

철 석출장치에 의한 폐수 중의 인 제거 특성

조일형 · 조경덕 · 안상우* · 장순웅* · 김영규**†

서울대학교 보건대학원 환경보건학과, *경기대학교 환경공학과, **용인대학교 환경보건학과

Characterization of Phosphorus Removal in Wastewater Using Iron Precipitation Reactor

Il-Hyoung Cho · Kyung-Duk Zoh · Sang-Woo An* · Soon-Woong Chang* ·
Young-Kyu Kim**†

Gyeonggi Innovation Corporation

Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University

*Department of Environmental Engineering, Kyunggi University

**Department of Environmental Public Health, YongIn University

(Received November 21, 2005/Accepted December 25, 2005)

ABSTRACT

This study was conducted to improve an effect of phosphorus removal using FNR(Ferrous Nutrient Removal) process which had iron precipitation reactor and to analyze the iron corrosion. For simultaneous removal of phosphorus, iron electrolysis was combined with oxyc tank. In this study, The removal efficiency of phosphorus increased with an increase voltage in iron precipitation reactor. The distance of 15 mm between the two iron bed in each tests influence the concentration of remaining phosphorus most. The extensive surface area of iron bed is the more removes the phosphorus. In this test the 400 cm² of surface area was proved to be the most removal efficient.

Keywords: FNR process, phosphorus, iron precipitation reactor, iron corrosion

I. 서 론

국내에서 가동 중인 대부분의 하수처리시설은 표준화성슬러지 공법이나 그 변형들이 주종을 이루고 있고 이들의 영양염류의 제거효율은 약 20% 이하로서 점차 강화되는 수질기준을 만족시키고 법적 방류수 수질기준에 부합하기 위해서는 고도처리공법의 도입이 불가피한 실정이다.¹⁾ 하지만 현재 영양염류의 제거를 위하여 개발된 대부분의 처리공법들은 생물학적 처리공법으로써 이미 오래 전에 외국에서 검증된 바 있는 A₂O 공정,^{2,3)} UCT 공정,^{4,5)} VIP 공정^{6,7)} 등이 있으나, 이들 공정들은 국내에서는 잘 적용되지 못하고 있는데, 그 이유는 국내의 하수 배제 방식이 대부분 합류식으로 되어 있어 외국의 하수 원수에 비해 유기물질의 농도는

낮은 반면 질소의 농도는 오히려 높은 하수 원수의 특성 때문인 것으로 판단된다.⁸⁾ 우리나라의 경우 생활오수의 경우 약 78%는 하수처리구역 내에서 발생하고 있으나, 하수관거 정비 미흡, 하수처리시설의 시설용량 부족 등으로 인하여 실제 하수처리시설로 처리되는 생활오수량은 이보다 적을 것으로 추정되며, 읍·면 단위 등의 소규모 지역에서 발생하는 생활하수와 축산폐수는 하·폐수처리시설의 미비, 혹은 부재로 인해 수계로 바로 배출되고 있는 실정이다.⁹⁾ 따라서 우리나라의 하수처리에도 적합하며, 새로 신설되는 소규모 하·폐수처리시설에서 활성슬러지법으로 운전 중인 대규모 처리시설에 이르기까지 쉽게 적용할 수 있는 현장적용성과 운영의 편의성이 높은 고도처리기술의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

물리화학적 처리방법은 비교적 공정이 간단하고 시설 유지관리가 간편하며 처리효율에 대한 신뢰도가 높은 장점이 있으나 약품비용과 슬러지처분 비용의 높은 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하고 동시에

†Corresponding author : Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University
Tel: 82-31-330-2751, Fax: 82-31-330-2886
E-mail : envinet1004@hanmail.net

소규모 하·폐수처리에 적합한 처리방법이 개발되고 연구가 일부 진행되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾

FNR(Ferrous Nutrient Removal) 공법은 무산소조, 호기조로 구성된 생물반응조에서 질산화 및 탈질작용에 의한 질소제거와, 철석출장치 내에 철을 용출시켜 인과 결합하여 인을 제거하는 기술로써 유입수 중의 유기물과 영양염류 농도에 관계없이 영양염류를 제거할 수 있으며, 기존의 A₂O 공법에 비하여 혐기조가 없으므로 운전이 간단하며, 설비의 감소로 유지관리비 절감 및 공정의 자동화로 최적의 공정관리를 유지할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서 제안하는 FNR 공법의 운전에 있어서 인제거의 중요인자인 철석출장치의 최적화를 위하여 철석출장치의 전압, 철판간격 그리고 철판표면적에 따른 철석출량 및 인제거율을 조사하였다.

