

## 철전기분해장치(FNR)에서 단위공정에 따른 질소와 인의 제거

김수복 · 김영규\*

용인대학교 자연과학연구소, \*용인대학교 환경보건학과

### A Study on Phosphorus and Nitrogen Removal with Unit Operation in the Ferrous Nutrient Removal Process

Soo Bok Kim and Young-Gyu Kim\*

*Institute of Natural Sciences, Yong In University*

*\*Department of Environmental Science, Yong In University*

#### ABSTRACT

**Objectives:** The purpose of this experiment was to illuminate the relationship between the phosphorus removal rate of unit operation and the phosphorus removal rate of phosphorus volume loading in the Ferrous Nutrient Removal process, which consists of an anoxic basin, oxic basin, and iron precipitation apparatus.

**Methods:** This study was conducted in order to improve the effect of nitrogen and phosphorus removal in domestic wastewater using the FNR (Ferrous Nutrient Removal) process which features an iron precipitation reactor in anoxic and oxic basins. The average concentration of TN and TP was analyzed in a pilot plant (50 m<sup>3</sup>/day).

**Results:** The removal rate of T-N and T-P were 66.5% and 92.8%, respectively. The NH<sub>3</sub>-N concentration of effluent was 2.62 mg/l with nitrification in the oxic basin even though the influent was 17.7 mg/l. The NO<sub>3</sub>-N concentration of effluent was 5.83 mg/l through nitrification in oxic basin even though the influent and anoxic basin were 0.82 mg/l and 1.00 mg/l, respectively. The specific nitrification of the oxic basin (mg.NH<sub>3</sub>-N removed/gMLVSSd) was 16.5 and specific de-nitrification (mg.NO<sub>3</sub>-Nremoved/gMLVSSd) was 90.8. The T-P removal rate was higher in the oxic basin as T-P of influent was consumed at a rate of 56.3% in the anoxic basin but at 90.3% in the oxic basin. The TP removal rate (mg.TP/g.MLSS.d) ranged from 2.01 to 4.67 (3.06) as the volume loading of T-P was increased,

**Conclusions:** The test results showed that the electrolysis of iron is an effective method of phosphorus removal. Regardless of the temperature and organic matter content of the influent, the quality of phosphorus in the treated water was both relatively stable and high due to the high removal efficiency. Nitrogen removal efficiency was 66.5% because organic matter from the influent serves as a carbon source in the anoxic basin.

**Key words:** iron electrolysis system, nitrification, de-nitrification, phosphorus, nitrogen

#### I. 서 론

인은 물의 부영양화를 일으키는 주범으로 조류의 번성을 가져오고 조류의 증식은 하천물을 오염시켜 악취를 발생시키고 수중생물에 피해를 주거나 정수

장에서 처리되지 않을 때는 인간의 건강에 피해를 줄 수 있다. 이러한 인을 제거하기 위해 철의 전기 분해를 이용한 활성슬러지 공정에서 돈사폐수의 인 제거에 관한 연구가 진행되어 왔다.<sup>1)</sup> 인을 제거하기 위해 알루미늄등의 응집제로 사용할 경우에 하수처

†Corresponding author: Department of Environmental Science, Yong In University, 449-714, Korea, Tel: +82-31-8020-2751, Fax: +82-31-8020-2886, E-mail: envinet1004@hanmail.net

