

제올라이트 칼럼에 의한 인공생활하수처리

서정윤

창원대학교 환경공학과

(2002년 7월 5일 접수, 2002년 8월 5일 수리)

Treatment of Artificial Sewage Using a Zeolite Column

Jeoung-Yoon Seo (Dept. of Environmental Engineering, College of Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea)

ABSTRACT : Constructed wetlands typically cost less to build and operate, and require less energy than standard mechanical treatment technology but they have similar performance to centralized wastewater treatment plants. Therefore, they were constructed especially many in rural areas, where are small villages but not industries. Plantless column tests were performed to investigate the possibility on using zeolite as a filter medium of constructed wetland for the wastewater treatment. Removal efficiency was COD_{Cr} 94.63%, T-P 41.41% and NH₄⁺-N 99.75% at hydraulic load 314 L/m²·d and filtering height 100 cm filled with a zeolite mixture. This zeolite mixture consisted of 1 : 1 by volume of zeolites in the diameter range of 0.5 to 1 mm and 1 to 3 mm. Accordingly, hydraulic load 314 L/m²·d was considered as optimal. Three zeolite mixtures were used to determine the optimal mixing ratio by volume of a zeolite (A) in the diameter range of 0.5 to 1 mm to a zeolite (B) in the diameter range of 1 to 3 mm. 1 : 3, 1 : 1 and only B in A to B by volume were tested at hydraulic load 314 L/m²·d and filtering height 100 cm. COD_{Cr} removal efficiency was more than 89% at mixing ratios of 1 : 3 and 1 : 1 in A to B. That of T-P ranged 56.42 to 58.72% and, that of T-N and NH₄⁺-N was 87% and 99% regardless of mixing ratios of two zeolites. Removal efficiency was lower at the column filled with only B. Removal efficiency was better at filter medium filled with mixing ratio 1 : 1 in A to B than with the other mixing ratios. Thus, it was found that the mixture of mixing ratio 1 : 1 in A to B was appropriate for filter medium of constructed wetland. Removal efficiency was higher in down-flow than in up-flow, and all contaminants were removed most in 20 cm filter height near feeding area.

Key words: zeolite column, artificial sewage, treatment

서 론

생활수준의 향상으로 상수사용량이 증가하고, 하수 발생량도 증가함으로써 하수도의 증설과 하수처리장의 설치가 절실해지고 있다. 인구밀집지역에서는 대규모의 하수처리장을 설치하여 생활하수를 처리하고 있으나 하수도 보급이 미흡한 도시외곽지역이나 농촌지역에서는 대부분의 생활하수가 자연수계로 방류되어 하천과 지하수를 오염시키고 있는 실정이다¹⁾.

농어촌지역에서 배출되는 오폐수에는 BOD나 SS와 같은 주 관심 오염물질 외에도 질소나 인 등의 영양염류가 많이 함유되어 있어 소 하천이나 농업용 저수지 등의 부영양화를 일으키는 주요 원인이 되고 있다. 근래에는 조류에 의한 어류

양식장의 피해사례가 문제가 되면서 부영양화 및 그 원인인 질소와 인의 거동 및 제거에 대한 관심이 높아지고 있다. 근래에 농어촌 환경정비사업의 일환으로 오수처리시설들이 전국에 걸쳐 도입되고 있는데, 이 중에는 농어촌의 지형적인 특성을 충분히 고려하지 않은 시스템이 적용되는 경우가 있어 기능 및 유지관리상 문제점이 발생되는 사례가 있다. 농어촌 지역에는 이용 가능한 자연이 도시에 비해 상대적으로 풍부하게 존재하므로 이러한 자연 스스로가 지니고 있는 정화기능을 최대한 활용하면 지역특성에 맞고 유지관리가 용이한 처리시설을 도입할 수 있을 것이다. 이와 같이 자연의 정화기능을 이용한 오폐수 처리방식으로는 토양처리방식(land treatment system), 산화지 처리법(oxidation pond system), 부생식물을 이용한 수중처리(aquatic system with floating plants), 습지처리(wetland system), 휴경지를 이용한 처리, 삼림토양침투에 의한 처리 등을 들 수 있다^{2,3)}.

이 중에서 인공습지는 화학적, 물리적 그리고 생물학적 처리

*연락처:

Tel: +82-55-279-7562 Fax: +82-55-281-3011

E-mail: syseo@sarim.changwon.ac.kr

가작들이 모두 복합된 자연적인 하수정화시스템이다⁴⁾. 습지에서 서의 증금속들은 흡착, 착화합물 형성, 화학적 침전 및 식물체에 의한 흡수작용들에 의하여 제거된다⁵⁾. 암모니아는 질산화, 식물 흡수, 그리고 휘발에 의하여 제거되며 주요한 영양물질들은 미생물에 의한 탈질⁶⁾, 그리고 토양에 존재하는 Fe 및 Al⁶⁾과 이탄⁷⁾에 의한 P의 흡착 등에 의하여 제거된다.

Kartin von Feld 등⁸⁾은 식물이 없는 토양 여과상에서 처리수를 간헐적으로 주입하여 수직방향으로 처리수를 흐르게 하였을 때 COD 및 암모니아성 질소를 90%이상 제거할 수 있었다. Guenter 등⁹⁾은 식물이 성장하는 토양 여과상에서 BOD 및 암모니아성 질소를 제거하기 위해서는 처리수의 수리학적 부하가 중요하지 않고 오염물질의 부하가 더욱 중요하다고 하였다¹⁰⁾.

본 연구에서는 우리 나라에서 많이 생산되고 있는 제올라이트를 인공습지의 여재로서 활용 가능성을 평가하기 위하여 갈대를 식재하지 않은 제올라이트 칼럼실험을 실시하였다. 실험에는 인위적으로 조제한 인공하수를 사용하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 제올라이트는 경북 포항에 위치하고 있는 Y 화학에서 제공받은 것으로 화학성분을 살펴보면 Table 1과 같다. 각 성분함량은 SiO₂ 68~72%, Al₂O₃ 9.0~14%, MgO 2% 이상, CaO, K₂O와 Fe₂O₃가 각각 3% 이상 그리고 Na₂O가 4% 이상이었다.

Y 회사에서는 입경 0.5~1 mm와 1~3 mm의 두 가지 종류가 생산 판매되고 있는데, 본 실험에서는 이 두 가지의 제올라이트를 혼합하여 여재로 사용하였으며 두 종류의 제올라이트를 부피 비 1 : 1로 혼합하였을 때 시료의 입도 분석 결과는 Table 2에 나타내었다.

실험에 사용한 혼합 제올라이트의 투수계수는 Table 3과 같다. 입경 0.5~1 mm인 제올라이트와 입경 1~3 mm 제올라이트를 부피 비로 1 : 1 혼합했을 때 투수계수는 1.54 × 10³ cm/sec, 1 : 3일 때 7.91 × 10³ cm/sec 그리고 입경 1~3 mm 제올라이트의 투수계수는 8.36 × 10³ cm/sec이었다.

Table 1. Chemical component of zeolite used

Chemical component	Content(%)
SiO ₂	68.0 ~ 72.0
Al ₂ O ₃	9.0 ~ 14.0
CaO	> 3.0
MgO	> 2.0
K ₂ O	> 3.0
Na ₂ O	> 4.0
Fe ₂ O ₃	> 3.0

유입수 성상

본 실험에서 하수는 COD_{Cr} 200 mg/L, NH₄⁺-N 20 mg/L, T-P 3 mg/L를 기준으로 조제하여 사용하였다. 이러한 인공하수는 우리 나라 하수처리장의 평균 유입농도¹¹⁾와 동일하게 조제한 것으로 농촌의 오폐수 성상과도 유사한 것으로 간주하고 실험을 실시하였다. Table 4에 인공하수 조제에 필요한 성분 및 함량을 나타내었다.

