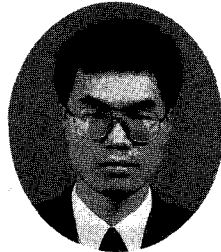


생물학적 공정에서 철의 전기분해를 이용한 오·폐수 중 질소와 인의 제거

<2>



김복현

국립환경연구원 수질연구부

— 목 차 —

- I. 서론
- II. 연구방법
 - 1. 실험장치 및 운전조건
 - 2. 분석항목 및 방법
 - 3. 자료분석
- III. 연구결과 및 고찰
 - 1. 예비실험
 - 2. 인제거실험
 - 3. 질소제거실험
- IV. 결론
- V. 참고문헌

II. 연구방법

2.1. 실험장치 및 운전조건

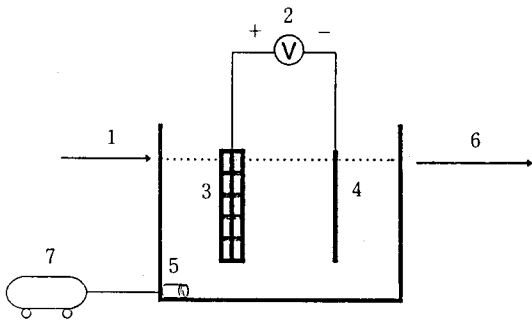
실험실 규모의 연속식 활성반응조를 이용하여 폭기조에 투입된 철봉의 유효 표면적과 유입수중 인부하량, 고형물 체류시간(SRT)의 변화에 따른 인과 유기물질의 제거효율 등을 조사하였다. 또한 철의 전기분해를 무산소-호기공정에 적용한 경우에는 유입수의 유기물 부하와 무산소조의 수리학적 체류시간 및 반송율에 따른

인 제거, 질소 제거의 특성 등을 조사하였고, 실험에 이용된 유입원수는 경희대학교 오수처리장의 생활오수를 사용하였다. 이때 실험운전 기간은 1992년 9월부터 1995년 2월까지 실시하였다.

2.1.1. 예비실험

2.1.1.1. 연속식 반응조의 인제거

본 실험은 반응조에 투입된 철봉표면을 전기분해시켜 석출된 철산화물의 양에 따른 인 제거율을 조사하기 위한 예비실험으로 실시하였다. 그림 3.1에 나타난 것과 같이 연속식 반응조의 용적은 5 l 이고, 철봉표면의 분해를 촉진시키기 위한 산소공급을 위하여 산기관(air diffuser)을 사용하여 반응조를 완전혼합시켰으며, 이때 반응조의 온도는 온도조절장치(thermo-controller)를 이용하여 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 반응조에는 2개의 철봉이 투입되어 1개의 철봉은 양극, 나머지 1개의 철봉은 음극으로 하여 3V와 6V의 전압을 걸어서 전류가 흐르도록 하였다. 양극과 음극의 유효표면적이 180cm^2 , 35cm^2 인 철봉에는 3V의 전류가 흐르게 하였으며, 유효표면적이 360cm^2 , 35cm^2 인 철봉에는 6V의 전류가 흐르게 하여 전압의 변화에 대해 음극으로 하전된 철봉의 유효표면적에 따라 철의 전기분해도 변화를 관찰하였다. 정제수를 사용하여 제조된 인공 유입수는 인산이수소칼륨(KH_2PO_4)만을 투입하여 인의 농도를 10mgP/



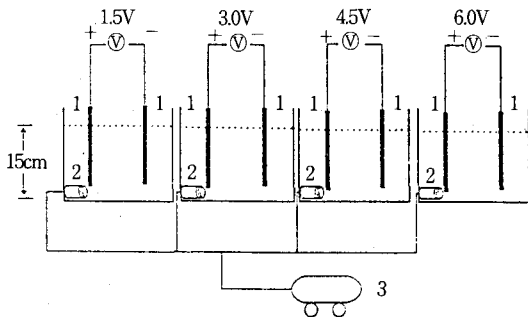
1. Influent wastewater
2. D-C control meter(3V, 6V)
3. Anode iron bar(Effective surface area of iron(360, 180cm²))
4. Cathode iron bar(Effective surface area of iron bar(35, 35cm²))
5. Air diffuser
6. Effluent wastewater
7. Air compressor

그림 3.1. Schematic diagram of continuous reactor for phosphorus removal by iron electrolysis

로 조절하였으며, 수리학적 체류시간(HRT)과 유입수의 유량은 각각 12시간과 10 l/일로 운전하였다. 철봉표면의 전기분해는 유효표면적을 크게 한 양극의 철봉표면에서만 계속적으로 진행되도록 하였다.

