

## 소규모 오수처리 시스템에서의 제올라이트에 의한 질소 제거

### Nitrogen Removal using Zeolite at On-site Wastewater Treatment System

방 천 희\* · 권 순 국\*\*

Bang, Cheon Hee · Kwun, Soon Kuk

#### Abstract

Recently, absorbent biofilters, which are inexpensive and easy to manage, have been supplied to the rural areas, but have limitations in removing the nutrients effectively. Accordingly, as an alternative plan, natural zeolites were arranged in front or at the rear of the absorbent biofilters, and their removal efficiency for nitrogen and, ultimately, their applicability to the on-site wastewater treatment system were studied. Furthermore, the same experiments were carried out on artificial zeolites, made from coal ashes at National Honam Agricultural Experiment Station, to compare natural zeolites with artificial ones.

Treated wastewater through the Absorbent Biofilter showed 22.6% nitrogen removal efficiency, while 64.6% was attained when natural zeolites were placed in front of the absorbent biofilters (Zeolite-Aerobic process). As an addition, phosphorus was also efficiently removed. On the other hand, Aerobic-Zeolite process, which arranged natural zeolites at the rear of the biofilters, did not have significantly higher nitrogen removal as compared to the treatment using only the absorbent biofilters. Furthermore, upon regeneration of the natural zeolite, the ion exchange rate was found to increase over 10% as compared to before regeneration. Our results show that natural zeolites, applied to the on-site wastewater treatment system through the Zeolite-Aerobic process, not only increase the removal efficiency of nutrients, but, by choosing the appropriate regeneration time, can also be cost-effective. Artificial zeolites, on the other hand, though more efficient in removing nutrients, cannot be regenerated and, therefore, are not cost-effective.

*Keywords : On-site wastewater treatment system, Ion exchange artificial zeolite, Natural zeolite, Absorbent biofilter*

\* 한국건설기술연구원

\*\* 서울대학교 농업생명과학대학

\* Corresponding author. Tel.: +82-31-910-0593

fax: +82-31-910-0251

E-mail address: chuni-7@kict.re.kr

## I. 서 론

전국의 상수원 수질의 악화로 정부에서는 상수원 보호구역뿐만 아니라 근본적인 하천수질의 정화를 위해 전국적인 규모로 각종 오염원에 대한 대책을 마련 중에 있다. 그러나, 도시지역에 비해 상대적으로 관심을 적게 받아온 농촌지역은 인구가 분산되어 있어 대규모 하수종말처리시설 보다는 소규모 하수처리 시스템의 도입이 불가피한 실정이다.<sup>12),13)</sup>

일반적으로 농촌의 소규모 하수처리 시스템은 순회관리 방식으로 높은 처리효율이 유지되면서 수질 기준을 만족할 수 있어야 하고, 경제적이면서 유지관리가 쉬워야한다.<sup>12),13)</sup>

지금까지 농촌에 보급된 소규모 오수처리시설에는 주로 접촉폭기법과 모관침윤트렌치법이 많은 실적을 가지고 있으며 최근에는 일본의 합병정화조가 도입되어 여러 가지 상품명으로 보급되고 있다. 그러나 이러한 방법들은 처리효율, 소음, 경제성, 유지관리 등에 부분적인 문제가 있는 것으로 알려져 있다. 이에 최근 서울대 농업수리연구실에서는 흡수성 바이오필터를 이용한 농촌 소규모 오수처리 시설에 관한 연구를 실시하고 있으며 그 결과 설치비용이 저렴하고 유지관리가 용이하며, 유출 BOD 및 SS 농도가 우리나라 오분법의 특정지구(상수원 보호구역)의 방류수 기준에 적합함을 입증하였으나, 영양염류(T-N, T-P)의 제거에 있어서는 한계가 있음을 보고한 바 있다.<sup>12),13)</sup>

일반적으로 인 제거법에는 응집침전법, 정석탈인법, 철 접촉재 침전탈인법, 토양흡착법, 생물학적 탈인법 등이 있고, 질소 제거법에는 물리적 처리법, 생물학적 처리법, 화학적 처리법 등이 있다. 물리적 처리방법으로는 air stripping, 역삼투, 전기투석에 의한 제거방법 등이 있고, 생물학적 방법으로는 질산화-탈질에 의한 제거방법이 많이 사용되고 있다. 화학적 제거방법에는 파괴점 염소주입, 이온교환에 의한 암모니아의 선택적 처리방법 등이 있다.

<sup>9),11),18),19),20)</sup> 따라서, 각 제거법의 장단점을 파악하여 적용하고자 하는 대상지역의 특징을 적절히 이용할 수 있는 제거법을 선택하는 것이 무엇보다도 중요하다. 본 연구에서는 농촌지역이 유지관리가 쉬워야 하고, 상대적으로 온도변화에 민감하지 않아야 하는 점을 고려하여 이온교환법에 의해 암모니아성 질소를 제거하고자 한다.<sup>11)</sup>

이온교환에 의한 암모니아성 질소 제거법은 인공 이온교환수지를 이용한 방법과 천연 이온교환수지를 이용한 방법으로 구분할 수 있다. 기존의 인공 유기수지는 특정 양이온에 대한 선택성을 크게 높일 수 있다는 장점이 있는 반면, 수지의 소요량이 많을 경우 그 비용이 크게 증가하는 단점이 있었다.<sup>9)</sup> 그러나 최근 호남작물시험장에서 화력발전소의 폐석탄재와 응고제로 시멘트를 사용하여 제조한 인공제올라이트는 경제성과 중금속 및 질소, 인 제거에 효과가 있음을 입증한 바 있다.<sup>14),15)</sup>

본 연구에서는 흡수성 바이오필터의 영양염류 제거의 한계를 극복할 수 있는 대안으로서 제올라이트를 흡수성 바이오필터 시스템에 연결하여 소규모 오수처리에서의 영양염류 제거에 적용성을 검토하고자 한다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험재료

#### 가. 천연제올라이트

본 연구에 사용된 천연제올라이트는 화학식이  $(K, Ca, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6H_2O$ 인 Clinoptilolite이다. 재료는 St. Cloud Mining 회사의 제품으로 녹는점이 982°C이고 비중이 1.91, 공극률은 0.58이다. 실험에 사용한 제올라이트는 체분석을 통하여 ASTM 8×10 mesh를 취사선택한 후 탈이온화된 증류수를 이용하여 세척하였으며, 표면에 붙어 있는 미립자와 불순물을 완전히 제거하기 위해 3일 정도 증류수에 담가두었다가 6~7회에 걸쳐 세척