Received: 29 October 2012, Revised: 7 January 2013, Accepted: 14 January 2013

리장에서 방류한 알루미늄이 상수장으로 유입되고 모래여과에 의한 기존의 방법으로는 제거되지 않아 치매현상을 일으키는 알루미늄을 다량으로 음용하게 된다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 철석출장치를 이용하여 철을 석출시켜 인을 제거하는 방법이 있다. 유사한 방법으로는 전기화학적 방법에 의한 질소화합물의 제거,<sup>2)</sup> 철전기분해와 막분리의 여과특성을 파악한 연구<sup>3)</sup> 입상상 철 중전복극전해조에 의한 구리의 제거 등에 연구 등이 진행되어 있다.<sup>4)</sup> 점차 강화되는 인의 수질기준을 만족시키기 위해서는 법적 방류수 수질기준에 부합하기 위해서는 생물학적 처리공법에 인을 제거하는 화학적 공법의 도입이 불가피한 실정이다.<sup>5)</sup> 본 연구에서는 무산소조, 호기조로 구성된 생물반응조에서 호기조의 유입수를 철석출장치로 넣어 철을 용출시키고 용출된 철과 인을 인을 제거하는 공법(FNR 공법)을 선정하였다. FNR 공법은 혐기조에서 인 제거에 이용되는 유기물의 소모를 막고 무산소조에서 탈질에 필요한 유기탄소원으로 이용될 수 있다. 본 연구에서는 무산소조, 호기조, 철석출장치로 구성된 철 전기분해를 이용한 공정에서 오염물질의 제거율을 파악하고 공정별로 오염물질이 제거되는 거동을 파악하고자 하였다.

## II. 실험재료 및 방법

실험장치는 무산소-호기공정과 0.15 m<sup>3</sup> 철석출장치로 구성하였으며 철의 석출과 산화를 위해 철판 밑에 산기관을 설치하여 폭기시켰다. 반응조에 투입된 철판을 양극과 음극을 24시간 단위로 교대로 사용하여 음극의 철표면에 스케일(scale)이 형성되어 철산화물의 석출속도가 저하되는 현상을 예방하여 양쪽 철판표면 모두에서 계속적으로 철이 석출되도록 하였다. 유입수는 J 하수처리장에서 유입되는 하수로 하수처리량은 50.6 m<sup>3</sup>/day이며 철석출장치로 유

입되는 유입수는 평균 25.1 m<sup>3</sup>/day로 운전하였으며 침전조에서 무산소조로 반응되는 슬러지반송율은 0.5Q로, 호기조에서 무산소조로 반응하는 내부반송율은 1.0Q로 하였다. 유입수의 수온은 8.9~24.2°C, 미생물 체류시간(SRT)은 15.0~25.4(19.7)day로, 수리학적 체류시간(HRT)은 무산소조 2.0 hr, 호기조 4.0 hr으로 반응조 전체 체류시간은 5.48~6.82(6.0) hr으로 운전하였다. 각 반응조의 MLSS농도는 무산소조 2,660~3,820(3,280) mg/l, 호기조는 2,620~3,840(3,288) mg/l로 운전하였으며, BOD용적부하 평균값은 0.33 kg/m<sup>3</sup>·day, F/M비는 0.101(kgBOD/kgMLSS·d)로 운전하였다. 호기조의 DO는 2.0~4.0 mg/l로 유지시켰으며 슬러지 인발량은 0.19~0.32(0.23) m<sup>3</sup>/d, 슬러지 발생량은 0.57(kgDS/kgBOD<sub>C</sub>)이었다. 본 공정에 사용된 전력사용량은 113.4 kWh/day로 나타났으며, 처리수량으로 환산하였을 경우 하수 1 m<sup>3</sup>를 처리하는데 사용되는 전력사용량은 2.24 kWh/m<sup>3</sup>로 조사되었다. 시료 채취 후 즉시 pore size가 0.2 μm인 membrane filter로 여과하여 MLSS, MLVSS, SS, PO<sub>4</sub>-P는 Standard Methods<sup>6)</sup>에 따라 측정하였다.

## III. 결 과

### 1. 질소와 인의 오염물질의 제거효율

유입수의 T-N농도는 26.1~40.7(33.5) mg/l, 처리수 T-N는 8.8~14.7(11.2) mg/l로 T-N제거효율은 55.2~74.1(66.5) %로 나타났으며 겨울보다는 여름에 처리효율이 높게 나타났다.