2.1.1.2. 회분식 반응조에서 전압변화에 따른 철의 석출특성과 인 제거

반응조에 투입한 철봉표면에서 직류(DC)전류의 세기에 따른 철의 석출률과 인 제거율을 조사하기 위한 실험은 그림 3.2에 나타난 것과 같이, 전체용적이 3.5 l



1. Iron bar(length: 15cm, diameter: 0.48cm)
2. Diffuser
3. Air compressor

그림 3.2. Schematic diagram of batch reactor for phosphorus removal by iron electrolysis

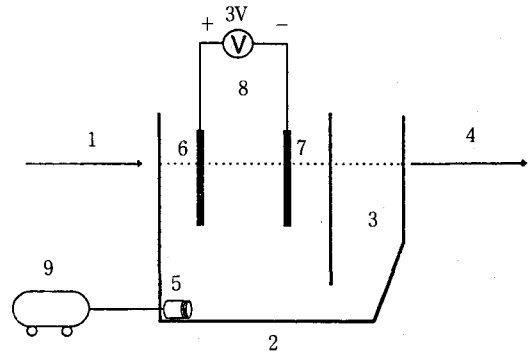
인 실험실 규모의 회분식 반응조 4개를 이용하여 실시하였다.

반응조의 온도는 25±5℃의 실온조건으로 유지되었으며 각 반응조에는 유효표면적이 23cm²인 철봉을 2개씩 투입하여 양극과 음극으로 하였다. 이때, 각 반응조 내 인의 초기농도는 인산이수소칼륨(KH₂PO₄)을 사용하여 10mg/l로 조절하였고, 적용된 전압은 각 반응조 별로 1.5V, 3V, 4.5V, 6V 등으로 일정하게 유지하였다. 또한 석출된 철과 인의 접촉이 원활하게 일어나고 철의 산화가 촉진되도록 산기관을 사용하여 반응조를 완전 혼합시켰다.

2.1.2. 인 제거 실험

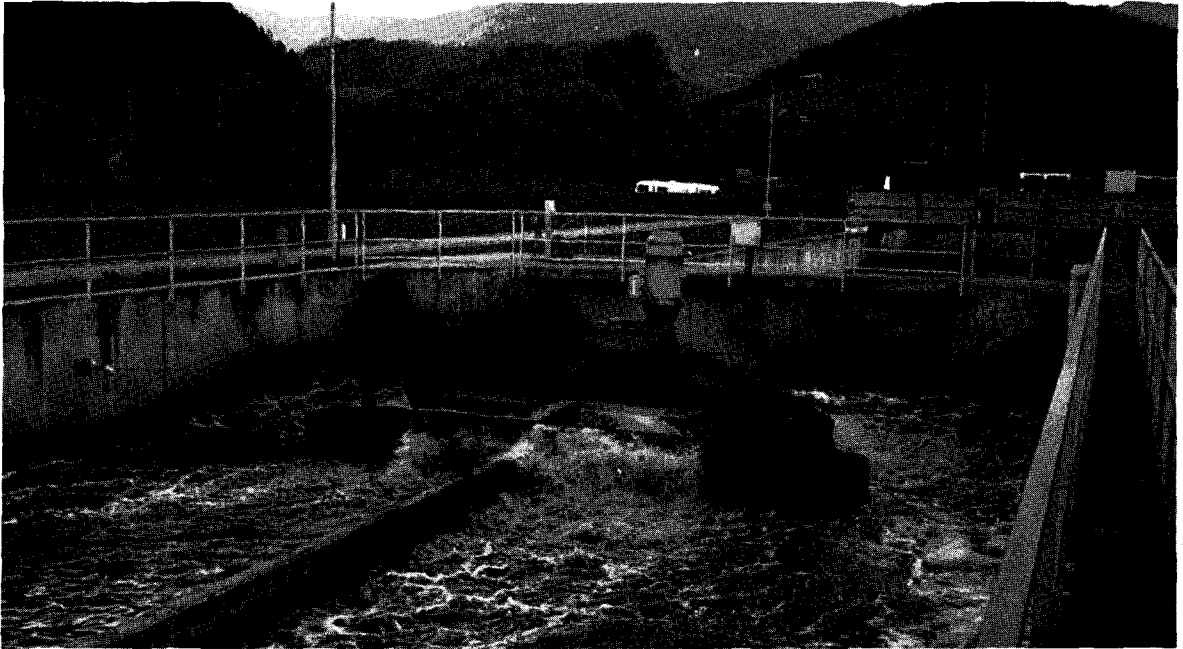
2.1.2.1. 연속식 활성슬러지 공정에서 철봉의 유효표면적과 인 부하량에 따른 인 제거