II. 실험방법

1. 실험방법 및 분석방법

회분식반응기 내 철석출장치의 경우 반응조에 투입된 철판을 양극과 음극을 24시간마다 교대로 사용하여 음극의 철판표면에 scale이 형성되어 철산화물의 석출속도가 저하되는 현상을 예방하였으며 양쪽 철판표면 모두에서 계속적으로 철이 석출되도록 하였다.

각 성분의 분석은 충분한 질소·인의 제거가 확인되고 정상상태에 도달된 다음 이루어졌고, 각 반응기내의 시료 채취는 1일마다 채취하였다. 시료 채취 후 즉시 pore size가 0.2 μm인 membrane filter로 여과하여 시료 내 존재하는 미생물을 완전히 제거한 다음 분석에 들어갔다. MLSS, PO₄-P는 Standard Methods⁹⁾에 따라 측정하였고, 용존산소(Dis-solved Oxygen, DO) 농도는 DO meter(YSI 55)를 사용하여 분석하였으며, 총철은 AAS(Model Z8100)으로 분석하였다.

2. 실험장치

전압이 일정하게 유지된 조건에서 철판의 단위표면적당 인부하량에 따른 인제거율을 조사하기 위한 실험은 Fig. 1에서 나타낸 것과 같다. 아크릴로 제작된 실험실 규모의 연속식 A/O 반응조를 이용하였으며, 무산소조와 호기조, 침전조의 용량은 각각 5.8, 8.4, 6.6 l였다. 본실험을 위하여 총 3대의 반응조를 이용하였고, 회분식반응기 내 DO농도는 2.0~4.0 mg/l의 범위로 유지하였다. 반응조에 유입되는 유입원수는 J하수처리장의 유입수를 이용하였으며, 인의 농도를 조정하기 위하여 인산이수소칼륨을 이용하여 조제하였다.

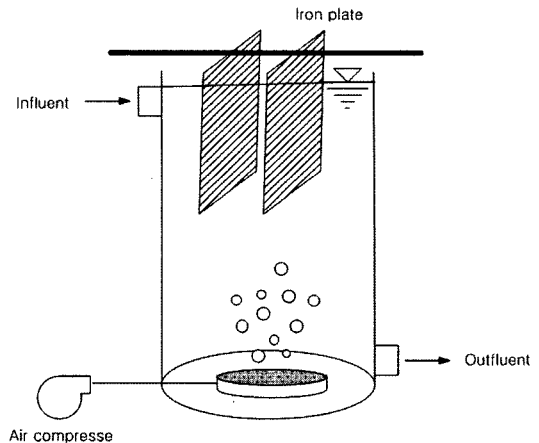


Fig. 1. Schematic diagram of Aerated Activate Process used in this study.

반응조의 슬러지는 J하수처리장의 반송슬러지를 사용하여 식중하였으며, 슬러지의 적응을 위하여 실험초기에는 회분식으로 각 반응조에 일정량의 유입수를 주입한 후 호기성상태를 유지시켜 주었으며, 만족할 만한 인 제거율을 확인한 후 실험을 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 전압에 따른 철석출량 및 인 제거실험

용량이 5 l인 4개의 회분식 반응조에 J하수처리장 유입수와 반응조 MLSS(약 3,500 mg/l)의 혼합수를 채운 후 인산이수소칼륨으로 인의 농도를 10 mg/l로 맞춘 후 전압에 따른 철석출량과 인제거량을 알아보기 위하여 반응조에 투입된 철판의 유효면적과 간격은 모두 300 cm²와 20 mm이다. 이때, 전압의 크기는 3 V, 6 V, 9 V로 하였는데 이는 철의 석출이 균일하게 일어나는지를 확인하기 위하여 전압을 두 배씩 증가시켰다. 또한 인위적으로 철판의 산화를 촉진시키고 반응조를 완전 혼합하기 위하여 산기관(air diffuser)을 사용하였으며, 반응조의 온도는 온도계를 이용하여 측정한 결과 20±3°C로 유지되었다.