유입수의 T-P농도는 2.24~4.47(3.55) mg/l, 처리수 T-P는 0.15~0.33(0.25) mg/l로 T-P제거효율은 89.5~95.7(92.8) %로 나타났으며 T-P제거율이 높은 것은 철의 전기분해시 생성되는 철이온과 용존성 인의 결합하여 방류수 T-P농도가 낮게 나타난 것으로 사료된다. T-N의 제거효율은 겨울보다는 여름에 높게 나

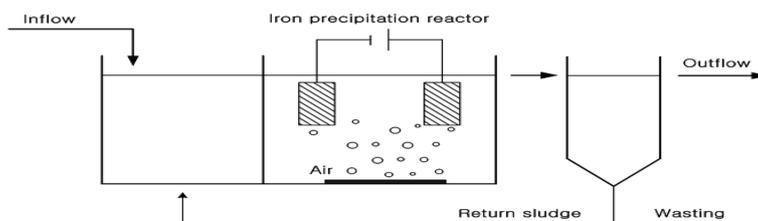


Fig. 1. Schematic diagram of FNR Process used in this study.

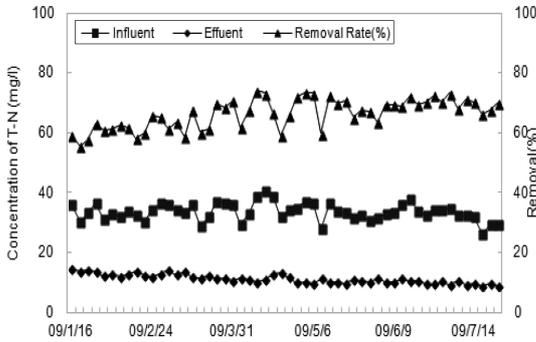


Fig. 2. Variation of T-N removal rate.

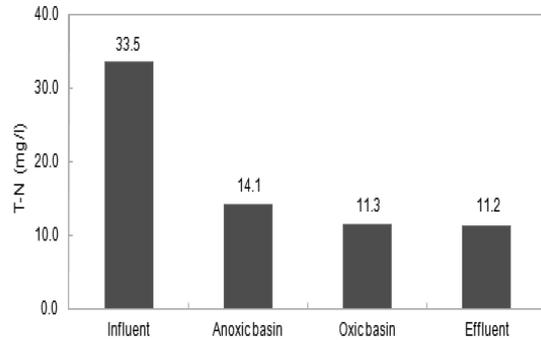


Fig. 5. Variation of T-N in unit operation.

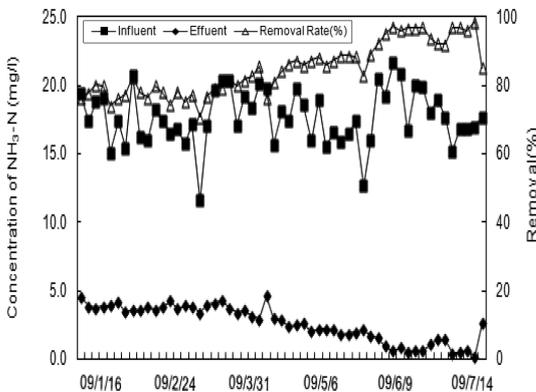


Fig. 3. Variation of NH<sub>3</sub>-N removal rate.

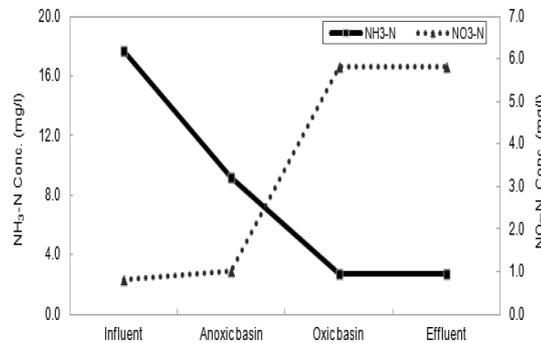


Fig. 6. Variation of NH<sub>3</sub>-N and NO<sub>3</sub>-N in unit operation.