전압이 일정하게 유지된 조건에서 철봉의 유효표면적과 인 부하량 및 고형물 체류시간(SRT)에 따른 인과 기질제거율을 조사하기 위한 실험은 그림 3.3에 나타난 것과 같이 아크릴로 제작된 실험실 규모의 연속식 활성슬러지 반응조를 이용하였으며, 폭기조와 침전조의 용량은 각각 5 l와 2 l였다. 본 실험을 위하여 총 4대의 반응조를 이용하였고, 여름기간의 반응조 온도는 25±5℃의 실온상태로 겨울기간에는 온도조절장치(thermo-controller)를 이용하여 20±1℃로 유지하였으며 폭기조 내 용존산소 농도는 air-compressor에 의한 fine



1. Influent(10 l/day)
2. Aerobic reactor(5 l)
3. Clarifier(2 l)
4. Effluent
5. Air diffuser
6. Anode iron bar
7. Cathode Iron bar
8. DC control meter

그림 3.3. Schematic diagram of the activated sludge reactor for phosphorus removal by iron electrolysis



bubble diffuser를 사용하여 4~5mg/ℓ의 농도범위로 유지하였다.

이때 각 반응조내로 투입된 철봉전극에 흐르는 전압은 모두 3V였고, 철봉의 직경은 0.48cm인 것을 사용하여 실험조건에 따라 철봉의 유효표면적과 유입수중 인부하량 및 고형물 체류시간(SRT) 등을 각각 단계적으로 변화시켜 석출된 철산화물에 의한 인과 기질 제거 특성을 조사하였다.

반응조에 유입되는 유입원수는 경희대학교 오수처리장의 유량조정조에서 주 1~2회 채취하여 4℃ 냉장실에 보관하여, 이중 1일 실험에 소비되는 유입량만을 조제하여 사용하였다. 또한, 방학기간(1~2월, 7~8월)의 학교 오수처리장의 유입수 성상은 유입원수의 유기물농도가 크게 감소되었기 때문에 글루코스($C_6H_{12}O_6$)와 질산암모늄(NH_4NO_3) 등을 적당량 주입하여 유기물 및 질소농도가 일정하게 유지되도록 하였다.

반응조에 유입되는 유입수의 기질농도를 균일하게 유지시키기 위하여 모터가 부착된 각반기를 사용하여 유입수를 완전혼합시켰고, 유입관에 slime이 형성되어 기질의 농도저하와 관이 막혀 유입량이 줄어드는 것을 방지하기 위하여 유입관을 수시로 세조하면서 운전하였다. 반응조의 종오니는 과천하수 종말처리장의 반송슬러지를 사용하였으며, 종오니의 적응을 위하여 실험

초기에는 회분식으로 각 반응조에 일정량의 유입수를 주입한 후, 호기성 상태를 유지시켜 주었으며 만족할만한 유기물의 제거율을 확인한 후 연속식으로 전환하였다.