반응조에서 석출된 철산화물의 농도는 시간에 따라 철산화물의 농도는 계속 증가되어 30분 후에는 3, 6, 9V가 적용된 반응조에서 각각 3.3, 8.4, 15.7 mg/l 정도로 나타났다(Fig. 2).

이때, 운전시간이 경과됨에 따라 석출된 철산화물의 양이 증가된 원인은 시간이 경과됨에 따라 철재질의 이온화 특성 때문에 철판표면에서 철을 이온화시키는 전기화학적 이온화 에너지가 크게 작용하여 철판표면의 이

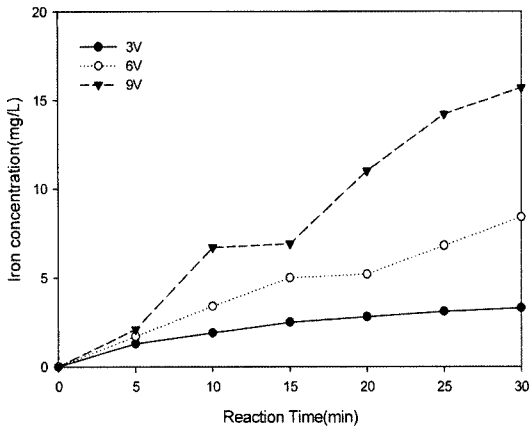


Fig. 2. Effect of voltage variations on iron product concentrations (mg/l).

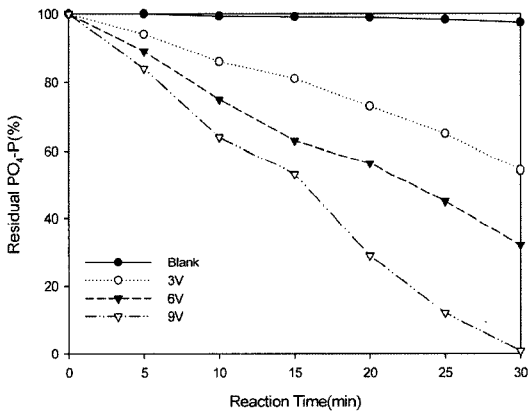


Fig. 3. Effect of voltage variations on PO₄-P removal.

온도가 증가되었기 때문인 것으로 사료된다.

실험시작 30분이 경과된 후에 나타난 인의 제거율은 3, 6, 9 V와 철판을 설치하지 않은 대조군에서 나타난 인의 제거율은 각각 46.8, 68.1, 91.1, 2.61%로 나타나 전압이 높을수록 철의 석출량이 증가되며 그에 따라 인의 제거량 또한 높아지고 있음을 알 수 있었으며, 철의 석출량은 3, 6, 9 V일 때 0.79, 1.46, 2.55 mgFe/cm²Iron·day로 나타났다(Fig. 4).

초기에는 높은 값을 나타내다가 점차 안정적으로 석출되는 것을 볼 수 있는데 이는 철이 물속에 용해되어 초기에는 높게 나타나다가 이후에는 전기분해에 의하여 철이 석출되므로 점차 안정되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 전압이 2배로 증가할 때마다 반응조에서 철판단위표면적당 1일 석출된 철의 양이 약 2배 정도 증가되었는데 이것은 동일한 조건에서 전압이 증가할수

