅱ 지역의 방류수 T-P 농도는 0.2mg/L, 0.3mg/L 이하로 설정되어 있다.

현재 운전중인 하수처리장에서는 지금까지 개발된 기술이나 공법을 도입하여 강화된 규제치에 대비하고자 하였으나, 생물학적 고도처리에 기초를 둔 공법으로는 강화된 기준을 만족시키기 어려운 실정이며 우리나라 하수의 특성상 C/N비가 낮기 때문에 기존의 생물학적 질소-인 제거 공정을 현장에 적용하고 운전하는데 있어 많은 문제점을 가지고 있다.

화학적 처리 방법인 응집제 주입은 슬러지 발생량이 증가하는 단점이 있으나, 생물학적 방법에 비해 처리 효율이 높고, 방류수질의 안정성을 기대할 수 있다.

화학적 인 처리 시 응집제의 일반적 주입 위치는 1차 침전지 앞, 반응조 내 주입, 2차 처리 후로 구분되며, 현재 국내 하수처리장의 경우 대부분 화학적 인 처리 시 반응조 내 주입을 선택 운전하고 있다. 이는 반응조 내 응집제를 주입할 경우 1차 침전지 앞 및 2차 처리 후 인을 처리하는 것보다 적은 응집제가 주입되기 때문이다.[3)]

그러나 과거의 실험결과로부터 인 처리를 위해 응집제가 생물학적 처리 시설에 직접 투여될 경우 미생물에 영향을 미치는 경우가 쉽게 관찰되어 왔다. 또한 최초침전지에 주입할 경우 생슬러지량이 과다로 발생하여 최종침전지에 주입할 경우는 별도의 고액분리 시설을 설치하여야 하므로 기존 하수처리장에 인 처리시설을 설

치할 경우 적용하기 곤란하다.

흡착이란 고체와 액체, 고체와 기체, 액체와 액체 및 기체와 액체 계면에서 기체 혹은 액체 혼합물 중의 목적 성분을 제3의 물질인 흡착제를 사용하여 분리하는 조작을 말한다. 그리고 탈착은 경계면에 흡착된 어느 물질이 떨어져 표면 농도가 감소하는 현상으로 기체분자의 운동에너지와 흡착된 상태에서 안정화된 에너지의 차이에 따라 흡착의 변화 방향이 결정된다.

이러한 흡착력을 이용하여 인 제거 기술로 도입하는 과정에서 굴껍질을 이용한 연구개발이 수행되고 있다.[24)~26)]

우리나라에서 발생하는 굴껍질은 연간 36만 톤 정도로 이 중 16만 톤은 잘게 분쇄하여 산성 토지를 개량하는 비료로 사용되거나 채묘 활용(14만여 톤), 매립(3만여 톤)이고 처리되지 못하고 야적상태에 있는 양이 3만여 톤에 이르고 있다. 그리고 매립으로 인한 침출수 발생 연안어장의 훼손, 공유수면 관리상의 지장, 보건위생상의 문제 등 다양한 환경문제를 일으키고 있다.[4)]

굴껍질은 다공질체로 표면적이 불규칙하고 비표면적이 커서 흡착성이 뛰어나고 인산염 인과 암모니아성 질소의 흡착능도 좋다고 보고되었다. 굴껍질 구성 중 $CaCO_3$는 약 94~96%로 대부분 탄산칼슘으로 구성되어 인 제거에 좋은 효과를 가져올 것으로 사료된다.[8)]

따라서 본 연구에서는 A2/O 프로세서와 굴껍질 반응조를 이용하여 하수 중의 질소와 인을 동시에 제거하는 공정을 연구하고자 하며, 굴껍질이 인 제거 효율성에 미치는 영향을 검토함과 동시에 하수처리 프로세서에 적용여부를 검토하였다.

Ⅱ. 이론적 고찰

A. 굴껍질

1. 굴껍질의 특성

굴껍질은 대량의 칼슘성분을 포함한 다공질체로 pH(1:5)가 9.7의 약알칼리성이지만 소성 후에는 탄산칼슘이 생석회로 전환되면서 강알칼리성을 나타낸다. 화학조성은 Ca^{2+}함량이 40.36% 이었으며, 인산 0.28%, Mg^{2+} 0.39%, K^{+} 0.05%로 나타났다. 또한 굴껍질에 염산과 질산을 첨가하여 산으로 녹인 결과 불용성 성분은 5.2% 정도로 주성분은 칼슘으로 이를 $CaCO_3$로 환산하면, 94%가 되어 거의 대부분이 칼슘으로 이루어져 있는 것으로 나타났다. 이외 Na^{+}와 Mg^{2+} 성분을 소량 포함하고 있었으며 중금속 성분은 거의 검출되지 않았다.[2)]

또한, 굴껍질은 Ca, Mg, Na 등의 알칼리 생성물질을 함유하고 있으므로 수중에서 $CaCO_3$의 흡착, 이온교환반응 등의 표면화학적인 작용과 pH 상승효과를 얻을 수 있으며, 이러한 현상으로 인하여 흡착제로서 활용가능성이 높을 것으로 여겨진다.[5)]

굴껍질은 대부분 Calcite로 이루어져 있으며 소성을 통해 CaO로 변환이 가능하므로 석회계 안정화제를 대체할 수 있는 천연 폐자원으로서 활용가능한 물질로 판단된다. 건조 굴껍질과 소성 굴껍질의 SEM 분석 결과를 통해 소성 후 입자 표면의 다공성이 높아져 흡착에 유리한 상태로 변환된 모습을 확인하였다.

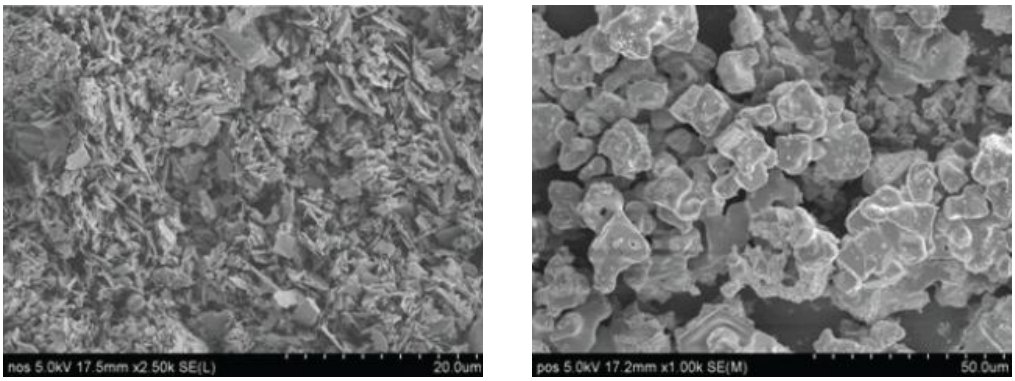


Fig. 1. Analysis of SEM(left: Natural oyster shell, right: Calcine oyster shell).

2. 재활용 현황

굴생산량의 80%가 굴껍질로 발생하고 있는 현실이지만 이렇게 발생된 굴껍질은 일부 종패와 비료로 이용되는 것을 제외하고는 대부분 매립에 의해 처분되고 있다. 그러나 매립지 확보의 어려움과 경제적인 어려움으로 대부분 불법적인 연안매립이나 해안투기 또는 야적되어 그대로 방치되고 있는 실정이다.[3)]

이와 같은 배경으로 최근 자원재활용과 환경오염을 방지하기 위하여 굴껍질의 재활용에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

천연 굴껍질은 오래 전부터 비료, 사료로 소량 사용되어 왔으며, 또한 굴껍질을 소성 가공한다면 생석회나 소화제 및 산성중화제 등으로 이용 가능하며 습담의 암거배수자재로 활용하거나 분쇄 가공하여 산성토양개량제로도 이용할 수 있을 것이다.

굴껍질을 활용한 연구는 수 처리제로의 활용, 탈황제, 복토재 활용, 도금폐수 및 광산폐수의 중금속 제거의 흡착제로의 활용 등이 있다.

a. 침적생물막법에 의한 인 제거

굴껍질을 생물막 여재로 사용한 침적형법 연구결과 안정된 처리수질과 인제거율 등이 활성슬러지법과 비교하여 높았으며, 다른 담체를 사용한 폐수처리와 유사한 제거율을 나타내어 굴껍질을 생물막 여재로 적용이 가능함을 제시하였다. 특히 T-P의 경우 활성슬러지에 비해 1.5배 정도 높은 제거율을 나타내었다. 그리고 잉여슬러지 발생량도 적은 것으로 나타났다.[2)]

b. 정석탈인법에 의한 인 제거

정석탈인법은 Lime의 반응기작과 동일하며, 이온형태로 수중에 용해되어 있는 인산이온을 정석반응을 통하여 종결정으로 불리는 인광석, 고로슬래그 등을 충진한 반응조에 하수를 유입시켜 인을 석출하여 제거하는 것이다. 수중에 과포화된 인산칼슘 형태의 화합물이 침전하여 결정을 형성하기 위해서는 종결정으로 작용할 응결핵의 형성에 유도기가 필요한 것으로 알려져 있다. 즉, 난용해성의 고체형태인 HAp의 결정으로 변하기 위해서는 어느 정도의 시간이 필요한 것으로 알려져 있다.

지금까지 정석탈인법에 의한 인 제거 연구는 대량의 폐기물로 발생되어 재활용량이 많지 않은 건설폐기물의 경량화콘크리트나 제강슬러지와 부산석회 등이 이용되었다. 제강 슬러지와 부산석회의 이용은 폐기물의 재활용 측면에서 뿐만 아니라 인의 가장 큰 발생원인인 축산농가에서 축산폐수처리를 위한 약품비 등의 부담을 없애주고 기술적 어려움 없는 측면에서 경제적 이용가치가 클 것으로 기대된다.

c. 중금속 제거를 위한 흡착제

현재 국내 도금업체 및 폐수 처리공정은 대부분 물리 · 화학적 처리인 산화 · 환원 및 응집 · 침전을 주로 사용하고 있는 실정이다. 그러나, 대부분의 도금업체는 생산규모의 영세화 및 처리기술 부족으로 적절한 처리효과를 얻지 못하는 경우가 많다. 또한 약품의 과다 투여로 경제적인 손실과 더불어 심각한 2차 환경오염을 유발하고 있다.

폐굴껍질은 약 93% 정도의 탄산칼슘 성분을 함유하고 있기 때문에 폐수처리에 응용할 경우 탄산칼슘의 용해에 의하여 CO_3^{2-}이온농도의 증가로 인한 pH의 상승으로 중금속을 수산화물 및 산화물로 침전시킨다. 그 결과 흡착효율의 최적화를 위한 pH 조절이 특별히 필요하지 않다. 또한 폐굴껍질은 다공질체로서 표면적이 불규칙하고 비표면적이 커서 중금속과 유기물에 대한 흡착효율이 뛰어나며 미생물이 쉽게 부착, 성장할 수 있는 특성을 지니고 있다. 따라서 향후 오염물질 저감효과 및 폐자원의 재활용, 그리고 막대한 비용절감 측면에서 폐굴껍질의 활용을 기대할 수 있을 것이다.

B. 인 제거

1. 화학적 인 제거

인의 제거를 위해 금속염 등의 응집제를 투여하여 인을 불용성 인산염으로 응집·침전 제거하는 화학적 처리방법은 제거효율이 높아 비교적 많이 이용되어 왔으나, 첨가 약품비용과 발생된 슬러지의 처리비용이 높은 단점이 있다[31~32].

오·폐수처리 공정에서 화학적 탈인법으로 가장 널리 이용되고 있는 응집제는 알루미늄염과 철염의 금속염에 의한 처리방법이 가장 많이 이용되고 있다[30].

알루미늄염이나 철염 등의 금속염을 첨가해 인을 불용성 인산염으로 침전제거하는 응집침전법으로 주로 사용되는 알루미늄염으로는 $Al_2(SO_4)_3{\cdot}18H_2O$, $Na_2Al_2O_4$ 및 (AlCl)n 등이 있고 철염으로는 $FeCl_3$, $FeSO_4$ 및 $Fe_2(SO_4)_3$ 등이 있다. 2차 처리수 중 인을 응집침전법으로 제거하는 반응식은 다음과 같다.

$$M^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow MPO_4 \downarrow \quad \text{----------} \quad (2\text{-}1)$$

$$M^{3+} + 3HCO_3^- \rightarrow M(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \quad \text{----------} \quad (2\text{-}2)$$

(M은 Fe, Al 등의 3가 금속염)

위 식으로부터 용존상태의 금속염(Al^{3+}, Fe^{3+}) 이온은 인산이온과 결합하여 불용성염을 형성, 침전하는 외에도 하·폐수의 알칼리도를 소모하여 금속수산화물로 침전하므로 알칼리도가 낮은 경우에는 처리하기가 곤란하다.

이론적으로 2차 응집처리수 중 인 1 mole에 대하여 3가 금속 양이온 1 mole이 있으면 인 제거가 가능하지만, 실제로는 식 (2-2)에 나타낸 바와 같이 처리수 중 알칼리도와 반응하여 금속염이 소모되므로 주입 금속염량은 처리수의 인 농도와 알칼리도를 고려하여 첨가해야 한다.

이와 같이 금속염을 이용한 하·폐수처리중 인을 제거하는데 첨가되는 금속염의 투입지점은 1차 침전조의 앞부분, 2차 침전조의 앞부분 및 1·2차 침전조에 동시 투입하는 선택적 방법 등 3가지로 나누어진다.

일반적으로 1차 처리공정에 투입하여 얻을 수 있는 장점은 적절히 혼합되어 응집, 침전될 수 있는 기회가 많은 것이며, 2차 침전조에 유입되는 BOD 및 TSS 등의 유기물질을 일부 제거할 수 있어 전체적인 처리효율을 높일 수 있는 것이다. 또한 응집제의 투입시기, 투입지점 및 운전방법에 있어 응집의 반응 메카니즘을 브라운 운동, 속도차 침전 및 유체전단 등의 반응 메카니즘으로 보며 충돌주기함수로 표현하여 입자들의 응집현상을 설명한 것도 이처럼 응집침전의 각 반응 메카니즘이 단순하지 않고 복잡한 것이다[27].

a. 알루미늄염에 의한 제거

용해상태의 Al^{3+}은 OH^-와 반응하여 hydroxo complex와 같은 $Al(OH)_3$의 침전물을 형성하기 때문에 $Al_2(SO_4)_3$, $NaAlO_2$ 또는 PAC(Poly aluminun chloride) 등의 응집제로 많이 사용된다. 이러한 응집제를 오·폐수중에 투입하면 응집식 (2-3)과 같이 인산염(PO_4^{3-})과 반응하여 불용성 침전물인 인산알루미늄을 형성하고, 일부 인산염은 $AlPO_4$ 외에 Aluminum hydroxy phosphate를 형성, 침전물로써 제거된다.

$$Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4\downarrow, \quad pK_{sp} = 21 \quad \text{----------} \quad (2\text{-}3)$$

이때, 1 mole의 알루미늄은 1 mole 의 인산염과 반응하며, 무게량으로 나타내면 알루미늄 27 g은 인산염 95 g과 반응하여 $AlPO_4$ 122 g을 형성하고, 반응하는 Al : P의 중량비는 0.87 : 1이다[27].

일반적으로, 가장 많이 쓰이는 Alum은 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$로 구성되어 있으며, 그 중 용해성 알루미늄이온(Al^{3+})이 차지하는 비율은 9.1%이다. 인산염과 Alum의 일반적인 화학적 응집 반응식은 (2-4)과 같다.