실험장치

실험에 사용한 장치는 아크릴로 제작되었으며, 인공하수 주입을 위한 펌프와 제올라이트 충전을 위한 칼럼으로 구성되었다. 칼럼은 두께 8 mm, 내경 184 mm, 높이 1,300 mm로 제작되었다. 칼럼의 상부 10 cm는 하수의 분산을 위하여, 하부 20 cm는 하수의 유출수를 채취하기 위하여 빈 공간으로 남겨두었다. 그리고 하부의 경우 칼럼 벽면을 타고 흘러내리는 하수를 분리하기 위하여 바깥쪽 1.5 cm를 구별·분리하였다. 칼럼 상부 30, 50, 70, 90 cm 지점에 질산화 정도를 확인하기 위하여 시료 채취구를 설치하였으며, 장치 상부와 하부에 공기가 통할 수 있도록 환기구를 2곳 설치하였다. 그리고 칼럼 내의 빛에 의한 조류 생성을 방지하기 위하여 알루미늄 호일로 칼럼을 싸서 빛을 차단하였다.

제올라이트는 0.5~1 mm와 1~3 mm의 제올라이트를 일정 비율로 혼합한 후 수돗물로 세척한 후 다시 증류수로 2회 세척하여 투입하였으며, 여재 층의 두께는 1 m이었다. 펌프는 이송유량 30~500 mL/min의 용량을 갖춘 정량 이송펌프를 사용하였으며, 일정 간격으로 유량을 보정하였다. 이러한 칼럼과 펌프를 5조씩 갖추어 각각의 실험을 행하였다. Fig. 1에 본 실험에 사용한 제올라이트 칼럼을 나타내었다.

Table 2. Particle size distribution of zeolite mixed with 1 : 1 by volume of a zeolite in the diameter range of 0.5 to 1 mm to a zeolite in the diameter range of 1 to 3 mm

Diameter (mm)	< 0.3	0.3~0.5	0.5~0.85	0.85~1.7	1.7 <
Weight (g)	206	193	813	1,090	741
Weight percent (%)	6.8	6.3	26.7	35.8	24.4
Cumulative percent (%)	6.8	13.1	39.8	75.6	100

Table 3. Permeability coefficient of each zeolite mixture

Mixing ratio by volume*	Permeability coefficient(cm/sec)
A : B = 1 : 1	1.54 × 10 ³
A : B = 1 : 3	7.91 × 10 ³
B	8.36 × 10 ³

*A, Zeolite in the diameter range of 0.5 to 1 mm; B, Zeolite in the diameter range of 1 to 3 mm

Table 4. Composition of synthetic sewage

Component	Quantity in 40L tap-water(g)
Glucose	9.00
Na ₂ CO ₃	8.48
KCl	0.84
NH ₄ Cl	3.00
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.84
NaCl	1.50
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.50
KH ₂ PO ₄	0.53

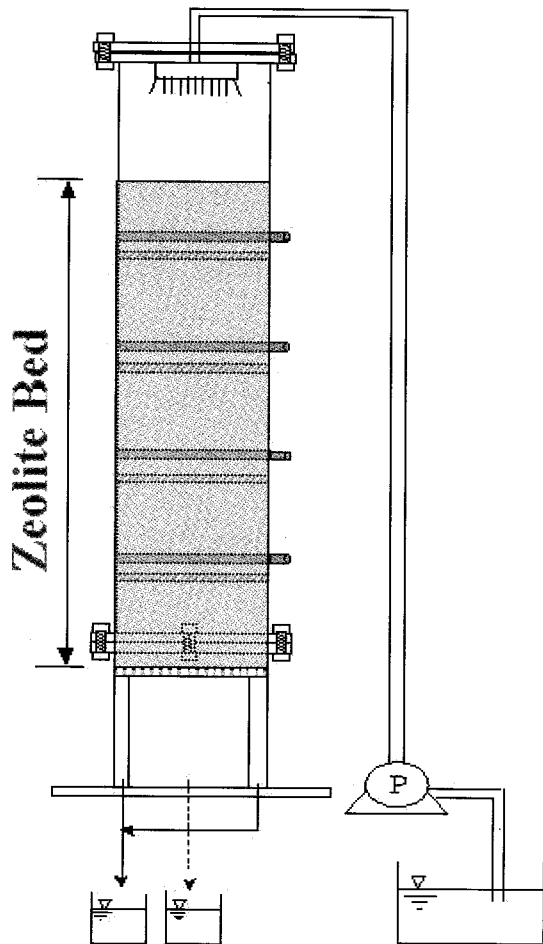


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

반응기 운전조건

반응기의 운전은 제올라이트의 포화를 위한 예비실험과 유량변화에 따른 처리효과, 여재의 입경 변화에 따른 처리효과, 폐수의 유입을 상향류와 하향류일 때 각 반응기의 여재층의 높이에 따른 처리효과 실험을 하기 위하여 구분하였다.

먼저 각 장치마다 제올라이트를 포화시키기 위하여 1일 총량 320 L를 4회 나누어 주입하면서 2일 간격으로 처리수의 수질을 분석하였다. 그 이후 반응기에 유입되는 유량을 36, 72, 108, 212, 324, 450 mL/min으로 조절하여 1일 4회(10분간 주입 후 5시간 50분 정지) 주입하면서 처리수의 수질을 2일 간격으로 분석하였다. 이 유량을 수리학적 부하량으로 고치면 53, 113, 160, 314, 480, 667 L/m² · d이다. 두 번째의 실험에서는 유량을 동일하게 한 다음 입경이 다른 두 종류의 제올라이트 부피 혼합비를 다르게 혼합한 각 여재에 대한 처리효과 실험을 실시하였다. 마지막으로 두 번째 실험에서 선택된 여재를 사용하여 하수를 상향류 및 하향류로 주입하면서 각 여재 층의 높이에 따른 처리효율을 조사하였다. 여재 층의 높이는 하향류의 경우 여재 층의 꼭대기에서 20, 40, 80, 100 cm 아래에서 그리고 상향류의 경우는 제올라이트 칼럼의 여재층 하부로부터 20, 40, 60, 80, 100 cm 높이에서 유출수를 시료로 채취 분석하였다. Table 5에 실험조건과 반응기 운전 조건을 나타내었다. 예비실험 결과 실험장치는 3일 가동한 후 처리효율이 안정되었기 때문에 처리효율에 영향을 미치는 각 인자들의 최적 조건은 실험장치를 22일 동안 가동하면서 조사하였다.

수질분석 및 투수계수 측정 방법

수질분석은 원수와 각 장치의 유입수 및 유출수를 채취하여 2일 또는 3일 간격으로 분석하였다. T-N, NH₄⁺-N 및 T-P는 공정시험법¹²⁾ 그리고 COD_{Cr}은 Standard Method¹³⁾에 따라서 측정하였다. 투수계수 측정은 토질시험법¹⁴⁾에 의하여 실시하였다.

결 과

수리학적 부하 변동에 따른 처리효과

이 실험은 칼럼의 여재 높이는 100 cm, 여재는 입경 0.5~1.0 mm와 1.0~3.0 mm의 두 제올라이트를 부피비 1대1로 혼합된 것을 사용하였다. 각 칼럼별 수리학적 부하를 53, 113, 160, 314, 480, 667 L/m² · d로 하였다.

Fig. 2에는 운전기간 동안 유입원수와 각 칼럼 처리수의 COD_{Cr}농도 변화를 나타내었다. 유입원수의 COD_{Cr} 농도는 161.5~210 mg/L로 평균 188.44 mg/L이었다. 수리학적 부하를 53, 113, 160, 314, 480, 667 L/m² · d로 변화시 각 칼럼별 유출수 평균 농도는 15.83, 9.67, 8.85, 10.12, 19.03, 59.34 mg/L, 그리고 처리효율은 91.60, 94.87, 95.30, 94.63, 89.90, 68.51%이었다. 수리학적 부하 160 L/m² · d에서 95.30%로 처리효율이 가장 높았다. 유량이 증가할수록 COD_{Cr} 제거효율이 조금씩 감소하였다. 특히 667 L/m² · d의 수리학적 부하에서는 처리효율이 68% 정도로 감소하였다. 수리학적 부하 480 L/m² · d에서 처리효율이 89.90%로 좋았지만 안전성을 고려하여 314 L/m² · d에서 제거효율이 94.63%를 최적 수리학적 부하로 결정하여 다음 실험을 계속하였다.

