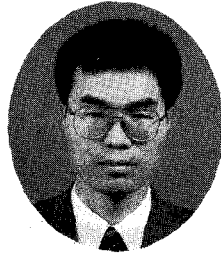


# 생물학적 공정에서 철의 전기분해를 이용한 오·폐수 중 질소와 인의 제거

(6)



김복현

신성전문대 환경공학과 교수

## 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

3.2.2. 활성슬러지 반응조의 고형물 체류시간이 인과 기질제거에 미치는 영향

석출된 철산화물이 포함된 슬러지의 체류시간이 인과 기질제거율 및 슬러지 생산량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 운전된 Group No.4 반응조들의 운전조건은 다음과 같다. 철봉이 투입된 반응조 No.1, No.2, No.3의 SRT는 각각 3일, 6일, 9일로 유지하였으며, 각 반응조의 HRT는 모두 8시간으로 유지하였다. 철봉이 투입되지 않은 대조반응조의 SRT와 HRT는 각각 9일과 8시간으로 유지하였다.

유입수중 인의 농도는 인산이수소칼륨( $KH_2PO_4$ )을 투여하여 약  $26mg/l$ 로 조절하였고, 유입되는 TCOD와 용해성  $NH_3-N$ 의 농도는 각각  $637mg/l$ 와  $60mg/l$ 였다. 운전결과는 표 3.6에 나타내었다.

실험운전 결과의 F/M비는 철봉을 투입한 반응조 No.1, No.2 및 No.3에서 각각 0.90, 0.66,  $0.51kgCOD/kgMLVSS-day$ 였고, 이때 철봉을 투입하지 않은 대조 반응조에서는  $0.91kgCOD/kgMLVSS-day$ 이었다. 용해성 인의 평균 제거율은 그림 3.15에서 처럼 철을 투입한 반응조에서 76~83%의 범위를 보였으며, SRT가 3일, 6일, 9일로 유지된 경우에 각각 76%, 78%, 83% 등으로 나타났고, 철봉을 투입하지 않은 대조반응조 No.4의 평균 인제거율은 약 27%였다.

SRT가 증가할수록 인제거율이 높은 원인은 SRT가 3, 6, 9일로 증가됨에 따라 석출된 철산화물이 반응조에 오래 머무르기 때문에 MLSS의 농도중 철의 총농도가 반응조 No.1, No.2, No.3에서 각각  $20mg/l$ ,  $28mg/l$ ,  $39mg/l$ 로 유지된 결과이다. 이러한 차이때문에 반응조의 SRT가 증가할수록 석출된 철 1mg당 제거된 평균 용해성 인의 양은  $0.99mgPO_4-P/mgFe$ ,  $0.73mgP/mgFe$  및  $0.55mgP/mgFe$ 로 나타났다.

이러한 결과는 SRT가 9일인 반응조가 SRT가 3일인 반응조 보다 석출된 철산화물당 제거된 인의 양이 적게 나타나 철입자의 비표면적이 효과적으로 반응하

표 3.6. Test results of Group No.4 activated sludge reactors

Parameters		Group No.4			
		No.1	No.2	No.3	No.4
Effective surface area of iron, cm <sup>2</sup>		15	15	15	-
P loading, mg / l		26	26	26	26
COD <sub>Cr</sub> (mg / l)	Influent TCOD	637	637	637	637
	Influent SCOD	280	280	280	280
	Effluent SCOD	69	64	76	75
	TCOD R.E.(%)	89	90	88	88
PO <sub>4</sub> -P (mg / l)	Effluent	6.2	5.6	4.4	18.8
	R.E.(%)	76	78	83	27
Influent TKN(mg / l)		85	85	85	85
Effluent TKN(mg / l)		46	38	22	25
Effluent NO <sub>3</sub> -N(mg / l)		18	20	25	26
NH <sub>3</sub> -N (mg / l)	Influent	60	60	60	60
	Effluent	11	9	7	9
	R.E.(%)	81	86	87	85
TSS (mg / l)	Influent	323	323	323	323
	Effluent	19	19	19	19
	R.E.(%)	94	94	94	94
F/M(kgCOD/kgMLVSS)		1.47	1.11	0.86	1.13
Total Fe, mg / l		20	28	39	-
MLSS, mg / l		2,113	2,903	3,724	2,094
MLVSS / MLSS Ratio		0.61	0.59	0.59	0.81
SVI, ml / g		50	49	80	130
SRT, day(HRT, hr)		3(8)	6(8)	9(8)	9(8)
Flow rate(l / day)		15	15	15	15

