



## 하수슬러지와 굴껍질의 혼합첨가에 의한 산성토양 교정효과

문종익, 최성문, 성낙창, 허목\*, 김부길\*\*, 김철\*\*\*

동아대학교 환경공학과, 제주대학교 환경공학과\*, 동서대학교 환경공학과\*\*, 동의공업대학 환경시스템공학과\*\*\*  
(2001년 5월 6일 접수, 2001년 6월 2일 채택)

### A Study on Acid soil amendment by Addition of Sewage Treatment Sludge mixed Oyster Shell

Jong-Ik Moon, Sung-Moon Choi, Nak-Chang Sung, Mock Huh\*, Boo-Gil Kim\*\*, Chul Kim\*\*\*

Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University, Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University,  
Dept. of Environmental Engineering, Dongsae University\*\*, Dept. of Environmental System Engineering, Dongeui Institute of Technology\*\*\*

#### ABSTRACT

In this study, farm soil was tested under artificial acid rain(pH = 5.34), which is average pH of Pusan metropolitan area. And to find out the soil's acid neutralization capacity, soil acidity, CEC(cation exchange capacity) and alkaline metals, such as K, Ca and Na were tested. Because oyster shells(OS) had large portion of alkaline metals, OS could play a role in acid soil amendment. And soil addition of sewage treatment sludge(STS) could be a alternative for disposal method.

The purpose of this study is to evaluate acid soil amendment using STS and OS. In case of soil and STS, mixing ratio was 10:0, 9:1, 8:2 and 7:3. And STS mixed OS was also added in acid soil as same ratio as STS. Through the experiment, soil acidity was stationary state with slight decrease, and CEC was also stationary state but with slight increase. Alkaline metals showed differences in concentration, but all of them were tend to decrease. In conclusion, STS mixed OS could play a part in amendment of acid soil.

Key words : Acid soil amendment, sewage treatment sludge, oyster shells

#### 초 록

본 연구에서 밭토양은 부산시의 평균 pH인 인공 산성우(pH=5.34) 조건에서 실험되어졌다. 그리고 산성토양 중 화능을 확인하기 위해 토양산도, CEC(양이온 치환능력)와 K, Ca, Na와 같은 알칼리 금속에 대해 분석하였다. 굴껍질은 치환성 양이온을 다량 함유하고 있기 때문에 산성 토양 개선제로의 역할을 할 수 있을 것이고 하수슬러지의 토양 첨가는 슬러지 처분의 대체 방안으로 기대된다. 본 연구의 목적은 하수슬러지 및 굴껍질의 적정처리방법으로 산성토양에 주입시 그 개선효과를 검토하고자 하였다. 토양과 하수슬러지의 비율을 각각 10:0, 9:1, 8:2, 7:3으로 한것과 토양 : 하수슬러지와 굴껍질 혼합물의 비율을 각각 9:1, 8:2, 7:3으로 한것을 대상토양에 첨가하였다. 실험 결과, 토양산도는 약간 감소하였고 CEC는 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 알칼리 금속의 경우는 실험기간동안 지속적으로 감소되어져 토양산도, CEC와는 다른 농도경향을 나타내었다. 결과적으로 굴껍질이 혼합된 하수슬러지는 산성토양 개선제로서 역할을 할 수 있음을 확인하였다.

핵심 용어 : 산성토양 개선, 하수슬러지, 굴껍질

## 1. 서론

인구증가와 산업화로 인한 폐기물 발생량은 매년 증가하고 있는 추세이며, 이들 폐기물의 적정처리는 사회적인 큰 문제로 대두되고 있다.