Table 5. Operating conditions for the experiment

Experimental No.	Flow type	Hydraulic loading (L/m ² · d)	Mixing ratio of zeolite (by volume)	Height of filtering bed	Feeding method
1	Down-flow	53	A : B = 1 : 1	100 cm	Feeding : 10 minutes Pause : 350 minutes
		113			
		160			
		314			
		480			
2	Down-flow	314	A : B = 1 : 1 (I)	100 cm	"
			A : B = 1 : 3 (II)		
			B (III)		
3	Down-flow	314	A : B = 1 : 1	20 cm	"
				40 cm	
				80 cm	
				100 cm	
				100 cm	
3	Up-flow	314	A : B = 1 : 1	100 cm	"
				80 cm	
				60 cm	
				40 cm	
				2 cm	

A, Zeolite in the diameter range of 0.5 to 1 mm; B, Zeolite in the diameter range of 1 to 3 mm.

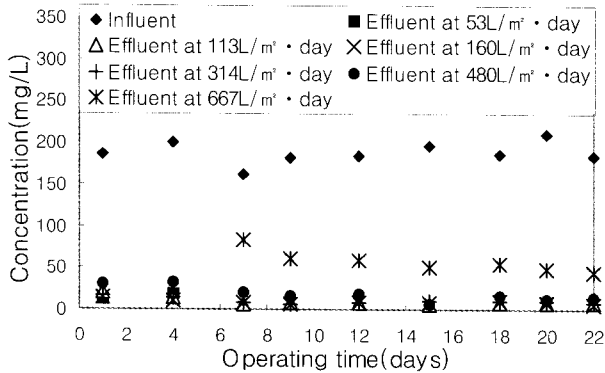


Fig. 2. COD_{Cr} concentrations of influent and effluent at each hydraulic load and filtering bed height of 100 cm.

이 수리학적 부하는 독일의 수직형 식물 여과상(Pflanzenklaeranlage) 설계기준 60 L/m² · d¹⁵⁾의 5배 이상이 된다. 이것은 독일 생활하수의 COD_{Cr} 평균 농도가 1,000 mg/L인 것을 고려하면 COD 부하는 거의 비슷하여 최적 수리학적 부하로 하여도 타당할 것으로 생각된다.

Fig. 3은 처리기간 동안 유입원수와 각 칼럼 처리수의 총인 농도 변화를 나타낸 것이다. 유입원수의 T-P 농도는 2.95~3.73 mg/L로 평균 3.32 mg/L였다. 53, 113, 160, 314, 480, 667 L/m² · d로 수리학적 부하를 변화시켰을 때 각 칼럼별 유출수 평균 농도는 2.29, 2.24, 1.72, 1.94, 2.06, 2.15 mg/L, 그리고 제거효율은 32.04, 32.38, 47.99, 41.41, 37.75, 35.26%이었다. 수리학적 부하 160 L/m² · d에서 47.99%의 처리효율로 가장 높았다. 이처럼 총인의 처리효율이 떨어지는 것은 제올

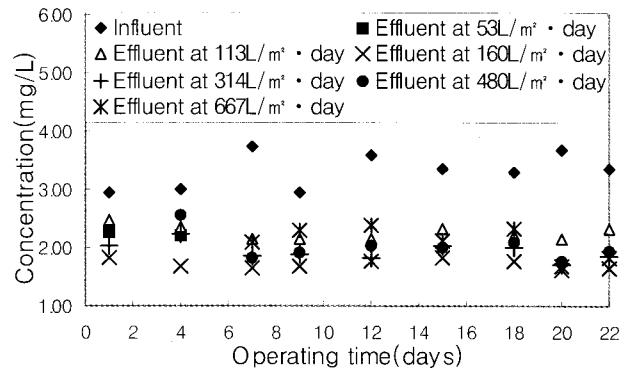


Fig. 3. T-P concentrations of influent and effluent at each hydraulic load and filtering bed height of 100 cm.

라이트의 특성상 (-)전하를 띤 인산염 인의 처리에 어려움이 있을 것으로 생각된다¹⁶⁾. 하지만 총인의 경우 실제 인공습지에서는 식물 및 미생물에 의해 흡수·제거되어 이로 인한 효율이 우수하게 나타났다는 기존의 연구결과¹⁷⁾가 보고되어 있으므로 식물이 식재되어 있는 실제 플랜트에서는 처리효율이 다소 높을 것으로 예상된다.

Fig. 4는 가동기간 동안 유입원수와 각 장치 처리수의 총질소 농도 변화를 나타낸 것이다. 유입원수의 T-N 농도는 16.21~26.36 mg/L로 평균 23.41 mg/L였다. 53, 113, 160, 314, 480, 667 L/m² · d로 수리학적 부하를 변화시켰을 때 각 칼럼별 유출수 평균 농도는 2.24, 2.70, 2.30, 2.23, 2.53, 2.80 mg/L, 그리고 처리효율은 90.44, 88.45, 90.18, 90.46, 89.18, 88.05%이었다.

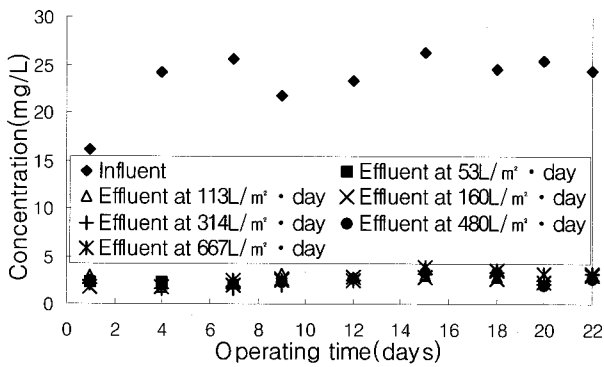


Fig. 4. T-N concentrations of influent and effluent at each hydraulic load and filtering bed height of 100 cm.

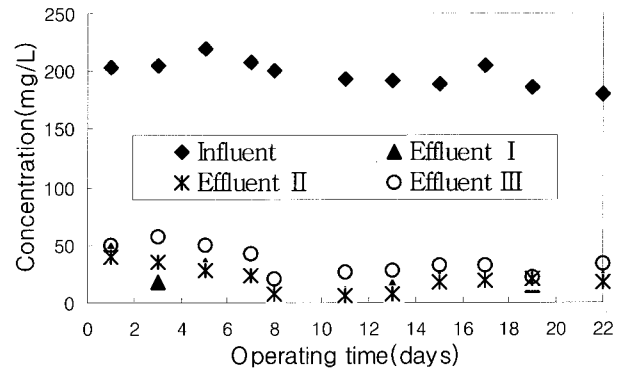


Fig. 6. COD_{Cr} concentrations of influent and effluent at each mixing ratio (I (1:1), II (1:3), and III (0:1)) of zeolite A and zeolite B, and filtering bed height of 100 cm.

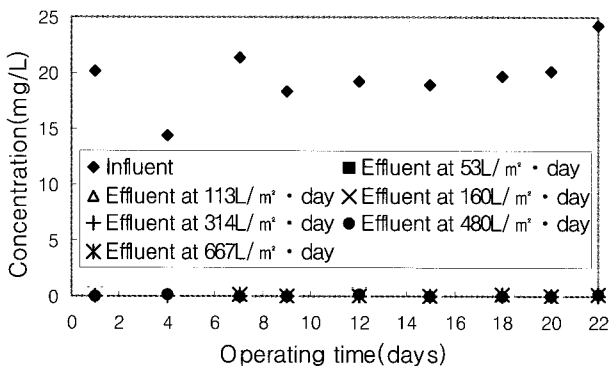


Fig. 5. NH₄⁺-N concentrations of influent and effluent at each hydraulic load and filtering bed height of 100 cm.