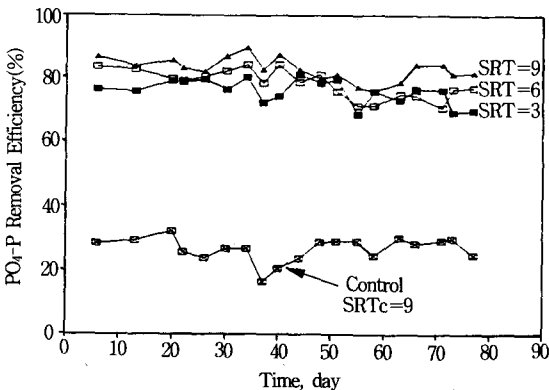


그림 3.15. Variations of P removal efficiency with SRT

지 않은 것을 보여주었다.

총유기물(TCOD)의 평균 제거율은 철산화물이 석출된 반응 No.1~No.3에서 SRT에 거의 관계없이 88~89%의 제거율을 보여주었고, 철봉을 투입하지 않은 반응조에서도 평균 88%의 효율로 나타나 철산화물의 영향에 의한 제거율의 차이가 거의 없음을 보여주었다.

그러나, 용해성 유기물(SCOD)의 평균 제거율은 철산화물이 석출된 반응조 No.1~No.3에서 75~77%의 제거율을 보여주었고, 철봉을 투입하지 않은 반응조에서는 평균 73%의 효율로 나타났다(F=5.14 ; df=3,72 ; p<0.05).

이때 유입수중 용해성 유기물의 농도가 280mg/l 인 조건에서 처리수중 SCOD의 평균 농도는 철을 투입한 반응조에서 각각 69~76mgSCOD/l 였고, 철을 투입하지 않은 대조 반응조에서는 각각 75mgSCOD/l 로 나타났다. 그 결과, 반응조에 유입되는 TCOD중 SCOD가 차지하는 비율이 매우 낮게 유지된 실험조건에서도 석출된 철산화물의 영향으로 인한 활성미생물의 SCOD 제거율이 대조반응조 보다 양호한 상태로 나타났다.

활성미생물에 의한 평균 산소섭취율의 값(OUR)은 철봉을 투입한 반응조에서는 SRT가 3, 6, 9일로 증가함에 따라 0.012mgO<sub>2</sub>/mgMLVSS-hr, 0.01mgO<sub>2</sub>/mgMLVSS-hr 및 0.015mgO<sub>2</sub>/mgMLVSS-hr 등으로 나타났고, 철봉을 투입하지 않은 SRT 9일의 반응조에서 0.02mgO<sub>2</sub>/mgMLVSS-hr로 나타났다.

이때, 철봉을 투입한 반응조 No.3의 OUR의 값이 동일한 SRT 운전조건인 대조 반응조보다 낮게 산출된 원인은 석출된 철의 평균 총농도가 39mg/l 를 보여주어 MLVSS/MLSS비가 대조 반응조에 비해서 작게 유지되었기 때문에 활성미생물당 산소섭취량이 상대적으로 낮게 산출된 것이다.