Fig. 1 SEM micrograph for zeolite ( $\times 100,000$ )<sup>9)</sup>

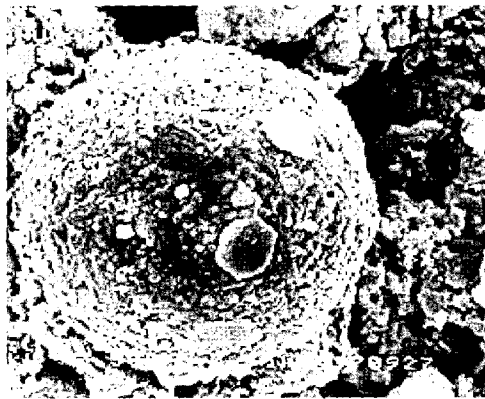


Fig. 2 SEM micrograph for granular artificial zeolite ( $\times 7,500$ )<sup>15)</sup>

해서 105℃에서 건조 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.<sup>20)</sup> Fig. 1은 본 실험에 사용된 천연제올라이트의 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope ; SEM) 사진이다.

나. 인공제올라이트

전북 익산소재의 호남작물시험장에서 제조한 것으로 분말형 인공제올라이트에 응고물질을 1/5~1/3 가량 넣고 함수율을 30%로 조절하여 압축성

형하면 입상형 인공제올라이트가 제조된다. 이를 호남작물시험장에서 시험한 결과에 의하면 응고물질의 혼합율이 낮을수록 양이온 치환능이 높아 폐수 중 중금속 등 양이온 제거능이 우수하였으나 입상형 인공제올라이트의 경도가 저하되며, 입상인공제올라이트는 크고 작은 공극이 혼재하고 있어 오폐수 처리시 부유물의 흡착이나 미생물의 서식지로서 활용이 기대된다고 밝히고 있다.

다. 흡수성 바이오필터(absorbent biofilter)

흡수성 바이오필터는 Waterloo Biofilter System의 여재로 사용된 것으로 경량의 변형이 쉬운 발포성 플라스틱 통기체로 구형의 빈 공간은 제조 과정에서 형성된 이산화탄소 공기방울에 의해 만들어진다. 이 공기방울이 서로 연결된 공극을 형성시키고 이 공극들을 얇은 플라스틱 기둥에 의해 분리 지지된다. 모래 입자에 비하여 넓은 표면적을 형성하여 더 많은 양의 폐수가 체류할 수 있는 공극을 가지고 있다. 또한 구조적으로 2차적으로 가공된 open cell 형태를 사용하였다. Fig. 3은 흡수성 바이오필터의 전자현미경사진으로서 플라스틱 기둥사이로 넓은 공간이 존재하고 모양이 규칙적으로 배열된 것을 볼 수 있다. 본 실험에 사용된 여재의 크기는 1.25 cm $\times$ 1.25 cm $\times$ 1.25 cm의 정육면체이다.

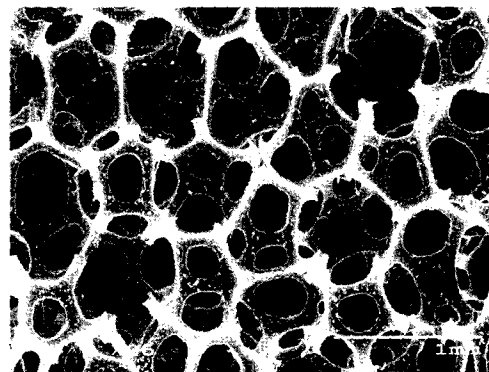


Fig. 3 SEM micrograph for absorbent biofilter ( $\times 42$ )<sup>9),10)</sup>

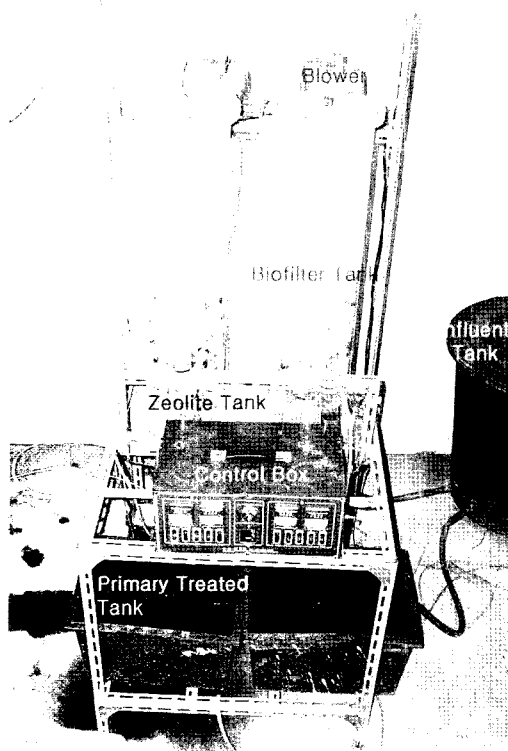


Fig. 4 Photograph of the experimental system (Zeolite-Aerobic process)

## 2. 실험장치

본 연구의 실험을 위한 장치의 구조는 Fig. 4에서 보이는 바와 같이 크게 호기조(Biofilter Tank), 제올라이트조(Zeolite Tank), 제어판(Control Box)로 구성된다. 호기조는 투명한 아크릴로 제작된 원통형으로 지름 20 cm, 높이 82 cm의 크기이다. 여상 중간에 여재의 눌림을 방지하고 유입수가 벽을 타고 흐르는 것을 방지하기 위해 칸막이를 설치하였다. 여재는 60 cm의 높이에 체적은 0.019 m<sup>3</sup>(19L)의 양이 채워졌다. 또한 실험장치 내부에서 호기성분해가 잘 이루어지도록 air fan을 상단에 연결하여 일정한 양의 공기가 유입되도록 해 놓았다. 제올라이트조는 상향(上向)의 흐름이고, 펌프를 이용하여 간헐적으로 유입수를 넣어준다. Tank

내의 분사기를 통하여 위로 고루 분사된 후 여재(천연제올라이트, 인공제올라이트)를 통과하여 유출구로 나오게 된다.