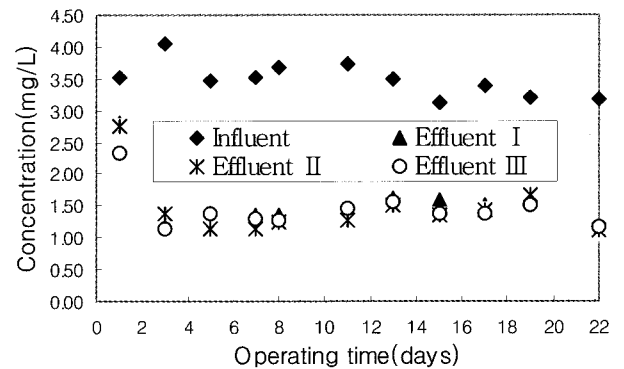


Fig. 7. T-P concentrations of influent and effluent at each mixing ratio (I (1:1), II (1:3), and III (0:1)) of zeolite A and zeolite B, and filtering bed height of 100 cm.

수리학적 부하변동에 따른 각 칼럼별 제거효율은 별 차이를 보이지 않았다. 이번 실험에서는 수리학적 부하 314 L/m²·d에서 90.46%로 처리효율이 가장 높게 나타났다. 실제 유입되는 폐수의 대부분이 암모니아성 질소 성분으로 구성되어 있기 때문에 암모니아성 질소의 흡착으로 인하여 총 질소의 제거율도 상당히 높게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 5는 실험기간 동안 유입원수와 각 칼럼 처리수의 암모니아성 질소의 농도 변화를 나타낸 것이다. 유입원수의 NH₄⁺-N 농도는 14.42~21.37 mg/L로 평균 19.04 mg/L이었다. 53, 113, 160, 314, 480, 667 L/m²·d로 수리학적 부하에서 각 칼럼별 평균 유출수 농도는 0.06, 0.06, 0.06, 0.05, 0.07, 0.05 mg/L, 그리고 처리효율은 99.69, 99.67, 99.69, 99.75, 99.61, 99.71%이었다. 수리학적 부하 314, 667 L/m²·d에서 99.75%로 처리효율이 가장 높게 나타났다. 이처럼 암모니아성 질소의 처리효율이 높은 것은 음전하를 띤 제올라이트 표면에 양전하를 띤 NH₄⁺의 흡착율이 상당히 높게 나타났기 때문으로 생각되며 동일 농도에서 수리학적 부하의 변화에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이 처리효율은 Kartir von Feld⁸⁾ 등의 칼럼실험과 거의 일치하였다.

여재의 입경 변화에 따른 처리효율

각 여재의 혼합비는 Table 5와 같이 여재 I은 제올라이트 입경 0.5~1 mm 대 제올라이트 입경 1~3 mm의 부피비율 1 : 1, II는 제올라이트 입경 0.5~1 mm 대 제올라이트 입경 1~3 mm의 부피비율 1 : 3으로 혼합하여 여재로 사용하고 그리고 III은 제올라이트 입경 1~3 mm만을 여재로 사용하였다. 여재의 높이는 100 cm, 수리학적 부하는 314 L/m²·d로 동일하게 주입하였다.

Fig. 6은 실험기간 동안 유입원수와 각 칼럼 처리수의 COD_{Cr}농도 변화를 나타낸 것이다. 유입원수의 COD_{Cr}의 농도는 180~220 mg/L로 평균 198 mg/L이었다. I, II, III 칼럼의 평균 유출수 농도는 20.01, 20.36, 35.58 mg/L, 그리고 제거효율은 89.89, 89.72, 82.03%이었다. 여재 I과 II에서는 처리효율이 거의 비슷하였으나 여재의 입경이 큰 III에서는 처리효율이 낮았다. 이것은 입경이 클수록 여재의 표면적이 감소하기 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 실험기간 동안 유입원수와 각 칼럼 처리수의 총인 농도 변화를 나타낸 것이다. 유입원수의 T-P 농도는 3.11~4.06 mg/L로 평균 3.49 mg/L이었다. I, II, III 칼럼의 평균 유출수 농도는 1.52, 1.45, 1.44 mg/L, 그리고 제거효율은

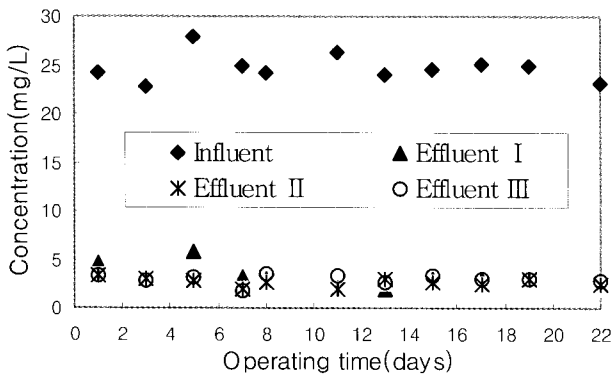


Fig. 8. T-N concentrations of influent and effluent at each mixing ratio(I (1:1), II(1:3), and III(0:1)) of zeolite A and zeolite B, and filtering bed height of 100 cm.

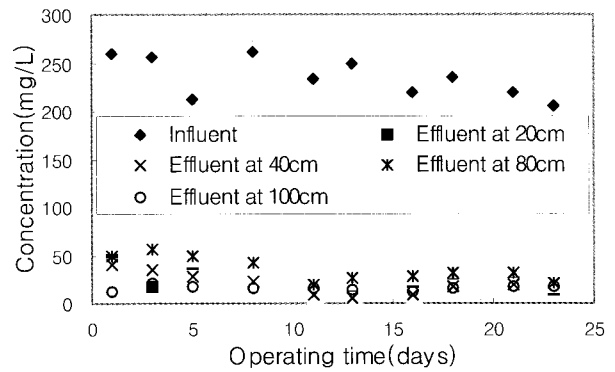


Fig. 10. COD_{Cr} concentrations of influent and effluent at each filtering height and hydraulic load of 314 L/m² · day in down-flow.

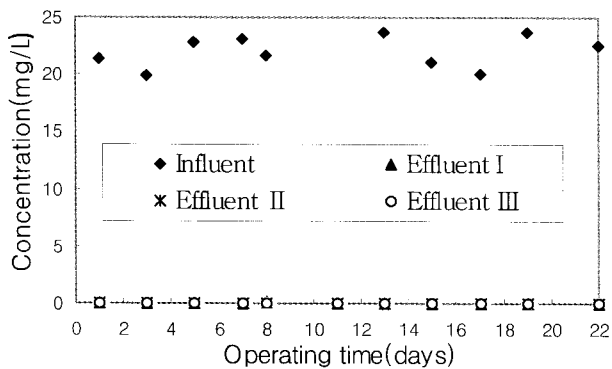


Fig. 9. NH₄⁺-N concentrations of influent and effluent at each mixing ratio(I (1:1), II(1:3), and III(0:1)) of zeolite A and zeolite B, and filtering bed height of 100 cm.

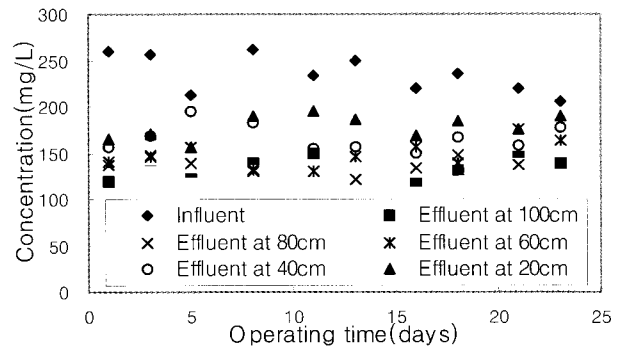


Fig. 11. COD_{Cr} concentrations of influent and effluent at each filtering height and hydraulic load of 314 L/m² · day in up-flow.