이때 연속식 실험초기에는 유기물질의 충격부하를 줄이기 위해 매우 적은 유량을 각 반응조에 주입하였다. 유입수와 유출수의 용해성 유기물(SCODCr)의 농도를 측정하여 만족할 만한 유기물 제거율을 확인한 후, 점차적으로 유입수의 양을 증가시켜 정상상태에서 실험을 실시하였다.

2.1.2.1a. 철봉의 단위표면적당 인 부하량에 따른 인 제거 효율

첫단계의 실험에 사용된 Group No. 1 반응조들에 양극으로 사용된 철봉의 유효표면적을 각각 $360cm^2$, $180cm^2$ 및 $90cm^2$ 로 하여 3개의 반응조내에 투입하였고, 음극으로 사용된 철봉의 유효표면적은 반응조 모두에서 $40cm^2$ 로 하였다. 반응조 한개는 철봉을 투입하지 않은 조건으로 운전하여 철봉이 투입된 반응조들이 인과 유기물질의 제거율을 비교하기 위한 대조군으로 운전하였다. 반응조에 투입된 철봉을 양극과 음극으로 지속적으로 사용하여 음극의 철표면에 스케일(scale)이 형성되어 철산화물의 석출속도가 저하되는지의 여부를 조사하고자 양극의 철봉표면에서만 계속적으로 철이

석출되도록 하였다. 반응조의 운전은 표 3.1에서와 같이 4개의 반응조 모두 동일하게 12시간의 수리학적 체류시간(HRT)과 3일의 고형물 체류시간(SRT)으로 유지시켜 운전하였으며, 유입수중 인의 농도는 인산이수소칼륨(KH₂PO₄)을 투여하여 약 25mg/ℓ가 되도록 하였다.

표 3.1. Operational conditions of group No. 1 activated sludge reactors

Parameters	Group No. 1			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Effective surface area of iron bar, cm ²	360	180	90	0
P concentration, mg/ℓ	24	24	24	24
F/M, kgCOD/kgMLVSS	0.76	0.87	0.98	1.08
HRT, hr	12	12	12	12
SRT, day	3	3	3	3
Flow rate, ℓ/day	10	10	10	10

표 3.2. Operational conditions of group No. 2 and No. 3 activated sludge reactors

Parameters	Group No. 2				Group No. 3			
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.1	No.2	No.3	No.4
Effective surface area of iron bar, cm ²	35	35	35	0	15	15	15	0
P concentration, mg/ℓ	94	51	25	24	90	48	25	25
F/M, kgCOD/kgMLVSS	1.03	1.13	1.03	1.69	0.91	1.04	0.96	1.09
HRT, hr	8	8	8	8	8	8	8	8
SRT, day	6	6	6	6	6	6	6	6
Flow rate, ℓ/day	15	15	15	15	15	15	15	15

둘째와 셋째 단계의 실험에 사용된 Group No. 2 반응조와 Group NO. 3 반응조들의 운전은 표 3.2에서와 같이 철봉이 투입된 3개의 반응조에 철봉의 유효표면적을 각각 35cm²와 15cm²로 나누어 실시하였다. 본 실험에서는 1일 주기로 양극과 음극으로 연결된 철봉을 교대로 바꾸어준 상태에서 철의 전기분해시 석출되는 철염의 농도가 반응조의 운전시간 동안 균일한 농도로 유지되고 석출된 철의 양에 따른 인 제거 효율을 조사하기 위하여 시행되었다. 또한 반응조의 수리학적 체류시간(HRT)과 고형물 체류시간(SRT)은 각각 8시간과 6일로 유지하여 운전하였으며, 유입수중 인 농도는 적용된 철의 유효표면적에서 제거될 수 있는 최대의 인 제

거량과 높은 인 농도를 함유하고 있는 축산폐수 및 인산비료 공장의 폐수와 같은 특정시설에서 인처리성의 신뢰도를 검토하기 위하여 고농도를 유지하였다.