용해성 암모니아성 질소(NH<sub>3</sub>-N)의 평균제거율은 투입한 반응조에서 SRT가 3일, 6일, 9일로 증가됨에 따라 81%, 86% 및 87%로 증가되는 경향을 보여주었고, SRT가 9일인 철봉을 투입하지 않은 반응조에서 85%의 효율을 보여주었다.

처리수중 NO<sub>3</sub>-N 농도는 SRT 3~9일에서 약 18~25mg/l 범위로 나타났고, 철봉을 투입하지 않은 대조 반응조에서는 약 26mg/l 였다. 이것은, SRT가 3~9 일인 반응조에서 질산화 효율이 석출된 철의 농도에 크

게 영향을 받지 않았고 오히려 철에 의해 질산화 박테리아의 성장조건이 양호하게 유지된 것으로 사료된다.

활성슬러지 공정에서 SRT 3~9일로 운전한 결과, 용해성 인 제거효율은 반응조의 SRT와 석출된 철의 농도에 거의 관계없이 약 80% 정도의 높은 효율을 보여주었으며, 철의 총농도가 약 20~39mgFe/l 인 반응조에서 활성슬러지와 질산화 박테리아에 의한 용해성 유기물(SCOD)과 NH<sub>3</sub>-N의 제거율은 철봉을 투입하지 않은 대조 반응조에 비해 높게 나타나 철산화물에 의해 활성슬러지의 기질제거 효율이 상승되었음을 알 수 있었다.

### 3.2.3. 석출된 철이 슬러지 침전특성 및 생산량에 미치는 영향

표 3.7은 Group No.1~Group No.4 반응조의 실험 결과중 석출된 철산화물에 의한 슬러지의 침전특성과 처리수중 부유물질(TSS)의 농도 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 슬러지의 침전특성을 분석하는 슬러지 용적지수(SVI)는 폭기조에서 성장한 활성미생물이 2차 침전지에서의 침강·농축성을 나타내는 지표로서 폭기조 혼합액 1 l 를 30분 침강시킨 후 1g의 MLSS가 슬러지로 형성시 차지하는 부피(ml)를 말한다.

표 3.7. Sludge settling characteristic and TSS concentration in effluent

	Group No.1			Group No.2			Group No.3			Group No.4			
	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3	No.4
Effective surface area of iron(m <sup>2</sup> )	30	180	90	-	35	35	35	-	15	15	15	-	15
Total Fe(mg/l)	53	40	22	-	83	96	131	-	58	60	74	-	20
Influent TSS(mg/l)	365	365	365	365	328	328	328	320	320	320	323	323	323
Effluent TSS(mg/l)	40	28	31	42	68	49	38	126	30	29	35	93	19
SVI(ml/g)	60	64	160	257	41	37	40	377	17	15	70	345	49
MLVSS(mg/l)	1,529	1,337	1,186	1,072	2,768	2,515	2,782	1,691	2,043	1,781	1,930	1,697	1,719
MLSS(mg/l)	3,219	2,683	2,183	1,377	5,986	5,698	6,230	2,038	4,720	4,173	4,483	2,222	2,113

본 실험에서는 폭기조내 활성슬러지를 1 l mess cylinder에 넣어서 30분 침전시킨 후 형성된 슬러지 부피를 측정하였다. 통상 문헌상 SVI값은 50~150ml/g 일때 슬러지의 침강성이 양호한 것으로 200ml/g 이상 일 경우는 슬러지의 침강성이 매우 불량한 것으로 판단한다.