56.42, 58.48, 58.71%이었다. 입자의 입경이 큰 II와 III의 칼럼에서 오히려 처리효율이 높은 것은 일반적인 경향과 반대되므로 차후에 더 확인이 필요할 것으로 사료되었다. 하지만 여재 입경별 처리효율의 차이는 크지 않았다.

Fig. 8은 실험기간 동안 유입원수와 각 칼럼 처리수의 총 질소 농도 변화를 나타낸 것이다. 유입원수의 T-N 농도는 22.75~27.90 mg/L로 평균 24.73 mg/L이었다. I, II, III 칼럼에서의 평균 유출수 농도는 3.16, 2.65, 2.98 mg/L, 그리고 제거효율은 87.21, 89.30, 87.96%이었다. 실제 유입되는 폐수의 대부분이 암모니아성 질소 성분으로 구성되어 있기 때문에 암모니아성 질소의 제올라이트에 의한 흡착으로 인하여 총 질소의 제거율도 상당히 높게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 9는 실험기간 동안 유입원수와 각 칼럼 처리수의 암모니아성 질소의 농도 변화를 나타낸 것이다. 유입원수의 NH₄⁺-N 농도는 19.95~25.34 mg/L로 평균 22.29 mg/L이었다. I, II, III 칼럼에서 평균 유출수 농도는 0.02, 0.01, 0.01 mg/L, 그리고 제거효율은 99.91, 99.94, 99.94% 이었다.

상·하향류에서 여재의 높이에 따른 처리효과

실험조건은 각 여재의 높이를 상향류로 100, 80, 60, 40, 20

cm, 하향류로 20, 40, 80, 100 cm로 하였고, 제올라이트 혼합 비율은 입경 0.5~1.0 mm와 1.0~3.0 mm가 부피비 1대1이었다. 그리고 수리학적 부하는 314(L/m² · d)로 적용하였다.

Fig. 10과 11은 원수주입 방법(상향류 및 하향류)에 따른 실험기간 동안 유입원수와 각 칼럼 처리수의 COD_{Cr} 농도 변화를 나타낸 것이다. 유입원수의 COD_{Cr}의 농도는 205~261 mg/L로 평균 217.43 mg/L이었다. 하향류의 여재 높이 20, 40, 80, 100 cm에서 평균 유출수 농도는 20.01, 20.60, 35.73, 16.04 mg/L, 그리고 제거효율은 91.50, 91.25, 84.83, 93.19%이었다. 상향류에서는 100, 80, 60, 40, 20 cm 여재 높이의 유출수 평균 농도는 133.6, 138.50, 148.20, 166.50, 178.00 mg/L, 그리고 제거효율은 43.27, 41.19, 37.07, 29.30, 24.42%이었다. 하향류의 경우 여재 높이 20 cm일 때 91.50%의 COD_{Cr} 감소율을 보였다. 따라서 하향류에서는 여재의 상부에서 유기성 오염물질이 대단히 신속하게 분해된다는 것을 알 수 있었다. 반면에 상향류에서는 여재 20 cm 높이에서 불과 24.42% 그리고 100 cm 여재 높이에서도 43.27% 만이 제거되어 상향류에서의 처리효율이 대단히 낮았다. 하향류의 80 cm 여재 높이에서 제거효율이 40 cm 여재 높이에서 보다 감소하였는데, 이것은 칼럼 한 개에 100 cm 높이의 여재를 채운 후 폐수를

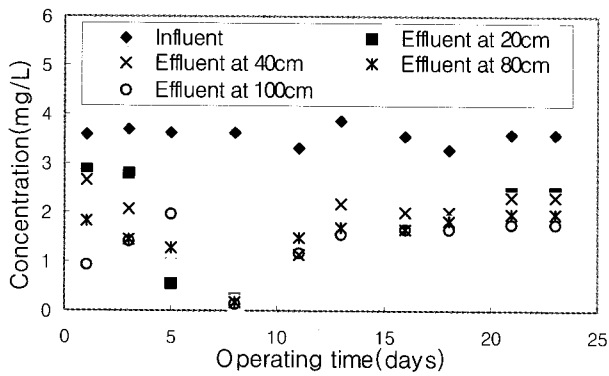


Fig. 12 T-P concentrations of influent and effluent at each filtering height and hydraulic load of 314 L/m²·day in down-flow.

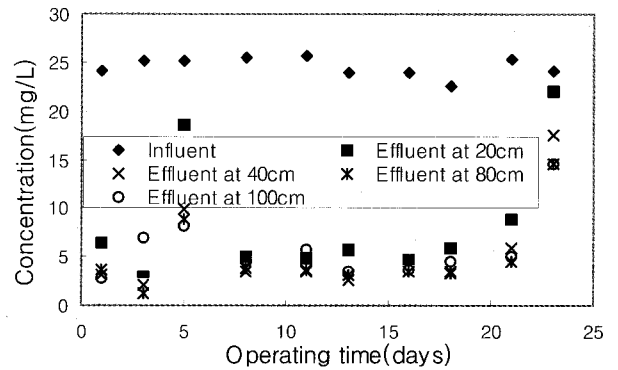


Fig. 14 T-N concentrations of influent and effluent at each filtering height and hydraulic load of 314 L/m²·day in down-flow.

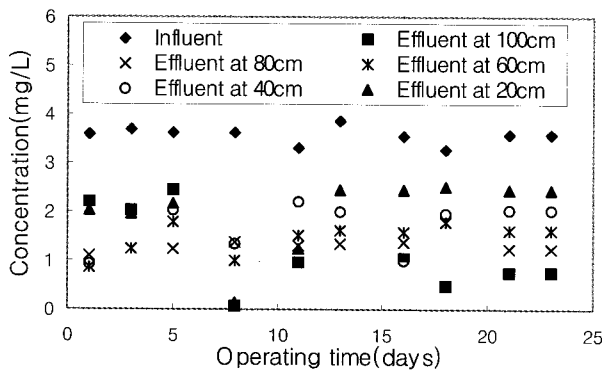


Fig. 13 T-P concentrations of influent and effluent at each filtering height and hydraulic load of 314 L/m²·day in up-flow

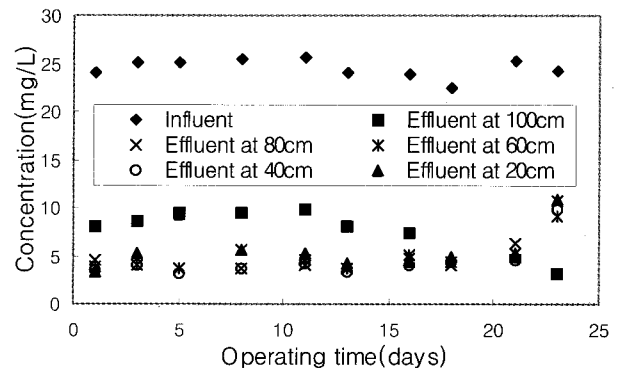


Fig. 15 T-N concentrations of influent and effluent at each filtering height and hydraulic load of 314 L/m²·day in up-flow.

주입하면서 각 여재 높이에서 시료를 채취하는 것이 불가능하여 4개의 칼럼에 각각 여재의 높이를 다르게(20, 40, 80, 100 cm) 충전하여 실험하였기 때문에 발생한 실험오차로 사료된다. 왜냐하면 4 개의 칼럼의 가동 조건을 동일하게 하려고 최선을 다 하였다 하더라도 정확하게 동일 조건이라고는 보아 한 개의 칼럼에서 얻은 결과로 간주하기에는 한계가 있기 때문이다. 하향류식 보다는 상향류식에서의 COD_{Cr} 제거효율이 대단히 낮았다.