제올라이트조(Zeolite Tank)는 높이 40 cm, 직경 4 cm이다.<sup>14)</sup> 여재 높이는 8 cm의 높이에 체적은 0.0001 m<sup>3</sup>(0.1 L)의 양이 채워졌다. 이 때 천연제올라이트는 약 81.2 g이고, 인공제올라이트는 약 72.7 g이다. 제어판은 호기조와 제올라이트조에 유입되는 양을 적절히 조절하기 위하여 제작 설치하였다. 조절방식은 간헐적으로 유입시키는 방법으로 정해진 시간동안에 일정시간동안 작동하게 하는 것인데 각 호기조와 제올라이트조에 대한 타이머를 각각 따로 설치하여 운영하였다.

또한, 호기조와 제올라이트조사이에 저류조를 두어 유량이 원활히 유입되도록 해 놓았다.

## 3. 실험방법

### 가. 공시오수

실험실 규모로 이루어진 본 실험에서는 일반 가정오수가 일정한 농도를 유지 못하는 단점과 실험의 특성상 농도의 유동적인 변화를 요구하는 이유로 오수를 제조하여 사용하기로 하였다. 농촌지역의 일반적인 가정하수 농도는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 12.8~29.7 mg/L, BOD 49.8~373.1 mg/L의 범위를 나타내며, 대체로 평균농도는 BOD 120 mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 20 mg/L를 나타내고 있는 것으로 이 등(1997)에 의해 보고되고 있다. 따라서, 기본 하수 농도는 장치 내에 유입한 시점에서 BOD 120 mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 20 mg/L가 되도록 조정하였고, 실험의 진행에 따라 암모니아 농도만 변화시켰다. 인공하수 구성성분은 Table 1과 같다.

### 나. 수질분석항목 및 수질분석방법

수질 측정항목은 하천의 수질오염과 호소의 부영양화에 많은 영향을 미치는 영양물질 위주로 수질 항목을 정하였다. 측정항목은 온도, pH, DO,

Table 1 The Composition of artificial sewage

Composition	Concentration (mg/L)
Glucose	100
Bacto-peptone	100
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	56
NaHCO <sub>3</sub>	250
KCl	7
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	40
MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	5
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	2.2
CaCl <sub>2</sub>	4

COD, T-P, Org-N, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, T-N 등 10개 항목이다. 모든 분석은 Standard Methods에 따라 측정하였다.<sup>2),3)</sup>

#### 다. 실험방법

##### 1) Zeolite-Aerobic 공정

인공오수에 함유된 암모니아성 질소를 제거하기 위해 천연제올라이트와 인공제올라이트로 115초 동안에 2초 작동시킴으로써 약 10 BV/h로 오수를 유입시킨 뒤 저류조로 제올라이트에 의해 처리된 유출수를 담는다. 그렇게 처리된 오수를 다시 772초 동안에 2초 작동시켜 호기조로 유입시켜 유기물을 제거한다. 호기조의 제거용량은 하루 20 L/day이다.

암모니아성 질소의 제거 특성을 파악하기 위해 최초 20 mg/L의 농도에서 매 한시간 간격으로 sampling 하였고, 제올라이트의 암모니아 농도에 따른 제거효능을 파악하기 위해 40 mg/L와 60 mg/L로 확대하여 실험을 동일하게 수행하였다. 또한, 호기조를 통과한 유출수를 Sampling하여 Zeolite-Aerobic 공정(Z/A 공정)을 행하였을 경우의 수질특성을 파악하였다.

##### 2) Aerobic-Zeolite 공정

이 공정은 인공오수를 호기조에 먼저 유입시키고 처리된 유출수를 제올라이트조에 의해 처리하는 것으로서, 제올라이트에 의한 처리를 극대화하기 위해서는 질산화율이 상대적으로 적어야 한다. 이유는 질산화율이 커질 경우 상대적으로 암모니아성 질소가 작아짐에 따라 제올라이트에서 제거할 수 있는 양이 적게 되고 그럼으로써 질소제거효율이 떨어지는 원인이 되기 때문이다. 따라서, 호기조는 422초 동안에 2초 작동시킴으로써 질산화를 줄이려고 하였다. 이 때 호기조의 제거용량은 약 0.0367 m<sup>3</sup>/day(36.7 L/day)이다. 제올라이트조는 Z/A 공정과 마찬가지로 115초 동안에 2초 작동시켜서 약 10 BV/h로 오수를 유입시켰다.

A/Z 공정(Aerobic-Zeolite 공정)은 Z/A 공정과 비교하기 위해 암모니아성 질소 20 mg/L의 농도에서만 실험을 실시하였으며 매 한시간 간격으로 sampling을 실시하였다. 또한, 호기조를 통과한 유출수를 sampling하여 A/Z 공정을 행하였을 경우의 수질특성을 파악하였다.

##### 3) 제올라이트 재생실험

제올라이트의 재생은 화학적 재생, 생물학적 재생과 열적재생으로 분류할 수 있다. 본 실험에서는 제올라이트의 재생 시 이온교환용량을 확인하여 재생하지 않았을 때와 서로 비교하기 위한 것이므로 속성 재생법인 화학적 재생을 택하여 실험하였다. 송(1998)은 농도가 높을수록, 양이 많을수록, 접촉시간이 길수록 효과가 좋다고 밝히고 있다. 그러나, 농도는 일정수준에 이르면 그 이상의 농도에 있어서는 차이가 거의 없다고 밝히고 있다. 따라서, 본 실험에서는 유 등(1997)은 최대효율을 나타낸 1.0N NaOH의 250 mL의 제올라이트를 넣어서 약 12시간정도 재생을 실시하였으며, 재생 후 증류수로 10회 세척을 한 후 105℃에서 건조 후 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 암모니아성 질소제거 특성

A/Z 공정의 실험결과 자료를 살펴보면 흡수성 바이오필터에 의해 제거되는 총 질소는 Table 7에 서와 같이 23.3%, 22.1%로서 평균적으로 약 22.7%의 제거효율을 보이고 있다. 즉, 흡수성 바이오필터만을 사용했을 경우 질소가 제대로 처리가 되지 않음을 알 수가 있다. 이는 흡수성 바이오필터를 prototype으로 실험한 결과로서 권과 윤(1999)이 보고한 T-N 제거율 31.0%, T-P 제거율 28.6%가 본 연구의 결과와 비슷하다는 것을 알 수가 있었다. 따라서, 흡수성 바이오필터만으로 오수를 처리할 경우 최근 강화되고 있는 T-N, T-P 수질기준에 적합한 농도로 방류하는 것은 어려울 것으로 사료된다. 본 연구는 제올라이트를 사용하여 흡수성 바이오필터가 처리하기 어려운 영양염류를 제거하고자 하는 것으로 먼저 천연제올라이트와 인공제올라이트의 이온교환 특성에 대해 살펴 보기로 한다.