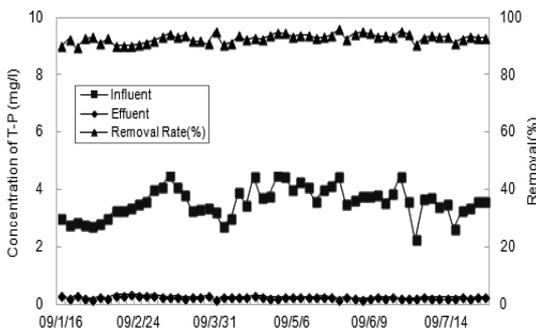


Fig. 4. Variation of T-P removal rate.

타났으나 T-P의 처리효율은 석출된 철이 인과 결합하는 화학적 처리이므로 계절의 변동에 관계없이 일정하게 나타났다.

## 2. 각 반응조의 단위공정별 농도변화

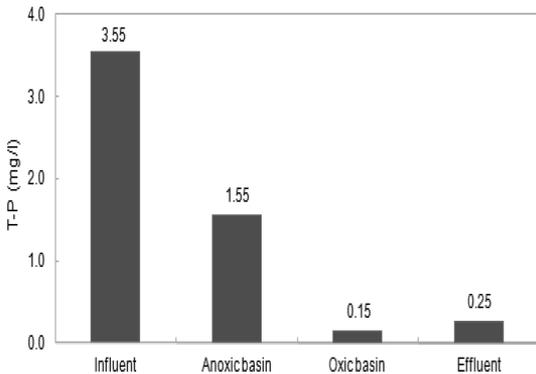
호기조에서는 박테리아에 의하여 유기물이 제거되고 생물학적 분해에 의하여 유기질소와 암모니아성

질소가 질산성 질소로 전환되며 내부반응에 의해 무산소조로 이동한 질산성질소는 탈질되어 질소가 제거된다. 호기조에서 철석출장치로 유입된 인은 철전기분해로 석출된 철산화물과 반응하여 플러클을 형성한 후 최종침전지에서 제거된다. 단위공정별 T-N의 농도를 보면 유입수는 33.5 mg/l, 무산소조는 14.1 mg/l, 호기조는 11.3 mg/l, 방류수는 11.2 mg/l로 나타났다. NH<sub>3</sub>-N의 농도를 보면 유입수의 평균농도는 17.7 mg/l이었으나 무산소조와 호기조를 거치면서 질산화가 진행되어 최종처리수는 2.62 mg/l로 나타났다. NO<sub>3</sub>-N의 농도를 보면 유입수의 평균농도는 0.82 mg/l, 무산소조 1.00 mg/l이었으나 호기조에서는 5.83 mg/l로 나타내었다.

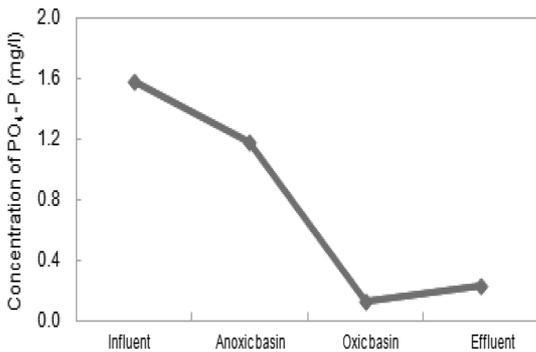
호기조에서 질산화량[g·NH<sub>3</sub>-N<sub>removed</sub>/d]은 324.7로 나타났으며, 용적당 질산화량[g·NH<sub>3</sub>-N<sub>removed</sub>/m<sup>3</sup>·d]은 38.7, 비질산화율[mg·NH<sub>3</sub>-N<sub>removed</sub>/g·MLVSS·d]은 16.5을 나타내었다. 또한 무산소조에서의 하루동안 탈질량[g·NO<sub>3</sub>-N<sub>removed</sub>/d]은 211.9, 무산소조의 용적당 탈질량[g·NO<sub>3</sub>-N<sub>removed</sub>/m<sup>3</sup>·d]은 50.4, 무산소조의