1998년말 현재 공공하수도 처리구역 내에 거주하는 인구 및 폐수종말처리시설을 통해 하수처리가 이루어지는 지역의 인구를 기준으로 한 하수도보급율은 65.9%이며, 전국에 가동 중인 114개 하수종말처리장의 시설용량은 하루 약 천 6백만톤이다. 그러나 미국(70.8%), 캐나다(78.0%)의 북미지역과 네덜란드(96.0%), 스웨덴(94.0%) 등의 선진유럽국가에 비하여 아직 하수도보급율이 낮은 실정이나 향후 더욱 높아질 것으로 생각된다<sup>1), 2)</sup>. 또한, 1998년말 현재 하수처리시설의 슬러지발생량은 총 백 4십만톤이며, 사업장 일반폐기물로 분류되어 있는 하수슬러지는 대부분 매립처분(56.1%)과 해양투기(39.1%)로 처분되고 있고 농업이용은 3만4천톤으로 2.4%에 불과한 실정이다.

따라서 하수슬러지 (Sewage Treatment Sludge : STS)의 적정처리·처분에 대한 연구가 활발히 진행 중이며, 그 방안의 제시가 필요한 것으로 생각된다.

국내의 지질구조 및 기후조건 등의 여러요인에 의하여 최근 국내 토양의 pH는 평균 5.8~6.2<sup>3)</sup> 정도이며, 더욱 쉽게 산성화 될 수 있는 여건을 갖추고 있다. 한편, 남해안을 중심으로 발달한 굴양식에서 발생하는 굴껍질의 발생량은 생굴량의 9배에 달하는 약 28만톤 정도로서, 해안야적(51%)과 공유수면 매립(39%)으로 90% 정도가 폐기되고, 종패붙이용(9%)과 비료·공업원료(1%)로 10%정도만이 재활용되고 있는 실정이다<sup>4)</sup>.

굴껍질은 비표면적이 크고, 광물자원의 절약과 폐기물 재활용측면에서 다량의 칼슘성분(Ca<sup>2+</sup> 40.36%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.28%, Mg<sup>2+</sup> 0.39%)을 지니고 있어 국내 토양에 부족한 칼슘원으로서의 역할 뿐만 아니라 다양한 염기와 여러종류의 미량원소는 토양에 대하여 유용한 성분으로 긍정적인 평가<sup>5)</sup>와 함께 다양한 재이용가능성을 가지고 있는 것으로 생각된다<sup>6), 7), 8)</sup>. 또한 굴껍질은 비료공정 규격상 패화석으로 분류되어 석회고토, 소석회 등과 더불어 토양개량제로서 역할을 하고 있으며 특히 패화석이 함유하여야 할 주성분의 최소량

인 40%의 알칼리분을 함유하고있다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 굴껍질과 하수슬러지를 토양에 적용시켰을 때 토양산도와 CEC의 변화, 알칼리 금속류의 농도변화를 통해 토양 내 완충작용과의 관계를 알아보고 이를 통해 산성토양개선 효과에 대해 검토하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 실험재료

#### 2.1.1. 하수슬러지(Sewage Treatment Sludge : STS)

본 연구에 사용된 시료는 P시에 위치한 S하수종말처리장에서 발생하는 슬러지를 채취하여 사용하였다.

(Table 1) General characteristic of STS

Item	Average
pH(-)	6.8
Water Content (%)	73.8
VS (%)	44.8
Ca (ppm)	28.7
Na (ppm)	38.0
K (ppm)	23.9

#### 2.1.2 굴껍질(Oyster Shell : OS)

본 실험에 사용된 굴껍질은 경남 T시 일대에서 대량으로 야적되어 있는 굴껍질을 수거하여 흙과 같은 불순물의 제거를 위해 증류수로 1회 세척한 후 충분히 자연건조시켰다. 건조된 굴껍질은 Ball mill로 분쇄한 후 입경 200mesh 체로 선별하였다. 선별된 굴껍질은 Dry oven에서 105±5℃를 유지하면서 24hr 증발, 건조시켜 굴껍질이 흡습하지 않도록 데시케이터 속에서 보관하면서 표준시료로 사용하였다.

#### 2.1.3 토양(Soil)

본 실험에 사용된 토양은 P시 K구에 위치한 밭토양(표층 30cm 이내)을 채취하여 48hr동안 풍건시킨 후 2mm sieve를 통과한 것을 사용하였다. 실험에 사용된 공시토양의 일반적 특징은 (Table 2)에 나타낸바와 같다.

