

전기응집을 이용한 2차 유출수의 질소·인 제거 공정 연구

Removal of nitrogen and phosphorus of the secondary effluent by electro-coagulation

한송희 · 장인성*

Song-Hee Han · In-Soung Chang*

1 호서대학교 대학원 BK21 반도체디스플레이공학과 · 2 호서대학교 환경공학과*

(2012년 5월21일 접수; 2012년 8월13일 수정; 2012년 8월15일 채택)

Abstract

To reduce extensive energy costs of the internal recycling for the purpose of denitrification in the advanced wastewater treatment, a post-treatment process using an electro-coagulation to treat nitrate in the secondary effluents is evaluated in this study. Removals of phosphorus and organics in the secondary effluents by the electro-coagulation were also evaluated to propose an alternative advanced wastewater treatment process. A series of experiments of the electro-coagulation were carried out with the following 4 different samples: synthetic solution containing nitrate only, synthetic solution containing nitrate as well as phosphorus, secondary effluents from activated sludge cultivated in laboratory, and secondary effluents from real wastewater treatment plants. Removals of nitrate and phosphorus in the synthetic solution were 30 and 97 % respectively, which verified the feasibility of the process. Removals of nitrate, phosphorus and COD in the secondary effluents from the cultivated sludge in laboratory were 49, 90 and 19 % respectively. Removal efficiency of the total nitrogen, nitrate, phosphorus and COD in the secondary effluent from real wastewater treatment plant were 50, 61, 98 and 80 % respectively. The removal of the total nitrogen was less than the nitrate as expected, which is due to the formation of ammonia nitrogen in the cathode. But the proposed scheme could be an energy saving and alternative process for the advanced wastewater treatment if further studies for the process optimization are carried out.

Key words : Electro-coagulation, Secondary effluent, Nitrogen, Phosphorus

주제어:

1. 서론

하·폐수 처리공정으로 널리 이용되는 표준 활성슬러지법은 유입된 하수를 1차침전지에서 침전 가능한 유기성 부유물질을 제거한 후 질산화(nitrification)와 유기물 분해 등의 반응이 진

행되는 폭기조와 2차 침전지를 거쳐 2차 유출수(secondary effluent)를 방류한다. 그러나 탈질(denitrification)을 위한 공정이 포함되어 있지 않기 때문에 2차 유출수에는 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)가 포함되어 있어서 방류수의 총질소(T-N)규제 농도를 맞추기는 어렵다. 환경부에서도 2012년부터

*Corresponding author : E-mail : cis@hoseo.edu(I.S. Chang)

터 T-N, T-P의 방류수 수질 기준을 각각 20, 0.2 mg/L로 강화하였으며 겨울철에 완화 적용해오던 기준 또한 대폭 강화하기로 하였다[1]. 따라서 표준활성슬러지 공정을 대신하여 질산화와 탈질과정을 통해 질소를 제거하고 아울러 생물학적으로 인(P)을 동시에 제거하는 생물학적 영양염류 제거 (BNR, biological nutrient removal) 고도처리 공정을 적용 확대하고 있다.

대표적인 생물학적 고도처리 공정으로는 A/O, A₂/O, 4·5단계 Bardenpho, UCT 공정 등이 알려져 있다 [2,3]. Fig. 1의 A₂/O 공정과 같은 고도처리 공정은 혐기조, 무산소조, 호기조를 조합하여 영양염류를 제거하는 목적으로 구성되어 있다. 그러나 질산화와 탈질, 인 방출, 인 흡수 등의 반응을 효과적으로 제어하기 위해 1~3Q 정도의 내부반송이 필요함에 따라 펌프의 동력소모가 크고 각 반응조를 운영하는 유지보수 비용 또한 높다.

한편 전기응집 (electro-coagulation) 공정은 가용성 전극을 이용하여 전류를 흘려줌으로써 산화·환원 반응과 응집 침전 등을 통해 콜로이드성 물질을 효과적으로 응집, 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다. 아울러 이온성 물질을 처리하는 경우에도 효과적이며 크롬, 비소, 불소 등의 물질을 전기응집을 적용하여 처리하는 연구도 보고되고 있다[4-7].

최근에는 이런 전기화학적 방법을 이용하여 질소와 인을 제어하기 위해 전해 탈인조를 조합한 새로운 형태의 하수 고도처리 기술이 소개되고 있다. 최근 하수처리에 활발하게 적용되고 있는 MBR (Membrane Bio-Reactor) 공정은 여러 가지 장점이 있지만, SRT (Solids Retention Time)가 증가함에 따라 슬러지 배출을 통한 인의 제거가 용이하지 않은 것이 단점으로 지적되고 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 전해 탈인조를 MBR 공정 후단에 적용하여 인을 효과적으로 제거하는 공정[8] 또는, 부유식 데칸터와 전해탈인 장치를 결합하여 하수를 처

리하는 공정[9] 등이 제안되고 있다. 그러나 아직 전기응집을 이용하여 질소와 인을 효과적으로 동시에 처리하는 방법과 관련된 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Fig. 2와 같이 대체 탈질공정으로 활성슬러지공정의 후단에 전기응집 반응조를 설치하여 2차 유출수에 잔존하는 질산성질소와 인을 동시에 제거함으로써 내부반송 없이도 탈질이 가능하게 하여 궁극적으로는 총 질소와 총인을 효과적으로 제거할 수 있는 공정을 제안하고자 하였다. 뿐만 아니라 2차 유출수에 잔존하는 유기 성분의 제거를 평가하여 하수를 효과적으로 처리할 수 있는 새로운 고도 처리 공정을 제시하고자 하였다.