반응조에 투입된 철봉의 유효표면적을 90cm<sup>2</sup>~360cm<sup>2</sup>로 변화시킨 Group No.1의 평균 슬러지 용적지수(SVI)는 철봉을 투입한 반응조에서 60~160ml/g을,

철봉을 투입하지 않은 대조반응조에서는 257ml/g을 보여주었다. 이때, 반응조에서 석출된 철산화물의 총농도와 처리수중 평균 TSS의 농도는 철봉을 투입한 반응조에서 각각 22~53mg/l Fe, 28~40mg/l 를, 철봉을 투입하지 않은 대조반응조의 처리수중 TSS 농도는 42mg/l TSS를 보여주었다. Group No.1 반응조에서 슬러지 용적지수(SVI)의 측정 범위가 높게 나타난 원인은 양극과 음극의 철전극을 고정시킨 조건에서 유효표면적이 큰 양극의 철봉에서만 철산화물이 계속적으로 석출되도록 하였기 때문에 유효표면적이 작은 음극의 철전극에 두꺼운 scale이 형성된 상태에서 석출량이 적은 결과이다. 이것은 반응조에 석출된 철의 총농도가 실험용전 15일 기간에 최고 180mg/l 까지 석출되었고, 처리수중 철농도도 최고 1.8mg/l 정도까지 높아져 슬러지의 침전성이 일시적으로 높아진 상태에서 처리수 색도가 높아졌기 때문이다. 또한, 반응조에 투입된 철봉의 유효표면적을 35cm<sup>2</sup>~15cm<sup>2</sup>로 변화시킨 Group No.2~Group No.3의 평균 슬러지 용적지수(SVI)는 철봉을 투입한 반응조에서 15~70ml/g을, 철봉을 투입하지 않은 대조 반응조에서는 345~377ml/g을 보여주었다. 반응조에서 석출된 철산화물의 총농도와 처리수중 평균 TSS의 농도는 철봉을 투입한 반응조에서 각각 59~131mg/l Fe, 29~68mg/l TSS를 보여주었고, 철봉을 투입하지 않은 대조반응조의 처리수중 TSS 농도는 93~126mg/l TSS를 보여주었다. Group No.2~Group No.3의 평균 SVI가 대조 반응조보다 매우 낮은 원인은 철전극 표면에 스케일(scale)이 형성되는 것을 방지하기 위하여 (+)와 (-)의 철전극을 매일 바꿔주어 석출된 철의 양이 높게 유지되었기 때문이다.

Group No.4 반응조에 투입된 철봉의 유효표면적은 앞장에서 제시된 안전계수와 인의 제거율을 80%로 가정한 경우 등식(3.3)에 의해 산출된 15cm<sup>2</sup> 철봉을 투입하였다. 이때, 반응조의 SRT는 3일, 6일, 9일 등으로 유지하였고, 대조반응조의 SRT는 9일로 유지하였다.

슬러지의 침강성을 나타내는 평균 슬러지 용적지수(SVI)는 철봉을 투입한 반응조에서 49~80ml/g을 보여주었고, 철봉을 투입하지 않은 대조 반응조에서는 130ml/g을 보여주었다.

또한, 반응조에서 석출된 철산화물의 총농도와 처리수중 평균 TSS농도는 철봉을 투입한 반응조에서 각각 20~39mgFe/l, 19mg/l 를 보여주었고, 철봉을 투입

하지 않은 대조 반응조의 처리수중 TSS 농도는 20mg / l 를 보여주었다.

이것은 철봉을 투입한 반응조에서 석출된 철산화물에 의해 처리수중 TSS 농도 증가와 처리수 색도가 크게 증가되지 않았기 때문에 슬러지의 침강성이 양호함을 보여주었다.

이때, Group No.3과 Group No.4 반응조에 투입된 철봉의 유효표면적을 동일하게 유지한 조건에서도 석출된 철의 양이 다르게 나타난 원인은 반응조에 투입된 철재질의 표면부식 상태에 따라 운전 초기에 철산화물의 석출이 크게 증가하였기 때문이다.