[Table 2] Properties of used the soil

	pH (1:5)	Water content (%)	VS (%)	CEC* (cmol <sup>+</sup> /kg)	EX		
					Ca	Na	K
Soil	5.2	3.96	9.89	2.20	4.2	6.6	4.9

\*Cation Exchange Capacity

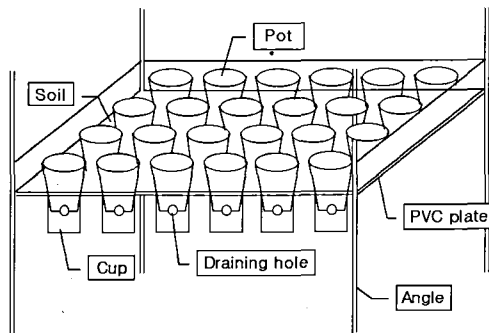
## 2.2 실험방법

### 2.2.1 산성토양 개선시험

밭토양에 슬러지나 석탄재 등을 토양개선제로서 첨가하는 경우 건조중량으로 25~40%가 적정범위인 점을 고려하여 본 실험에서는 토양 : 하수슬러지를 각각 10:0, 9:1, 8:2, 7:3의 비율과 토양 : (하수슬러지 + 굴껍질)의 경우는 각각 9:1, 8:2, 7:3의 비율로 혼합하여 대상토양에 첨가하였다. 또한, 전처리된 밭토양과 하수슬러지는 플라스틱 pot(직경 100mm, 높이 100mm)에 각각 약 500g을 주입한 후 100일간 실험하였다. 실험 기간 동안 우리나라의 과거 10년간 평균 강우량(1274mm/year)을 일일 평균하여 초순수(pH 7.0)에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> = 2 : 1(V/V%)를 가하여 부산시 강우의 평균 pH인 5.34<sup>10),11)</sup>로 조정 후 하루에 한번씩 지속적으로 주입하였다. 실험기간 중 10일 간격으로 pot을 해체하여 풍건시킨 후 2mm sieve에 통과시킨 후 실험재료로 이용하였다<sup>9)</sup>.

### 2.2.2 실험장치

본 실험에서 사용된 장치 그림은 [Fig. 1]과 같다. 실험장치는 실외에 설치하였으며, 우천시 강우에 의한 영향이 배제되도록 하였다.



[Fig. 1] Experimental apparatus

### 2.2.3 분석항목

본 실험에서는 굴껍질 및 하수슬러지의 토양주입에 따른 토양내의 변화를 알아보기 위해 일반항목인 pH, CEC(Cation Exchange Capacity)를 분석하였고, 알칼리금속항목은 Ca, Na, K을 분석하였다. 분석방법은 [Table 3]에 나타내었다.

[Table 3] Analytical items and methods

Items		Analytical Methods
pH		Electrode method
CEC		1N Acetic acid method
Cations	Na <sup>+</sup>	ICP/MS
	K <sup>+</sup>	ICP/MS
	Ca <sup>2+</sup>	ICP/MS

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 혼합비율

본 실험에서의 토양, 굴껍질 및 하수슬러지의 혼합비<sup>10)</sup>는 [Table 4]와 같다.

[Table 4] Mixing ratio of samples

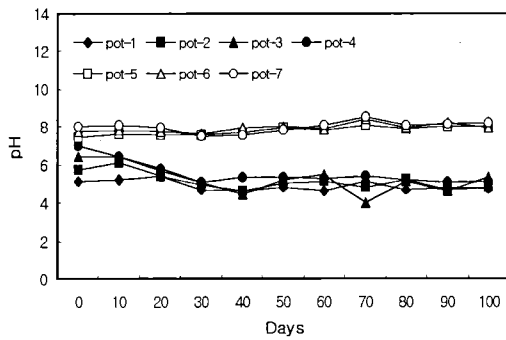
Items	Mixing ratio
pot-1	Soil : STS = 10 : 0
pot-2	Soil : STS = 9 : 1
pot-3	Soil : STS = 8 : 2
pot-4	Soil : STS = 7 : 3
pot-5	Soil : STS+OS = 9 : 1
pot-6	Soil : STS+OS = 8 : 2
Pot-7	Soil : STS+OS = 7 : 3