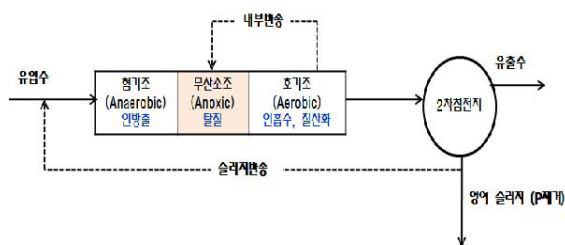


Fig. 1. Schematic of the A₂/O process.

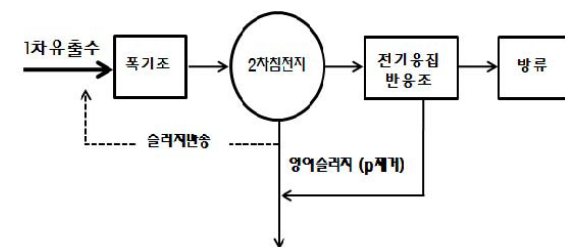


Fig. 2. Proposed schematic of the post treatment of the secondary effluent using electro-coagulation.

2. 실험재료 및 방법

2.1 시료

본 연구에 사용된 2차 유출수는 세 종류의 시료를 사용하였다. 첫 번째 시료는 NaNO₃와 KH₂PO₄를 사용하여 인공시료를 조제하였다.

Table 1. Characteristic of the feed water.

| | 합성 2차 유출수 | | 배양된 활성 슬러지의 유출수 | 실제 하수처리 시설 2차 유출수 |
|--------------------------|-----------|-----|-----------------|-------------------|
| | A | B | | |
| pH | 5.5 | 5.4 | 7.4 | 6.4 |
| conductivity (μs/cm) | 150 | 453 | 3940 | 500 |
| COD(mg/L) | - | - | 135 | 14 |
| T-P(mg/L) | - | 10 | 0.55 | 6 |
| T-N(mg/L) | 18 | 60 | 160 | 15 |
| NH ₃ -N(mg/L) | - | - | 28.2 | 0.3 |
| NO ₃ -N(mg/L) | 18 | 60 | 122 | 12 |
| SS(mg/L) | - | - | 50.4 | 13.6 |

인공시료를 이용한 실험에서는 질산성질소 18 mg/L만이 용해된 시료(A)와 질산성질소 60 mg/L, 인 10 mg/L이 함께 용해되어 있는 시료(B) 두 가지로 나누어 시료로 사용하였다. 두 번째 시료는 실험실에서 연속회분식 공정(SBR)으로 배양된 활성슬러지 공정의 유출수를 2차 유출수의 모사 시료로 이용하였다. 세 번째는 실제 하수처리 시설에서 유출되는 2차 유출수로, A시 환경사업소에서 방류되는 2차 유출수를 시료로 사용하였다. 2차 유출수로 사용된 각 시료의 성상을 Table 1에 요약 정리하였다.

2.2 전기응집 실험장치

본 연구에 사용된 전기응집장치는 Fig. 3과 같으며 직류전원 공급장치 (DC power supply, PAP-3030, 파워트론), 응집 반응조, 전극 등으

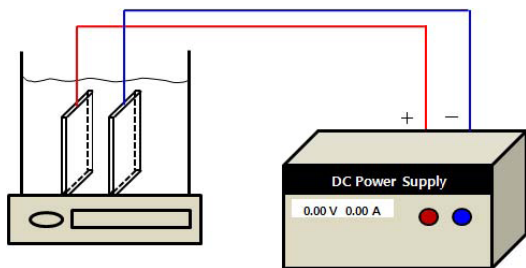


Fig. 3. Schematic of Electro-coagulation apparatus.

로 구성되었다. 직류전원 공급 장치는 최대전압 30 V, 최대전류 30 A까지 조절 가능하였다. 반응조는 22.5 cm(W) × 11 cm(L) × 21 cm(H)의 크기로 실용적 3 L이었으며 전극을 상부에 고정시키고 전극의 간격 변화를 용이하게 하기 위해 0.2 cm 간격의 홈을 만들어 제작하였다. 또한 교반을 위해 반응조의 옆면과 밑면에 전극이 닿지 않도록 거리를 두어 제작함으로써 원활한 교반을 도모하였다.

전기응집 공정에서 전극의 재질은 오염물질 제거에 있어서 중요한 영향인자 중 하나이다. 특히 양극(anode)의 재질에 따라 산화되어 용출되는 금속이온이 각각 다르고 이로 인해 생성되는 금속수산화물의 형태 또한 다르기 때문이다. 따라서 오염물질과 결합되어 제거되는 메커니즘이 다르게 작용함에 따라 제거효율에 영향을 미치게 된다. 전기응집 공정의 전극 재료로 널리 사용되고 있는 것으로는 알루미늄(Al), 철(Fe), 스테인레스스틸(SUS304) 등이 있다[10-13]. 본 연구에 사용된 전극의 재료는 Ti/IrO₂ (티타늄(Ti)에 이리듐(ir)을 코팅하여 제작한 전극), 알루미늄(Al), 철(Fe), 스테인레스스틸 (SUS304)이었다. 전극의 크기는 모두 9 cm(W) × 18 cm(L) × 0.1 cm(H)로 동일하였다.