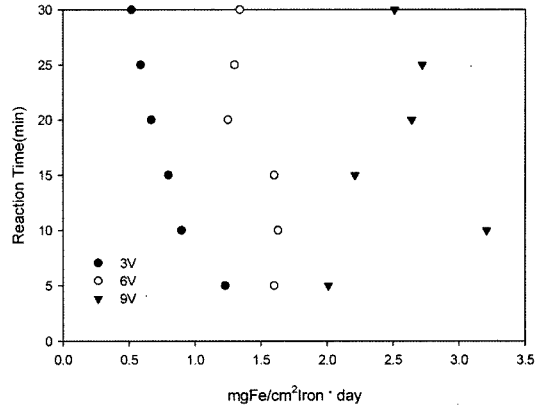


Fig. 4. Effect of voltage variations on iron precipitates (mgFe/cm²Iron·day).

Table 1. Variations of electric current and electric power with voltage applied

Items	Voltage (V)		
	3	6	9
Electric current (A)	0.5	2.2	5.0
Electric power (W)	1.5	13.2	45.0

록 전류가 증가한다는 Ohm의 법칙과 Faraday의 법칙에서 각각의 전류 값에 반응한 당량수가 결정되어 일일 석출된 철량이 계산되므로 전류가 높을수록 철석출량이 증가하게 된다는 결과와 동일한 것으로 사료된다. 반면에 단위철당 인제거율은 전압이 높을수록 감소하게 되었는데 이는 석출된 철의 양이 많으면 그에 따른 흡착될 수 있는 인의 양이 상대적으로 적어져 단위철당 인제거율이 낮아지는 것으로 사료된다.

Table 1에서 보는바와 같이 전압과 전류는 비례관계에 있어서 동일조건에서 전압이 증가할수록 전류의 값이 증가하며, 전류의 증가는 철의 석출율을 증가시키며 인의 제거효율은 증가하게 되나 이로 인하여 전력비가 높아지고 과잉으로 석출된 철에 의하여 슬러지발생량이 많아져 슬러지처리 비용이 증가하는 등 전반적인 유지관리비가 증가하게 될 것으로 사료된다. 따라서 전압과 전류의 관계를 파악하여 차후 유입되는 인의 부하량에 따라 최고의 인제거효율을 얻기 위하여 적정 전압을 선정하여야 할 것이다.

2. 철판간격에 따른 철석출량 및 인제거실험

반응조에 투입된 동일 크기의 철판에서 각각의 철판 간격에 따라 석출된 철산화물량과 그에 따른 인의 제거량을 조사하기 위하여 5l 회분식 반응조 실험을 실

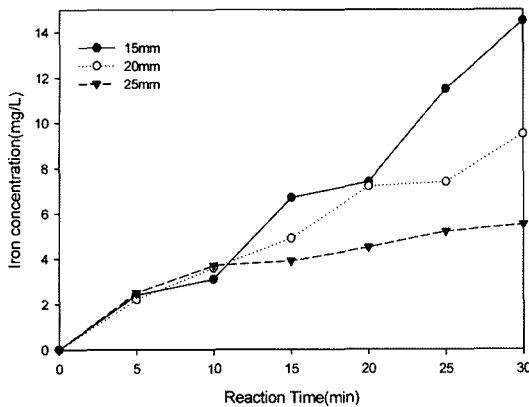


Fig. 5. Effect of distance variations on iron product concentrations (mg/l).

시하였다. 실험조건은 반응조에 J하수처리장 유입수와 반응조 MLSS(약 3,500 mg/l)의 혼합수를 채운 후 인산이수소칼륨으로 인의 농도를 10 mg/l로 맞추었으며 반응조에 투입된 철판의 유효면적과 전압은 모두 300 cm²와 6 V이고 철판의 간격은 15, 20, 25 mm이다. 반응조에서 석출된 철산화물의 농도는 시간에 따라 철산화물의 농도는 계속 증가되어 30분 후에는 철판의 간격이 15, 20, 25 mm로 설치된 반응조에서 각각 14.5, 9.5, 5.5 mg/l 정도로 나타났다. 이때 운전시간이 경과됨에 따라 석출된 철산화물의 양이 좁은 철판 간격일수록 증가된 원인은 같은 철판의 표면적에서 거리가 가까울수록 전류가 6, 4, 2 A로 더 많이 흐르기 때문에 철의 석출이 더 잘 일어나는 것임을 알 수 있다(Fig. 5).