### 3.2 분석 결과

#### 3.2.1 일반항목

1) 토양산도(Soil acidity)

(Fig. 2)는 하수슬러지 단독 및 굴껍질과의 혼합물을 토양에 주입했을 경우 토양산도변화를 나타낸 그림이다. 실험기간 동안 토양의 pH는 4.6~5.2의 범위를 나타내었고, 하수슬러지 단독 및 굴껍질과의 혼합물을 토양에 주입했을 경우의 pH는 각각 4.9~6.9, 7.4~8.1의 범위로 나타나 하수슬러지의 단독 주입보다는 굴껍질과의 혼합 주입이 토양산도의 교정효과가 뛰어남을 알 수 있었다.

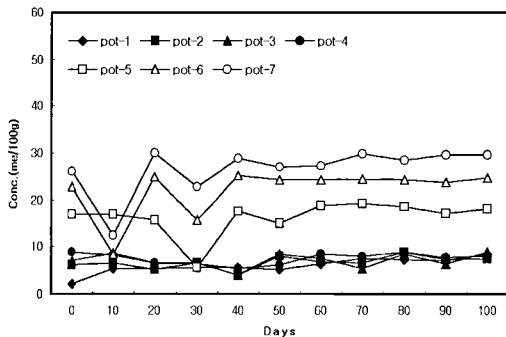


(Fig. 2) Variation of pH in acid soil amendment test

2) CEC(Cation Exchange Capacity)

토양 내에 존재하는 치환성양이온의 총량을 나타내는 CEC는 일반적으로 토양산도와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다.

(Fig. 3)은 실험기간동안 토양의 CEC를 나타낸 그림으로 하수슬러지를 단독으로 주입한 결과보다 굴껍질과 혼합첨가한 것이 높게 나타나 토양산도와 유사한 경향을 나타내고 있다. 굴껍질과 하수슬러지의 혼합물의 주입량이 10%정도라도 토양산도의 교정효과



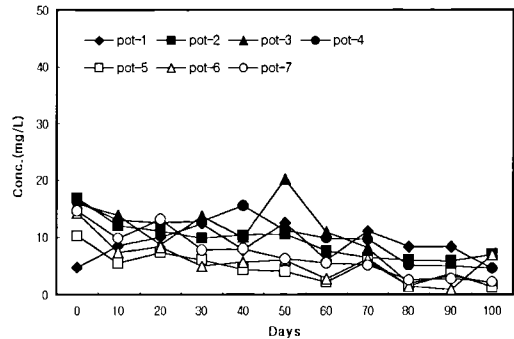
(Fig. 3) Variation of CEC in acid soil amendment test

가 충분히 나타남을 알 수 있었다. 또한, 토양의 CEC는 굴껍질과 하수슬러지 혼합물의 첨가량에 비례하고 있는 것으로 나타났다.

3.2.2 알칼리 금속

1) 칼륨(K)

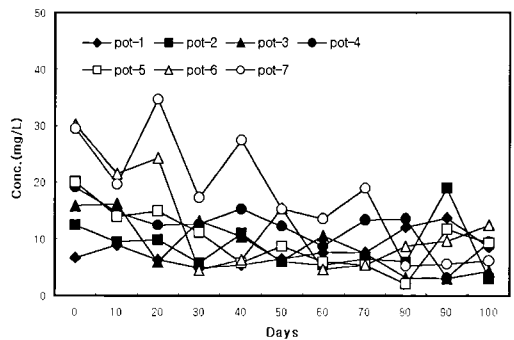
(Fig. 4)에 나타난 바와 같이 토양에 하수슬러지를 단독으로 주입한 경우가 하수슬러지와 굴껍질을 혼합하여 주입한 경우보다 그 값이 높은 것을 알 수 있었다.