2.3 실험방법 및 분석

회분식 반응조를 이용하여 질산성질소(NO₃-N)의 초기농도 18 mg/L인 인공시료 (A)를 Ti/IrO₂ 전극, 알루미늄(Al), 철(Fe), 스테인레스스틸(SUS304) 총 4가지 재질의 전극을 이용하여 전기응집 반응 후 그에 따른 제거특성을 평가하였다. 전극의 구성은 모두 monopolar 형태로 하여 실험을 진행하였다[14,15]. 전극의 개수는 양극 음극 각각 8개씩으로 하였으며 전극 간격은 0.6 cm, 전류 0.7A, 전압 3 ~ 5 V, 반응시간 60 min으로 하여 실험을 진행하였다. 실험을 통해 질산성질소를 가장 효과적으로 제거 가능한 재질이 알루미늄(Al) 전극이라는 것을 확

Table 2. Analytical methods.

| Components (unit) | Analytical methods & (Instruments) |
|--------------------------|--|
| COD _{cr} (mg/L) | Open Reflux, Standard Method (DR/4000, Hach, USA) |
| T - P (mg/L) | Vanadomolybdophosphoric Acid Method (DR/4000, Hach, USA) |
| T - N (mg/L) | Persulfate Method (DR/4000, Hach, USA) |
| NH ₃ -N(mg/L) | Nessler Method (DR/4000, Hach, USA) |
| NO ₃ -N(mg/L) | Cadmium Reduction Method, (DR/4000, Hach, USA) |
| MLSS(mg/L) | Gravimetric Method |
| MLVSS(mg/L) | Gravimetric Method |
| pH | pH Meter (HQ 11d, Hach) |
| Conductivity (μs/cm) | Conductivity Meter (HQ 14d, Hach) |

인한 후, 초기 질산성질소 60 mg/L, 인 10 mg/L의 인공시료 (B)를 이용하여 알루미늄을 전극으로 활용하여 양극 음극 각각 6개, 전극간격 1 cm, 전류 1 A, 전압 6.5 V, 반응시간 30분간 실험을 진행하였다.

또한 실험실에서 연속회분식(SBR) 공정으로 배양된 활성슬러지의 2차 유출수를 알루미늄 전극을 이용하여 전극간격 1 cm, 전압 5 V, 전류 3.8 A로 하여 전기응집을 수행하였다. 최종적으로 실제 하수처리장의 2차 유출수를 이용하여 질소와 인의 제거 가능성을 평가하였다. 실험조건은 전극개수는 양극과 음극 각각 8개씩 총 16개, 전극간격은 1 cm로 하여 전기응집을 수행하였다. 이때 인가된 전압은 7 V이었고 이에 따른 전류밀도는 $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 이었다.

전기응집 공정을 통한 2차 유출수 오염물질의 제거 가능성을 평가하기 위해 하수 방류수 수질 항목인 COD, T-P, T-N 등을 분석항목으로 선정하였고 질소의 제거 메커니즘을 살펴보기 위해 NH₃-N와 NO₃-N도 함께 분석하였다. 전기응집 반응으로 인해 변화할 수 있는 전기전도도

와 pH를 위의 항목들과 마찬가지로 반응시간의 변화에 따라 측정하였다. 모든 항목은 전기응집 후 GF/C 여과지를 이용하여 여과한 여액을 사용하여 용존성 농도로 분석하였다.

각 항목의 분석방법과 사용된 분석기기를 아래의 Table 2에 나타내었다. pH와 전기전도도는 각각 pH meter, conductivity meter를 사용하였으며 그 외의 분석항목은 Standard method (APHA, 1995)에 준하여 측정하였다[16].

3. 결과 및 고찰

3.1 전기응집을 활용한 2차 유출수 중 질소와 인의 처리 가능성 평가

전기응집에 사용되는 전극은 양극과 음극을 동일한 재질이나 또는 다른 재료를 이용하여 구성하는 경우가 있다. 본 연구에서는 양극과 음극을 동일한 재료를 이용하는 구성 하에 위에서 소개된 네 종류의 전극 (Al, Fe, SUS304, Ti/IrO₂)을 이용하여 전기응집 실험을 진행하였고 이를 통해 질산성질소를 가장 효과적으로 제거할 수 있는 전극을 결정하고자 하였다.

초기의 질산성질소농도 18 mg/L인 합성 2차 유출수시료 (A)를 이용하여 전극의 재질과 반응시간에 따른 질산성질소의 농도 변화를 측정하여 Fig.4에 나타내었다. Ti/IrO₂ 전극의 경우에 60분 후의 질산성질소의 농도는 초기농도와 큰 차이를 보이지 않음으로써 질산성질소가 거의 제거되지 않는 것으로 나타났다. 스테인레스스틸(SUS304) 전극 역시 60분 후 약 9% 정도의 제거율만 보임으로써 질산성질소의 제거에 효과적이지 않음을 알 수 있었다. 반면 Al과 Fe 전극의 경우 60분 후 각각 88, 38%의 제거효율을 보였다. 두 전극은 모두 가용성 전극으로 전위 인가 시 금속의 산화 반응에 의해 금속이온이 용출되어 궁극적으로 응집제 역할을 함으로써 질산성질소를 응집하여 제거한 것으로 판단된다. 따라서 질산성질소를 제거하기 위해서는

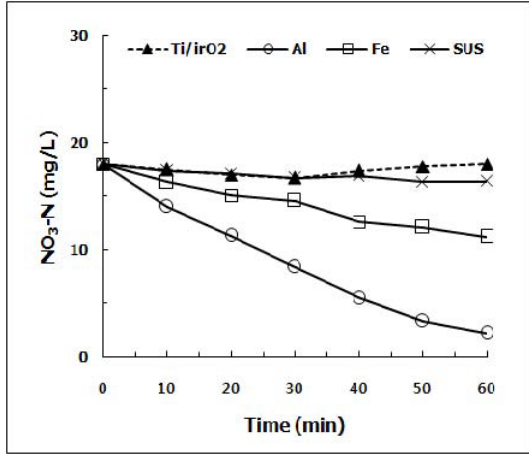


Fig. 4. Variation of the nitrate concentration as a function of time with different electrode materials. (number of electrodes: anode = 8, cathode = 8, electrode gap distance: 0,6 cm, current: 0,7 A, voltage: 3 ~ 5 V)