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O + 2PO_4^{3-} \rightarrow 2AlPO_4 \downarrow + 3SO_4^{2-} + 14H_2O \quad \text{-----(2-4)}$$

Alum 1 mole은 2 mole의 인산염과 반응하여 2 mole의 AlPO4를 형성하며, 반응하는 Alum : P의 중량비는 9.6 : 1이다. 그러나 실제로 요구되는 응집제의 양은 화학양론상 계산된 이론적인 값보다 많은 양이 요구되어 슬러지의 생성량도 함께 증가된다[33].

또한 인산염 제거를 위한 Alum의 최적 pH는 5.5 ~ 6.5의 범위에서 최적의 응집효율을 보여주므로, Alum을 사용할 때에 초래되는 pH 저하범위는 폐수의 알칼리도와 Alum 사용량에 따라 조절되어야 한다.

그러므로 알칼리도가 매우 낮은 오·폐수에 사용할 때는 Alum과 함께 알칼리성 유기고분자(polymer) 및 $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, Na_2SiO_3 등의 응집보조제 등을 사용하기도 한다.

b. 철염에 의한 제거

응집제로 사용되는 철 화합물은 $FeCl_2$, $FeCl_3$ 및 $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ 등이다. Fe^{2+}와 Fe^{3+} 등은 수용액중에서 $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{4-}$, $Fe_2(OH)_2{}^{4+}$ 등의 다양한 hydroxo complex를 형성하고, 침전물로 $Fe(OH)_3$ 뿐만 아니라, $Fe(OH)^{+2}$(pKsp=14.5), $FeCO_3$(pKsp=10.7), [Fex(OH)y (PO_4)z] 등의 다양한 형태가 있으며, 인산염은 철의 응집과정에서 흡착되거나 sweeping floc에 의해 제거되기도 한다. $FeCl_3$ 과 인산이온과의 반응은 다음과 같이 나타낸다[36].

$$FeCl_3 + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4 \downarrow + 3Cl^- \quad \text{---------- (2-5)}$$

이때 이론적인 Fe : P의 mole비는 1 : 1 이고, FeCl3 : P의 중량비는 5.2 : 1 이나, Alum과 유사하게 철염의 반응 메카니즘도 실제에 있어서는 반응식 (2-6) 및 (2-7)와 같이 매우 복잡하게 진행된다.

$$3FeCl_2 + 2PO_4^{3-} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 \downarrow + 6Cl^- \quad \text{----------} \quad (2.6)$$

$$3FeSO_4 + 2PO_4^{3-} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 \downarrow + 3SO_4^{2-} \quad \text{----------} \quad (2.7)$$

C. Lime에 의한 제거

금속염에 의한 제거 방법과 유사한 방법으로 Lime[$Ca(OH)_2$]을 주입함으로써 인을 제거하는 방법으로 인 제거를 위해 요구되는 Lime양은 인의 농도보다는 폐수의 알칼리도에 의하여 결정되어 폐수의 pH에 의해 Lime양이 결정된다.

Lime에 의한 제거 방법에서는 금속염 보다 슬러지 발생량이 많고, 인 제거를 위해 요구되는 Lime양은 총 알칼리도의 1.5배이다[38].

2. 생물학적 인 제거

생물학적 제거방법은 미생물의 대사경로를 전화시키는 환경조건의 극한적인 변화를 만들어 주어 정상적인 세포성장에 필요한 양보다 많은 양의 인을 섭취하게 하는 현상이다. 폐수내의 인은 Orthophosphate, Polyphosphate의 형태로 존재한다.

생물학적 처리공정에서 미생물은 세포합성을 위해 인을 양론적으로 섭취하는데 이때 섭취된 인은 에너지 전달 및 세포의 주요 구성요소로 전환된다.

재래식 활성슬러지공정에서 미생물 내의 인 함량은 건조중량으로 1.5 ~ 2.0% 내외로 기존 활성슬러지법에 의한 인 제거는 거의 일어나지 않는다[34].

따라서 Fig. 2와 같이 혐기성 상태에서 세포내 축적된 무기인을 분해·방출할 때 유기물을 PHB(Poly-β-hydroxy-butyrate)형태로 저장하고, 호기성 상태에서 세포

내 저장된 PHB를 분해하여 발생한 에너지를 이용하여 인을 과잉 섭취하는 원리를 통하여 인을 제거하는 것이다[33].

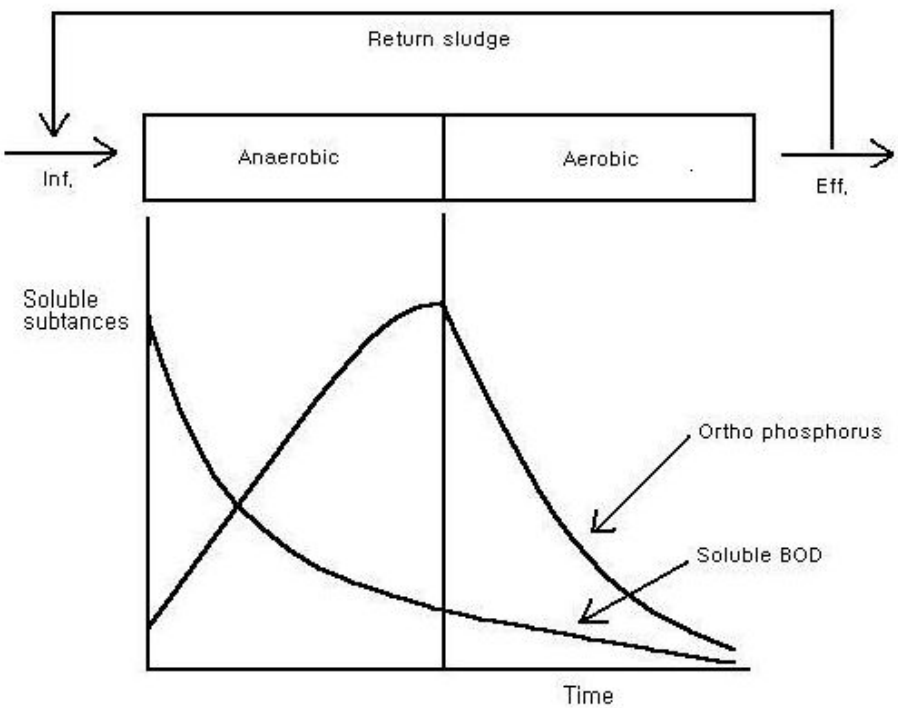


Fig. 2. Schematic of biological phosphorus removal reactor.

3. 주요 생물학적 질소 및 인 제거공정

미생물을 이용한 고도 하 · 폐수처리 공정은 반드시 그 시스템내에서 질산화, 탈질, 인 방출 및 축적, 유기물 산화반응 등이 함께 달성되어야 하며, 관여 미생물들의 특성에 맞는 혐기, 무산소, 호기상태를 공간적 또는 시간적으로 분할하여야 한다. 이러한 반응상(reaction phase) 분할방식에 따라 생물학적 영양여류 제거공정은 공간적 분할방식과 시간적 분할방식, 그리고 두가지 분할방식을 합친 시공간 동시분할방식으로 구분될 수 있다.

a. 공간분할 생물학적 영양염류 제거공정

공간적 분할방식에 의한 처리공법은 혐기조, 무산소조 및 호기조 등이 각각 공간적으로 분리되어 있는 형태의 시스템을 말하며, A2/O공정, 수정 Bardenpho공정, 수정 UCT공정, VIP공정 등이 이에 속한다. 공간적 분할방식에 의한 처리공법은 각 상별 반응조의 배열 및 용량이 고정되어 있어 유입수의 수량 및 수질변동에 취약하고, 시스템의 복잡성에 따른 건설비 부담은 물론 운전상의 부담으로 인한 처리효율의 저하, 공정의 불안정 등의 어려움이 따를 수 있다.

(1) A_2/O 공정

A_2/O 공정은 탈질반응에 필요한 무산소조, 인의 방출을 위한 혐기성조 및 질산화와 인의 흡수, 유기물의 분해를 위한 호기성조로 구성된다. 탈질반응은 호기성 혼합액이 질산화단계 끝에서 무산소단계로 반송됨으로써 가능한데, 이러한 내부에서의 반송율은 유입유량의 100~300%이다.

침전지에서의 슬러지반송은 첫 단계인 혐기성조로 반송되며, 무산소조의 체류시간은 대략 1시간정도이다. A_2/O 공정은 미국의 Air Product 사가 개발하였으며, 인의 제거만을 목적으로 하는 A/O 공정을 개량하여 질소 제거까지 가능하도록 혐기조와 폭기조 사이에 탈질조를 설치하였다. A_2/O 공정의 장점으로는 폐슬러지의

인 함량이 높고, A/O 공정에 비해 탈질산화율이 우수하다. 또한 응집제 등을 첨가하여 인을 제거하는 것보다 약품비가 소비되지 않아 경제적이며, 슬러지 발생량을 줄일 수 있어 슬러지 처리비용을 감소시킬 수 있다고 한다. 그러나 최적 운전조건의 설정이 어렵고, 추운 기후에 처리효율이 떨어지는 경향이 있으며, 또한 안정화인 제거가 곤란하고 A/O 공정에 비해 다소 공정이 복잡하다는 단점이 있다.

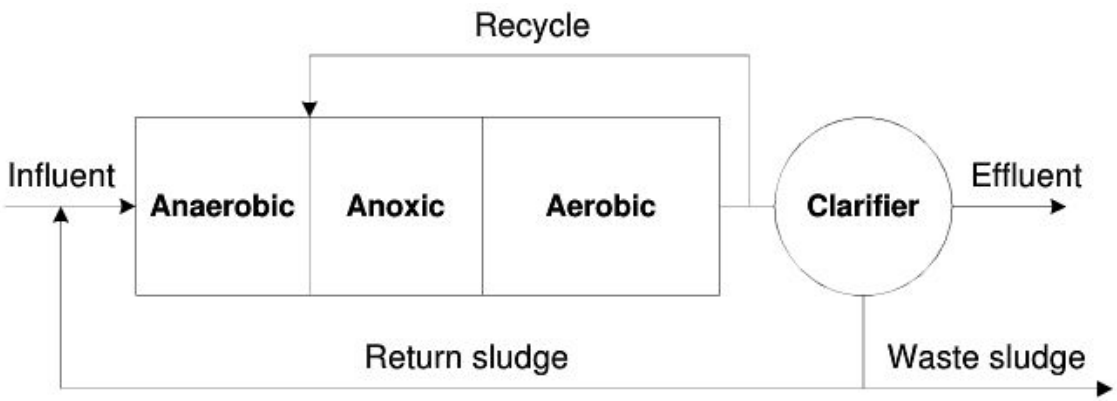


Fig. 3. Flow diagram A_2/O process.

(2) 수정 Bardenpho 공정

Phoredox라는 이름으로 특허화된 바덴포(Bardenpho) 5단계 공정은 무산소-호기-무산소-호기의 바덴포 4단계 공정에 혐기조를 추가하여 탈질 · 탈인을 생물학적으로 동시에 이루기 위한 공정이다. 처리공정은 반송슬러지가 유입수와 함께 혐기조에 유입되어 발효반응이 일어나면서 인이 방출되는 것으로부터 시작된다.

일차 무산소조는 후속 호기조로부터 혼합액이 내부 반송되고 유입수 중의 용존성 유기물을 탄소원으로 하여 질산성질소가 질소가스로 환원되는 탈질반응에 의하여 시스템에서 발생된 질산성질소의 약 70%가 여기에서 제거된다. 이차 무산소조는 호기성 단계에서 생산된 잔류 질산성질소를 전자수용체로, 내생 유기성탄소를 전자공여체로 탈질을 수행한다. 마지막 호기조에서는 잔류질소가스를 제거하고 침전지에서 인의 용출을 최소화하기 위하여 사용된다.

바덴포 5단계 공정은 A2/O 공정에 비하여 긴 고형물 체류시간(10~40일)을 사용하기 때문에 유기탄소의 이용능력이 증대된다. 인의 제거는 과잉으로 섭취한 잉여슬러지를 폐기시킴으로써 가능한데, 1mg/L 이하로 방류시키기 위해서는 금속염을 첨가하거나 여과장치가 필수적인 것으로 알려져 있다.

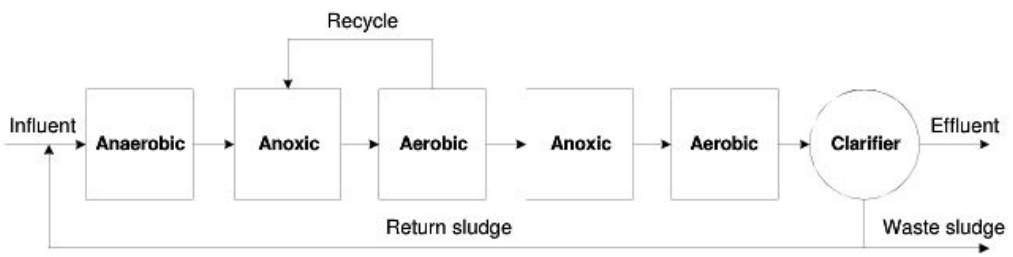


Fig. 4. Flow diagram modified Bardenpho process.

(3) 수정 UCT(Universityof Cape Town)공정

수정 UCT 공정은 무산소 단계가 두 개의 반응조로 나뉘어져 있다. 반송슬러지는 첫 단계의 무산소조로 유입되고, 호기조에서 반송되는 내부의 혼합액은 두 번째 무산소조로 유입된다. 수정 UCT 공법의 목적은 무산소조의 한계 수리학적 체류시간을 1시간 정도로 하여 혐기조로 반송되는 질산성질소를 완전히 제거하여 인 제거를 원활하게 수행할 수 있도록 하는 것이다.

무산소조로 슬러지를 반송시킴으로서 질산여의 영향을 제거하게 되고, 이로 인해 반송슬러지내에 함유된 질산성질소에 의한 인 제거 효율의 저해요인을 감소시킬 수 있다. 그러나 내부 순환 펌프 비용이 추가적으로 들 수 있고, 슬러지으 침전성 및 농축성이 저하될 수 있다는 단점이 있다.

(4) VIP(Virginia Initiative Plant)공정

미국 버지니아주에서 특허화된 VIP 공정은 A2/O 및 UCT 공정과 유사하지만 재순환방법에 차이가 있다 .호기조에서 질산화된 혼합액은 반송슬러지와 함께 무산소조의 입구로 순환되며, 무산소조의 혼합액은 혐기조로 반송된다. 한편 유입수내의 일부 유기물은 혐기조에서 혐기성 분해되어 전체 공정의 산소요구량을 감소시킬 수 있다고 한다.

VIP 공정은 타공정에 비해 비교적 인 제거 효율이 높으며, 반응조의 크기가 작기 때문에 부지면적을 적게 차지한다는 장점이 있다. 그러나 내부순환펌프가 필요하므로 에너지 비용이 증가할 수 있고, 저온시 질소제거 효율이 저하될 수 있다는 단점이 있다.