활성슬러지 공정에서 Lawrence와 McCarty가 제안한 총혼합액중 미생물(MLSS)에 의한 물질수지는 등식(3.5)과 같이 나타낸다(Goodman, B.L., Englande, A.J., 1974 ; Benefield, L.D., Randall, C.W., 1980).

$$V \cdot dX / dt = Y(TCOD_i - SCOD_e)Q_i - K_d XV - [X_w Q_w + X_e(Q_i - Q_w)] \quad (식 3.5)$$

V = 폭기조 부피, l

$dX / dt$  = 단위시간 당 활성미생물의 생성속도, mg / l · 일

Y = 활성미생물의 유기물 합성계수, mgMLSS / mg 제거된 COD

$TCOD_i$  = 유입수의 총유기물 농도, mg / l

$SCOD_e$  = 유출수의 용해성 유기물 농도, mg / l

$Q_i$  = 유입 유량, l / 일

$K_d$  = 활성미생물의 내생호흡 계수, 1 / 일

X = 폭기조내 활성미생물 농도, mg / l

$X_w$  = 폐슬러지의 활성미생물 농도, mg / l

$Q_w$  = 폐슬러지 유량, l / 일

$X_e$  = 유출수의 총부유물질 농도, mg / l

이때, 활성슬러지 반응조의 혼합액중 총미생물의 농도(MLSS)는 고행물 체류시간(SRT)에 따라 실험 조건 하에서 일정하게 유지되어 운전되므로, 반응조내 활성미생물의 증식속도는 정상상태( $dX / dt = 0$ )로 놓을 수 있고, 양변을 폭기조의 체적, V로 나눈후, V / Q를 수리학적 체류시간, T로, 1일 제거되는 폐슬러지량,  $[X_w Q_w + X_e(Q_i - Q_w)]$ 은 총 슬러지 생성량,  $\Delta X$ 로 나타낸다면, 반응조내에서 생성되는 활성슬러지 생성량은 등식(3.6)과 같이 표현된다.

$$\Delta X / VX = Y(TCOD_i - SCOD_e) / (XT) - K_d \quad (식 3.6)$$

이때, 고행물 체류시간(SRT)은 식(3.7)과 같이 정의되므로 위의 식은 등식(3.8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$SRT = VX / [X_w Q_w + X_e(Q_i - Q_w)] = VX / \Delta X \quad (식 3.7)$$

$$1 / SRT = Y(TCOD_i - SCOD_e) / (XT) - K_d \quad (식 3.8)$$

표 3.6에 나타낸 자료를 등식(3.8)에 대입하면 철봉을 투입한 반응조에서 활성미생물에 의한 유기물 합성계수(Y)와 분해속도계수( $K_d$ )는 그림 3.16에서와 같이, 각각 0.406mgMLVSS / 제거된 mgCOD와 0.211 / 일로 산정되었고, 이때의 상관계수도 98%로 매우 우수한 상관성을 보여주었다.

이러한 동력학적 상수와 폭기조내 활성슬러지의 고행물 체류시간(SRT)을 고려한 실제 유기물 합성계수( $Y_{obs}$ )는 등식(3.9)에 의하여 산출한다.