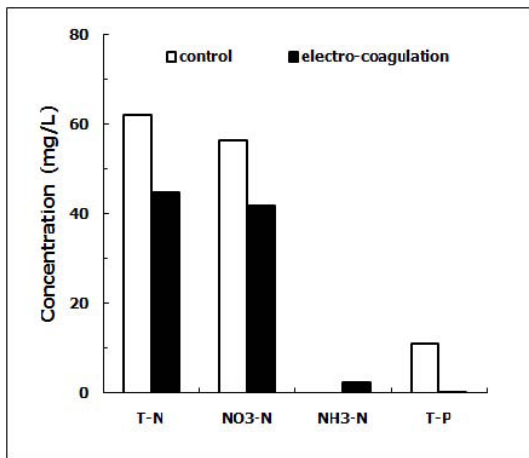


Fig. 5. Variation of concentration of the nitrogen and phosphorus before and after electro-coagulation. (number of electrodes: anode = 8, cathode = 8, electrode gap distance: 1 cm, current: 1 A, voltage: 6,5 V)

가용성 전극을 이용하는 것이 유용하며 특히 알루미늄 전극을 사용하는 것이 보다 효과적이라는 결론을 얻을 수 있었다.

인과 질산성질소가 수용액 상에 공존할 경우에 각 이온의 제거효율에 미치는 영향을 살펴보기 위해 인과 질산성질소의 초기농도를 각각 10, 60 mg/L로 제조한 합성 2차 유출수 시료 (B)를 이용하여 전기응집 실험을 수행하였다. 알루미늄 전극을 양극과 음극 각각 6개씩으로 하여 전

극간격 1 cm, 전류 1 A, 전압 6.5 V, 반응시간 30분의 조건하에 실험을 진행하였다. 전위 인가 후 총질소, 질산성질소, 암모니아성 질소의 농도변화를 통해 전기응집 반응에 따른 질소화합물의 변화 형태와 인의 농도변화를 Fig. 5에 나타내었다.

반응시간 30분 후 질산성질소는 42 mg/L로 30 % 정도가 제거되었다. 암모니아성 질소의 경우에는 초기에는 존재하지 않았으나 전기응집 후 2.5 mg/L의 값을 나타내었다. 이는 전기응집 반응 후 질산성질소는 감소하나 음극에서 질산성질소가 환원되어 암모니아성 질소로 전환 생성됨을 의미한다. 따라서 총질소 (T-N)는 질산성질소가 감소한 만큼 비례하여 감소하지 않는다. 따라서 실제 총질소 농도는 62에서 45 mg/L로 감소하여 제거율은 26 % 이어서 질산성질소의 제거율 30 %보다는 낮게 나타났다.

전기응집 후 총인은 초기 농도 10 mg/L에서 반응시간 30분 후 0.3 mg/L로 감소하였으며 제거효율은 97 %로 나타났다. 따라서 전기응집 공정을 통해 총인은 대부분 제거되는 것으로 판단된다. 이는 알루미늄이 산화되어 용출된 알루미늄 이온이 인산염과 반응하여 불용성 침전물, $AlPO_4$ 를 생성하여 제거되거나, 금속수산화물인 $Al(OH)_3$ 을 형성하고 이에 따라 인이 sweep floc 메카니즘으로 응집되어 제거된 것으로 판단된다.

이상의 결과는 전기응집 공정에서는 생물학적 처리법과는 달리 질산성질소의 존재로 인해 인의 제거효율이 큰 영향을 받지 않음을 시사하고 있으며, 합성폐수가 아닌 실제 생물학적 처리 2차 유출수를 이용한 실험을 통해 질소와 인의 제거특성을 살펴 볼 필요성을 제기하고 있다.

3.2 배양된 활성슬러지 유출수의 전기응집

$NaNO_3$ 와 KH_2PO_4 로 모사된 2차 유출수 인공 시료를 이용하여 전기응집 공정을 수행한 결과 질산성질소와 인이 어느 정도 제거되는지를 파

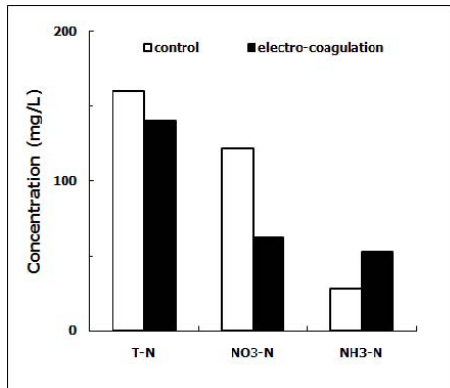


Fig. 6. Variation of the nitrogen and phosphorus concentration before and after electro-coagulation, number of electrodes: anode = 8, cathode = 8, electrode gap distance: 1 cm, current: 3.8 A, voltage: 5 V)

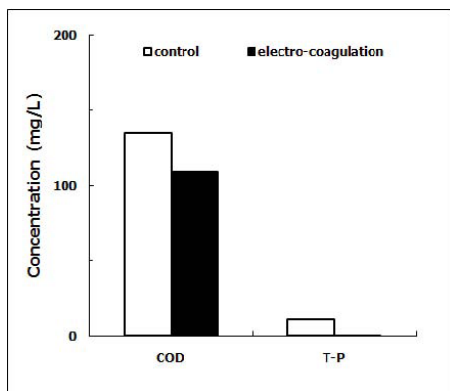


Fig. 7. Variation of the COD and phosphorus concentration before and after electro-coagulation, (electrode number: anode(8), cathode(8), electrode gap distance: 1 cm, current: 3.8 A, voltage: 5 V)