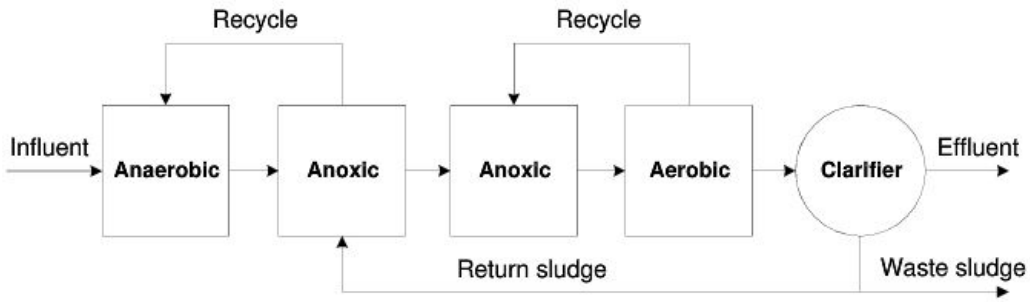


Fig. 5. Flow diagram of modified UCT process.

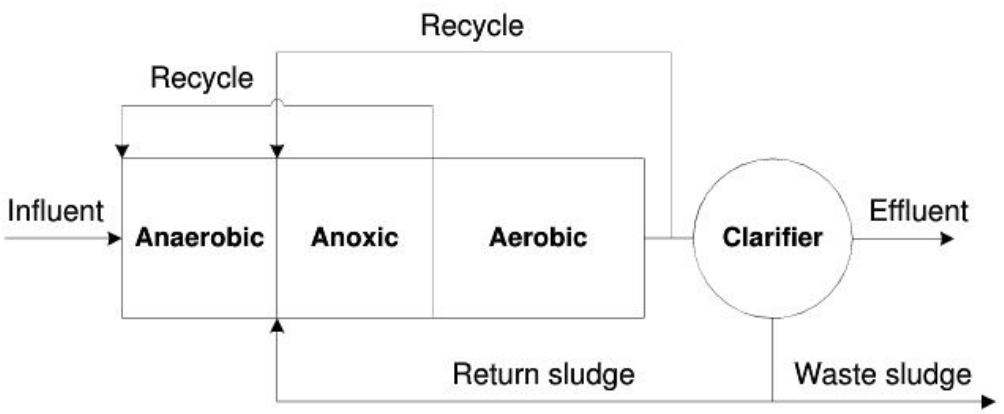


Fig. 6. Flow diagram of VIP process.

b. 시간분할 생물학적 영양염류 제거 공정

시간적 분할방식에 의한 처리공법은 폭기장치의 제어를 통하여 한 반응조 내에서 혐기, 무산소, 호기 상태를 처리목적에 따라 교차하여 운전하는 공법으로, SBR(Sequencing Batch Reactor)공정, 간헐폭기공정(Intermittent Aeration Process) 등이 이에 속한다.

시간적 분할방식을 이용한 처리공법은 앞의 공간적 분할방식과 달리 유입수의 변동에 유연하게 대처할 수 있으며, 내부순환 등의 추가적인 설비가 필요없고, 적은 부지면적으로도 유기물, 질소, 인의 동시제거가 가능하다는 장점이 있으나, 폭기/비폭기 시간에 따른 유출수 수질의 변동이 있을 수 있어 처리효율의 안정성을 기대하기는 어렵다.

(1) SBR(Sequencing Batch Reactor) 공정

연속회분식(Sequencing Batch Reactor)공정은 Fig. 7에서와 같이 유입, 반응, 침전, 배출을 하나의 반응조를 이용하여 수행할 수 있다. 따라서 폐수를 반응조에 유입시킨 후, 혐기성 반응단계에서 인을 방출시키고, 반응조액을 폭기하여 인을 섭취함과 동시에 질산화가 가능하다. 탈질은 무산소 단계를 도입함으로써 수행될 수 있다.

연속회분식공정을 이용하는 경우 질소 · 인 동시제거를 위해 여러 반응단계의 조합이 가능하다. 혐기반응과 호기반응 사이에서 탈질 효율을 높이기 위한 일차 무산소 단계를 둘 수도 있고, 침전 전에 질소가스의 탈기와 인 방출 억제를 위한 이차 호기성 반응단계를 도입할 수도 있다. 경우에 따라서는 인의 제거효율 향상을 위하여 반응조에 응집제를 투입할 수 도 있다.

이 공정은 유입수 특성에 맞는 각 반응 단계의 소요시간을 타이머에 의해 용이하게 조절할 수 있다. 연속회분식공정의 장단점을 요약하면 아래와 같다.

[장점]

- 원폐수 유입기간 동안 유출수 수질에 영향을 미치지 않으며, 순간적으로 높은 유량이나 BOD 부하를 완화하는 균등저 역할 가능
- 유입유량이 설계치보다 작을 때, 수위계를 낮게 조절하여 반응기의 일부만을 사용할 수 있어, 과폭기에 의한 에너지 손실을 줄일 수 있음
- 반응기내 슬러지는 필요한 기간동안 얼마든지 유지할 수 있으므로 수리학적 과부하에 의한 유실(washout)이 적음
- 반송슬러지 운송이 필요 없어 시설비, 운저비 절약
- 슬러지 침전에 의한 고액분리가 유동이 없는 이상적인 상태에서 이루어지므로, short circuiting의 염려가 적음
- 원폐수 유입기간동안 DO 농도가 거의 영에 가까워 농도구배가 커지므로 폭기시 산소 전달효율을 높일 수 있음
- 혼합 · 폭기 시간의 조절로 질산화 · 탈질 효율을 높일 수 있음
- 추가시설 없이 운전주기의 변경만으로 고도폐수 처리가능

[단점]

- 기존의 공정에 비하여 시간 제어 등 공정의 제어가 어려움
- 유지관피 및 보수가 어려움(∵복잡한 제어장치, 자동스위치· 밸브)
- 높은 유입수의 유량에서는 인출시간을 줄여야 함
- 일반적으로 인정할만한 설계기준이 없어 실제 적용에 있어 적절한 가정값을 얻어내기 어려움
- 배출시 부유 또는 침전 슬러지의 유출가능성이 있음
- 유출수의 인출기의 형태가 다양
- 각종 수정 SBR의 공법의 경우 침전단계에서 완전한 정체상태에서의 침전이 어려울 수 있음
- 반응조 1기 사용시에는 유량조정조가 필요
- 반응조의 수위변화로 부지사용 효율이 떨어지고 에너지 소모가 큼

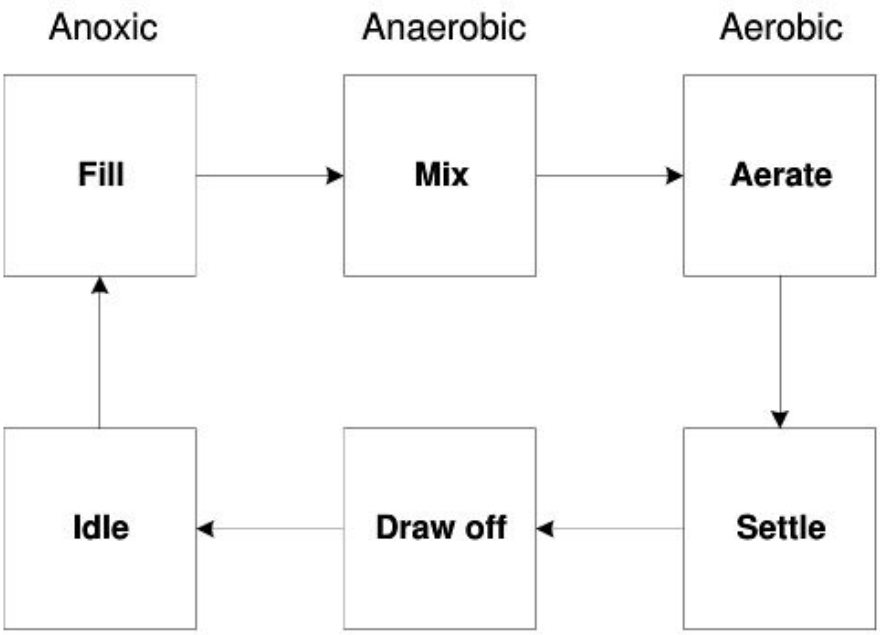


Fig. 7. Flow diagram of SBR process.

c. 시공간 동시분할 생물학적 영양염류 제거 공정

시공간 동시분할방식은 공간적 분할방식과 시간적 분할방식을 한 시스템내에서 동시에 구현하는 방식으로, 다단 간헐폭기공정이나, Bio-denipho™, Bio-denitro™ 등의 공법이 이에 속한다. 시공간 동시분할방식은 앞의 두 분할방식의 단점을 최소화하고 장점을 극대화시킬 수 있어서 최근 많은 연구가 진행되고 있다. Fig. 8과 Fig. 9는 시공간 동시분할 공정 중 Bio-denipho™ 및 Bio-denitro™ 공정의 모식도를 나타낸 것이다.

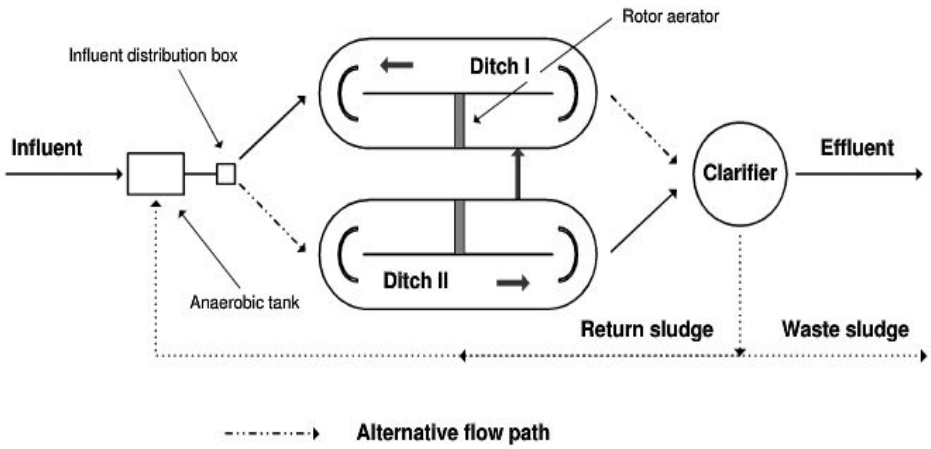


Fig. 8. Schematic diagram of Bio-Denipho^{TM}.

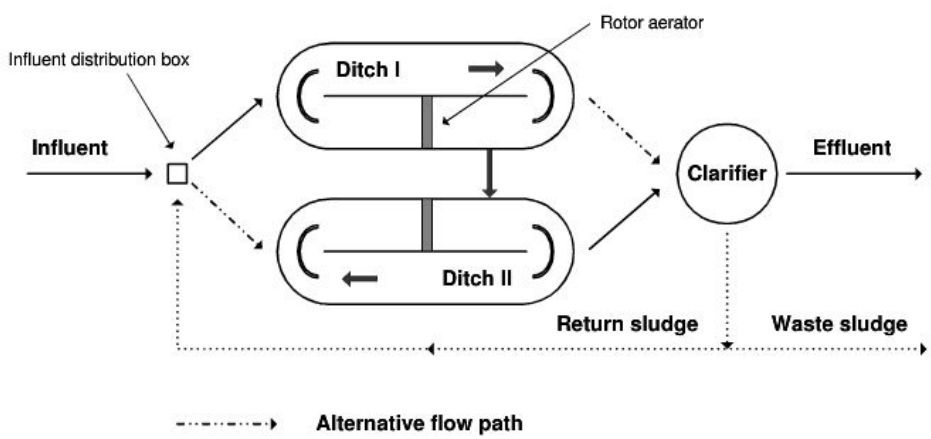


Fig. 9. Schematic diagram of Bio-Denitro^{TM}.

Ⅲ. 실험방법

A. 굴껍질의 흡착을 이용한 합성폐수 중의 인 제거

굴껍질은 남해안 일대에서 폐기처분되고 있는 폐굴껍질을 수거하여 수돗물로 불순물을 제거하고, 증류수로 행군 다음 충분히 건조시켰다. 건조한 폐굴껍질을 분쇄하여 소입경(1.0~2.0 mm)과 중입경(2.0 ~ 5.0 mm)으로 분류한 후에 dry oven에서 약 105℃를 유지하면서 24시간 건조시켰다.

또한 건조한 굴껍질 분쇄시료의 일부를 회화로에서 900℃로 유지하면서 4시간 소성시켜 시료로 사용하였다.

굴껍질을 이용한 합성폐수중의 인 제거 실험에서는 합성폐수를 유입시킨 반응조 내에 파쇄한 굴껍질을 주입함으로써 칼슘이온을 용출시켜 인을 제거하는 실험을 수행하였다. 굴껍질의 입경과 주입량, pH, 인 농도의 변화를 실험조건으로 선정하였으며 회분식 실험장치를 통해 최적 조건을 확인하고자 하였다.

또한 생물학적 프로세서와의 연계가 가능함을 확인하고자 연속식 반응기 후단에 흡착조를 연결하여 시간에 따른 인 제거율을 분석하였으며, 별도로 COD와 T-N을 분석하여 흡착조에서의 농도변화를 확인하였다.

Fig. 10. Oyster shell(left : small size, right : medium size).

1. 굴껍질의 입경과 주입량에 따른 인 제거

입경과 주입량, 소성 여부에 따른 굴껍질의 흡착력을 확인하는 실험을 수행하였다. 반응조로는 1L 비이커를 사용하였으며, 건조 굴껍질과 소성 굴껍질을 입경별로 각각 0.05~0.4g 까지 주입하여 실험을 수행하였으며, 합성폐수와 굴껍질의 접촉률을 증대시키고자 bubble stone을 이용하여 공기를 혼입하여 내부혼합을 유도하였으며다. 합성폐수 중의 인 농도는 5mg/L로 하였으며, 2시간까지 반응을 확인하여 농도 변화를 확인하였다.

2. pH 변화에 따른 인 제거

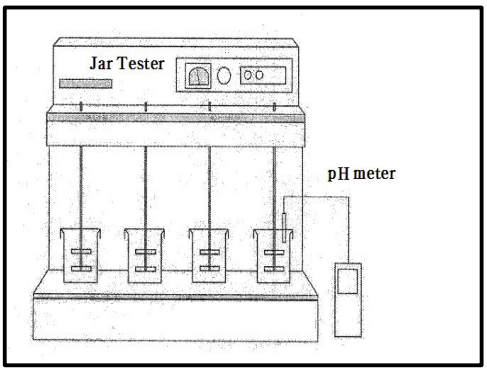
굴껍질이 수중에 충진되었을 때, Ca^{2+} 이온과 OH^- 이온이 용출됨에 따라 수중의 pH가 증가된다는 내용을 기초로 하여 초기 합성폐수의 pH 변화에 따른 굴껍질의 흡착력을 분석하였다.

1L 비이커를 반응조로 하였으며 합성폐수의 pH를 5-9로 설정하고, 소성 굴껍질과 건조 굴껍질의 주입량을 0.2g 으로 하여 실험을 수행하였다. magnetic을 이용하여 혼합을 유지하였으며 시간별로 인 농도를 분석하였다.

3. Jar-Test를 통한 굴껍질의 인 제거

Jar-test를 통한 실험에서 굴껍질이 주입하였을 때 활성슬러지의 플럭형성 및 침전 정도를 확인하였다. 비이커에 활성슬러지를 200ml 주입한 다음 물을 넣어 1L로 하였으며 급속교반은 150rpm 3분, 완속교반은 70rpm 20분, 침전시간은 20분으로 설정하여 실험을 수행하였다.

소성한 소입경의 굴껍질을 0.05~4.0g까지 주입하여 제거된 인 농도를 측정하였고, 플럭형성 및 침전 정도를 확인하였다. 응집제와 굴껍질의 인 제거율을 비교하고자 Alum과 PAC를 동일한 조건에서 5~20ppm 주입하여 실험을 수행하였다.