Fig. 12와 13에는 원수주입 방법(상·하향류)별 실험기간 동안 각 칼럼의 유입원수와 여재 높이별 처리수의 T-P 농도 변화를 나타내었다. 유입원수의 T-P 농도는 3.28~3.85 mg/L로 평균 3.57 mg/L이었다. 하향류 여재 높이 20, 40, 80, 100 cm에서 유출수 평균 농도는 1.87, 1.80, 1.53, 1.40 mg/L, 그리고 처리효율은 47.62, 49.58, 57.14, 60.78%이었다. 원수가 주입되는 상부에서 제거효율이 컸고 여재 높이가 높을수록 제거효율도 증가하였다. 상향류의 여재 높이 100, 80, 60, 40, 20 cm에서 유출수 평균 농도는 1.21, 1.33, 1.47, 1.75, 1.98 mg/L이었다. 그리고 제거효율은 66.11, 62.75, 58.82, 50.98, 44.54%이었다. 상향류에서도 여재 높이가 증가할수록 처리효율도 증가하였다.

Fig. 14와 15에는 원수주입 방법(상·하향류)별 실험기간 동안 각 칼럼의 유입원수와 여재 높이별 처리수의 T-N 농도 변화를 나타내었다. 유입원수의 T-N 농도는 22.46~25.63 mg/L로 평균 24.52 mg/L이었다. 하향류 여재 높이 20, 40, 80, 100 cm에서 유출수 평균 농도는 8.45, 5.53, 5.02, 5.94 mg/L이었다. 처리효율은 65.54%, 77.44%, 79.53%, 75.77%이었다. 상향류의 여재 높이 100, 80, 60, 40, 20 cm에서 유출수 평균 농도는 7.24, 4.97, 4.92, 4.46, 5.84 mg/L이었고 처리효율은 70.47, 79.73, 79.93, 81.81, 76.18%이었다. 원수유입 부근에서 제거효율이 높았고 여재 높이가 증가할수록 제거효율도 증가하였다.

Fig. 16과 17에는 원수주입 방법(상·하향류)별 실험기간 동안 각 칼럼의 유입원수와 여재 높이별 처리수의 NH₄⁺-N 농도 변화를 나타내었다. 유입원수의 NH₄⁺-N 농도는 19.22~24.76 mg/L로 평균 22.39 mg/L이었다. 하향류 여재 높이 20, 40, 80, 100 cm에서 유출수 평균 농도는 0.53, 0.03, 0.14, 0.65 mg/L, 그리고 처리효율은 97.68, 99.87, 99.37, 97.10%이었다. 상향류의 여재 높이 100, 80, 60, 40, 20 cm에서 유출수 평균 농도는 2.20 mg/L, 0.35, 0.001, 0.02, 0.03 mg/L, 그리고 처리효율은 90.17, 98.44, 99.99, 99.91, 99.87%이었다. 원수 주입 부근 여재 높이 20 cm에서 대부분의 암모니아성 질소들이 제거

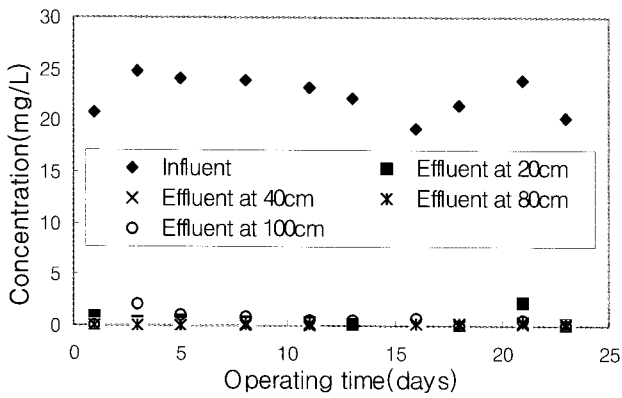


Fig. 16. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations of influent and effluent at each filtering height and hydraulic load of $314 \text{ L/m}^2 \cdot \text{day}$ in down-flow.

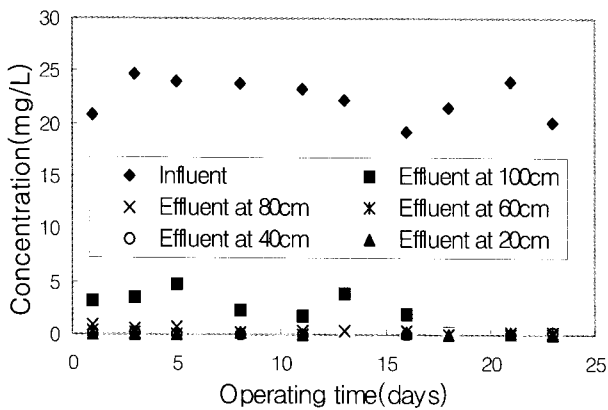


Fig. 17. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations of influent and effluent at each filtering height and hydraulic load of $314 \text{ L/m}^2 \cdot \text{day}$ in up-flow.

되었다.

고찰

COD_{Cr} 의 처리효율은 반응기 가동 초기 일정기간 처리효율이 낮았다가 그 이후에 안정이 유지되면서 초기보다 높아지는 경향을 나타내었다. 본 실험에서는 인공 하수를 사용하였기 때문에 COD는 거의 대부분 용해성이라고 할 수 있다. 그러므로 여과에 의한 COD의 제거는 고려될 수가 없다. 또한 제올라이트의 COD 흡착율이 높다면 반응기의 가동 초기에 COD 제거효율이 높아야 할 것이다. 그러나 제올라이트의 COD 제거효율은 실험장치를 일정기간 가동 이후에 증가하였다. 이것은 제올라이트의 COD(유기물) 흡착능이 크지 않다는 것을 의미하며 유¹⁹⁾의 연구 결과에서도 제올라이트의 흡착에 의한 유기물의 제거효율이 낮았다고 보고하고 있다. 따라서 본 실험에서 유기물의 높은 제거효율은 제올라이트의 흡착에 의한 것이 아니라 제올라이트 표면에 서식하는 미생물들의 분해력에 의한 것으로 예상된다. 또한 가동 3~4일 이후에 제거효율

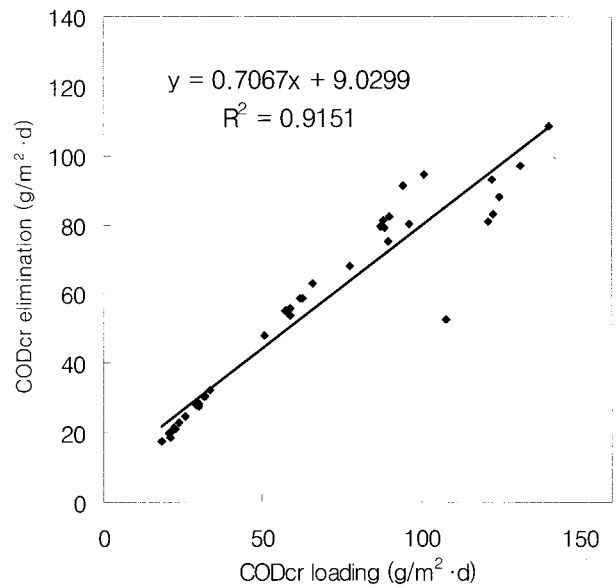


Fig. 18. COD_{Cr} elimination versus COD_{Cr} load.

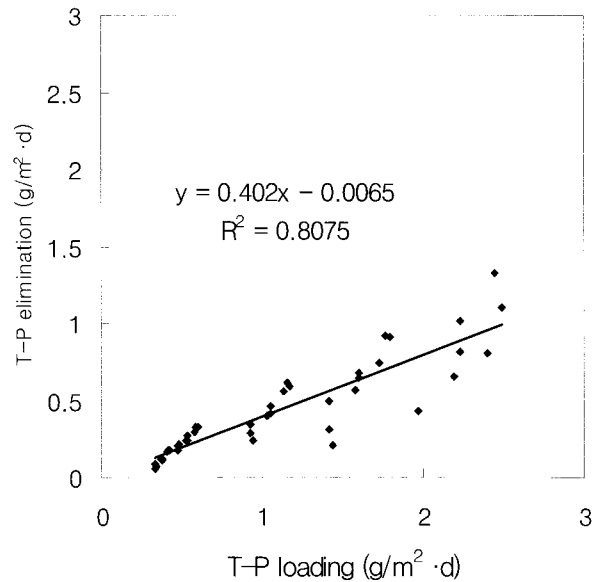


Fig. 19. T-P elimination versus T-P load.