#### 가. 천연제올라이트

암모니아 농도에 따른 천연제올라이트의 이온교환 특성은 Fig. 5와 같다. 암모니아 농도가 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L로 높아짐에 따라 평형치에 도달하는 시점이 달라짐을 알 수가 있는데, 이는 천연제올라이트 질량당 암모니아의 이온교환량이 한정적이기 때문인 것으로 사료된다. 또한 전형적인 S자형의 곡선형태로 이온교환이 일어나고 있음을 알 수가 있다.

파과가 발생하는 점을 유출수의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도가 유입수의 50%일 때로 상정할 때, 운전기간 전체에 대한 천연제올라이트 조 내에서 총제거량과 파과점까지의 유효용량은 Table 2와 같다. 여기서 유입수의 암모니아 농도를  $C_0$ , 샘플시 유출수의 암모니아 농도를  $C$ 라고 한다. 운전기간에 있어서의

Table 2 Effect of ammonia concentration on ammonium exchange capacity of zeolite column (in natural zeolite)

Ammonia Conc. (mg/L)	Total capacity		Effective capacity	
	Through-put (BV)	Capacity (mg/g-zeolite)	Through-put (BV)	Capacity (mg/g-zeolite)
20	195	0.91	18	0.27
40	199	0.79	10	0.24
60	192	0.49	6	0.07

Remark) · BV(Bed Volume) = 0.1 liter  
 · Flow rate = 10 BV/h  
 · Effective capacity : assumption in  $C/C_0 = 0.5$

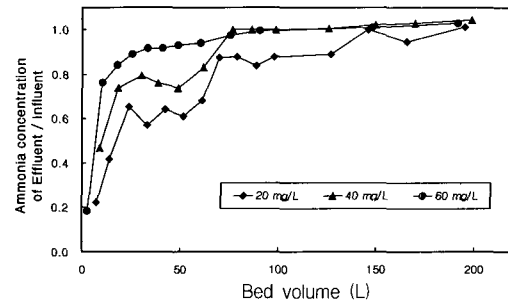


Fig. 5 Effect of ammonia concentration on ammonium breakthrough (in natural zeolite)

총 이온교환 용량은 유입수의 암모니아 농도가 높아짐에 따라 0.91 mg/g-zeolite에서 0.49 mg/g-zeolite으로 낮아짐을 알 수가 있다. 또한, 유효이온교환용량은 0.27 mg/g-zeolite에서 0.07 mg/g-zeolite으로 유입수의 암모니아 농도가 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 한편, 송(1998)은 10×14 mesh의 10 BV/h에서 총 이온교환 용량이 6.35 mg/g-zeolite이고, 파과가 발생하는 점을  $C/C_0=0.2$ 라고 할 때 3.59 mg/g-zeolite라고 보고하고 있어 본 연구에서보다 다소 높은 수치를 보이고 있으나, 이온교환형태는 S자형을 나타낸다고 보고하고 있어 양상은 비슷하게 나타나고 있음을 알 수가 있었다.

나. 인공제올라이트

암모니아성 질소 농도에 따른 인공제올라이트의 이온교환 특성은 Fig. 6과 같다. 인공제올라이트의 이온교환의 양상은 천연제올라이트의 형태와 상당히 유사한 것으로 나타났다. 또한, 천연제올라이트의 경우와 마찬가지로 파과가 발생하는 점을 유출수의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 농도가 유입수의 50%일 때로 상정할 때, 운전기간 전체에 대한 인공제올라이트의 칼럼내에서 총제거량과 파과점까지의 유효용량은 Table 3과 같다. 운전기간에 있어서 암모니아성 질소 농도가 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L로 증가함에 따라 총 이온교환 용량은 0.61 mg/g-zeolite, 1.73 mg/g-zeolite, 1.34 mg/g-zeolite으로 나타났으며, 유효이온교환용량은 0.12 mg/g-zeolite, 0.57 mg/g-zeolite, 0.43 mg/g-zeolite으로 나타났다. 이로써 인공제올라이트는 암모니아성 질소 농도가 높아짐에 따라 이온교환 용량이 다소 증가하는 경향을 보임을 알 수가 있었다. 한편, 이 등(1998)에 따르면 인공제올라이트는 암모니아성 질소를 90.3% 제거하고, 천연제올라이트는 99.6% 제거한다고 보고하고 있어 본 실험의 결과와는 차이가 있는 것으로 나타났지만, 이는 실험방법의 차이가 원인이라고 생각된다. 즉, 본 실험은 오수를 통과시켜서 접촉시간이 약 10분 정도로 짧았던 반면에 이 등(1998)은 제올라이트 대비 오수를 40배 가량 넣고 24시간 진탕 후의 농도를 측정 한 것이므로 질소제거에서 차이가 발생하였다고 판단된다.

또한, 본 연구에서 천연제올라이트와 인공제올라이트를 비교 분석한 결과 천연제올라이트는 저농도(20 mg/L)를 유입하였을 때 0.91 mg/g-zeolite로서 인공제올라이트의 0.61 mg/g-zeolite보다 많은 양의 암모니아성 질소를 제거하였다. 그러나, 고농도인 40 mg/L와 60 mg/L에서는 인공제올라이트가 천연제올라이트보다 총 이온교환용량뿐만 아니라 유효이온교환용량에서도 큰 효과를 거두고 있음을 알 수 있었다.

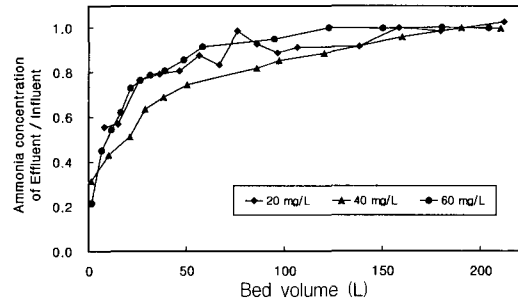


Fig. 6 Effect of ammonia concentration on ammonium breakthrough (in artificial zeolite)

Table 3 Effect of ammonia concentration on ammonium exchange capacity of zeolite column (in artificial zeolite)

Ammonia Conc. (mg/L)	Total capacity		Effective capacity	
	Through-put (BV)	Capacity (mg/g-zeolite)	Through-put (BV)	Capacity (mg/g-zeolite)
20	212	0.61	10	0.12
40	210	1.73	20	0.57
60	204	1.34	10	0.43

Remark) · BV(Bed Volume) = 0.1 liter  
 · Flow rate = 10 BV/h  
 · Effective capacity : assumption in C/Co = 0.5

2. 공정변화에 의한 질소제거 특성

가. Zeolite-Aerobic 공정

Z/A 공정의 질소제거 특성을 점검하는 것으로서 결과가 Table 4, Table 5, Table 6에 요약되어 있다. 여기서, 각 제거율 계산은 최초 유입수 중 각 조에서 제거된 양을 계산한 것이다.