실험시작 30분이 경과한 후에 인의 제거율은 대조군과 철판의 간격이 15, 20, 25 mm일 때 각각 11.4, 94.9, 80.4, 57.5%로 나타나 철판의 간격이 가까울수록 철의 석출량이 많아지고 그에 따라 인의 제거량 또한 높아지고 있음을 알 수 있었으며, 15, 20, 25 mm일 때 철의 석출량은 각각 2.040, 1.679, 2.397 mgFe/cm²Iron·day로 나타났다(Figs. 6-7).

철판의 간격이 5 mm 증가할 때마다 반응조에서 철산화물의 농도는 약 1/2배 정도 감소되는데 이것은 동일한 조건에서 간격이 좁아질수록 저항이 작아져 전류의 양이 증가하게 되는 것으로 사료되며, 반응 초기에는 철판 표면의 철에 의하여 철의 양이 높게 나타났으나 점차 안정적으로 석출되는 것을 알 수 있다(Fig. 7).

철판의 간격에 따른 전류 및 전력의 변화는 Table 2에 나타내었다. 철판의 간격은 저항과 관계가 있으므로 동일한 조건에서 간격(저항)이 증가할수록 전류의 값이 감소하게 되고 전류의 감소는 철의 석출량을 감소시켜

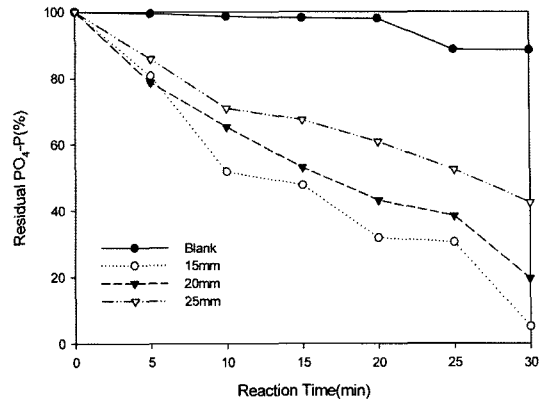


Fig. 6. Effect of distance variations on PO₄-P removal.

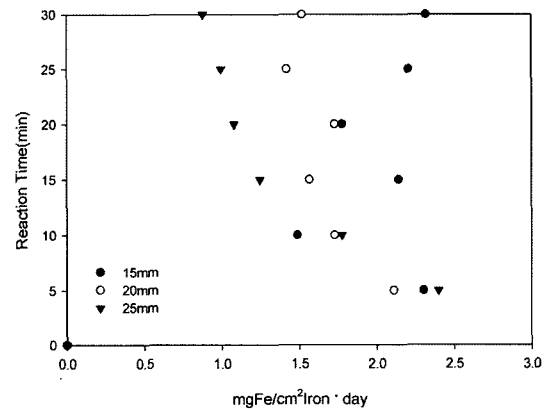


Fig. 7. Effect of distance variations on iron precipitates (mgFe/cm²Iron·day).

Table 2. Variations of electric current and electric power with distance applied

Items	Distance (mm)		
	15	20	25
Electric current (A)	6.0	4.0	2.0
Electric power (W)	36.0	24.0	12.0

최종적으로 인제거효율이 낮게 나타났다. 따라서 철판의 간격과 전류의 관계를 파악하여 최적의 인제거효율을 얻기 위하여 적정 철판간격을 선정하여야하며 본 실험에서는 20 mm로 하여 철판표면에 따른 철석출량 및 인제거실험을 실시하였다.