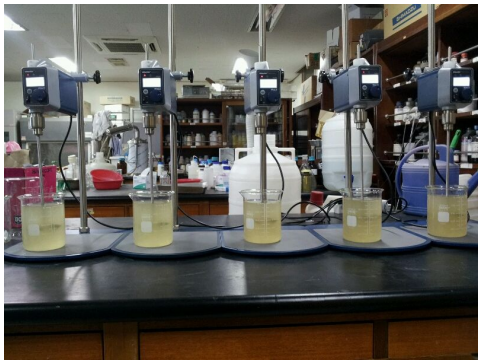


Fig. 11. Jar-test on PO_4-P remval.

4. 컬럼을 이용한 굴껍질의 인 제거

연속식 반응기에서 굴껍질의 인 제거 여부를 확인하고자 굴껍질의 입경별로 컬럼 테스트를 수행하였다. 컬럼은 직경 15cm, 높이 80cm의 원형관을 선택하였고, 합성폐수의 유량은 20L/day로 조정하였으며 상부에 호스를 연결하여 하향류식으로 실험을 수행하였다.

컬럼의 막힘현상을 방지하고자 입경이 큰 굴껍질을 소성하여 실험재료로 사용하였으며, 시간별로 유출수의 상등액을 분취하여 분석에 사용하였다.

Table 1. The composition of the column containing oyster shell

Type	Oyster shell(size)	Discharge
Column 1	4cm ↑	
Column 2	2~4cm	20L/day
Column 3	2cm ↓	

5. 농도 변화에 따른 굴껍질의 인 제거

5L 용적의 아크릴 반응조를 이용하여 굴껍질의 인 제거율과 지속시간을 확인하였다. 유량은 20L/day로 조정하였고, 합성폐수를 통수시키는 반응조에 중입경의 소성 굴껍질을 10g/L의 비율로 충진하여 실험에 사용하였다.

별도로 인 농도의 변화에 따른 굴껍질의 인 제거율 및 지속시간을 확인하고자 유입수의 인 농도를 5. 10. 20mg/L로 설정하여 반복 실험하였다.

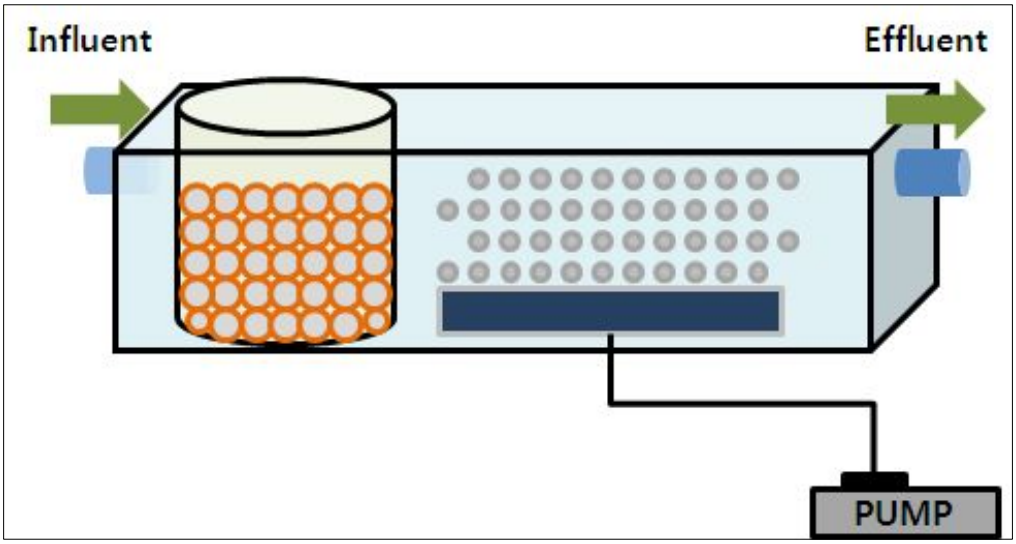


Fig. 12. Single reactor in oyster shell.

6. 연속식 반응기를 이용한 굴껍질의 인 제거

합성폐수 중의 인을 제거하기 위하여 Fig. 10과 같이 생물학적 프로세서에 굴껍질을 이용한 인 흡착조를 설치하였다.

각 반응조는 아크릴로 제작하였으며 총 용량은 19L이다. 혐기성조와 무산소조의 HRT는 4 Hr이며, 반응조의 용량은 3L 로 제작하였다. 포기조는 HRT 7 Hr에 용량은 7L로 제작하였으며, 내부에 bubble stone을 설치하여 공기를 공급하였다. 내부반송은 1.5 Q이고 외부반송은 2 Q로 하였다.

인 흡착조의 용량은 3L이며 HRT는 4 Hr로 제작하였으며, 구멍을 뚫은 플라스틱 용기에 굴껍질을 충진하여 장착함으로써 굴껍질이 외부로 유출되는 양을 최소화하였고, 원활한 충진이 가능하도록 설치하였다.

인 흡착조에는 소성한 중입경의 굴껍질을 리터당 10g의 비율로 충진하였으며, 유출수의 인 농도가 상승하는 시점에서 굴껍질을 재충진하도록 조건을 설정하였다.

본 실험에서는 실험실에서 제조한 합성폐수를 사용하였으며 Table. 3에 대상 폐수의 성분 및 농도를 나타내었다. 각 반응조별 상등액을 분취하여 분석에 사용하였으며, 흡착력이 저하되는 시점을 확인하고자 반응조별로 pH, T-P, PO_4-P를 측정하였다. 그리고 굴껍질을 충진하였을 때 생물학적 프로세서에서 유출되는 성분의 농도 변화를 관찰하고자 별도로 COD와 T-N 분석을 수행하였다.

Table 2. Composition of synthetic wastewater

Composnents	Concentration(mg/L)	Remarks
Glucose	150	Carbon Source
NH_4Cl	40	Nitrogen Source
KH_2PO_4	5	Phosphorus Source
$NaHCO_3$	250	Minerals
KCl	4.7	
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	50	
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	10	

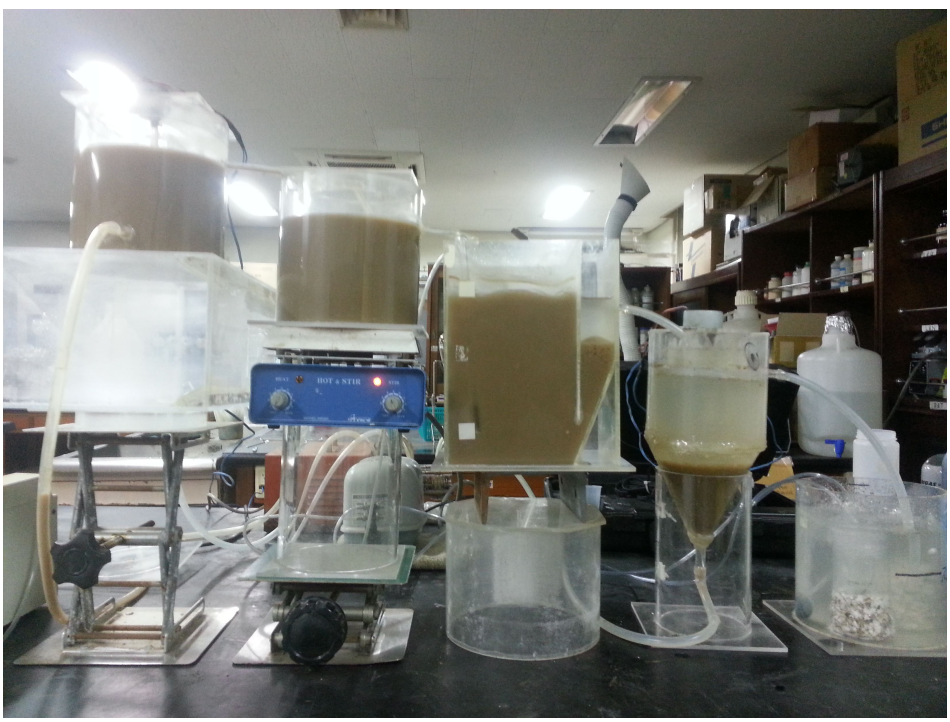


Fig. 13. Continuous reactor and packed oyster shell for removal Nitrogen and Phosphorous.

7. 분석항목 및 방법

회분식 실험과 연속식 실험에서 사용된 분석방법은 수질오염공정시험방법에 의거하였으며, 분석항목 및 실험방법을 Table. 4에 나타내었다.

Table. 3. Analytical methods and Parameters

Parameters	Analytical methods
pH	pH meter, Orion 5star
COD	$KMnO_4$ closed reflux method
T-N	UV Spectrophotometer
T-P	Ascrobic acid method
PO_4-P	stannous chloride reduction method

Ⅳ. 결과 및 고찰

1. 굴껍질의 입경과 주입량에 따른 인 제거

굴껍질의 입경 및 주입량에 따른 인 제거율을 Fig. 14와 Fig. 15에 나타내었다. 굴껍질을 입경별로 주입하여 실험한 결과 주입량이 증가할 수록, 입경이 작을 수록 인 제거율은 증가하는 것을 확인하였다.

건조한 굴껍질의 중입경에서 0.05g 을 주입하여 실험한 결과 약 24%의 제거율(3.569-3.694 mg/L)을 나타내었으며 주입량을 증가시켜 반복 실험을 수행한 결과 굴껍질을 0.4g 주입하였을 때 73%(1.119-1.421mg/L)까지 제거됨을 확인하였다.

건조한 굴껍질의 소입경을 이용하여 실험한 결과 중입경과 비슷한 결과를 얻을 수 있었으며, 0.05g 을 주입하였을 때 62%(1.728-2.012 mg/L), 0.4g 을 주입하였을 때 92%(0.413-0.428 mg/L)의 제거율을 나타냄으로써 중입경에 비교하여 더 높은 제거율을 확인할 수 있었다.

소성한 굴껍질을 주입하여 실험하였을 때, 건조 굴껍질과 비교하여 인 제거율이 증가하였음을 알 수 있었다. 0.05g을 주입하여 실험한 결과, 중입경에서는 반응 10분 후 25%의 제거율을 나타내었으나 반응 2시간 후 73.7%의 제거율을 나타내었으며, 소입경의 굴껍질에서는 반응 10분 후 34.2%, 반응 1시간 후에는 92.7%의 제거율을 확인할 수 있었다. 동일한 조건으로 반복 실험하였을 때 0.4g 주입한 비이커에서 98% 이상의 인 제거율을 나타냄에 따라 수중의 인은 거의 제거된 것으로 확인되었다.

정 등[16]은 소성한 굴껍질에서 용출되는 Ca^{2+}은 분체 폐굴껍질로부터의 용출양보다 약 28배 높다고 보고하였으며, 이는 소성된 굴껍질의 구성 성분이 CaO로 전환되어 수중에 Ca^{2+}이 쉽게 용출될 수 있다고 나타내었다. 또한 굴껍질의 주입량을 달리하여 실험을 수행하였을 때 중입경의 굴껍질보다 소입경 쪽에서 인 제거율이 높음을 나타내었으며, 이는 굴껍질의 입경이 작을 수록 비표면적이 증가함에 따라 단위면적당 접촉효율이 높아진다고 보고하였다.

건조 굴껍질과 소성 굴껍질 모두 주입량이 증가함에 따라 인 제거율도 높아짐을 알 수 있었으며,소성 굴껍질을 주입하였을 때 인 제거율이 높은 것으로 나타났으며, 주입량이 증가함에 따라 인 제거율은 높아짐을 확인하였다. 그리고 굴껍질의 주입량이 많을 수록 반응 초기에 흡착되는 인 농도도 증가되는 것으로 사료된다.

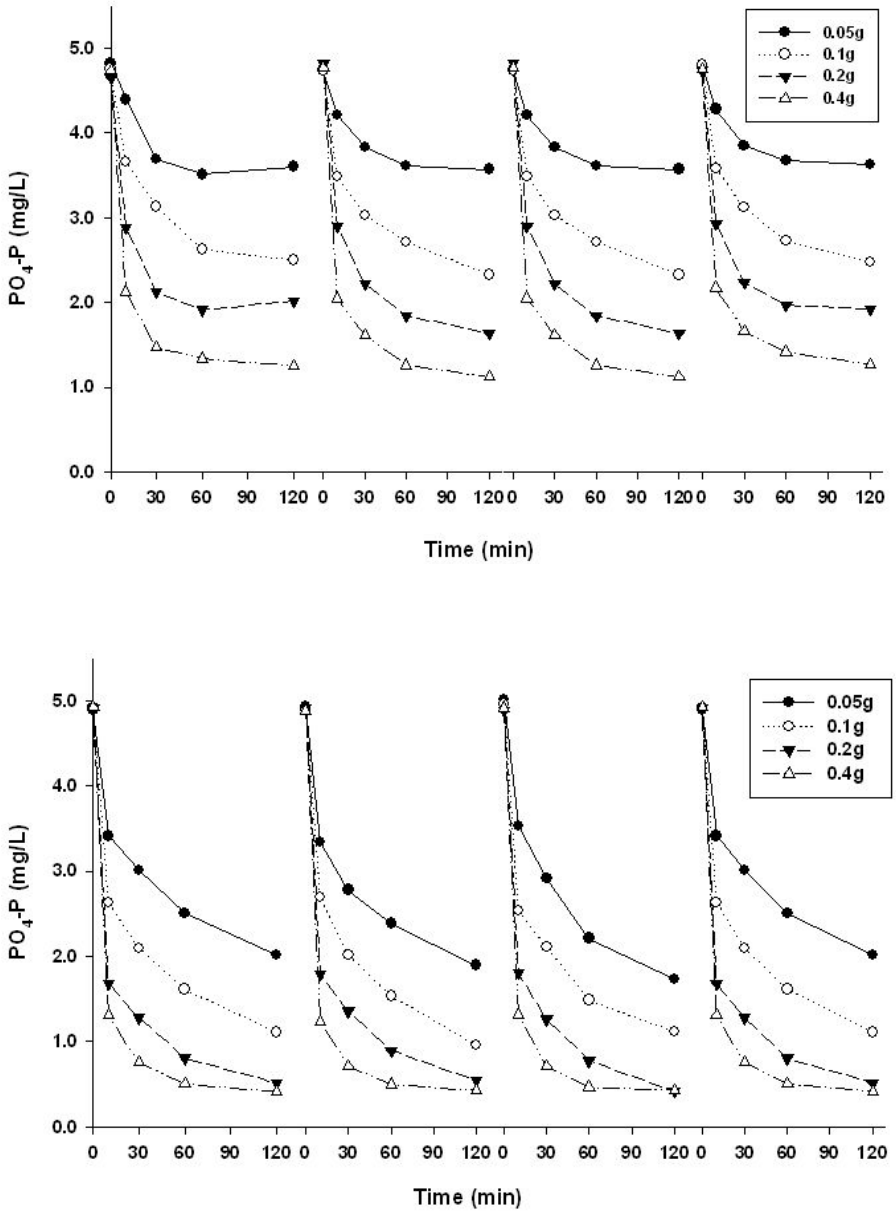


Fig 14. Effect of size and dosage on PO^4-P removal (Dry oyster shell, up: medium, down: small).