**Table 1.** Nitrification and denitrification

Factor	Value
Nitrification weight per day in oxic basin [g·NH <sub>3</sub> -N <sub>removed</sub> /d]	324.7
Volumetric nitrification weight per day in oxic basin [g·NH <sub>3</sub> -N <sub>removed</sub> /m <sup>3</sup> ·d]	38.7
Specific nitrification rate in oxic basin [mg·NH <sub>3</sub> -N <sub>removed</sub> /g·MLVSS·d]	16.5
Specific denitrification rate in anoxic basin [g·NO <sub>3</sub> -N <sub>removed</sub> /d]	211.9
Volumetric denitrification weight in anoxic basin [g·NO <sub>3</sub> -N <sub>removed</sub> /m <sup>3</sup> ·d]	50.4
Denitrification rate in anoxic basin [mg·NO <sub>3</sub> -N <sub>removed</sub> /g·MLVSS·d]	90.8



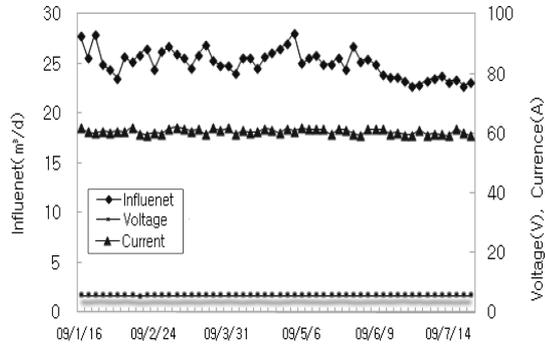
**Fig. 7.** Variation of T-P in unit operation.



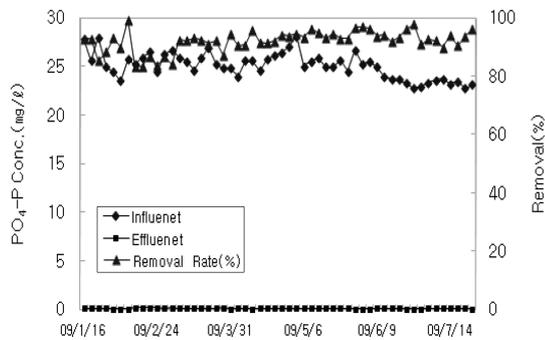
**Fig. 8.** Variation of PO<sub>4</sub>-P in unit operation.

비탈질율[mg·NO<sub>3</sub>-N<sub>removed</sub>/g·MLVSS·d]은 90.8로 나타났다.

유입수의 T-P 평균 농도는 3.55 mg/l, 무산소조는 1.55 mg/l, 호기조 0.15 mg/l, 방류수는 0.25 mg/l로 나타났다. 유입수 평균 PO<sub>4</sub>-P농도는 1.57 mg/l, 무산



**Fig. 9.** Variation of Voltage and current with influent.



**Fig. 10.** Variation of PO<sub>4</sub>-P removal rate.

소조는 1.18 mg/l, 호기조 0.13 mg/l, 방류수는 0.23 mg/l로 나타났다.