3. 철판표면적에 따른 철석출량 및 인제거실험

반응조에 투입된 철판의 표면적을 달리하여 동일철판 간격과 전압의 상태에서 석출된 철산화물량과 그에 따

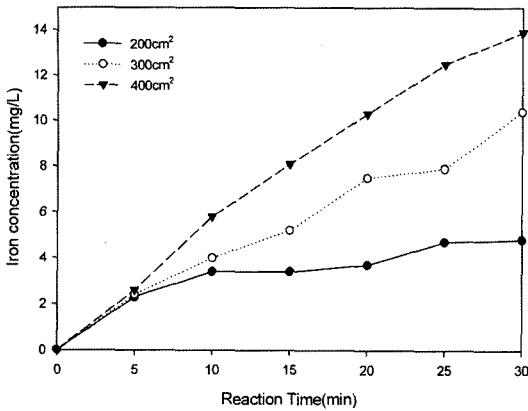


Fig. 8. Effect of surface area variations on iron product concentrations (mg/l).

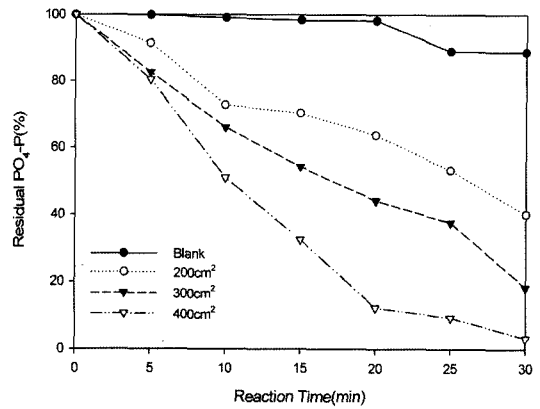


Fig. 9. Effect of surface area variations on PO₄-P removal.

른 인 제거량을 조사하기 위하여 시료용량 5 l인 회분식 반응조에서 실험을 실시하였다. 실험조건은 반응조에 J하수처리장 유입수와 반응조 MLSS(약 3,500 mg/l)의 혼합수를 채운 후 인산이수소칼륨으로 인의 농도를 10 mg/l로 맞추었으며 반응조에 투입된 철판의 전압과 철판의 간격은 모두 6 V와 20 mm이고 철판표면적은 200, 300, 400 cm²이다.

반응조에서 석출된 철산화물의 농도는 반응시간 30분 후에는 철판의 표면적이 200, 300, 400 cm²로 설치된 반응조에서 각각 4.8, 10.4, 13.9 mg/l 정도로 나타났다. 운전시간이 경과됨에 따라 석출된 철산화물의 양이 철판의 표면적이 넓을수록 증가된 원인은 같은 전압과 간격에서 면적이 넓을수록 전류가 더 많이 흐르기 때문에 철의 석출이 더 잘 일어나는 것임을 알 수 있었다(Fig. 8).

실험시작 30분이 경과한 후에 인의 제거율은 대조군과 철판의 표면적이 200, 300, 400 cm²일 때 각각 11.4, 59.9, 81.7, 96.8%로 나타나 철판의 표면적이 넓을수록 철의 석출량이 많아지고 그에 따라 인의 제거량 또한 높아지고 있음을 알 수 있었으며, 200, 300, 400 cm²일 때 철의 석출량은 각각 1.347, 1.524, 1.718 mgFe/cm²Iron·day로 나타났다(Figs. 9-10).

철판의 표면적이 증가할 때마다 반응조에서 철판단위 표면적당 1일 석출된 철의 양은 소량 증가하였는데 이는 전압과 철판간격이 동일한 조건에서는 석출량의 영향이 적은 것으로 판단된다. 철판의 표면적이 200, 300, 400 cm²에서 전류와 전압이 증가할 때와 마찬가지로 증가하여 각각 2.0, 5.0, 6.5 A로 나타났으며, 동력도 각각 12.0, 30.0, 39.0 W로 나타났다.