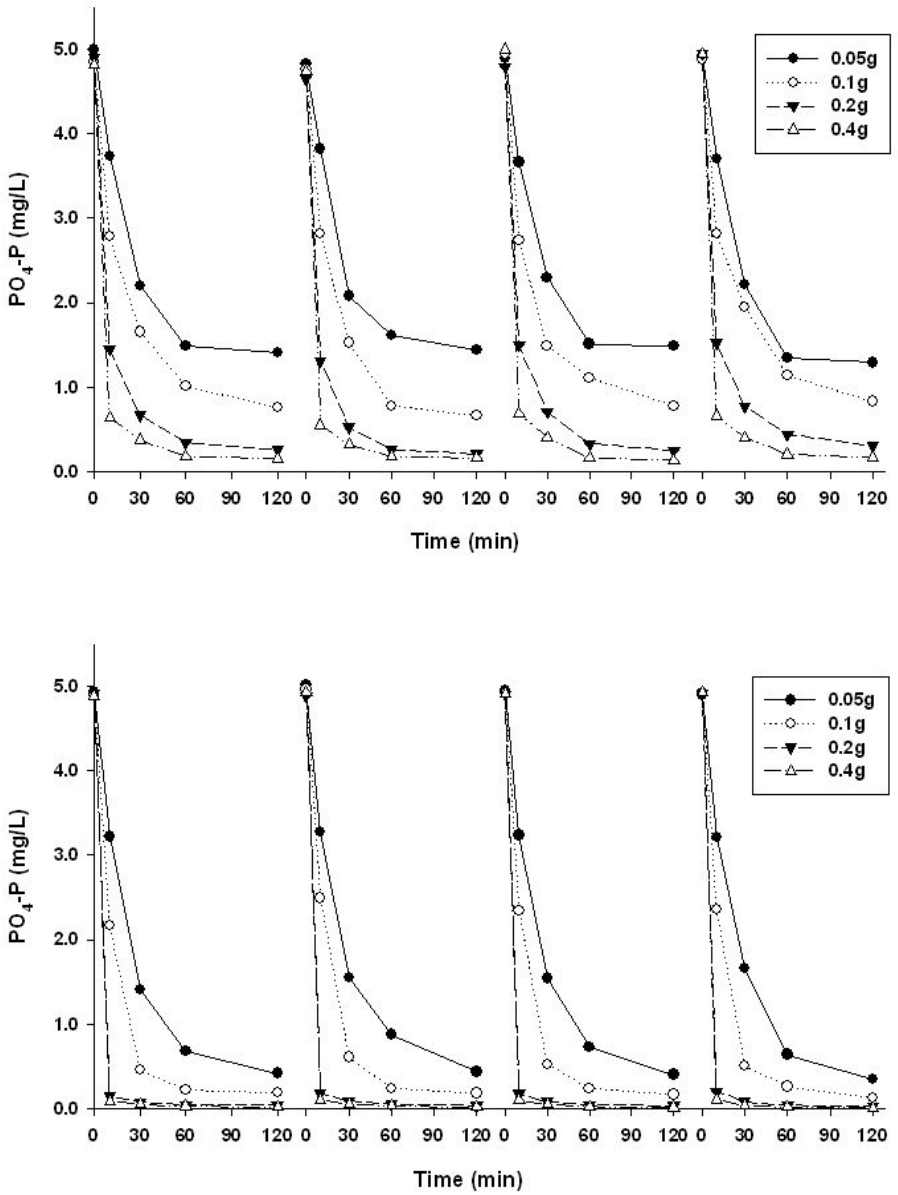


Fig 15. Effect of size and dosage on PO^4-P removal (Calcined oyster shell, up: medium, down: small).

2. pH 변화에 따른 인 제거

pH 변화에 따른 인 제거 정도를 Fig. 16과 Fig. 17에 나타내었다. 굴껍질의 주입량에 따른 인 제거 실험결과를 토대로 비소성 굴껍질과 소성 굴껍질을 입경별로 0.2g 씩 주입하여 실험을 수행하였다.

비소성 굴껍질을 시료로 하여 실험한 결과 pH 5와 pH 6에서는 인 농도의 제거율이 낮게 나타났다. 반응 60분까지 중입경의 경우 각각 16%, 22%의 인 저감율을 나타내었고, 소입경에서도 33%, 48%의 인 제거율을 확인하였다. 또한 pH 5에서 실험을 수행하였을 때 반응 2시간 이후부터 수중의 인 농도가 증가함을 확인하였다.

소성 굴껍질을 이용하여 실험을 수행하였을 때 비소성 굴껍질과 유사한 결과를 얻을 수 있었으며 비소성 굴껍질과 비교하여 제거율에서는 더 좋은 결과를 얻을 수 있었다. pH 5에서 인 제거율은 반응 1시간 경과 중입경에서 41.8%, 소입경에서 45.3% 였으며, 제거율이 가장 높은 pH 9에서 중입경 92.3%, 소입경 99.1%의 인 제거율을 나타내었다.

김 등[29]은 연구결과에서 pH8~10 영역에서 인 제거 속도를 비교하였을 때, pH가 높을 수록 인이 제거되는 속도는 빨라진다고 나타내었고, pH에 따라 용출되는 칼슘과 pH의 용출량이 달라진다고 보고함에 따라 본 논문에서의 실험결과와 유사함을 나타내고 있다.

실험을 반복 수행한 결과 높은 pH 영역에서 굴껍질의 인 제거율 또한 상승하였으며, 초기 pH에 따라 굴껍질에서 용출될 수 있는 Ca^{2+}과 oH^{-} 이온의 양이 달라질 수 있음을 나타내고 있다.

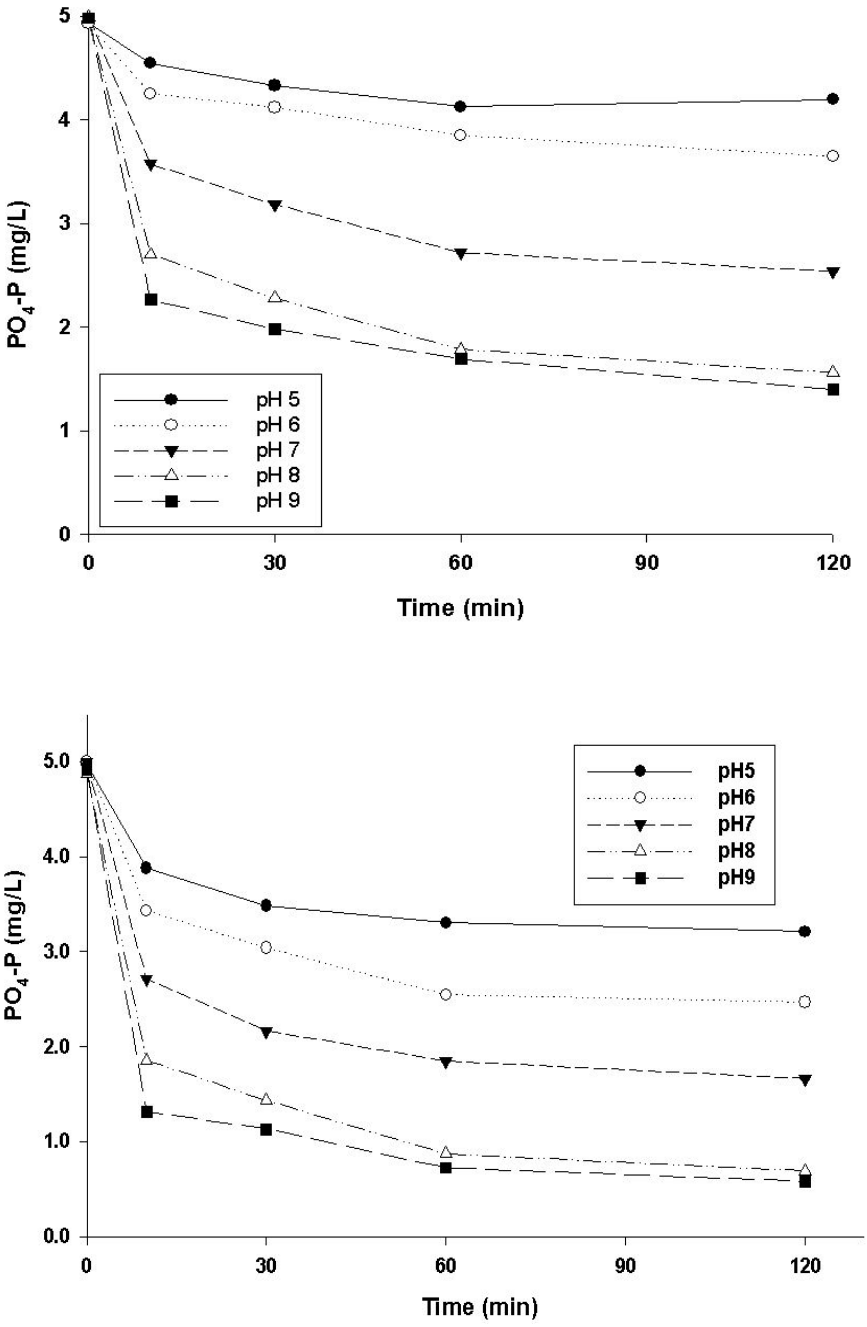


Fig 16. Effect of pH on PO_4-P removal
(Dry oyster shell, up: medium, down: small).

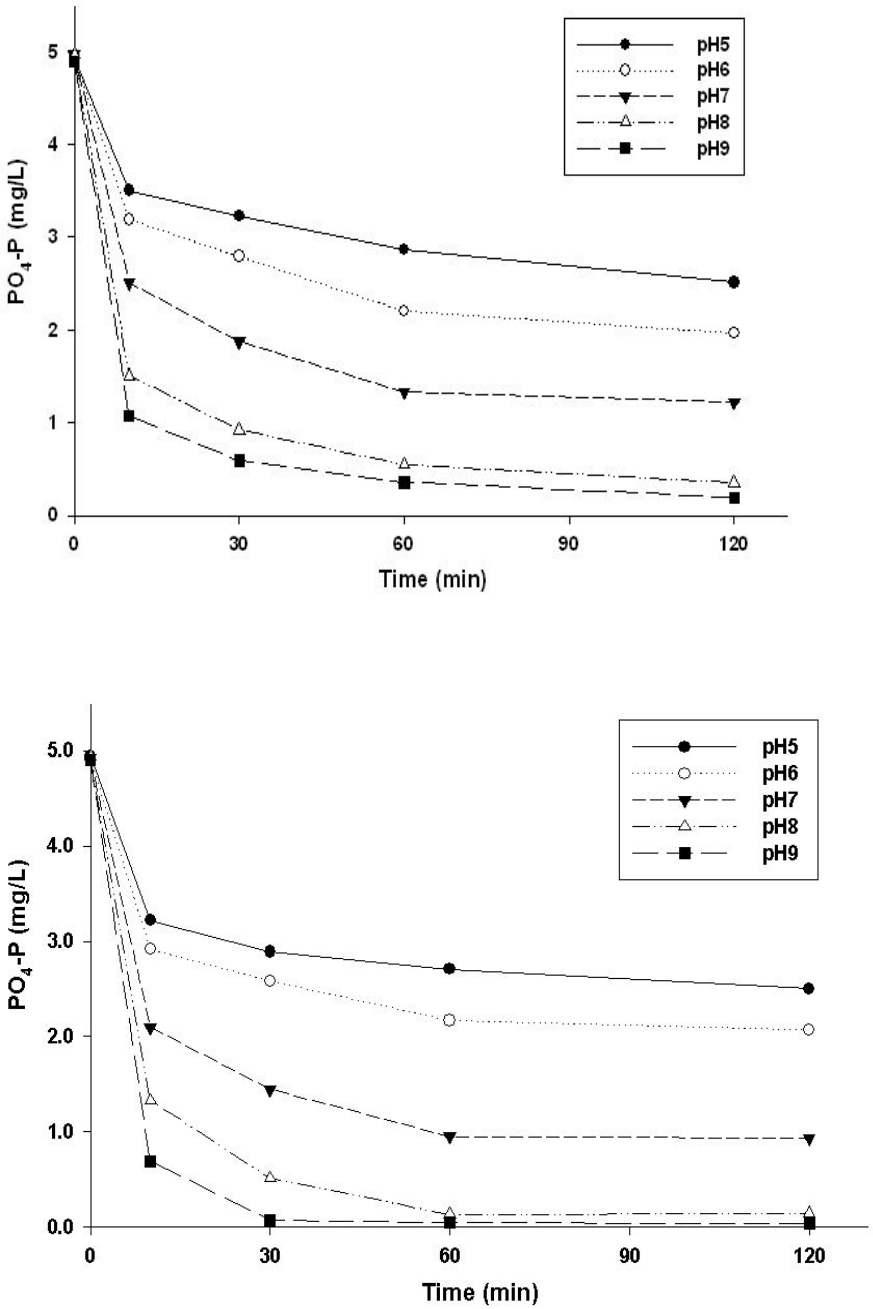


Fig 17. Effect of pH on PO_4-P removal
(Calcined oyster shell, up: medium, down: small).

3. Jar-Test를 통한 인 제거

Jar-test를 통한 실험결과를 Fig. 18와 Fig. 19에 나타내었다. 초기 인 농도를 5 mg/L (4.417-5.017mg/L)로 실험한 결과 응집제의 주입량이 5 mg/L일 때 인 제거율은 Alum에서 38.2%, PAC는 41.0%를 나타내었고 20mg/L에서는 Alum 70.4%, PAC 84.1%의 제거율을 나타내었다. 응집제를 이용한 인 제거 실험에서 Alum보다 PAC에서 높은 인 제거율을 나타냈으며, 플럭형성 및 침전성에서도 PAC로부터 더 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

기초실험을 통한 굴껍질의 주입량을 근거로 초기 굴껍질의 주입량을 0.05-0.4g 설정하여 실험을 수행하였으나, 0.4g 을 주입한 비이커에서도 인 제거율이 55%로 나타남에 따라 굴껍질의 주입량을 증가시켜 재실험을 수행하였다. 굴껍질을 0.5g 주입한 비이커에서 평균 72.6%(62.6-77.9)의 제거율을 나타내었고, 4.0g 을 주입한 비이커에서는 96.3%(94.5-97.0)의 제거율을 보였다.

pH 측정결과 0.5g을 주입한 경우 pH 9.4(8.9-9.4)까지 증가하였으며, 4.0g을 주입한 비이커에서는 pH 11.2(10.7-11.2)까지 증가하였다. 또한 굴껍질을 이용하여 실험을 수행하였을 때 플럭형성은 잘 이루어지지 않았으며, 침전효과도 응집제와 비교했을 때 오랜 시간이 소요되었다.

김 등[12)]의 연구결과에서도 응집제의 주입량이 많을 수록 인 제거 효율과 플럭형성이 잘 되는 것으로 보고되었다. Al/P 몰비를 0.14~4.16 까지로 설정하여 Jar test를 수행한 결과에서 Alum의 주입량이 많을 수록 인 제거 효율이 좋음을 나타내었으며, PAC를 주입하여 실험을 수행한 결과에서도 유사한 결과를 나타냄에 따라 응집제를 주입량을 증가할 수록 인 제거율은 높아진다고 사료된다. 또한 주 등[5)]의 인 제거 연구결과에서 강화된 방류수 기준인 0.2mg/L를 만족시키기 위해서는 Al/P 비율을 4:1 이상으로 Alum을 주입하여야 한다고 보고하였으며, 이는 본 연구에서 실험조건으로 적용한 응집제 주입 비율과 유사함을 나타내고 있다.