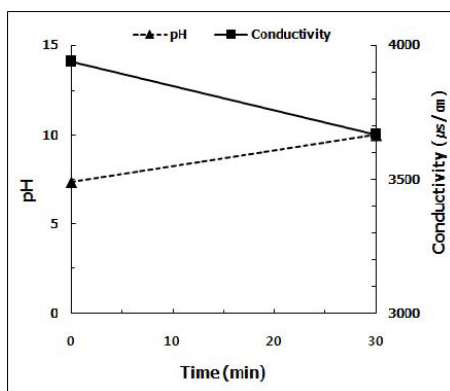


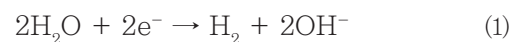
Fig. 8. Variation of the pH and electric conductivity before and after electro-coagulation, (electrode number: anode(8), cathode(8), electrode gap distance: 1 cm, current: 3.8 A, voltage: 5 V)

약하였다. 따라서 실험실 규모의 활성슬러지를 연속회분식공정 (SBR)으로 배양하고 그 유출수를 이용하여 질소와 인과 함께 유기물질 및 여타 인자들의 변화를 평가하고 실제 생물학적 유출수의 제거효율에 미치는 영향을 살펴보았다.

총질소, 질산성질소, 암모니아성 질소의 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 질산성질소를 살펴보면 초기농도 122 mg/L에서 30분 후 62 mg/L로 감소하였다. 그러나 암모니아성 질소의 경우 인공시료를 이용한 실험에서와 마찬가지로 초기농도 28.2 mg/L에서 52.8 mg/L로 증가하는 경향을 나타내었다. 이에 따라 질산성질소는 감소하나 암모니아성 질소가 증가하여 총질소는 초기농도 160 mg/L에서 전기응집 후 140 mg/L로 약 13 % 정도의 제거효율을 나타내었다.

Fig. 7은 반응시간 30분 후 COD와 T-P의 농도 변화를 나타내었다. COD는 수중의 유기물을 간접적으로 확인할 수 있는 지표로서 전기응집을 통해 효과적인 유기물 제거 가능성을 판단하기 위한 인자로 사용되었다. COD는 초기농도 135 mg/L에서 전기응집 후 109 mg/L로 감소하여 약 19 % 정도의 제거효율을 나타내었다. 총인은 초기농도 0.55 mg/L에서 0.05 mg/L로 감소하여 약 90 %의 제거효율을 나타내었다.

Fig. 8은 pH 및 전기전도도의 변화를 나타내었다. 초기 pH 7.38에서 반응시간 30분후 10.1로 증가하였다. 전기응집 공정의 음극에서는 다음 식 (1)에서처럼 물의 전기분해에 의해 수산화이온 (OH⁻)이 형성되기 때문에 pH가 증가되는 것으로 판단된다 [17,18].

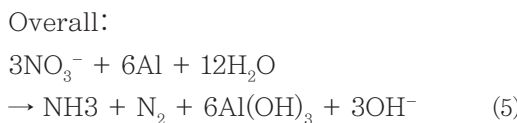
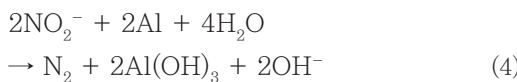
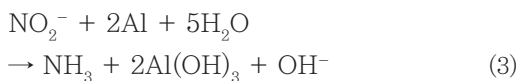
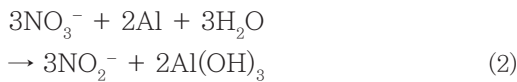


한편 전기전도도는 초기 3940 μs/cm에서 전기응집 후 3670 μs/cm으로 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 질산성질소와 인의 제거와 관련 있는 현상으로 해석할 수 있다. 즉 이온성 물질인 질산성질소와 인이 제거됨에 따라 전기전도도 또한 감소한 것으로 판단된다.

3.3 실제 하수처리 시설 2차 유출수의 전기응집

질산성 질소와 인만이 존재하는 인공시료와 실험실에서 배양된 활성슬러지 2차 유출수를 이용한 전기응집 실험 결과 질소와 인이 동시에 제거되고 아울러 유기물질 (COD)도 부수적으로 제거될 수 있음을 확인하였다. 따라서 실제 하수처리시설의 2차 유출수를 이용하여 전기응집 공정을 진행하여 본 연구에서 제안하는 후 탈질 전기응집 공정 (Fig. 2)의 가능성을 살펴보고자 하였다.

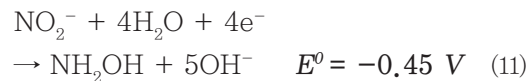
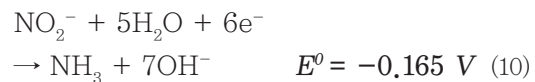
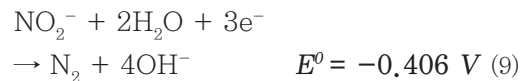
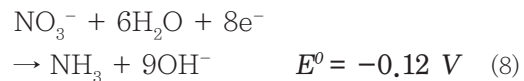
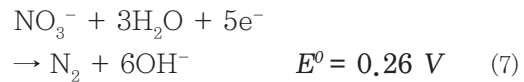
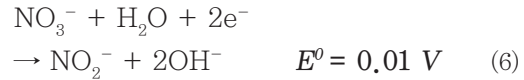
Fig. 9는 총질소와 질산성질소, 암모니아성 질소의 농도변화를 나타낸 것으로 질산성질소는 초기농도 16 mg/L에서 반응시간 60분 후 6.2 mg/L로 감소하였다. 암모니아성 질소는 초기 0.3 mg/L에서 반응시간 60분 후 4 mg/L로 질산성질소와는 반대로 반응시간이 증가할수록 농도 또한 증가하는 경향을 나타내었다. 즉 질산성질소가 감소할수록 환원된 암모니아는 증가하는 경향을 나타내었다. 암모니아의 생성은 질산성질소의 초기농도, pH, Al³⁺/NO₃⁻의 몰비율 (mole ratio) 등에 따라 다르게 나타날 수 있다. Emamjomeh and Sivakumar [19]는 아래의 식(2~5)를 통해 암모니아의 형성을 설명하고 있다.