이 증가한 후 지속적으로 안정된 것은 미생물의 증식과 함께 제거효율도 증가되었다가 미생물의 수가 최대까지 증가된 후 안정이 유지된 것으로 해석된다. 일반적으로 수리학적 부하가 증가할수록 COD 제거율이 감소하였다. 이것은 수리학적 부하의 증가와 함께 유기물의 부하가 증가하기 때문이다. 유입 원수의 COD_{Cr} 평균 농도가 188.44 mg/L 에서 수리학적 부하 $480 \text{ L/m}^2 \cdot \text{d}$ 일 때 COD_{Cr} 제거효율은 89.9%에서 $667 \text{ L/m}^2 \cdot \text{d}$ 일 때 68.51%로 크게 감소하였다(Fig. 2). 이것은 수리학적 부하 증가와 함께 유입되는 유기물의 부하가 제올라이트의 처리능력을 초과하였기 때문이다. 또한 여재의 입경이 크면 제거효율도 감소하였는데 입경이 크면 미생물이 성장할 수

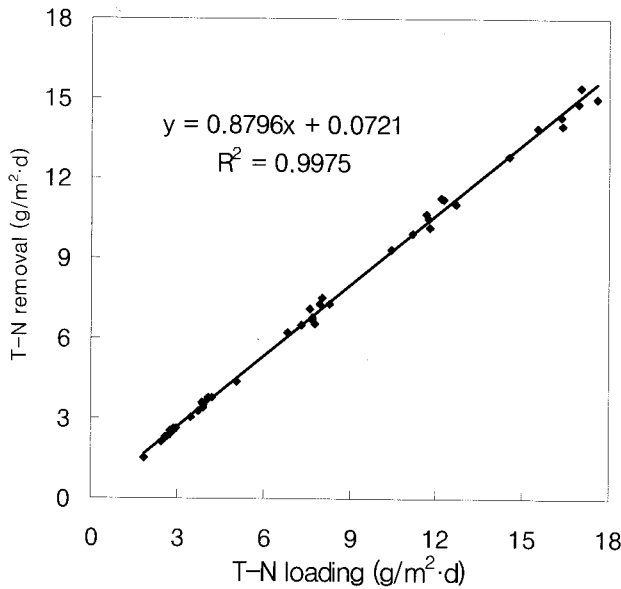


Fig. 20. T-N elimination versus T-N load.

있는 표면적이 감소되기 때문이다¹⁸⁾. 원수가 주입되는 부근 20 cm의 여재 높이에서 유기물이 많이 제거되었다. 이것은 그곳에 유기물이 가장 많이 공급되기 때문에 미생물들이 빠르게 성장하는데 기인된다^{18,19)}. 하향류로 원수를 주입할 때 산소의 확산에 유리하므로 상향류 주입 때보다 유기물 제거효율이 좋았다¹⁷⁾. 이상의 유기물 제거에서 볼 수 있었던 경향은 T-P, T-N 및 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거효율에서도 같은 결과를 나타내었다. Fig. 18에는 유입하수의 COD_G 농도가 161~210 mg/L 일 때 COD_G 부하에 대한 제거효율을 나타낸 것이다. COD_G 부하가 증가할수록 흡착제와 피흡착제의 농도구배가 증가함으로 제거량도 증가하였다. 이것은 Christoph platzer²⁰⁾의 점토질 모래여과상 및 모래여과상에서 얻은 경향과 일치한다. 회귀직선식은 $y = 0.7061x + 9.0299$ 이었다.

총인도 수리학적 부하 $667 \text{ L/m}^2 \cdot \text{d}$ 에서 유입수의 T-P 평균 농도가 3.42 mg/L이었을 때 제거효율은 74.01%로 대단히 높았다. 일반적으로 식재되지 않은 여과상에서 인의 제거는 여재에 함유되어 있는 Ca, Fe 및 Al과 화학적으로 결합하여 불용성 물질로 되어 여재에 축적과 여재 표면에 증식하는 미생물체의 합성에 의하여 이루어진다¹⁹⁾. 따라서 제올라이트에는 칼슘 및 철이 포함되어 있어 불용성 물질의 생성에 의한 제거와 표면에서 미생물의 증식에 의한 생물학적 제거가 모두 가능하리라 예상된다. Klaus Bahlo²¹⁾는 수직형 모래여과상에서 T-P 51.9% 그리고 G. Fehr, et. al.²²⁾은 식재한 토양여과상에서 53~56%이었다고 보고하였다. 이들과 비교할 때 제올라이트의 T-P 제거효율은 대단히 높았다.

Fig. 19에는 유입폐수 중 T-P의 농도가 2.95~3.73 mg/L일 때 T-P 부하에 대한 T-P의 제거효율을 나타낸 것으로 T-P의 부하율이 증가할수록 제거효율은 증가하고 있다. T-P 제거량도 T-P 부하량이 증가할수록 증가하였다. 회귀직선식 $y =$

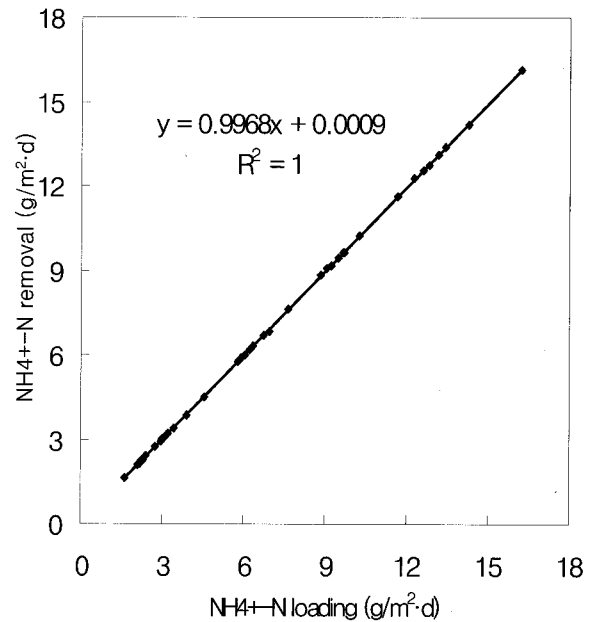


Fig. 21. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ elimination versus $\text{NH}_4^+\text{-N}$ load.

$0.402x + 0.0065$, $R^2 = 0.8075$ 이었다.

T-N도 수리학적 부하 $667 \text{ L/m}^2 \cdot \text{d}$ 에서 유입수의 T-N 평균 농도가 23.4 mg/L이었을 때 제거효율은 88.10%로 대단히 높았다. 질소의 제거는 제올라이트 표면에 있는 미생물에 의한 유기물합성, 질산화된 후 탈질 그리고 여재의 흡착에 의하여 제거될 수 있다¹⁹⁾. 식물이 식재되지 않았기 때문에 식물에 의한 흡수는 제외되어야 한다. Christoph platzer²⁰⁾는 T-N 제거효율이 점토질모래여과상 71~87%, 모래여과상 28~32%, Kartinvon Felde⁸⁾는 5% 그리고 G. Fehr, et. al.²²⁾ 21~28%라고 보고하였다. 따라서 제올라이트의 T-N 제거효율이 탁월하다. 본 실험에서 T-N의 제거효율이 우수한 것은 T-N의 대부분이 제올라이트에 치환 가능한 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 으로 구성되어 있기 때문에 기존의 연구결과에 비하여 제거효율이 높았던 것으로 사료된다. T-N 부하량이 증가할수록 T-N 제거량도 증가하였다. 회귀직선식 $y = 0.8796x + 0.0721$, $R^2 = 0.9975$ 이었다(Fig. 20).