활성슬러지를 주입하여 실험을 수행한 결과 응집제 대신 굴껍질을 주입하더라도 인 제거가 가능하다는 결론을 얻었다. 그러나 응집제에서 나타나는 플럭형성이나 침전효과는 크게 나타나지 않았으며, pH가 크게 증가하는 단점을 나타내었다. 실험결과로 미루어 볼 때, 연속식 프로세서에 굴껍질을 이용한 흡착조를 적용할 경우 반응조 후단에 설치함으로써 생물 반응조에서 제거하지 못한 인을 추가적으로 처리하는 방안을 강구하고자 한다.

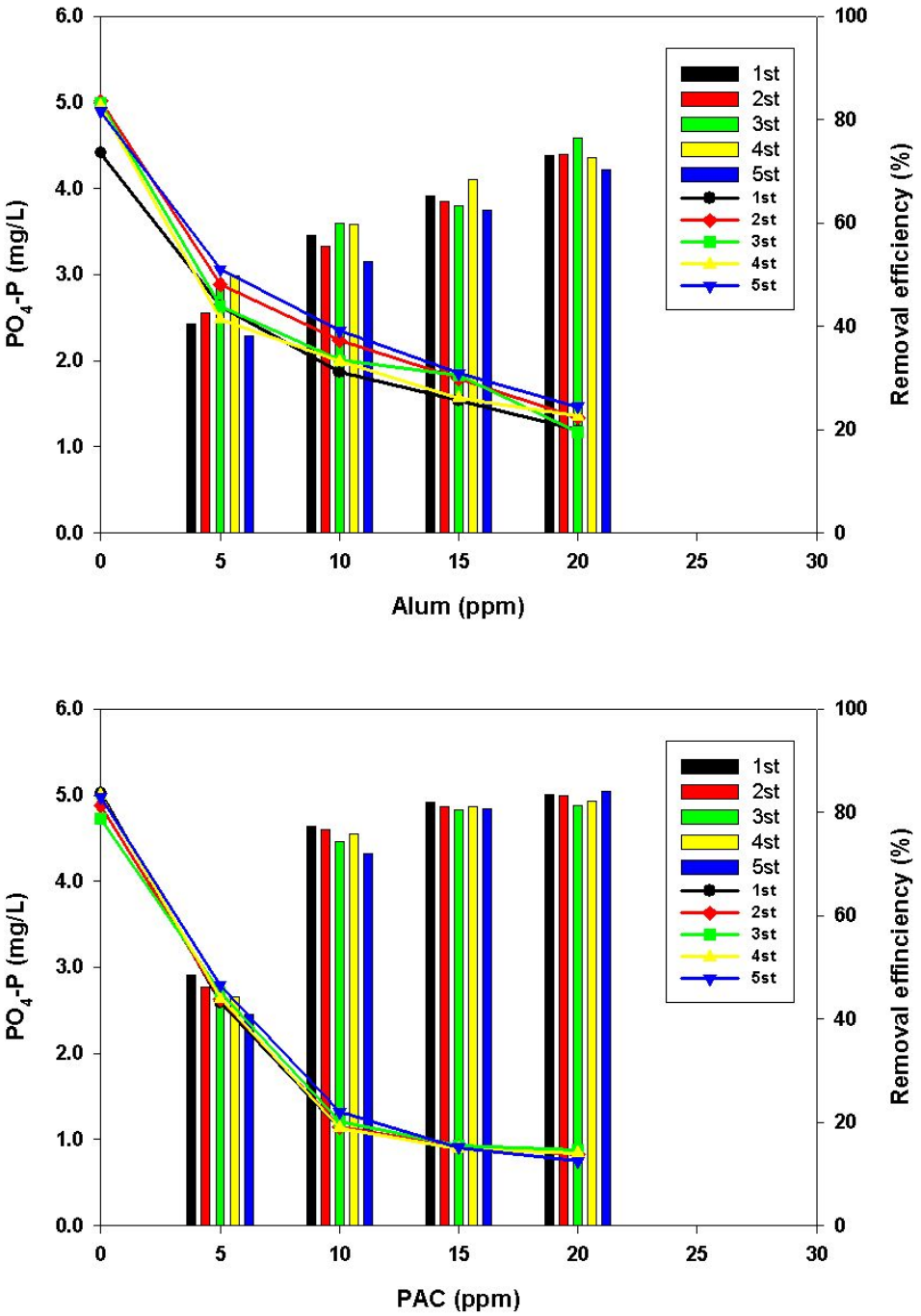


Fig 18. Effect of Jar-test on PO_4-P removal(up: Alum, down: PAC).

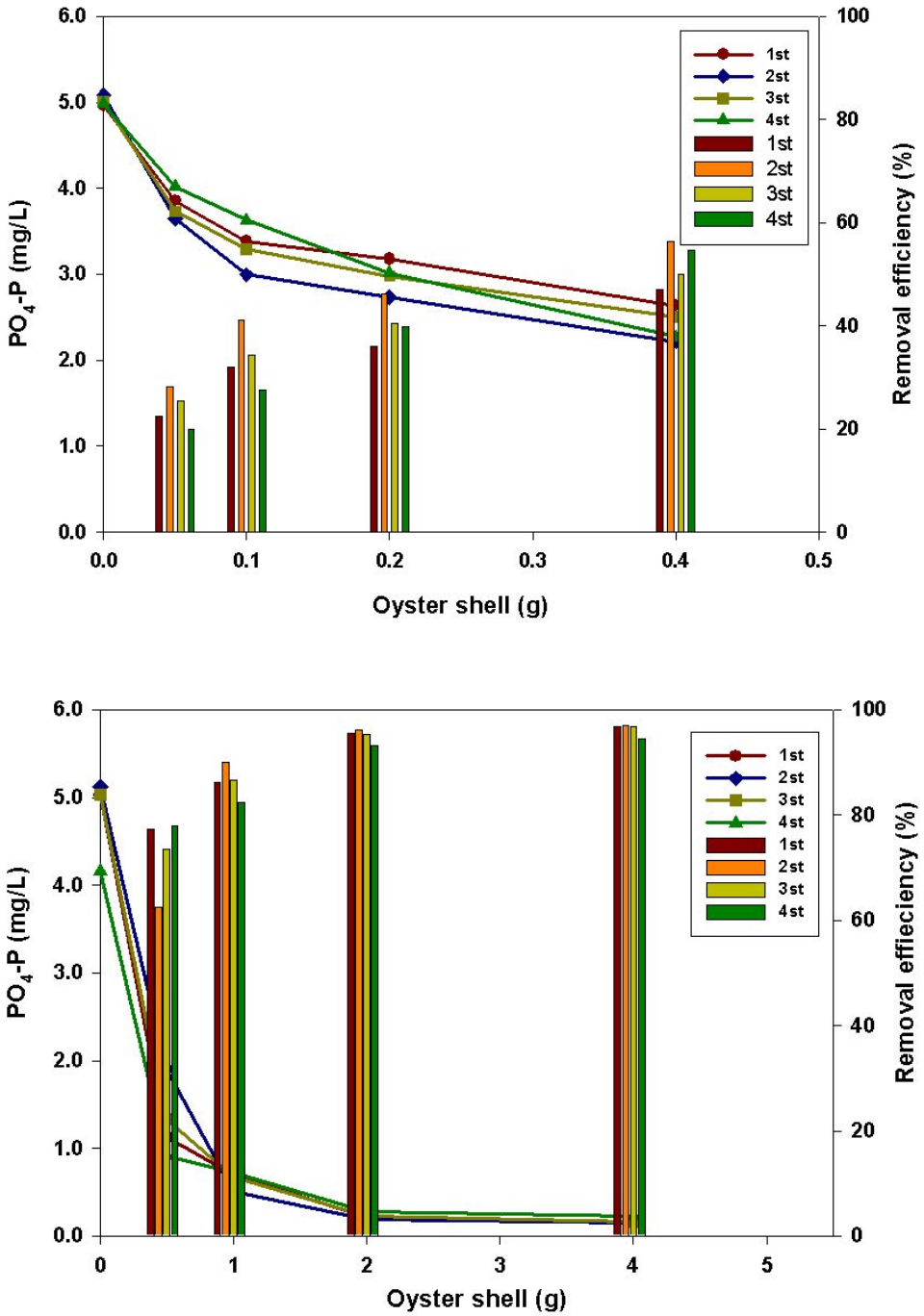


Fig 19. Effect of Jar-test on PO_4-P removal(up:0.05-0.4g, down:0.5-4.0g).

Fig 20. Result of flocculation and precipitation on Jar-test (left: coagulant, right: oyster shell).

4. 컬럼을 이용한 굴껍질의 인 제거

Column 실험 결과를 Fig. 21에 나타내었다. 소성한 굴껍질을 충진한 컬럼에서 평균적으로 가동 8일 까지는 인 제거에 효과를 나타내는 것으로 확인되었다. 파쇄하지 않은 굴껍질을 충진한 column 1에서 가동 24시간 후 유출수의 인 농도는 2.889 mg/L(2.465-3.257)로 확인되었고, 시간이 지남에 따라 인 제거율은 증가하여 가동 6일째 까지 1.115 mg/L(0.955-1.235)로 초기 유입 인의 약 74.6%가 제거되어 유출되는 것으로 나타났다. 입경 2-4cm로 구성된 column 2에서 가동 24시간 후 유입수 인 농도의 52%가 제거되었으며(1.842-2.295 mg/L), 시간이 경과됨에 따라 제거율은 점차 증가되어 가동 8일째 까지 유출수의 평균 인 농도는 0.813 mg/L로 나타났다. 입경 2cm 이하의 굴껍질을 이용한 column 3에서 가동 24시간 후 유입 인 농도의 83.8%가 제거되었으며, 반응 6일째 까지 유출수의 인 농도는 0.445 mg/L(0.406-0.482)로 유입 인 농도의 91.6%가 제거되었음을 확인하였다. 8일째까지 평균 0.538 mg/L를 유지하였으나 반응 12일 이후에는 유출수의 인 농도가 증가함에 따라 column 통수를 중단하였다.

조 등[7]은 연속식 흡착탑 실험결과에서 굴껍질만을 충진한 컬럼에서 가장 우수한 제거효율이 나타났다고 보고하였다. 초기 유입 농도를 5 mg/L로 하여 60일간 실험을 수행하였을 때, 굴껍질을 충진한 컬럼에서 유출수의 평균 인 농도는 2 mg/L로 나타났으며, 이는 연속식 반응조에 굴껍질을 충진하여 가동하였을 때 지속적인 인 제거 효과를 나타낼 수 있다고 사료된다.

Column 테스트의 주 목적은 생물학적 프로세서에 굴껍질을 이용한 인 제거 반응기를 연결함으로써 후단의 인 제거율 지속성을 확인하고자 하였고, 실험 결과 가동 8일까지는 굴껍질의 흡착력이 유지되는 것을 알 수 있었다. 소성된 굴껍질의 입경이 작을 수록 수중의 인과 흡착 가능한 표면적이 증가하여 흡착량을 증대시킬 수 있음을 확인하였으며, 굴껍질을 이용하여 연속식 프로세서 후단에 인 제거조를 설치할 경우 8일에서 10일 사이에 굴껍질을 교체 또는 보충해주어야 하는 보완점을 확인할 수 있었다.

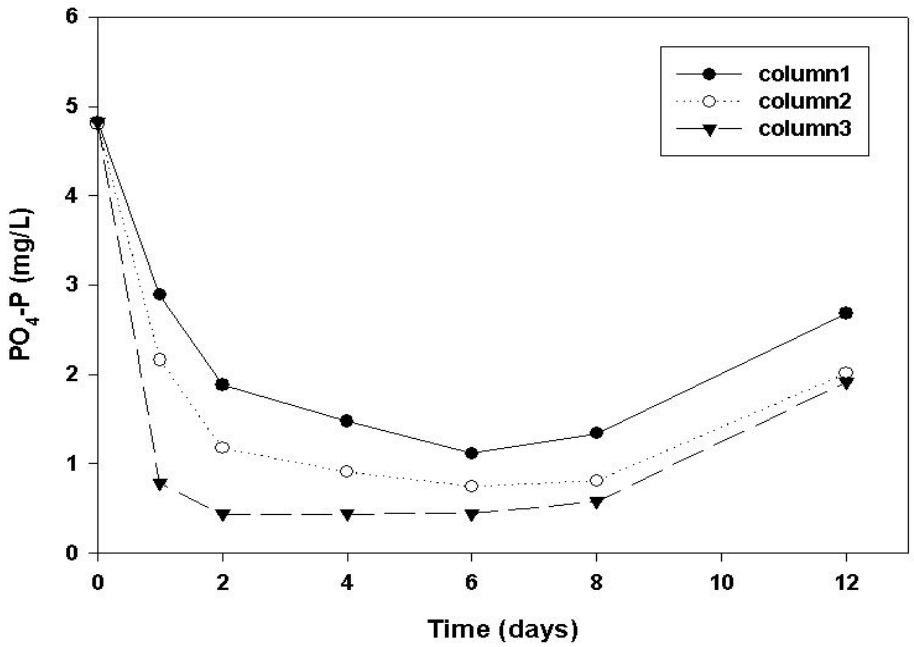


Fig. 21. Variation of PO_4-P concentration for column reactor.

5. 농도 변화에 따른 굴껍질의 인 제거

인 농도에 따른 굴껍질의 흡착력을 비교한 실험 결과를 Fig. 22과 Fig. 23에 나타내었다. 단일반응기에 활성슬러지를 충진한 실험에서 인 농도의 변화에 따른 굴껍질의 흡착력과 지속성을 알아본 이번 실험에서 인의 농도가 증가함에 따라 굴껍질의 흡착력은 조금씩 떨어짐을 알 수 있었으며, column 실험 결과와 유사한 결과값을 보여줌에 따라 활성슬러지의 유무와는 큰 관계 없이 흡착력을 보여줌을 알 수 있었다.

초기 5 mg/L로 인 농도를 설정하여 통수시킨 결과 가동 1일 째, 유출수의 인 농도는 0.068 mg/L 로써 유입 인의 98.6%를 제거하였으며, 가동 9일까지 97.4%(0.060-0.127 mg/L)의 제거율을 보였다. 유입수의 농도를 10 mg/L로 증가시켜 재실험을 수행하였으며, 가동 1일 째 97.8%의 제거율을 나타내었고, 가동 7일까지 목표 수질인 0.2 mg/L(0.177-0.221) 농도를 유지하였으나 8일 이후부터 인 농도가 증가함을 확인하였다. 유입 인 농도를 20 mg/L로 증가시켜 실험한 결과에서도 가동 7일 째까지 유출수의 농도는 0.2 mg/L 부근(0.182-0.228)을 유지하였으나 8일 이후로는 인 농도가 증가함을 확인하였다.

Column을 이용한 실험에서 합성폐수가 주입된 반응기에서 굴껍질의 흡착력이 유지되는 시간을 확인하였다면, 단일 반응기를 이용한 연속식 실험에서는 활성슬러지가 충진된 반응조에서 굴껍질의 흡착력이 얼마나 지속될 수 있는 지를 알아보는 실험이었다. 실험결과, 활성슬러지를 주입한 반응조에서도 굴껍질의 흡착력은 7-8일 동안 지속되는 것으로 나타났으며, 연속식 프로세서 후단에 인 흡착조를 설치함으로써 생물학적 프로세서에서 처리되지 못한 인을 추가적으로 제거할 수 있음을 확인할 수 있었다.