그러나 식(2~5)는 분말 (powder)로 된 알루미늄을 이용하였을 경우 나타나는 반응으로 본

연구에서는 기관 (plate) 형태의 알루미늄 전극을 이용함에 따라 아래의 식(6~11)과 같은 음극의 환원 반응에 의해 화합물의 형태가 변화된 것으로 판단된다[20].

Cathode:



따라서 전기응집 공정이 적용되었을 경우 질산성질소의 일부는 전기응집 되어 제거되고 나머지는 위와 같은 복합적인 환원반응을 따라 암모니아성 질소로 환원되는 것으로 예상된다. 이로 인해 본 연구에서는 총질소의 약 50 % 가량이 제거되었음을 알 수 있었다.

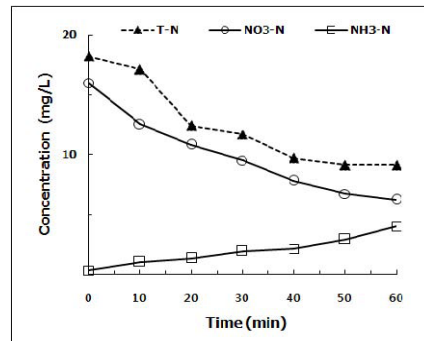


Fig. 9. Variation of the TN, nitrate and ammonia, (electrode number: anode(8), cathode(8), electrode gap distance: 1 cm, current: 3 A, voltage: 7 V)

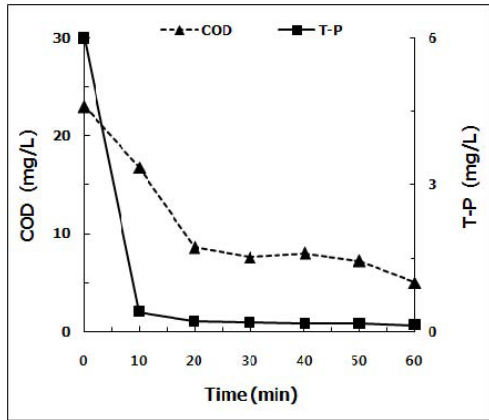


Fig. 10. Variation of the COD and TP. (electrode number: anode(8), cathode(8), electrode gap distance: 1 cm, current: 3 A, voltage: 7 V)

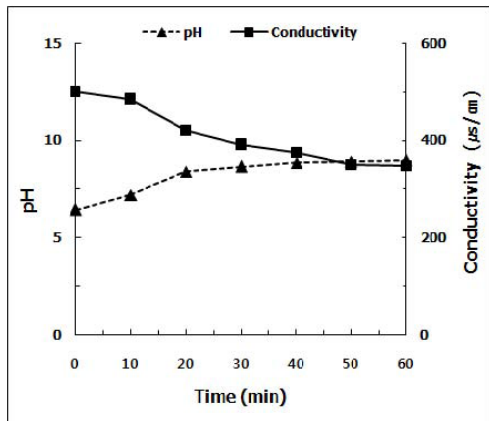


Fig. 11. Variation of the pH and electric-conductivity before and after electro-coagulation. (electrode number: anode(8), cathode(8), electrode gap distance: 1 cm, current: 3 A, voltage: 7 V)

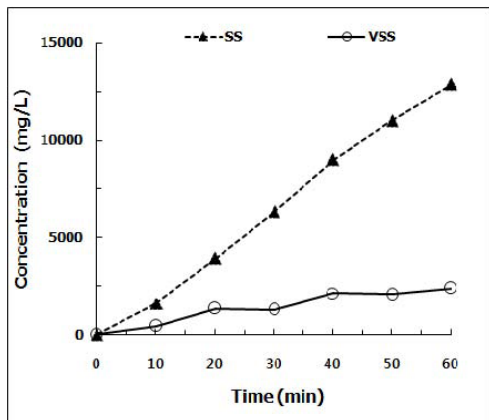


Fig. 12. Variation of the SS and VSS before and after electro-coagulation. (electrode number: anode(8), cathode(8), electrode gap distance: 1 cm, current: 3 A, voltage: 7 V)

Fig. 10은 알루미늄 전극을 이용하였을 경우 COD와 T-P의 농도 변화를 나타낸 것이다. COD의 경우 초기 농도 23 mg/L에서 30분 후에는 7.6 mg/L로 감소하였으며 (제거율 67%) 60분 후에는 5 mg/L까지 감소 (제거율 80%)하였다. COD의 제거효율은 반응시간 외에 전류밀도, 초기 pH값 등의 기타 인자의 영향을 받는다. Ivonne 등 [21]은 전류밀도가 증가할수록 COD의 제거효율이 증가하며 pH 4 ~ 8의 범위에서 가장 우수한 제거효율을 나타내는 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 pH 및 전류밀도에 따른 영향을 조사하지 않았지만 전류밀도를 증가하여 실험을 진행한다면 더 높은 질소, 인 및 COD 제거율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

총인의 농도 변화를 살펴보면 초기농도 6 mg/L에서 10분 후 약 0.4 mg/L로 약 94%의 제거율을 보였다. 반응시간 60분 후에는 98%가 제거되었음을 알 수 있었다. 따라서 인은 초기 반응시간 10분 후 대부분 제거되는 것을 알 수 있다. 인의 제거 시 초기농도 25 ~ 150 mg/L에서 반응시간 8분 후 42 ~ 100%의 제거효율을 나타낸 연구 결과가 보고된 바 있다[13]. 따라서 인은 초기에 높은 제거효율을 나타내며 전기응집 공정을 통해 효과적으로 제거 가능하다는 결론을 도출할 수 있다.