암모니아성 질소농도에 따른 COD 제거율은 암모니아성 질소농도 20 mg/L에서만 천연제올라이트 41.9%, 인공제올라이트 29.6%로 차이를 보일 뿐 40 mg/L와 60 mg/L에서는 COD 제거율에서 거의 차이가 없음을 알 수가 있었다. 따라서, 천연제올라이트와 인공제올라이트의 유기물 제거는 암모니아성 질소와는 무관하게 이루어진다. Johnson

**Table 4 Water quality characteristic of Zeolite-Aerobic process in the standard ammonia concentration**

		COD (mg/L)		T-N(mg/L)					PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/L)		
		Average	Removal rate (%)	Org-N (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	T-N (mg/L)	Removal rate (%)	Average	Removal rate (%)
Influent		270	-	7.0	20.2	0.1	1.2	28.5	-	12.1	-
Natural	Zeolite	157	41.9	3.4	14.9	0.0	1.5	19.8	30.5	6.5	46.4
	Biofilter	66.8	75.3	1.8	0.8	0.3	7.2	10.1	64.6	1.9	84.3
Artificial	Zeolite	190	29.6	4.0	17.3	0.1	1.4	22.8	19.9	2.8	76.9
	Biofilter	50.0	81.5	0.8	1.1	0.1	7.8	9.8	65.5	0	100

Remark) · Standard ammonia concentration ≅ 20 mg/L

· COD removal rate (%) = each tank COD concentration / influent COD concentration \* 100

· T-N removal rate (%) = each tank T-N concentration / influent T-N concentration \* 100

· PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P removal rate (%) = each tank PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P concentration / influent PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P concentration \* 100

**Table 5 Water quality characteristic of Zeolite-Aerobic process in the double standard ammonia concentration**

		COD (mg/L)		T-N(mg/L)					PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/L)		
		Average	Removal rate (%)	Org-N (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	T-N (mg/L)	Removal rate (%)	Average	Removal rate (%)
Influent		270	-	13.6	38.4	0.1	1.4	53.5	-	14.2	-
Natural	Zeolite	158	41.5	12.2	30.3	0.1	1.3	43.9	17.9	11.5	19.0
	Biofilter	56.5	79.1	2.7	16.5	0.7	4.2	24.1	55.0	0.8	94.4
Artificial	Zeolite	157	41.9	8.2	23.7	0.1	1.0	33.0	38.3	7.1	50.0
	Biofilter	46	83.0	1.8	16.9	0.6	3.8	23.1	56.8	0.2	98.6

Remark) · Double standard ammonia concentration ≅ 40 mg/L

**Table 6 Water quality characteristic of Zeolite-Aerobic process in the triple standard ammonia concentration**

		COD (mg/L)		T-N(mg/L)					PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/L)		
		Average	Removal rate (%)	Org-N (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	T-N (mg/L)	Removal rate (%)	Average	Removal rate (%)
Influent		250	-	15.1	56.0	0.1	1.1	72.3	-	14.8	-
Natural	Zeolite	177	29.2	11.2	48.5	0.1	1.2	61.0	15.6	9.6	35.1
	Biofilter	61.2	75.5	2.8	34.0	0.2	15.0	52.0	28.1	1.6	89.2
Artificial	Zeolite	187	25.2	11.3	40.3	0.1	1.1	52.8	27.0	1.1	92.6
	Biofilter	58.9	76.4	2.9	33.0	0.2	8.4	44.5	38.5	0.2	98.6

Remark) · Triple standard ammonia concentration ≅ 60 mg/L



and Sieburgh(1974)는 유기물이 존재할 때에 처리용량이 줄어든다고 하여 유기물의 간섭효과를 제시한바 있어 유기물 양의 차이에 대해 무시할 수는 없을 것으로 여겨진다.

또한, 인 제거율의 경우 천연제올라이트는 19.0~46.4%로서 인공제올라이트의 50.0~92.6%에 비해 상대적으로 낮은 제거효과를 보임을 알 수가 있었다. 하지만, 인은 제거성향이 암모니아성 질소의 이온교환 성향과는 무관하게 진행되고 있음을 볼 때 인이 이온교환을 방해하지 않는 것으로 생각된다. 특히 Z/A 공정에서의 인 제거는 최종적으로 천연제올라이트의 경우 84.3~94.4%, 인공제올라이트의 경우 98.6~100%로서 인을 제어하는 데 상당한 효과를 거둘 수 있을 것으로 기대된다.

T-N의 경우 암모니아성 질소가 60 mg/L일 때 제거율이 각각 천연제올라이트-호기조의 경우 28.1%, 인공제올라이트-호기조의 경우 38.5%로서 20 mg/L일 경우 64.6%, 65.5%보다 제거율이 저하됨을 알 수 있었다. 이는 암모니아성 질소가 60 mg/L일 때의 제거율이 천연 제올라이트-호기조의 경우 39.3%, 인공 제올라이트-호기조의 경우 41.1%로서 20 mg/L의 각각 96.0%, 94.6%보다 제거율이 낮아서 생기는 현상으로 사료된다. 따라서, 시스템의 T-N 제거율을 높이기 위해서는 제올라이트의 암모니아성 질소에 대한 이온교환 용량을 높여주어야 하기 때문에 유효이온교환용량의

시점(C/Co값)을 유입수의 질소농도와 수질기준에 맞추어 결정하여 교체하거나 재생해야 한다.

전체적으로 Z/A 공정의 경우 암모니아성 질소 농도가 20 mg/L와 40 mg/L에서 천연제올라이트-호기조와 인공제올라이트-호기조가 비슷한 제거효율을 보이나, 60 mg/L의 경우 인공제올라이트를 사용할 때에 약 10%정도 높은 질소 제거성향을 보이고 있어 제올라이트조에 인공제올라이트를 사용할 때 전반적으로 높은 제거효과를 보일 것으로 추정된다.