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 수리학적 부하 $667 \text{ L/m}^2 \cdot \text{d}$ 에서 유입수의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 평균 농도가 19.04 mg/L이었을 때 제거효율은 99.71%로 대단히 높았다. Kartinvon Felde et. al.¹⁸⁾은 90% 그리고 G. Fehr et. al.²²⁾은 99%로 생물 식물여과상의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율이 역시 큰 것으로 보고 되고 있다. 이것은 + 전기를 띄고 있는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 - 전기를 띄고 있는 제올라이트 표면에 치환되기 쉽기 때문이다¹⁷⁾. 제올라이트에 의한 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거효율은 지속적으로 유지되었는데 이것은 하수가 연속적으로 주입되는 것이 아니라 간헐적으로 주입되었기 때문에 하수와 함께 유입된 암모니아성 질소가 먼저 양이온 치환용량이 대단히 높은 제올라이트에 치환되고, 하수가 주입되지 않는 230분 동안 제올라이트에 흡착된 암모니아성 질소가 생물학적 재생에 의하여 탈착 및 질산화 되어 원래의 제올라이트

치환능이 회복되었기 때문이었다¹⁷⁾. 이것으로 보아 제올라이트를 이용하여 하수를 처리할 때 암모니아성 질소의 제거가 가능할 것으로 예측된다. NH₄⁺-N도 부하량이 증가할수록 제거량도 증가하였다. 회귀직선식 $y = 0.9968x + 0.0009$, $R^2 = 1$ 이었다(Fig. 21).

요 약

제올라이트를 식물 여과상의 여재로 사용가능성을 평가하고 설계 인자를 얻기 위하여 식물을 식재하지 않고 제올라이트만 칼럼에 충전하여 유기물, 인 질소 등의 제거효율 분석하여 최적 수리학적 부하, 최적 여재의 입경범위 결정 그리고 원수의 상·하향류 주입에 따른 제거효율을 비교하였다. 그 결과는 다음과 같다.

입경 범위 0.5~1 mm와 1~3 mm인 두 종류의 제올라이트를 부피비 1 : 1로 혼합하여 높이 1 m에서 수리학적 부하 53, 113, 160, 314, 450, 667 L/m²·d로 변화시키며 실험한 결과 수리학적 314 L/m²·d에서 COD_{Cr}, 94.63%, T-P 41.41%, T-N 90.46%과 NH₄⁺-N 99.75% 정도로 안정적으로 제거되었다. 제올라이트 입경 0.5~1 mm와 1~3 mm의 혼합비를 1 : 1(I), 1 : 3 (II), 1~3 mm만을 여재(III)로 사용하여, 수리학적 부하 314 L/m²·d로 동일하게 각 칼럼에 주입한 결과 T-N과 NH₄⁺-N은 입경의 변화에 관계없이 87%, 99%이상의 높은 제거율을 보였고, COD_{Cr}의 경우 I, II에서 89%이상의 높은 제거율을 보였다. 반면 T-P의 경우는 입경에 관계없이 56.42~58.71% 제거되었다. 그러나 1~3 mm인 제올라이트에서 제거효율이 약간 좋지 않아 두 제올라이트를 1 : 1로 혼합한 여재가 적합하였다. 수리학적 부하 314 L/m²·d, 제올라이트 입경 0.5~1 mm와 1~3 mm를 1 : 1로 혼합한 여재 높이 100 cm에서 원수를 하향류 및 상향류로 주입하면서 하향류 20, 40, 80, 100 cm, 상향류 20, 40, 60, 80, 100 cm에서 시료를 채취하여 분석한 결과 모두 원수가 주입되는 부근 여재 높이 20 cm에서 가장 많이 제거되었다. 상향류 보다 하향류로 원수를 주입했을 때 제거효율이 높았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 '98년도 국제공동연구과제(No. 986-1200-003-2)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 이준호 (1999) 막분리조합 소형오수정화 시스템에서의 유기물 및 질소·인 제거에 관한 연구, 창원대학교 대학원, 1-2.
2. 大橋治, 田中康· (1996) 農村水域における水質保全, 農土誌, 64(4), 357-363.
3. Metcalf & Eddy (1991) *Wastewater Engineering : Treatment, Disposal, Reuse*, Third Edition, McGraw-Hill,

- New York, NY, USA. p.901-982.
4. Crites, R. W., Dombeck, G. D., Waston, R. C. and Williams, C. R. (1997) Removal of metals and ammonia in constructed wetlands, *Water Environment Research*, 69(2), 132-135.
5. Reed, S. C., Crites, R. W. and Middlebrooks, E. J. (1995) *Natural systems for waste management and treatment*, 2nd ed. McGraw-Hill Inc., New York
6. Richardson, C. J. (1985) Mechanism controlling phosphorous retention capacity in freshwater wetlands, *Science*, 228, 1424-1427
7. Reedy, K. R. and D'angelo, E. M. (1994) Soil processes regulating water quality in wetlands, In *Global Wetlands ; Old World and New*. W. J. Mitch(Ed.), Elsevier Science B. V., Amsterdam, The Netherlands, 309.
8. Von Felde, K. and Kunst, S. (1996) N- und CSB-Abbau in vertikal durchströmten Bodenfiltern.
9. Fehr, G. and Schuette, H. (1996) Leistungsfähigkeit intermittierend beschickter, bepflanzter Bodenfiltern, *gwf-Wasser/Abwasser*, 137, Nr. 8, 401-409.
10. 안태석 (1997) 골프장 수질관리를 위한 인공습지 이용에 관한 연구", 연강재단환경학술 논문집, p.347-352.
11. 이종현, 남해욱, 김영규, 박태주 (1998) 복합 생물막 반응기를 이용한 하수처리시 인 제거 특성", *한국물환경학회지*, 14(2), 129-135.
12. 수질오염공정시험법 (1999) 도서출판 동화기술.
13. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Ed., APHA, AWWA, WPCF.
14. 박춘식, 정성교, 한건모, 송무효, 전용백, 최용규, 정진호, 옥치남, 장정옥, 정진교, 신중보, 이만열, 이대명 (1996) 토질시험법, 도서출판 새문.
15. ATV-Regelwerk: Abwasser·Abfall (1998) Arbeitsblatt ATV-A262, Grundsätze fuer Bemessung, Bau und Betrieb von Pflanzenbeeten fuer kommunales Abwasser bei Ausbaugroessen bis 1,000 Einwohnerwerte, ISBN 3-927729-42-6, Hennef.
16. 김양, 김덕수, 장세복, 박상운 (1996) 포항산 천연 제올라이트와 합성 제올라이트에 의한 금속이온의 제거, *대한환경공학회지*, 18(5), 587-589.
17. 유승웅 (1997) Zeolite를 이용한 질소·인 동시제거 공정개발, 삼성물산 건설부문기술연구소, p.41-50.
18. Hammer, M. J. (1977) *Water and Wastewater Technology*, SI Version, John Wiley & Sons Co.
19. Wissing, F. (1995) *Wasserreinigung mit Pflanzen*, E. U. Verlag Eugen Ulmer.
20. Platzer, C. (1998) Entwicklung eines Bemessungsansatzes zur Stickstoffelimination in Pflanzenklaeranlagen, *Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Nr. 6*, Technische Univer-

sitaet Berlin.

21. Bahlo, K (1997) "Reinigungsleistung und Bemessung von vertikal durchstroemten Bodenfiltern mit Abwasserrezirkulation", Fachbereich Bauingenieur- und Vermessungswesen der Universitaet Hannover, doctoral dissertation.
 22. Fehr, G. and Schuette, H. (1990) "Leistungsfaeihigkeit intermittierend beschickter, beplanzter Bodenfilter", 21. Wassertechnische Seminar, Pflanzenklaeranlagen - Besser Als Ihr Ruf?, Institut fuer Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der Technischen Hochschule Darmstadt, p.197-225.
-