전기응집 반응이 진행되는 동안 pH와 전기전도도의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 초기 pH 6.5에서 반응시간 20분 후 8.4로 증가하였으며 60분 후에는 9로 상승하였다. 반응시간 20분까지는 급격히 상승하나 그 이후에는 완만하게 증가하는 것을 알 수 있다. pH와 전류밀도의 상관관계를 살펴보는 Idil 등[17]의 연구에서 전류밀도가 증가하여도 일정한 반응시간 이후에는 동일한 pH값을 나타내었고 초기 반응시간 20분까지는 급격한 증가가 관찰되나 이후에는 큰 변화가 없다는 연구결과와도 일치한다. 따라서 전기응집 반응 초기에 pH의 변화폭이 크다는 결론을 얻었다.

전기전도도는 초기에 500 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 에서 반응시간 60분 후 347 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 로 감소하였다. 이를 통해 전기응집을 통해 이온성 물질이 효과적으로 제거되고 있음을 간접적으로 알 수 있다.

전기응집에 따른 부유 및 현탁물질의 변화를 살펴보기 위해 SS와 VSS를 측정하였다 (Fig. 12). 원수의 SS는 14.6 mg/L이었고 반응시간 10분 후 1600 mg/L를 나타내었다. 최종 반응시간 60분 후에는 12,800 mg/L로 증가하였다. 양극에서 산화되어 금속이온으로 용출됨에 따라 용출된 금속이온이 금속수산화물, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 불용성 침전물, AlPO_4 를 형성함에 따라 SS가 급격하게 증가한 것으로 판단된다. 한편 원수의 VSS는 12.8 mg/L이었고 반응시간 10분 후에는 493 mg/L이었고, 60분 후에는 2,374 mg/L까지 증가하였다. 이는 2차 유출수에 포함되어 있던 용존성 및 콜로이드성 유기성 입자들이 전기응집으로 인해 응집 및 응결되었기 때문이다. 즉 용존성 및 콜로이드성 유기성 입자들이 전기응집 반응이 진행됨에 따라 응집되면서 VSS가 증가하게 된 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 NaNO_3 와 KH_2PO_4 를 사용하여 조제한 인공시료, 배양된 활성슬러지의 유출수 및 실제 하수처리시설의 2차 유출수를 전기응집 공정에 적용하여 질산성질소와 인과 유기물질의 제거특성을 살펴봄으로써 본 연구에서 제안하는 대체 탈질, 탈인 공정의 가능성을 평가하였다.

- 1) 전기응집을 이용한 질산성질소의 제거 특성을 살펴보기 위해 티타늄(Ti)에 이리듐(Ir)을 코팅하여 제작한 것(Ti/IrO_2), 알루미늄(Al), 철(Fe), 스테인레스스틸(SUS304) 총 4가지 재질의 전극을 이용하였다. 질산성질소의 제거효율이 가장 우수한 전극은 알루미늄 전극으로 나타났다.
- 2) 인과 질산성질소의 이온이 공존할 경우에

전기응집을 통한 제거특성을 살펴보기 위해 알루미늄 전극을 이용하여 전기응집을 적용한 결과, 총인 97 %, 질산성질소 30 %의 제거효율을 나타내었다.

- 3) 배양된 활성슬러지의 유출수를 이용하여 전기응집을 실시한 결과 COD 19 %, 총인 90 %, 질산성질소 49 %, 총질소 13 %의 제거효율을 나타내었다.
- 4) 실제 하수처리시설의 2차 유출수를 이용하여 전기응집을 실시한 결과 질산성질소는 감소하는 반면 암모니아성 질소가 증가하여 총질소는 50 %의 제거효율을 나타내었다. COD는 80 %의 제거효율을 나타내었으며 인의 경우 반응시간 10분 후 94 %, 60분후 98 %로 초기에 대부분 제거되는 것을 알 수 있었다.
- 5) pH는 전기응집 반응이 진행 될수록 증가하였으며 이는 음극의 환원반응에 의한 수산화 이온의 영향 때문인 것으로 판단되며 전기전도도의 경우 반응시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냄으로써 이온성 물질이 제거되었다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.
- 6) SS는 전극 물질이 산화되어 금속이온으로 용출됨에 따라 금속수산화물, $\text{Al}(\text{OH})_3$, 또는 불용성 침전물, AlPO_4 를 형성하고 이로 인해 증가되는 것으로 나타났다. VSS 또한 증가하는 경향을 나타내었으며 이는 금속수산화물과 작은 입자를 가진 유기물이나 콜로이드성 물질들이 응집됨에 따라 증가하는 것으로 판단된다.
- 7) 전기응집 공정을 적용한 대체 탈질 탈인 공정은 2차 유출수에 용존되어 있는 COD, 인, 질산성질소는 효과적으로 처리 할 수 있으나 암모니아성질소의 생성으로 인해 총질소의 농도가 큰 폭으로 감소할 것이라는 기대에는 미치지 못하였다. 그러나 전류 밀도, 전극 종류 등과 관련된 연구가 더 보

완된다면 효과적인 하수처리공정으로 활용
할 수 있으리라 판단된다.