이때, 생물반응조에 유입된 인의 농도는 인산이수소칼륨(KH₂PO₄)을 이용하여 약 100mg/ℓ, 50mg/ℓ, 25mg/ℓ 등으로 나머지 한개의 대조군 반응조는 약 25mg/ℓ로 유지하였다.

2.1.2.1b. 활성슬러지 반응조의 고형물 체류시간이 인과 기질제거에 미치는 영향

네번째 실험에 사용된 Group No. 4 반응조의 운전조건은 표 3.3에서와 같이 3개의 반응조내 양극과 음극으로 사용된 철봉의 유효표면적을 15cm²로 하였다. 본 실험은 1일 주기로 양극으로 사용된 철봉을 교대로 양극 철봉은 음극으로 음극 철봉은 양극으로 바꾸어 주어 음극의 철봉표면에서 scale이 형성되는 것을 억제하여 균일한 철염이 석출된 반응조건에서 고형물 체류시간(SRT) 변화에 따른 슬러지 생성량을 알아보고자 실시하였다.

표 3.3. Operational conditions of group No.4 activated sludge reactors

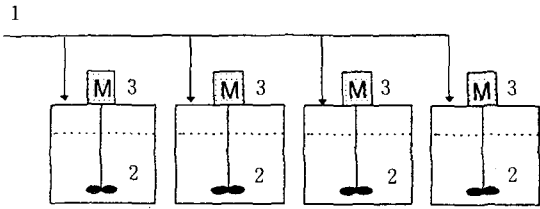
Parameters	Group No. 4			
	No.1	No.2	No.3	No.4
Effective surface area of iron bar, cm ²	15	15	15	0
P concentration, mg/ℓ	26	26	26	26
F/M, kgBOD/kgMLVSS	0.90	0.66	0.51	0.91
HRT, hr	8	8	8	8
SRT, day	3	6	9	9
Flow rate, ℓ/day	15	15	15	15

이때, 수리학적 체류시간(HRT)과 고형물 체류시간(SRT)을 각각 8시간과 3일, 6일, 9일 등으로 철봉을 투입하지 않은 대조반응조에서는 8시간, 9일로 운전하였으며, 유입수중 인의 농도는 인산이수소칼륨(KH₂PO₄)을 이용하여 약 25mg/ℓ가 되도록 하였다.

2.1.3. 질소제거 실험

2.1.3.1. 회분식 반응조에서 산화·환원전위치 변화에 따른 탈질효율

활성슬러지 공정에서 석출된 철산화물과 혼합된 single-sludge에 의한 질산성 질소 제거효율을 측정하기 위한 실험은 그림 3.4에서와 같이 4개의 2ℓ 회분식 반응조를 이용하여 수행하였다.



1. Influent wastewater
2. Anoxic reactor(2 ℓ)
3. Mixer(20rpm)

그림 3.4. Schematic diagram of batch reactors for denitrofication

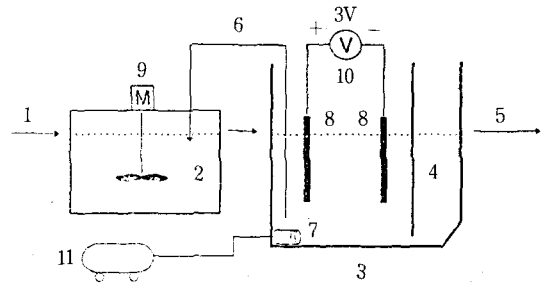
질산성 질소 제거에 이용되는 유기물 농도와 산화·환원 전위차가 질산성 질소 제거에 미치는 영향을 조사하기 위하여 유기물과 질산성 질소의 농도비율을 변화시켜 실험을 실시하였으며, 각 조건하에서 시간에 따른 산화, 환원 전위차 변화와 질산성 질소 제거를 측정하였다.

반응조의 농도는 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며, 실험에 이용된 인공오수의 탄소원과 질산성 질소, 인의 농도는 아세테이트(CH_3COONa), 질산칼륨(KNO_3) 및 인산이 수소칼륨(KH_2PO_4) 등을 이용하여 각각 $350\text{mg}/\ell$, $50\text{mg}/\ell$ 및 $25\text{mg}/\ell$ 로 조절하였다.