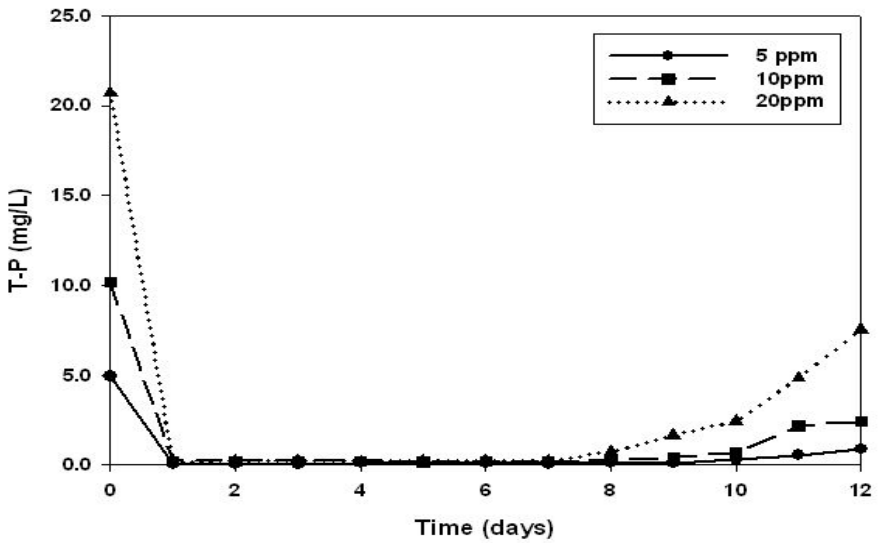


Fig 22. Effect of concentration on T-P removal for single reactor.

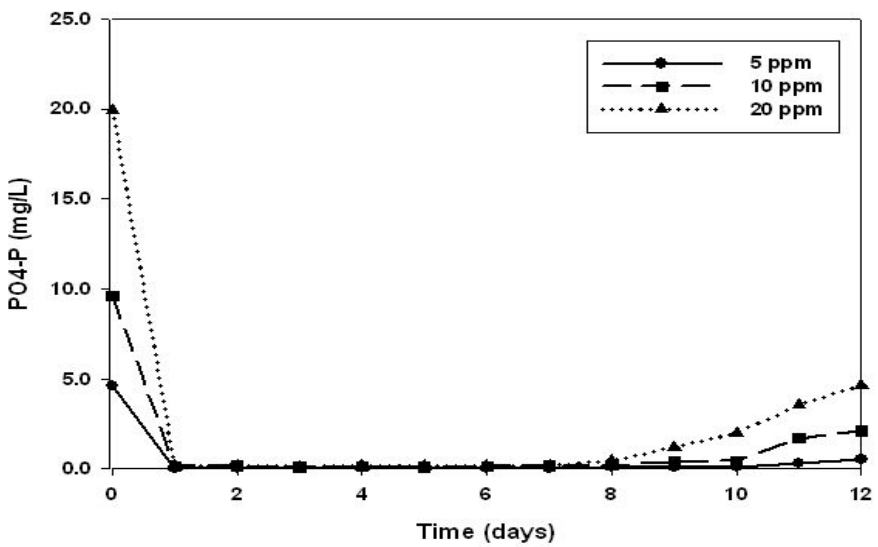


Fig 23. Effect of concentration on PO_4-P removal for single reactor.

6. 연속식 반응기를 이용한 굴껍질의 인 제거

생물학적 프로세서 후단에 인 흡착조를 연결하여 실험을 수행한 결과를 Fig. 21과 Fig. 22에 나타내었다. 유입수의 평균 농도는 4.800 mg/L(4.120-5.130)이며, 유출수의 인 농도는 0.293 mg/L(0.110-0.693)였다. 가동 3일째부터 반응조별 분석을 수행한 결과 호기성조에서 유입 인의 약 64.05%가 제거되어 평균 1.765 mg/L(1.154-2.638)로 확인되었으며, 흡착조의 평균 인 농도는 0.257 mg/L(0.122-0.667)으로 호기성조에서 유입되는 인의 85.5%가 제거되는 것으로 나타났다.

Column test 및 단일반응기 실험에서 확인된 결과를 토대로 가동 초반에는 10일을 기점으로 굴껍질을 5g/L의 비율로 추가 충진하였으나, 생물학적 프로세서를 통과하여 유입된 인의 농도가 낮아 가동 30일 이후에는 15일 간격으로 굴껍질을 충진하였으며, 그 결과 가동 100일까지 흡착조를 통과한 유출수의 인 농도는 0.2-0.3 mg/L의 농도를 유지할 수 있었다.

각 반응조별 pH 변화를 Fig. 23에 나타내었다. 유입수의 pH는 평균 7.30(7.00-7.71)이었으며, 호기성조의 평균 pH는 6.50이었다. 굴껍질이 충진된 흡착조의 평균 pH는 8.29(7.89-8.66)으로 확인되었으며, 유출수의 pH는 평균 8.32였다. 생물학적 프로세서를 통과한 인 흡착조에서 Ca^{2+}과 OH^{-}이온의 용출로 인하여 pH가 상승하는 것으로 판단되며, 유출수의 pH 또한 유입수의 pH에 비하여 높은 것으로 확인되었다.

조 등[7]은 연속식 반응조에서 굴껍질의 충진율에 따라 인 제거 효과가 비례함을 보고하였으며, 제올라이트를 첨가하지 않은 반응조에서 인 제거율이 가장 높게 나타났다고 보고하였다.

또한 박 등[10]은 연구결과에서 100일 동안 유출수의 인 농도는 0.2~0.4 mg/L의 범위를 나타냄에 따라 굴껍질을 이용한 장기간의 인 제거가 가능하다고 보고하였으며, 천연제올라이트와 굴껍질을 동시에 충진한 반응조보다 굴껍질만을 충진한 반응조의 pH가 더 높았다고 보고하였다. 이는 본 연구결과와 유사한 내용으로써 굴껍질을 이용한 반응조를 가동할 경우, 방류수의 pH 저하 현상을 방지할 수 있다고 사료된다.

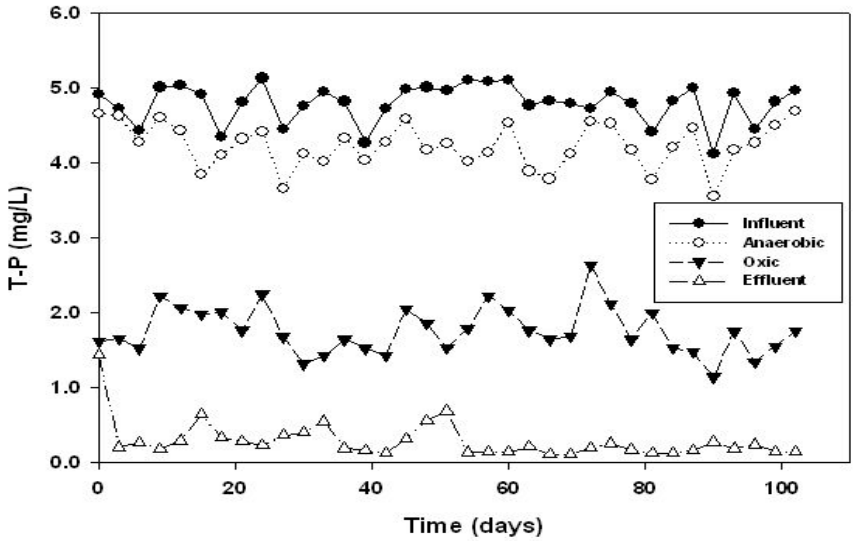


Fig. 24. Variation of T-P concentration for continuous experiments.

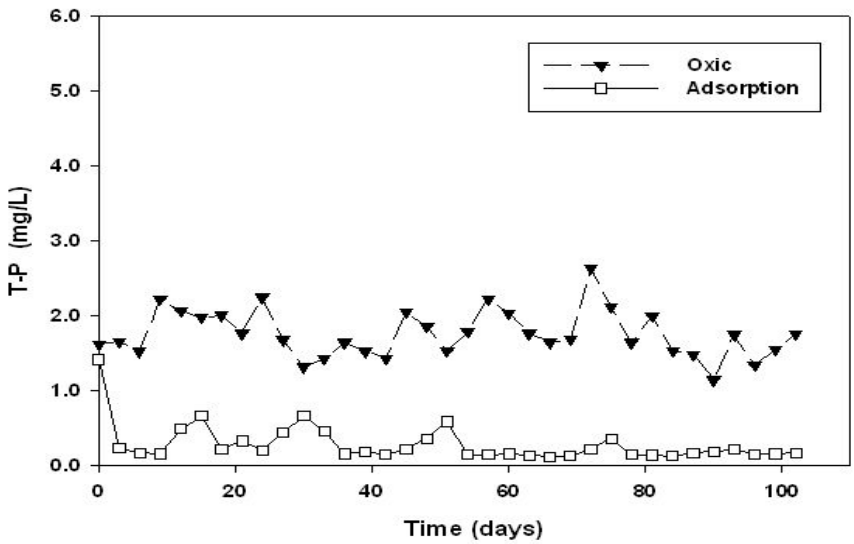


Fig. 25. Variation of T-P concentration for adsorption reactor.

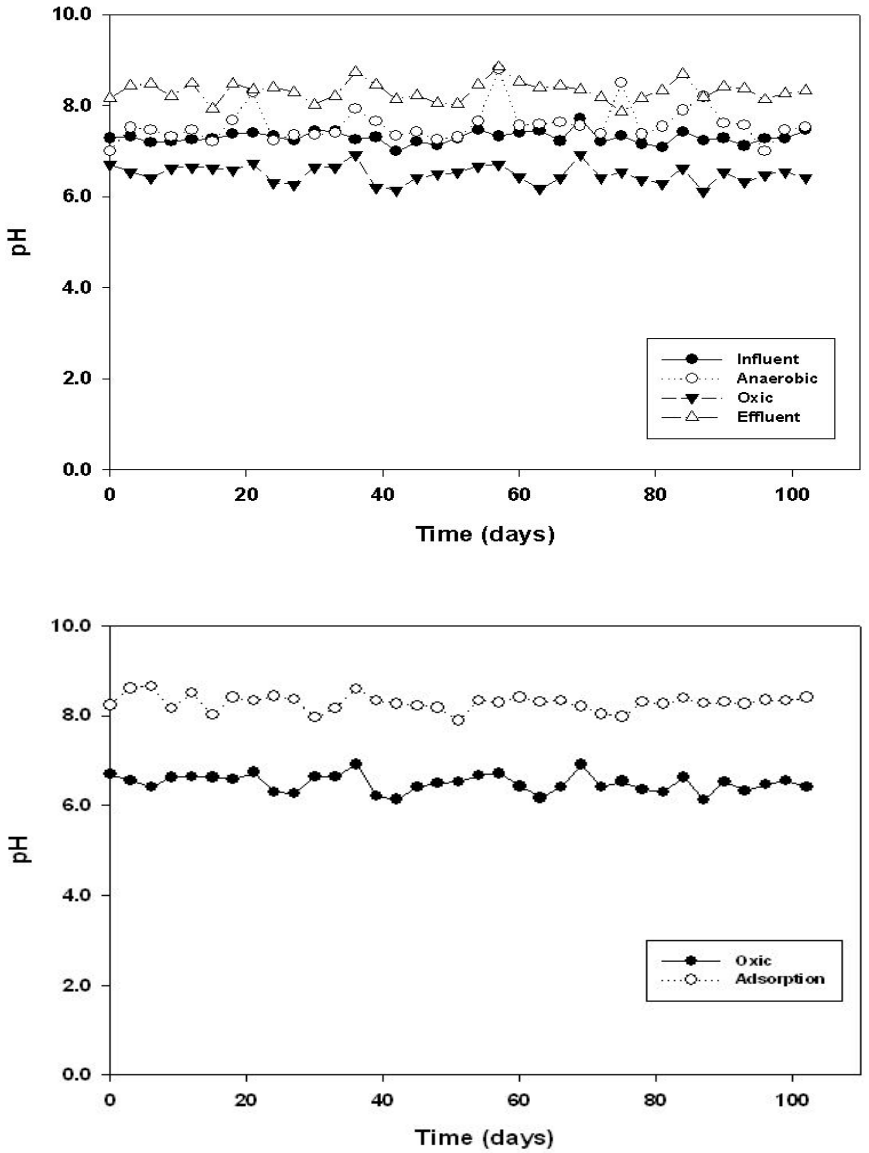


Fig. 26. Variation of pH concentration for continuous experiments.

생물학적 프로세서에서 유입수 T-N의 평균 농도는 39.126 mg/L였으며, 유출수 T-N의 평균 농도는 16.956 mg/L (14.696-19.174)로 확인됨에 따라 T-N은 약 56.7% 정도 제거되는 것으로 나타났다. 호기성조를 통과하여 흡착조로 유입되는 T-N의 평균 농도는 20.633 mg/L(17.064-24.586) 였으며, 흡착조에서 T-N의 평균 농도는 19.482 mg/L(15.840-22.906)로 나타남에 따라 굴껍질을 이용한 질소의 제거는 되지 않는 것으로 확인되었다.

박 등[25]의 연구결과에서 굴껍질과 Natural zeolite를 이용한 컬럼 실험결과 가동 120분 이후 NH_3-N의 제거는 나타나지 않았다고 보고하였으며, 임 등[9]의 연속식 흡착탑 실험결과에서도 초기에는 유입 질소의 26%까지 제거됨을 나타내었으나, 이후 제거율이 낮아져 30일 이후에는 10% 미만의 제거율을 나타내었다고 보고함에 따라 반응 초기에 굴껍질을 이용한 질소 제거는 나타날 수 있으나 지속적인 제거 효과는 기대하기 어렵다고 사료된다.

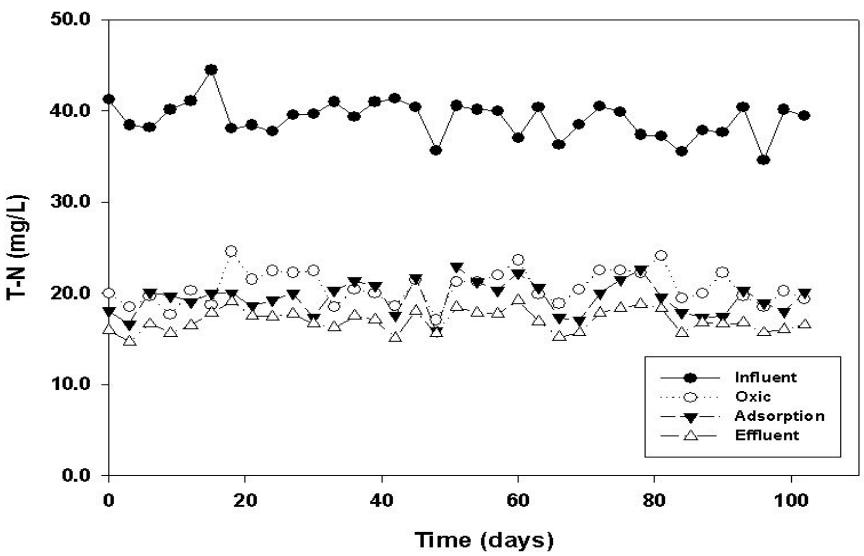


Fig. 27. Variation of T-N concentration for continuous experiments.

생물학적 프로세서에서 유입수 COD의 평균 농도는 129.7 mg/L(108.0-152.0)였으며, 유출수 COD의 평균 농도는 3.6 mg/L(1.2-6.4)로 확인됨에 따라 COD는 약 97.2% 정도 제거되는 것으로 나타났다. 호기성조를 통과하여 흡착조로 유입되는 COD의 평균 농도는 29.7 mg/L(20.0-40.0) 였으며, 흡착조에서 COD의 평균 농도는 4.0 mg/L(1.6-6.9)로 나타났다.