사 사

본 연구는 2010년도 정부 (교육과학기술부)
의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원
으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. (NRF-
2010-0012295).

참고문헌

Copyrights Ministry of Environment, 하수도법 시
행규칙 (2010).

Metcalf, Eddy, "Wastewater Engineering: Treat-
ment and reuse", 4th edition.

Park Jong-Hwan, "Process Evaluation through
Comparative Performance Analysis of Ad-
vanced Biological Treatment Technologies
for Municipal Wastewater", Ph.D. Disser-
tation, Konkuk University, Korea (2008).

A.K. Golder, A.N. Samanta, S. Ray, "Removal of
 Cr^{3+} by Electrocoagulation with Multiple
Electrodes: Bipolar and Monopolar Con-
figurations", Journal of Hazardous Ma-
terials, 141(3), pp.653-661 (2007).

Jewel A.G. Gomes, Praveen Daida, Mehmet Kes-
mez, Michael Weir, Hector Moreno, Jose
R. Parga, George Irwin, Hylton McWhin-
ney, Tony Grady, Eric Peterson, David L.
Cocke, "Arsenic Removal by Electroco-
agulation using Combined Al-Fe Elec-
trode System and Characterization of
Products", Journal of Hazardous Materi-
als, 139(2), pp.220-231 (2007).

D. Ghosh, C.R. Medhia, M.K. Purkait, "Treatment
of Fluoride Containing Drinking Water by
Electrocoagulation using Monopolar and
Bipolar Electrode Connections", Chemo-
sphere, 73(9), pp. 1393-1400 (2008).

Oh Mi-Young, Kim Yeong-Kwan, "Removal of
Chromium from Wastewater by Electro-
coagulation", Korean Society of Water and
Wastewater, 15(6), pp.516-522 (2001).

Lee Dai-Sung, Kang Hyoung-Gun, Hwang
Byung-Ho, Jang Hae-Nam, "Advanced
Wastewater Treatment Process Us-
ing Submerged Flat Sheet Membrand
and Electro Phosphorus Removal", The
Membrane Society of Korea, pp.71-78
(2006).

Shim Sang-Jo, Kwon Young-Guk, "Sewage and
Wastewater Treating System", Korea,
No. 10-0870964 (2008)

Umran Tezcan Un, A. Savas Koparal, Ulker Ba-
kir Ogutveren, "Electrocoagulation of
Vegetable Oil Refinery Wastewater us-
ing Aluminum Electrodes", Journal of
Environmental Management, 90(1),
pp.428-433 (2009).

Chih-Ta Wang, Wei-Lung Chou, Yi-Ming Kuo,
"Removal of COD from Laundry Waste-
water by Electrocoagulation/electroflo-
tation", Journal of Hazardous Materials,
164(1), pp.81-86 (2009).

Işık Kabdaşlı , Tülin Arslan, Tuğba Ömez-Hancı ,
Idil Arslan-Alaton, Olcay Tünay, "Com-
plexing Agent and Heavy Metal Removals
from Metal Plating Effluent by Electroco-
agulation with Stainless Steel Electrodes",
Journal of Hazardous Materials, 165(1-3),
pp.838-845 (2009).

Şahset İrdemez, Nuhi Demircioğlu, Yalçın Şevki
Yıldız, Züleyha Bingül, "The Effects of
Current Density and Phosphate Con-
centration on Phosphate Removal from
Wastewater by Electrocoagulation using
Aluminum and Iron Plate Electrodes",
Separation and Purification Technology,
52(2), pp.218-223 (2006).

Feryal Akbal, Selva Camcl, "Copper, Chromium
and Nickel Removal from Metal Plating
Wastewater by Electrocoagulation", De-
salination, 269(1-3), pp.214-222 (2011)

Jia-Qian Jiang, Nigel Graham, Cecile André, Geoff
H. Kelsall, Nigel Brandon, "Laboratory
Study of Electro-coagulation-flotation
for Water Treatment", Water Research,
36(16), pp.4064-4078 (2002).

- APHA, AWWA, WEF, Standard method for the examination of water and wastewater, 19th edition (1995).
- Idil Arslan-Alaton, Işık Kabdaşlı, Deniz Hanbaba, Elif Kuybu, "Electrocoagulation of a Real Reactive Dyebath Effluent using Aluminum and Stainless Steel Electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 150(1), pp.166-173 (2008).
- Ha Ji-Young, Park Jung-Hoon, Woo Sung-Hoon, Park Seung-Cho, "Fluoride Removal by Granular Aluminium Bipolar Packed Bed Electrolytic Cell", *Korean Society of Environmental Engineers*, 29(6), pp.684-688 (2007).
- Mohammad M. Emamjomeh, Muttucumaru Sivakumar, "Denitrification using a Monopolar Electrocoagulation/flotation (ECF) Process", *Journal of Environmental Management*, 91(2), pp.516-522 (2009).
- L. Szpyrkowicz, S. Daniele, M. Radaelli, S. Specchia, "Removal of NO_3^- from Water by Electrochemical Reduction in Different Reactor Configurations", *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(1-2), pp.40-50 (2006)
- Ivonne Linares-Hernández, Carlos Barrera-Díaz, Gabriela Roa-Morales, Bryan Bilyeu, Fernando Ureña-Núñez, "Influence of the Anodic Material on Electrocoagulation Performance", *Chemical Engineering Journal*, 148(1), pp.97-105 (2009).