나. Aerobic-Zeolite 공정

A/Z 공정은 Z/A 공정과 질소제거효과를 비교하기 위하여 행한 실험으로서 암모니아성 질소 20 mg/L에 대해서만 실험하였고, 그 실험결과는 Table 7과 같다. 전체적으로 COD의 경우 호기조-천연 제올라이트와 호기조-인공제올라이트가 각각 79.2%, 78.8%의 제거효율을 보이고 있으나, 이는 대개 호기조에서 각각 78.1%, 77.7%를 제거함으로써 제올라이트 자체에 유기물에 의한 간섭효과를 최대한 줄이는 효과를 보였던 것으로 추정된다. 그러나 A/Z 공정은 T-N의 경우 호기조에서 호기조-천연제올라이트가 23.3%, 호기조-인공제올라이트가 22.1% 제거하여 전체 T-N 제거율의 각각 84.7%, 78.9%를 차지하고 있다. 따라서, 호기조를 통과한 오수 중에 함유되어 있는 잔여 질소

Table 7 Water quality characteristic of Aerobic-Zeolite process in the standard ammonia concentration

	COD (mg/L)		T-N(mg/L)						PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/L)		
	Average	Removal rate (%)	Org-N (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	T-N (mg/L)	Removal rate (%)	Average	Removal rate (%)	
Influent	260	-	11.8	21.3	0.1	1.2	35.3	-	12.6	-	
Natural	Biofilter	57	78.1	2.0	17.1	0.2	7.8	27.1	23.3	1.5	88.1
	Zeolite	54	79.2	1.9	15.9	0.2	7.6	25.6	27.5	1.4	88.9
Artificial	Biofilter	58	77.7	2.1	18.5	0.2	6.7	27.5	22.1	1.4	88.9
	Zeolite	55	78.8	1.9	16.9	0.2	6.4	25.4	28.0	0	100

Remark) · Standard ammonia concentration = 20 mg/L

가 제올라이트조에서 제대로 처리되지 않고 유출되는 결과를 양산하였다. Flemming(1987)에 의하면 이온교환층에서의 미생물 서식은 이온교환수지 표면에 부착되어 성장하며 원수에 존재하는 유기물을 이용하여 성장하며, 미생물의 성장은 용량의 감소를 초래한다고 제시하였다. 즉, 호기조에서 생성된 미생물이 제올라이트에 영향을 주었을 것으로 추정되며, 특히 인공제올라이트의 경우에는 Z/A에서 인 흡착이 50~92.6% 이뤄졌었기 때문에 호기조에서 생성된 NO<sub>3</sub>가 영향을 주었을 것으로 생각된다.

다. 공정비교

암모니아성 질소농도 20 mg/L의 동등한 유입수 조건에서 Z/A 공정과 A/Z 공정을 비교해 본 결과는 Table 4와 Table 7과 같다. 전체적으로 Z/A 공정은 유입수를 최초로 제올라이트조로 통과시키므로 유입수 자체 성분에 주로 영향을 받는 반면에 A/Z 공정은 제올라이트조가 호기조에서 유출될 때의 성분 변화에 영향을 받고 있어 T-N 제거율이 Z/A 공정은 천연제올라이트-호기조와 인공제올라이트-호기조가 각각 64.6%, 65.5%로서 제올라이트조에서 제거율이 각각 30.5%와 19.9%로서 차지하는 비중은 낮았으나 호기조에서 유기질소와 암모니아성 질소가 처리가 잘 이뤄졌다. 반면 A/Z 공정은 호기조-천연제올라이트와 호기조-인공제올라이트가 각각 27.5%와 28.0%로서 호기조 통과시의 23.3%, 22.1%의 제거율을 감안할 때 유출시의 성분에 의해 영향을 받았음을 짐작할 수 있었다. 따라서, A/Z 공정과 Z/A 공정을 비교했을 때 A/Z 공정은 호기조에서 유기물을 제거하여 제올라이트조에 유기물에 의한 영향은 감소되는 장점이 있는 반면 미생물의 영향을 받을 것으로 추정되며 Z/A 공정은 유기물에 의한 간섭효과가 클 것으로 판단된다.

3. 제올라이트 재생

제올라이트의 재생은 제올라이트 반응조 운영비

의 50~60%를 차지하므로 재생기술이 확립되지 않으면 실용화하기가 어렵다.<sup>16)</sup> 본 실험에서는 이온교환으로 파과점에 이른 천연제올라이트와 인공제올라이트에 대해 1N NaOH 250 mL에 넣고 각각 12시간씩 화학적 재생을 실시하였다(Fig. 7~Fig. 10과 Table 8, Table 9). Fig 10에서 볼 수 있듯이 인공제올라이트는 재생 후 유효 이온교환용량(C/C<sub>0</sub>)이 0 mg/g-zeolite로서 재생이 이뤄지지 않음을 알 수 있었다. 이는 인공제올라이트 주변에 약하게 흡착되어 있던 Na<sup>+</sup>이온이 암모니아성 질소와 대체되어 일어난 것으로 사료되며 적은 양이 흡착되어 있었기 때문에 빠르게 파과점에 이른 것으로 생각된다. 반면 천연제올라이트는 일차 재생후의 총 이온교환용량이 1.01 mg/g-zeolite으로서 재생전의 0.91 mg/g-zeolite에 비해 많은 양이 이온교환된 것을 알 수 있다. 이에 송(1998)은 4차 재생까지 실험해본 결과 약 60% 이상의 증가를 한

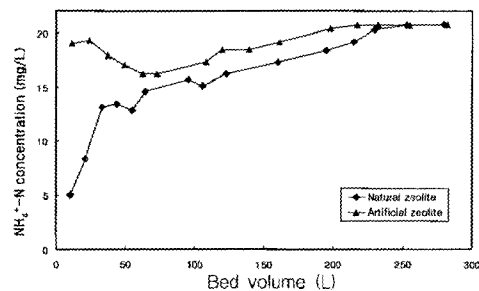


Fig. 7 Effect of regeneration of natural zeolite and artificial zeolite on ammonium concentration

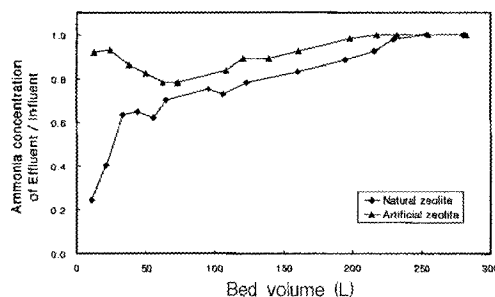


Fig. 8 Effect of regeneration of natural zeolite and artificial zeolite on ammonium breakthrough