따라서 차후에 인의 농도에 따른 철판설계에 있어서

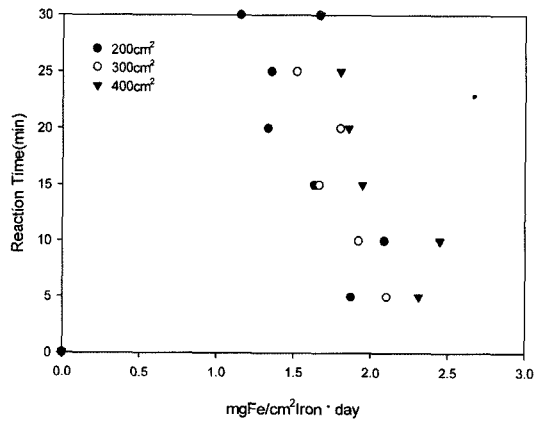


Fig. 10. Effect of surface area variations on iron precipitates (mgFe/cm²Iron·day)

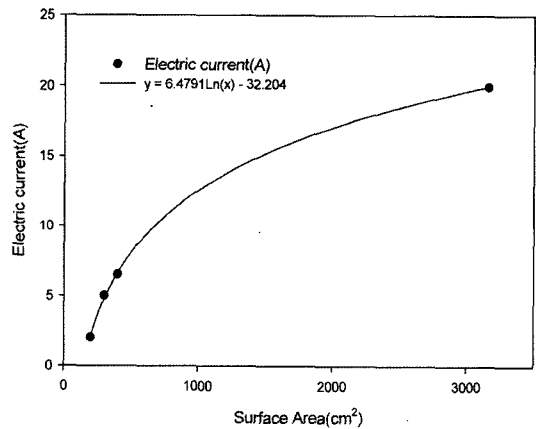


Fig. 11. Relation of electric current (A) and surface area (cm²).

철판에 흐르는 전류와 전력은 여러 가지 조건에 의하여 변화할 수 있으나 pH, 전기전도도, 온도 등이 일반

Table 3. Optimization of phosphorus removal and economic operation condition

Items	Optimal condition	
	Phosphorus removal	Economic operation
Voltage (V)	9	6
Distance (mm)	15	20
Surface area (cm ²)	400	400

적인 하수 특성을 나타내는 유입수에서는 Fig. 11에서 나타나는 로그식에 의하여 결정할 수 있었다. 본 로그식은 일반적인 하수 특성을 가진 J하수처리장 유입수를 대상으로 철판의 표면적에 관한 전류의 변화는 동일전압과 간격에서 전류와 표면적은 비례하는 관계에 관하여 규정하였다.

따라서 본 실험을 통하여 전압, 철판간격 및 철판의 표면적에 따른 최적 인 제거 효율 및 경제적 측면에서의 철석출장치의 최적 조건은 다음과 같다(Table 3). 철 석출장치를 이용하여 최적 인 제거 효율은 전압, 철판간격과 철판의 표면적은 9 V, 15 mm, 400 cm²로 나타났으나, 철 석출장치 특성상 전력비등을 고려하여 경제적 측면에서의 철석출장치의 최적 조건은 6 V, 20 mm, 400 cm²로 나타났다. 전압이 클수록 인의 제거효율은 증가하나 전력비가 증가하는 단점이 있으며, 철판 간격의 경우 간격이 좁아질수록 저항이 작아져 전류의 양이 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이는 전력비의 증가를 가져오기 때문이다.

IV. 결 론

본 연구에서는 FNR 공법의 운전에 있어서 인제거의 중요인자인 철석출장치의 최적화를 위하여 철석출장치의 전압, 철판간격 그리고 철판표면적에 따른 철석출량 및 인제거율을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 전압에 따른 철석출량 및 인 제거실험 시작 30분이 경과된 후에 나타난 인의 제거율은 3, 6, 9 V와 철판을 설치하지 않은 대조군에서 나타난 인의 제거율은 각각 46.8, 68.1, 91.1, 2.61%로 나타나 전압이 높을수록 철의 석출량이 증가되며 그에 따라 인의 제거량 또한 높아지고 있음을 알 수 있었으며, 철의 석출량 또한 0.79, 1.46, 2.55 mgFe/cm²Iron · day로 전압이 높을수록 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