양 등[폐굴껍질]은 폐굴껍질을 충진한 MLE 공정에서 굴껍질의 충진율에 따라 유기물질의 제거효율이 증가된다고 보고하였다. 굴껍질이 충진된 공정에서 유기물질 제거효율은 평균 91~93%, BOD 92~96%로 나타남에 따라 충진율이 10% 이상일 때 방류수 수질기준을 만족시킬 수 있다고 보고하였다.

본 연구결과에서 굴껍질의 흡착력이 유기물질을 제거하는 메커니즘을 정확하게 규명하지 못하였으나, 실험결과를 근거로 굴껍질이 T-P 뿐만 아니라 COD의 제거에도 일부 효과를 나타낼 수 있음에 따라 보다 구체적인 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

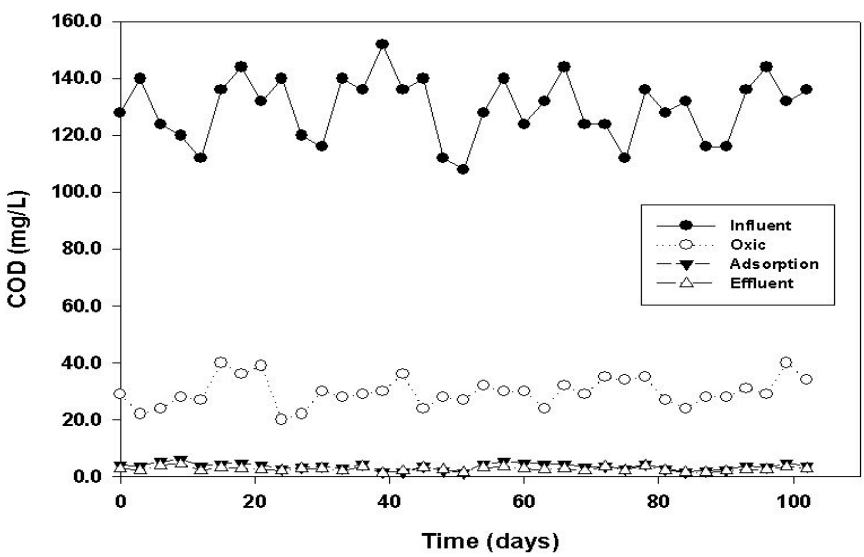


Fig. 28. Variation of COD concentration for continuous experiments.

Ⅴ. 결론

(1) 회분식 실험에서 건조된 굴껍질보다 소성된 굴껍질에서 인 제거율은 더 높게 나타났으며, 입경이 작고 주입량이 많을 수록 제거율은 높은 것으로 확인되었다.

(2) pH 변화에 따른 실험에서 pH가 높을 수록 흡착률은 증가하는 것으로 확인되었고, 건조 굴껍질보다 소성 굴껍질에서 더 높은 인 제거율을 나타내었다.

(3) Jar - Test 실험결과 활성슬러지가 충진된 반응조에 굴껍질을 주입하여 높은 제거율을 확인하였으나, 응집제에 비하여 플럭형성과 침전율이 떨어짐에 따라 생물학적 프로세서 후단에 인 흡착조를 설치하는게 적합할 것으로 사료된다.

(4) Column을 이용한 실험에서 굴껍질의 표면적의 증가로 인해 제거되는 인의 농도가 증가하였으며, column에 따라 유출수의 농도 차이는 확인되었으나 굴껍질의 흡착력이 유지되는 시간은 8-10일로 유사함을 나타내었다. 표면적의 차이로 인해 반응 초기에 굴껍질에서 용출되는 Ca^{2+} 이온의 용출량에 따라 제거율은 다르나 Ca^{2+}과 반응하는 시간은 크게 다르지 않는 것으로 사료된다.

(5) 단일 반응기를 통한 실험에서 인 농도의 변화에도 유출수 인 농도는 0.2 mg/L 이하를 유지하였으며, 유입수의 인 농도가 증가될 수록 유출수의 인 농도는 증가하는 시기는 빨라지는 것으로 나타났다. 이는 반응기에 충진된 굴껍질이 흡착하는 인 농도가 증가됨에 따라 흡착력이 감소하는 시간도 단축됨을 의미하며, 생물학적 프로세서에서 통과되어 흡착조로 유입되는 인 농도에 따라 굴껍질의 충진량을 조절할 수 있다고 사료된다.

(5) 생물학적 프로세서 후단에 인 흡착조를 설치하여 실험을 수행한 결과 호기성조에서 T-P는 평균 1.765 mg/L, 흡착조에서 평균 0.257 mg/L로 나타났으며, 초기에는 10일 간격으로, 가동 30일 이후부터 15일 간격으로 굴껍질을 충진함에 따라 가동 100일까지 유출수 T-P 농도는 평균 0.26 mg/L로 확인되었다.

흡착조에서 T-N과 COD를 분석한 결과 T-N은 거의 흡착되지 않고 유출되는 반면, COD는 일부 흡착되어 제거됨에 따라 T-P 뿐만 아니라 COD 제거에도 일부 효과가 있는 것으로 사료된다.

각 반응조별 pH 측정결과, 흡착조에서 pH 상승을 확인하였고, 생물학적 프로세서 후단에 흡착조를 설치할 경우 하천으로 방류 전 pH를 조절해주어야 할 것으로 사료된다.

REFERENCES

1. Clack, T. Stephenson, T. and Pearce, P. A., "Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter," Wat. Res, 31(10), 2557~2563(1997).

2. 김해숙, “폐굴껍질을 이용한 하수 중의 인 제거 및 발생슬러지 재활용”, 강원대학교 박사학위 논문(2005)

3. 유동진, “BNR 하수처리공정 시뮬레이션 시스템 구축 및 시공간 동시 상분할 공정의 질소 및 인 제거 최적화”, 건국대학교 박사학위 논문(2010)

4. 이상철, “대규모 하수처리시설 A2/O 공정운영의 효율성 증대에 관한 연구”, 경남대학교 산업대학원 석사학위 논문(2007)

5. 주현종, “활성슬러지 공정 내 Alum 주입에 따른 인 처리 효율과 미생물 활성도 변화에 관한 연구”, 경기대학교 석사학위 논문(2011)

6. 오재훈, “폐각 및 혼합소재를 이용한 중금속오염 토양의 안정화에 관한 연구”, 신라대학교 석사학위 논문(2011)

7. 조정현, “폐굴껍질과 천연제올라이트를 이용한 도금폐수 처리에 관한 연구”, 동아대학교 석사학위 논문(2005)

8. 정태훈, “응집을 이용한 초고속 정수처리 공정 개발”, 충남대학교 석사학위 논문(2009)

9. 임영석, “廢굴껍질을 利用한 下水處理場 放流水의 窒素除去에 관한 基礎硏究”, 동아대학교 석사학위 논문(1999)

10. 박성현, “폐굴껍질과 Natural zeolite를 이용한 2단 연속식 칼럼에 의한 하수처리장 방류수의 질소 · 인제거”, 동아대학교 석사학위 논문(2000)

11. 김정현, “하수처리장의 인 제거 효율 향상을 위한 응집 공정 연구”, 경희대학교 석사학위 논문(2011)

12. 양연호, 이태홍, 최봉철, 김경수, 임봉수, “폐굴껍질 담체를 이용한 하수고도처리공정 성능평가”, 대한상하수도학회 춘계발표회, pp. 88~91(2005)

13. 박종부, “응집제의 첨가에 따른 Membrane bioreactor의 고도처리 효율 연구”, 한국물환경학회, 27(3), pp. 322~328(2011)

14. 한승우, 강임석, “응집공정을 이용한 하수처리수 중의 인 제거 Mechanism”, 대한환경공학회지, 32(8), pp. 774~779(2010)

15. 최정수, 주현종, “생물학적 처리공정 내 Alum 주입에 따른 인 처리 효율과 미생물활성도 변화에 관한 연구”, 한국물환경학회, 27(2), pp. 188~193(2011)

16. 진용철, 최양훈, 권지향, “ Al계 고분자응집제 PACl 및 Alum 특성이 정밀여과막 투과유속 및 막오염에 미치는 영향”, 한국물환경학회, pp. 85~86(2010)

17. 김은호, 김석택, 김일배, 김형석, “Bohart-Adams 식을 이용한 폐굴껍질 충진탑의 설계, 한국환경농학회, 18(3), pp. 209~214(1999)

18. 정오진, 최형일, 정경훈, “폐굴껍질에 의한 합성폐수 중의 인 제거”, 한국환경위생학회, 26(3), pp. 43~49(2000)

19. 김종택, 수질오염공정시험법해설, 신광출판사, 서울 (1999).

20. 임채현, 김희택, 나현준, 이성택, 장윤석, “석회석과 농업용 유기물원을 이용한 산성광산폐수내 중금속 처리 및 특성에 관한 연구, 한국환경공학회, 14(8), pp. 883~888(1997)

21. 박진식 장성호 문추연 성낙창 김수생, "굴껍질에 의한 산성폐수 중화능에 관한 연구", 硏究報告, 18(2), pp. 111~118(1995)

22. 한지용, 허목, “SBR 공정에서 운전조건의 변화에 따른 하수중의 질소·인 제거,” 한국물환경학회지, 15(2), 241~255(1999).

23. 강지훈, 김진혁, 이회찬, “ 굴패각으로부터 고급 침강형 탄산칼슘의 제조 공정 개발에 관한 연구”, 한국폐기물학회, 13(2), pp. 320~327(1996)

24. 김은호, 김정권, 성낙창, “굴껍질을 이용한 도금폐수의 중금속 제거 및 pH 상승효과에 관한 연구”, 한국자원공학회지, Vol. 34, pp. 415(1997)

25. 정경훈, 최형일, 정오진, “알루미늄의 전기분해를 이용한 오수중의 인 제거,” 한국환경위생학회지, 25, 70~76(1999).

26. 정경훈, 최형일, 정오진, 최칠남, 정재경, “알루미늄의 전기분해를 이용한 인 제거,” 한국환경과학회지, 9, 95~99(2000).

27. 박성현, 정유진, 문종익, 성낙창, 김형석, “폐굴껍질과 Natural Zeolite를 이용한 2단 연속식 칼럼에 의한 하수처리장 방류수의 질소 · 인제거”, 한국폐기물학회지, 1(1), 57~59(2000)

28. 윤조희, 이상훈, “A2/O 공정을 이용한 생물막법에서 수리학적 체류시간 변화에 따른 유기물과 질소 제거 특성,” 한국물환경학회지, 15(2), 139~201(1999).

29. 김은호, 성낙창, 장성호, “정석탈인공정의 정석재로써 폐굴껍질의 재활용에 관한 연구”, 한국환경위생학회, 23(4), pp. 134(1997)

30. 이호수, 정유진, 김은호, 성낙창, 이영형, “폐굴껍질의 정석반응을 이용한 수중 인제거 특성”, 동아대학교 환경문제연구소보, 2(2), pp.26(1998)

31. 김종석, 유명진, “굴껍질을 정석반응에 이용하여 하수중의 인 제거”, 대한환경공학회 pp. 67~70(1997)

32. 임우로, 양락희, 인현만, 이진열, 부식과방식, 원창출판사, 서울 (1990).

33. 환경관리공단, “환경신기술 설계편람”, 환경부(2003)

34. 환경관리공단, “내장형침전지 상분리 산화구 공정에 의한 하수고도처리기술 현장 평가결과보고서,
환경관리공단(2004)

35. Ferguson, j. F. and King, T., "A model for Aluminum phosphate precipitation," J. Water Control Pollut. Fed. 49(4), pp. 646~658(1977).

36. Diamadopoulos, E., Benedek, A., "Aluminum hydrolysis effects on phosphorus removal from wastewaters," JWPCF. 56(11), pp. 1165~1172(1984).

37. Groterud, O., and Smoczynski, L., "Phosphorus removal from water by means of electrolysis," Water Res. 20(5), pp. 667~669(1986).

38. Heim, N.E., and Burris, B.E., "Chemical aids manual for wastewater treament facilities," EPA-430/9-79-18, NTIS NO, PB-116816(1979).

39. Ketchum, L.H. and Liao, P.C., "Tertiary chemical treatment for phosphorus reduction using sequencing batch reactors," JWPCF. 51(2), pp. 298~304(1979).

40. Ketchum, L.H. Irving, J.R.L., Breyfogle, R.E., and Manning, J.F., "A comparision of biological and chemical phosphorus removals in continuous and sequencing batch reactors," JWPCF. 59(1), pp. 13~18(1987).

41. EPA., Design manual of phosphorus removal, EPA/625/1-87/001, " Center for environmental research information," Cincinnati, OH, USA(1987).

42. Metcalf and Eddy, Wastewater Engineering, McFRAW-Hill int, 3th ed(1991).

43. Metcalf and Eddy, " Wastewater Engineering: Treatment and Reuse", McGraw-Hill, Inc, 3rd ed, Singapore(1991).

44. Aboulhassan, M-A., Souabi, S., Yaacoubi A., Baudu, M (2006) Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process. international Journal of Enviornmental Scienceand Technology, 3(4),327-332.

45. Amirtharajah, A. and O'melia, C.R.(1990), Coagulation processes: destabilization, mixing and flocculation, Water Quality and Treatment.Pontius,F.W.(Ed.), McGrawHill, New York,269-365.

46. Amirtharajah, A., Clark, M. M. andtrussell, R. R., Mixing in coagulation and flocculation, AWWA Research Foundation, eds, Denver, 256~281, (1991)

47. Parker, D-G., Daniels,S-L (1973) Removing phosphorus From waste water. TheDow Chemical Co., 7(8), 690-694.

48. Petala, M., Albanisi, T., Samaras,P., Kungolos, A. and Sakellaropoulos, G.P. (2001) The use of jar tstes for the determination of coagulation conditions of asecondary effluent. 7th International Conferenceon Environmental Science and Technology, Ermoupolis, Syrosisland, Greece.

49. Rebhun, M. and Lurie, M.(1993), Controloforganic matterby coagulation and floc

50. Sarparastzadeh, H., Saeedi, M., Naeimpoor, F., Aminzadeh, B (2007) Pretreatment of Municipal Waste water by Enhanced Chemical Coagulation. Int. J. Environ. Res., 1(2), 104-113.

51. Schnitzer, M. and Khan, S.U., Humic substances in the environment, Marcel dekker, New York,(1972).

52. Song, K-G., Kim, Y., Ahn K-H (2007) Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor. Desalination, 221, 467-474.

53. Wang, Y., Gao, B-Y., Xu, X-M. and Xu, W-Y.(2010) The effect of total hardness and ionic strength on the coagulation performance and kinetics of aluminum salts to remove humic

acid. Chemical Engineering Journal,160(1), 150-156.

54. Wang, Y., Zhou, W-Z., Gao, B-Y., Xu, X-M., and Xu, G-Y.(2009) The effect of total hardness on the coagulation performance of aluminum salts with different Al species. Separation and Purification Technology, 66, 457-462.

55. Xie, W., Wang, Q., Ma, H., Ohsumi, Y (2004) Study on phosphorus removal using a coagulation system. process Biochemistry, 40,2623-2627.

56. Yang, K., LI, Z-H., Zhang, H-Y., Qian, J-F., Chen,G (2010) Municipal waste water phosphorus removal by coagulation. Environmental Technology 31(6),601-609.