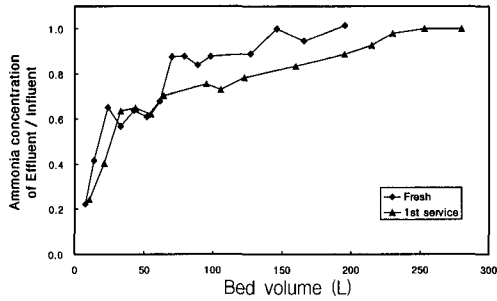


Fig. 9 Comparison of ammonium breakthrough between fresh natural zeolite and 1st regenerated natural zeolite

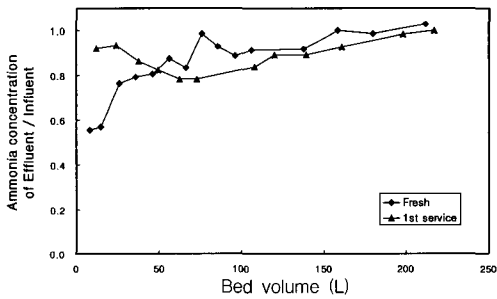


Fig. 10 Comparison of ammonium breakthrough between fresh artificial zeolite and 1st regenerated artificial zeolite

Table 8 Comparison of ammonium exchange capacity of zeolite column between fresh natural zeolite and 1st regenerated natural zeolite (in  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  20 mg/L)

	Total capacity		Effective capacity	
	Through-put (BV)	Capacity (mg/g -zeolite)	Through-put (BV)	Capacity (mg/g -zeolite)
Fresh	195	0.91	18	0.27
1st service	280	1.01	26	0.39

Remark) · BV(Bed Volume) = 0.1 liter  
 · Flow rate = 10 BV/h  
 · Effective capacity : assumption in C/Co = 0.5

다고 보고하고 있고, Jorgensen et al.(1976)은 재생전의 이온교환용량이 1.38 mg/g-zeolite 인데 비해 5회의 재생을 행한 제올라이트는 2.14mg/g-

Table 9 Comparison of ammonium exchange capacity of zeolite column between fresh artificial zeolite and 1st regenerated artificial zeolite (in  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  20 mg/L)

	Total capacity		Effective capacity	
	Through-put (BV)	Capacity (mg/g -zeolite)	Through-put (BV)	Capacity (mg/g -zeolite)
Fresh	212	0.61	10	0.12
1st service	106	0.47	0	0

Remark) · BV(Bed Volume) = 0.1 liter  
 · Flow rate = 10 BV/h  
 · Effective capacity : assumption in C/Co = 0.5

zeolite로 55% 증가한다고 보고하였다. 따라서, 재생을 함으로서 이온교환용량의 증대 효과 및 일회용이 아닌 수 회 재생을 수행함으로서 경제적으로 충분히 검토할 만한 방법이라고 판단된다. 그러나, 1차 재생 후에 천연 제올라이트는 81.2 g에서 78.7 g으로 약 3.1% 감소하였고, 인공 제올라이트는 72.7 g에서 59.8 g으로 약 17.8% 감소한 것으로 나타났다. 따라서, 재생전의 부피만큼의 양을 확보하기 위해서는 재생 후 제올라이트를 감소한 양만큼 추가해야 할 것으로 보인다.

#### 4. 소규모 오수처리에 고도처리로서 적용가능성

배출허용기준은 개별배출업소에 적용하는 규제기준으로서 환경기준과 하천의 자정능력을 감안하여 설정하고 있다. 우리나라는 수질환경보전법 제8조 및 동법 시행규칙 제8조에서 28개 항목에 대하여 폐수배출허용기준을 설정하고 있고, 지역별로 4단계(청정, 가, 나, 특례지역)로 구분하여 적용하고 있다. 배출허용기준은 수역이용상황 및 오염원분포 등을 감안하여 지역별로 차등을 두어 설정하고 있다.

본 연구결과 암모니아성 질소 농도가 고농도일 경우 제거효과가 떨어지는 점을 고려해 볼 때 청정 기준인 T-N 30 mg/L 이하와 가, 나, 특례지역의

T-N 60 mg/L 이하에 적합하도록 하는 것은 한계가 있는 것으로 드러났으나, 유효이온교환용량을 배출허용기준에 맞추어 적용시에는 가능하리라 예상된다. 또한, 질산-탈질화 방법에 비해 이온교환법은 온도영향을 비교적 받지 않는다는 장점이 있어 1년 내내 사용할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나, 제올라이트조를 오수가 최초 통과토록 할 경우 부유고형물질에 의한 폐색의 우려가 있으며, 재생할 때 전문운영자가 있어야 하는 등의 문제점이 발생할 수도 있다. 특히 인공제올라이트를 사용하기 위해서는 오래 사용할 수 있는 방법을 강구하거나 또는 천연제올라이트와는 다른 재생법을 마련해야 할 것으로 생각된다.

#### IV. 요약 및 결론

1. 흡수성 바이오필터에 의해 제거되는 T-N 제거율은 23.3%, 22.1%로서 평균적으로 약 22.7%를 보이고 있어, 흡수성 바이오필터만을 사용했을 경우 질소가 제대로 처리가 되지 않음을 알 수 있다.
2. 암모니아성 질소 농도에 따른 질소 제거효과를 살펴본 결과 천연제올라이트는 암모니아성 질소 농도가 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L에서 각각 30.5 %, 17.9 %, 15.6 %이고, 인공제올라이트는 각각 19.9 %, 38.3 %, 27.0 %로서 흡수성 바이오필터만을 사용했을 경우와 비교했을 때 근소한 차이를 보이고 있음을 알 수가 있었다.
3. 제올라이트조와 호기조를 연결하여 처리했을 경우 천연제올라이트는 28.1~64.6 %, 인공제올라이트는 38.5~65.5 %로서 호기조와 제올라이트조를 단독으로 사용할 때보다 제거효율이 배 이상 증가함을 알 수 있었다.
4. 암모니아성 질소의 농도가 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L로 커짐에 따라 천연제올라이트의 총 이온교환용량은 0.91 mg/g-zeolite, 0.79 mg/g-zeolite, 0.49 mg/g-zeolite로 이온교환용량이 암모니아성 질소의 농도에 직접적인 영향을 받은 것

으로 나타났으나, 인공제올라이트의 경우에는 0.61 mg/g-zeolite, 1.73 mg/g-zeolite, 1.34 mg/g-zeolite로서 이온교환 용량이 증가하는 경향을 보였다.