실험에 사용된 슬러지는 철봉의 전기분해시 석출된 철염과 혼합된 활성슬러지와 철산화물이 혼합되지 않은 대조반응조의 활성슬러지를 사용하였으며 농도를 약 $2,000\text{mg}/\ell$ 와 $3,000\text{mg}/\ell$ 로 유지시킨 조건에서 실시하였다.

2.1.3.2. 연속식 무산소-호기조 공정에서 철염과 혼합된 슬러지의 질소제거

무산소/호기조 공정에서 무산소조의 유효용적은 그림 3.5에서 처럼 뚜껑을 밀폐한 4ℓ의 정사각형 반응조와 폭기조, 침전조의 용량이 각각 5ℓ와 2ℓ로 구성된 활성슬러지 반응조를 이용하였고, 무산소조에는 교반기를 설치하여 교반기의 교반속도를 약 20rpm으로 유지시켜 완전혼합이 이루어지도록 하였다. 무산소조와 활성슬러지 반응조로 구성된 4쌍의 반응조를 운전하였으며 무산소조로 보내는 반송율은 반응조에 따라 폭기조에 철봉을 투입하여 철을 전기분해시켜 석출된 철염과 혼합된 활성슬러지 혼합액을 각각 유입유량의 100%,



1. Influent
2. Oxic reactor
3. Anoxic reactor
4. Clarifier
5. Effluent
6. Return sludge
7. Air diffuser
8. Iron bar
9. Motor
10. DC Control meter
11. Air compressor

그림 3.5. Schematic diagram of the anoxic/oxic process for nitrogen and phosphorus removal

200%, 300% 등으로 하였고, 철봉을 폭기조에 투입하지 않은 대조 반응조의 반송유량은 100%로 유지하였다.

2.1.3.2a. 무산소조 수리학적 체류시간에 따른 질소제거

무산소조의 수리학적 체류시간이 질소 제거와 인 제거에 미치는 영향을 조사하기 위해 운전한 Group No. 5 반응조들의 폭기조에 투입된 철봉의 유효 표면적은 활성슬러지 공정에서 산출된 최적 유효표면적인 15cm^2 을 사용하였으며, 양극과 음극으로 사용된 철봉을 일일 주기로 음극과 양극으로 교대하여 균일한 철산화물이 반응조에 석출되도록 하였다. 이때 반송율의 변화에 따라 반송혼합액에 함유된 용존산소와 질산염이 총질소 제거에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반송율에 따른 질소 제거효율을 측정하였다. 총 수리학적 체류시간은 반응조 No. 1, No. 2, No. 3 및 No. 4에서 각각 9시간, 6시간, 4.5시간 및 9시간으로 유지하였다. 고흡물 체류시간은 모든 반응조에서 동일한 9일로 유지하였고, 유입수중 인의 농도는 인산이 수소칼륨(KH_2PO_4)를 이용하여 약 $25\text{mg}/\ell$ 가 되도록 하였다. 각 반응조들의 운전 조건은 표 3.4에 나타내었다.

2.1.3.2b. 유기물 부하량 변화에 따른 질소 제거 특성
유입수 유기물 농도가 질소제거에 미치는 영향을 조사하기 위해 Group No. 6 반응조들은 표 3.4에 나타난

것과 같이 폭기조에 철봉의 유효 표면적이 15cm^2 인 철봉을 폭기조에 투입하고, 무산소조와 호기조의 총 수리학적 체류시간(HRT)과 슬러지 반송율은 각 반응조에서 7.7시간과 100%로 동일하게 유지하였다. 각 반응조에 유입되는 평균 유기물 용적부하량은 반응조 No.1, No.2, No.3에서 각각 0.2, 0.3, $0.4\text{kgCOD}/\text{m}^3\text{-day}$ 등으로 유지하여 실시하였고, 철봉을 투입하지 않은 대조반응조 No.4는 평균 유기물 용적부하량이 $0.2\text{kgCOD}/\text{m}^3\text{-day}$ 였다. 또한 유입수중 인의 농도는 인산이수소칼륨(KH_2PO_4)을 이용하여 약 $26\text{mg}/\ell$ 가 되도록 하였다.