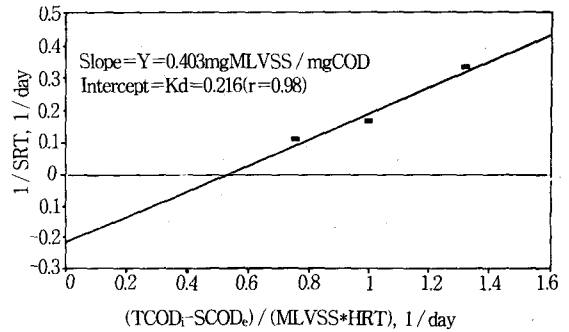


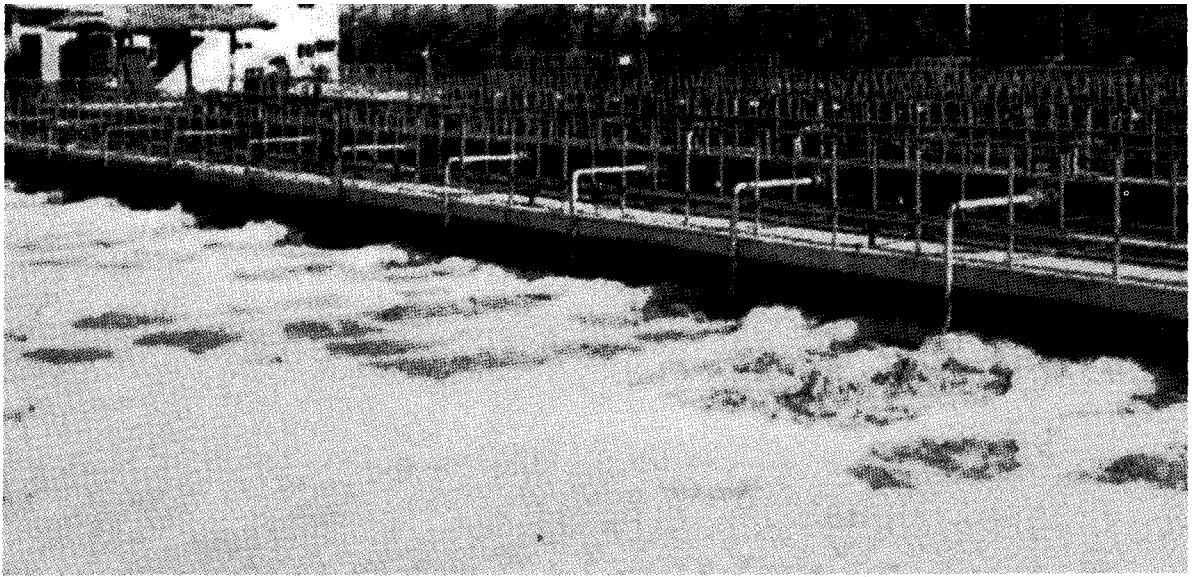
그림 3.16. Determination of sludge yield coefficient and endogeneous decay coefficient.

이때, 활성미생물에 의해 생성되는 유기물만의 합성계수( $Y_{obs}$ )는 SRT를 3일, 6일, 9일로 유지된 반응조에서 각각 0.249, 0.179, 0.140mgMLVSS / 제거된 mgCOD로 나타났다.

그러나, 철봉을 투입한 반응조에서 생성되는 실제 슬러지 발생량은 1일 석출된 철의 양을 포함한 무기슬러지량에 의해 증가되기 때문에 등식(3.10)에 따라 1일 슬러지의 생산량을 계산할 수 있다.

$$Y_{obs} = Y / (1 + K_d SRT) \quad (식 3.9)$$

$$\Delta X = Y_{obs}(TCOD_i - SCOD_e)Q_i + SS_{Fe} \quad (식 3.10)$$



$\Delta X=1$ 일 생성되는 슬러지 발생량, mg / 일  
 $SS_{Fe}=1$ 일 생성되는 무기 슬러지 발생량, mg / 일

$\Delta X=0.140\text{mgMLVSS} / \text{mgCODr}(637-76)\text{mg} / \ell$   
 $*15 \ell / \text{day} + (819\text{mg} / \ell * 5 \ell) / 9\text{day} = 1,631\text{mg} / \text{day}$

Group No.4 반응조중 석출된 철산화물은 MLSS 농도중 무기슬러지의 농도를 증가시켜 대조반응조에 비해 잔류무기물(MLFSS)의 농도를 높여주었다.

철봉표면에서 석출된 모든 철산화물이 무기슬러지에 포함된다고 가정된다면 철봉을 투입하지 않은 대조 반응조에 비해 증가된 슬러지의 발생량을 산출해 낼 수 있다. 반응조내 무기슬러지의 생산량의 산출은 표 3.6의 결과를 이용하여 다음과 같은 산술적 방법으로 계산하였다.