5. 인 제거율의 경우 천연제올라이트는 19.0~46.4%이고, 인공제올라이트는 50.0~92.6%로서 인 제거에 더 효과적임을 알 수가 있었으며, 특히 호기조와 연계할 경우 천연제올라이트-호기조는 84.3~94.4%를, 인공제올라이트-호기조는 98.6~100%의 제거율을 보임으로써 호기조와 연결할 경우 인공제올라이트의 인 제거효과가 더 뚜렷하게 나타남을 알 수 있었다.

6. Zeolite-Aerobic 공정과 Aerobic-Zeolite 공정을 암모니아성 질소 20 mg/L에서 비교해 본 결과 최종적인 인 제거효율은 천연제올라이트를 사용한 공정이 각각 84.3%, 88.9%이고, 인공제올라이트를 사용한 공정이 각각 100%, 100%로서 비슷한 수치를 나타내었다.

7. 천연제올라이트의 경우 재생 전의 총 이온교환용량이 0.91 mg/g-zeolite에 비해 1차 재생 후에 1.01 mg/g-zeolite로 재생했을 때 이온교환효과가 큰 것으로 나타났다.

8. 소규모 오수처리에 제올라이트를 고도처리로서 사용할 경우 암모니아성 질소 농도가 고농도일 경우 이온교환에 한계가 있는 것으로 드러났으나 이는 방류수 기준에 맞추어 재생시기를 조절해 주면 충분히 방류수 기준에 맞출 수 있을 것으로 사료된다. 그러나, 제올라이트를 오수가 최초 통과토록 할 경우 부유고형물질에 의한 폐색의 우려가 있으며, 재생할 때 전문운영자가 있어야 하는 등의 문제점이 발생할 수도 있다. 특히 인공제올라이트를 사용하기 위해서는 오래 사용할 수 있는 방법을 강구하거나 또는 천연제올라이트와는 다른 재생법을 마련해야 할 것으로 사료된다.

#### References

1. Bang, Cheon-hee. 2001. Nitrogen removal

- using zeolite at on-site wastewater treatment systems. M.S. thesis. Seoul National University. (in Korean)
2. Clesceri, Lenore S., Arnold E. Greenberg, and Andrew D. Eaton. 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater 20th Edition*. Washington DC., USA: American Public Health Association.
  3. Dongwha Technology. 1996. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Seoul, Korea: Dongwha Technology Publishing Co. (in Korean)
  4. Flemming, H. 1987. Microbial growth on ion exchangers. *Wat. Res.* 21(7): 745-756.
  5. Jowett, E. C. 1995. Use of absorbent medium in the Waterloo biofilter and nutrient removal experiments. *8th northwest On-site Wastewater Treatment Short Course*, 420-444.
  6. Jowett, E. C. and M. L. McMaster. 1995. On-site wastewater treatment using unsaturated absorbent biofilters. *Journal of Environmental Quality* 3(24): 86-95.
  7. Johnson, P. W. and J. M. Sieburgh. 1974. Ammonia removal by selective ion exchange, a backup system for microbiological filters in closed-system aquaculture. *Aquaculture*, 4: 61-68.
  8. Jorgensen, S. E., O. Libor, K. L. Graber and K. Barkacs. 1976. Ammonia removal by use of clinoptilolite. *Wat. Res.* Vol. 10: 213-224.
  9. Joo, Uk-jong. 1999. A study on the effect of filter media for sewage treatment in biofilm reactor. M.S. thesis. Seoul, Korea: Seoul National University. (in Korean)
  10. Joo, Uk-jong, Soon-Kuk, Kwun. 1999. A study on the effect of filter media for sewage treatment in biofilm reactor. *KCID Journal* 6(1): 31-38. (in Korean)
  11. Kwun, Soon-Kuk, Bok Yeong Kim, Jin Soo Kim, Tae Chul Kim, Choon Geong Yoon, Jae Choon Jung, Seong Gu Hong. 1998. Regional Environmental Engineering. Hyang Moon Publishing Co. Seoul, Korea, pp.419. (in Korean)
  12. Kwun, Soon-Kuk and Chun-Gyeong Yoon. 1999. Performance for a small on-site wastewater treatment system using the absorbent biofilter in rural areas. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 18(4): 310-315. (in Korean)
  13. Kwun, Soon-Kuk, Chun G. Yoon and Batu Kimm. 2000. Performance of a small on-site wastewater treatment system using absorbent biofilter for Korean rural community, *J. Environ. Sci. Health* A35(9): 1701-1717.
  14. Lee, Deog-bae, Kyeong-Bo, Lee, Sang-Bok, Lee, Sang-Soo, Han, and Teruo Henmi. 1998. Sorption of heavy metals from the wastewater by the artificial zeolite. *Journal of Korean Society of Soil Science and Fertilizer* 31(1): 61-66. (in Korean)
  15. Lee, Deog-bae, Kyeong-Bo, Lee, Sang-Soo, Han, and Teruo Henmi. 1998. Granulation of artificial zeolite for the simultaneous removal of nitrogen and phosphorous from the wastewater. *Journal of Korean Society of Soil Science and Fertilizer* 31(1): 67-71. (in Korean)
  16. Lee, Kwang-Sik, Jong-Wan, Kim, Tae-Ho, Lee, Young-Gyeong, Kim, Hong-Keun, Lee, Hong-Lim, Choi. 1997. The study of rural water supply and wastewater treatment, 384. Kwachon, Korea: Ministry of Agriculture and Forestry. (in Korean)
  17. McLaren, James R. and Grahame J. Farquhar. 1973. Factors affecting ammonia removal by clinoptilolite. *Journal of the Environmental Engineering Division*: 429-446.
  18. Rho, Jae-seong, Seong-Su, Hong, and Ho Kang. 1990. Fundamental studies for the removal of ammonium-ion in wastewater by domestic natural zeolite (Effect of water temperature, pH, and competitive cations). *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 12(1): 31-38. (in Korean)
  19. Ryu, Seung-woong, Chang-Soo, Song, Doo-il, Kim, Eung-Taek, Kim, Mi-Hong, Chung, Tai-Hak, Chung, Ki-Young, Park, Jae-Woo, Lee, and Hye-Joon, Kim. 1997. Process development for simultaneous removal of nitrogen and phosphorus using natural zeolite, 104. Kwachon, Korea: Ministry of Environment. (in Korean)
  20. Song, Chang-soo. 1998. Enhanced nitrogen removal from wastewater using zeolite. Ph.D. diss. Seoul, Korea: Seoul National University. (in Korean)