2) 철판간격에 따른 철석출량 및 인제거실험 시작 30분이 경과한 후에 인의 제거율은 대조군과 철판의 간

격이 15, 20, 25 mm일 때 각각 11.4, 94.9, 80.4, 57.5%로 나타나 철판의 간격이 가까울수록 철의 석출량이 많아지고 그에 따라 인의 제거량 또한 높아지고 있음을 알 수 있었으며, 15, 20, 25 mm일 때 철의 석출량은 각각 2.040, 1.679, 2.397 mgFe/cm²Iron · day로 철판간격(저항)이 적을수록 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3) 철판표면적에 따른 철석출량 및 인제거실험 시작 30분이 경과한 후에 인의 제거율은 대조군과 철판의 간격이 200, 300, 400 cm²일 때 각각 11.4, 59.9, 81.7, 96.8%로 나타나 철판의 표면적이 넓을수록 철의 석출량이 많아지고 그에 따라 인의 제거량 또한 높아지고 있음을 알 수 있었으며, 200, 300, 400 cm²일 때 철의 석출량은 각각 1.347, 1.524, 1.718 mgFe/cm²Iron · day로 나타났다. 따라서 판의 표면적이 증가할 때마다 반응조에서 철판단위표면적당 1일 석출된 철의 양은 큰 차이를 나타내지 않았는데 이는 전압과 철판간격이 동일한 조건에서는 석출량의 영향이 적은 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Choi, E. S., Lee, H. S., Park, M. G. and Chang, Y. S. : Selection of nutrient removal process for low strength municipal wastewater. Proc. 5th IAWQ Asia Conference on Water Quality and Pollution Control, 382-397, 1995.
2. 환경부 : 환경백서, 526-535, 2002.
3. 신항식, 박홍식 : 매디어를 함유한 연속 회분식 반응기를 이용한 폐수처리(I). 대한환경공학회, 12(3), 73-82, 1990.
4. Woolard, C. R. : The advantages of periodically operated biofilm reactors for the treatment of highly variable wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 35(1), 199-206, 1997.
5. APHA, AWWA and WPCF : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed., Washington D.C., USA, 92-100, 1985.
6. Hu, Z., Ferraina, R. A., Ericson, J. F., Mac-Kay, A. A. and Smets, B. F. : Biomass characteristics in three sequencing batch reactors treating a wastewater containing synthetic organic chemicals. *Wat. Res.*, 39, 710-720, 2005.
7. Wilderer, P. A., Arnz, P. and Arnold, E. : Application of biofilms and biofilm support materials as a temporary sink and source. *Water Air Soil Pollut.*, 123(1-4), 147-158, 2000.
8. Lee, D. S., Jeon, C. O. and Park, J. M. : Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system. *Wat. Res.*, 35(16), 3968-3976, 2001.

9. Kishida, N., Kim, J. H., Chen, M., Sasaki, H. and Sudo, R. : Effectiveness of oxidation-reduction potential and pH as monitoring and control parameters for nitrogen removal in swine wastewater treatment by sequencing batch reactors. *J. Biosci. Bioeng.*, **96**(3), 285-290, 2003.
10. 황규대, 김민호, 조철휘 : 철의 전기분해를 이용한 활성슬러지 공정에서 돈사폐수의 인 제거 및 질산화. *대한환경공학회*, **19**(10), 1333-1344, 1997.
11. 한국과학기술연구원 : 소규모 축산폐수 처리장치 개발. 1993.
12. 황규대, 김복현 : 활성슬러지공정에서 철의 전기분해를 이용한 탈인에 관한 연구. *한국수질보전학회지*, **10**(4), 412-420, 1994.
13. 박영식, 우형택, 김동석 : (AO₂) SBR과 A₂O SBR의 유기물, 질소 및 인의 제거에 관한 연구. *한국환경보건학회지*, **31**(4), 340-348, 2005.
14. 박민정, 김동석 : 연속회분식 생물막 반응기를 이용한 수중의 유기물, 질소 및 인의 동시제거에 관한 연구. *한국환경보건학회지*, **30**(2), 84-91, 2004.