철봉을 투입한 반응조내 무기슬러지의 농도(FSS)에서 철봉을 투입하지 않은 대조반응조의 무기슬러지를 빼어 준다면, SRT를 3일로 유지한 반응조에서 철산화물에 의해 증가된 무기슬러지의 농도는  $[2,113\text{mg} / \ell * (1-0.61)] - [2,094\text{mg} / \ell * (1-0.81)] = 423\text{mg} / \ell$ 로 나타나며, 6일과 9일로 유지한 반응조에서도 같은 방법에 의해 철산화물에 의해 증가된 무기슬러지의 농도는 각각  $639\text{mg} / \ell$ ,  $819\text{mg} / \ell$ 로 산출되었다.

그러므로, 철을 투입하여 운전한 SRT를 3일, 6일, 9일로 유지한 5ℓ의 반응조에서 1일 슬러지의 발생량( $\Delta X$ )은 등식(3.10)에 적용하여 다음과 같이 산출된다.

SRT=3일인 경우 :  
 $\Delta X=0.249\text{mgMLVSS} / \text{mgCODr}(637-69)\text{mg} / \ell$   
 $*15 \ell / \text{day} + (423\text{mg} / \ell * 5 \ell) / 3\text{day} = 2,826\text{mg} / \text{day}$   
 SRT=6일인 경우 :  
 $\Delta X=0.179\text{mgMLVSS} / \text{mgCODr}(637-64)\text{mg} / \ell$   
 $*15 \ell / \text{day} + (639\text{mg} / \ell * 5 \ell) / 6\text{day} = 2,071\text{mg} / \text{day}$   
 SRT=9일인 경우 :

일반적으로 활성슬러지 공정에서 인을 제거하기 위하여 알루미늄염 등의 화학약품을 사용하였을 경우 인의 농도에 따라 차이가 있겠지만 1일 폐기하는 슬러지의 양은 알루미늄을 투입하지 않은 경우보다 약 2배 이상 증가된다고 한다(Long, D.A., Nesbitt, J.B., 1975).

만약에 유입유량이  $15 \ell / \text{일}$ , 유입수중 용해성 인 농도가  $26\text{mg} / \ell$ 이고, 생물학적 처리공정에서 용해성 인이 약 20% 정도 이미 제거되었다고 가정할 경우, 처리수중 불용성 인을 화학적 처리로 약 80%로 제거시 필요한 철염과 알루미늄염(alum)에 의한 1일 이론적 슬러지량은 다음과 같이 구할 수 있다. 반응조내 1g의 용해성 인을 제거하기 위해서 이론적 철염( $\text{FeCl}_3$ )과 알루미늄염(9%,  $\text{Al}^{3+}$ ) 등의 응집제의 반응비는  $5.2\text{gFe} / \text{gP}$ 와  $9.7\text{gAl} / \text{gP}$ 가 요구된다. 이때, 화학적 처리공정에 투입된 모든  $\text{FeCl}_3$ 의 철염이 반응조에서  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 무기슬러지 형태로 발생된다고 가정한다면  $15 \ell / \text{day} * 26\text{mgP} / \ell * (1-0.2) * 0.8 * 5.2\text{gFe} / \text{gP} * (107 \text{gFe}(\text{OH})_3 / 56\text{gFe}) = 2,480\text{mg} / \text{일}$   $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 로 산출된다.

이것은  $\text{FeCl}_3$  등의 응집제로 사용하는 화학공정에서 1일 생성되는 슬러지가 철봉을 반응조에 투입하여 철을 석출하는 활성슬러지 처리공정에 비하여 슬러지량이 높게 생성될 수 있다는 것을 보여주었다.

그러므로, 철의 유효표면적당 인부하량에 알맞는 철봉을 등식(3.3)에 의해 산출하여 투입한 활성슬러지 공정에서는 철염 등의 화학약품을 사용하는 처리공정보다 생성되는 슬러지의 발생량이 비교적 적은 상태에서 용해성 인을 효과적으로 제거할 수 있었다.