(Fig. 4) Change in K leached from amended soils during the study period

2) 나트륨(Na)

(Fig. 5)와 같이 토양에 하수슬러지를 단독으로 넣었을 경우보다 하수슬러지에 굴껍질을 첨가 하였을 경우 그 값이 높은 것을 알 수 있었다. 전반적으로 실험기간을 통해 꾸준히 감소하고 있는 경향을 나타내고 있었으며, 굴껍질에 함유된 나트륨의 영향이 지배적인 것으로 생각된다.

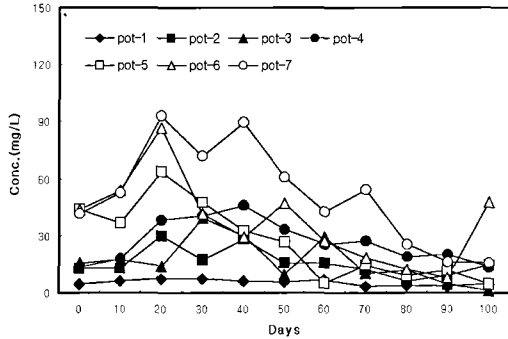


(Fig. 5) Change in Na leached from amended soils during the study period

3) 칼슘(Ca)

Ca의 용출특성은 Na의 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있었으나, 실험기간 초기에 약간 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있다.

이는 굴껍질에 다량으로 함유된 Ca성분의 초기 용출에 의한 영향 때문인 것으로 판단된다.



(Fig. 6) Change in Ca leached from amended soils during the study period

4. 결론

굴껍질과 하수슬러지를 토양에 적용하여 산성토양 개선 효과를 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. pH 5.34인 인공강우를 실험기간동안 토양에 주입시 하수슬러지 단독으로 넣었을때 보다 굴껍질과 혼합하여 넣었을 경우에 토양산도의 상승효과가 더 크게 나타남을 알 수 있었다.
2. 실험기간동안 CEC는 토양산도와 비슷한 경향을 나타내었고 산성토양에 하수슬러지와 굴껍질의 혼합물을 10%정도만 첨가하더라도 토양산도의 교정효과를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.
3. 알칼리금속의 실험기간동안의 거동을 살펴볼 때 전체적으로 감소경향을 나타내었는데, 이를 통해 알

칼리 금속 이온들에 의한 토양내의 완충작용이 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 위의 결과를 종합해 볼 때 하수슬러지와 굴껍질의 처리방안으로서 산성 토양에 적용시 충분한 개선 효과를 얻을 수 있을것으로 생각되어진다.

참고문헌

1. 환경부, 전국하수도통계, 6(1999)
2. OECD, ENVIRONMENTAL DATA COMPENDIUM (1997)
3. 환경부, 환경백서, (1998)
4. 임진희, 성낙창, 이상혁, "패각의 산성토양개량 및 인공산성비 처리시 효과에 관한 연구", 대한환경공학회지, 22(12), pp2427~2434(1999)
5. 김종균, 이한생, 조재규, 이영한, "굴껍질분의 화학성 및 작물에 대한 시용효과", 한국토양비료학회지, 28(4), pp350~355(1995)
6. 해양수산부, 해양수산통계연보, (1998)
7. 한중대, "굴껍질의 중금속 제거에 관한 연구", Theories and Application of Chem. Eng., 1(2) (1995)
8. 강지훈, "굴패각으로부터 고급 침강성 탄산칼슘의 제조공정개발에 관한 연구", 한국폐기물학회지, 13(2), (1996)
9. 오세희, 최경호, 정문식, "토질개선제로서 하수슬러지와 석탄재 혼합물의 적용가능성", 한국환경위생학회지, 25(1), pp109 (1999)
10. T. Motonory, "이해하기 쉬운 현대의 환경문제 해설강좌", 환경기술연구협회, 27(5), pp63(1998)
11. 이부용, 김유근, 박종길, "부산·경남지역의 산성비에 관한 연구", 부산대 환경문제 연구소보, 9, pp87(1991)