표 3.4. Operational conditions of group No.5 and No.6 anoxic/oxic activated sludge reactors

Parameters	Group No.5				Group No.6			
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.1	No.2	No.3	No.4
Effective surface area of iron bar, cm^2	15	15	15	0	15	15	15	0
P Influent, mg/ℓ	26	26	26	26	26	26	28	23
TKN Influent, mg/ℓ	46	46	46	46	25	34	47	24
F/V _T , $\text{kgCOD}/\text{m}^3\text{-day}$	0.50	0.50	0.50	0.50	0.21	0.28	0.38	0.2
Return sludge flow, % Q	100	200	300	100	100	100	100	100
HRT, hr	4.0	2.7	2.0	4.0	2.7	2.7	2.7	2.7
Anoxic	5.0	3.3	2.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Oxic	9.0	6.0	4.5	9.0	7.7	7.7	7.7	7.7
Total	9	9	9	9	9	9	9	9
SRT, day	12	12	12	12	12	12	12	12
Flow rate, ℓ/day	12	12	12	12	12	12	12	12

2.2. 분석항목 및 방법

유입수와 처리수에 대하여 농도(Temperature), pH, 알칼리도(Alkalinity), 화학적 산소요구량(COD_{Cr}), 총인(TP), 용해성 인($\text{PO}_4\text{-P}$), 부유물질(TSS), 총철(Total Fe) 및 아질산성질소($\text{NO}_2\text{-N}$), 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$), 암모니아성질소($\text{NH}_3\text{-N}$) 등을 분석하였다. 반응조에 대해서는 혼합액중 총부유물질(MLSS), 휘발성 부유물질(MLVSS) 및 용존산소의 농도, 산화환원치(ORP) 등을 측정하였다.

이때 산소취급율(oxygen uptake rate) 및 슬러지 침강특성(sludge volume index, SVI)도 주기적으로 측정하였으며, 이상의 항목에 대한 분석은 표 3.5에서 처럼 Standard Methods에 준하여 실시하였다(APHA, AWWA, WPCF, 1985).

유입수와 처리수에 대하여는 농도(Temperature), pH, 알칼리도(Alkalinity), 화학적 산소요구량(COD_{Cr}), 총인(TP), 용해성 인($\text{PO}_4\text{-P}$), 부유물질(TSS), 총철(Total Fe) 및 아질산성질소($\text{NO}_2\text{-N}$), 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$), 암모니아성질소($\text{NH}_3\text{-N}$) 등을 분석하였다. 반응조에 대해서는 혼합액중 총부유물질(MLSS), 휘발성 부유물질(MLVSS) 및 용존산소의 농도, 산화환원치(ORP) 등을 측정하였다.

본 실험에서 사용된 유기물의 분석방법은 빠른 시간 내에 측정할 수 있는 실험적 장점 때문에 주로 화학적 산소요구량(COD)으로 측정하였으며, 간혹 활성미생물에 의해 제거된 용해성 유기물의 양을 분석하기 위하여 생화학적 산소요구량(BOD)도 분석하였다.

표 3.5. Analytical methods(US. APHA, 1985)

Items	Analytical Methods
Temperature	Direct method
pH	Electrode
Alkalinity	Titration
TSS	Solids
COD_{Cr}	Closed Reflux
BOD	Titration, BOD_5
TKN	Macro-Kjedahl
$\text{NH}_3\text{-N}$	Electrode
$\text{NO}_2\text{-N}$	Brucine
$\text{NO}_3\text{-N}$	USSM
OUR	Electrode
TP	Ascorbic Method
$\text{PO}_4\text{-P}$	Ascorbic Method
ORP	Electrode

2.3. 자료분석

자료분석은 개인용 컴퓨터(personal computer)를 이용하여 전산처리하였으며, 통계분석 package는 SPSS +를 이용하였으며, 각 실험군 및 집단간의 유의성 검정은 분산분석(ANOVA, analysis of variance)에 적용하였다(Raymond et al., 1985; 채서일, 1990).