**3. 철석출장치의 운전**

철석출장치로 유입되는 유량은 22.7~28.1(25.1) m<sup>3</sup>/d로 전체처리용량의 약 50%이며, 전압은 5.8~6.2(6.0) V이고, 전류는 59~62(60)A(3module)이다. DO는 1.84~2.71(2.27) mg/l, MLSS는 2,640~3,860 (3,308) mg/l로 석출된 철에 의하여 호기조의 MLSS 보다는 약간 높게 나타났다. 온도는 10.1~25.4(17.3) °C로 점차 증가하였고, pH는 6.94~7.4(7.17) mg/l로 크게 변하지는 않았다. 철석출장치로 유입되는 PO<sub>4</sub>-P의 농도는 0.6~2.21(1.18) mg/l의 범위로 유입되었으며, 처리수의 농도는 0.01~0.17(0.09) mg/l의 범위로 PO<sub>4</sub>-P 제거효율은 83.0~99.3(92.0) %로 나타났다.

**4. 유입수의 용적부하량과 제거속도의 상관**

유입수의 T-N 부하량(g·T-N/m<sup>3</sup>·d)이 107~170(134)을 나타내었고, MLSS당 T-N 제거속도(mg·T-N/

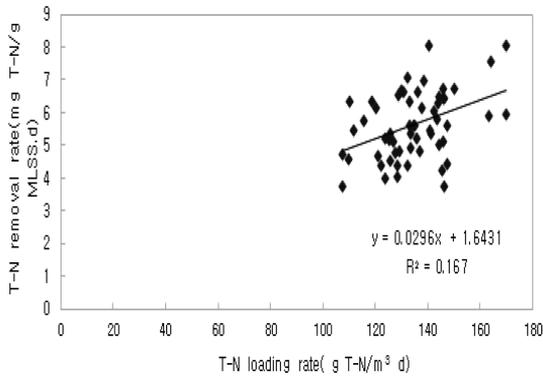


Fig. 11. Relationship between T-N removal rate and T-N loading rate.

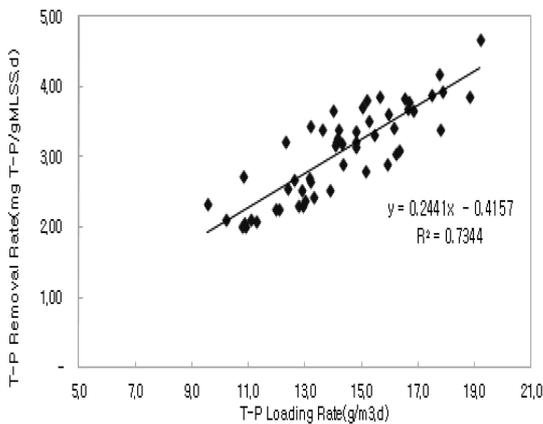


Fig. 12. Relationship between T-P removal rate and T-P loading rate.

g·MLSS·d)는 3.75~8.07(5.62)로 나타났으나 유입수의 T-N 용적부하량과 T-N 제거속도와의 상관도를 보면 상관도가 0.167로 상관이 없는 것으로 나타났다.

유입수의 T-P 용적부하량에 따른 T-P 제거속도를 보면 유입수의 T-P 부하량(g·T-P/m³·d)이 9.5~19.2(14.3)을 나타내었고, T-P 제거속도(mg·T-P/g·MLSS·d)는 2.01~4.67(3.06)로 나타났다. 유입수의 T-P 용적부하량과 T-P 제거속도와의 상관도는 0.733로 나타났으며 T-P 부하가 높을수록 T-P의 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다.

#### IV. 고 찰

미생물코팅담체를 이용한 하수의 질소인 제거에서는 질소 제거 61.9%, 인 제거가 60.2%에 비해 질소 제거

율은 66.5%, 인 제거효율은 92.8%로 크게 나타난 것은 유입원수를 무산소의 탈질원으로 전량을 사용하고 철석출장치에서 석출된 철입자가 인을 응집하여 제거했기 때문으로 보인다. T-N의 제거효율은 겨울보다는 여름에 높게 나타났으나 T-P의 처리효율은 석출된 철이 인과 결합하는 화학적 처리이므로 계절의 변동에 관계없이 일정하게 나타났다. 이는 인 제거가 대부분 철 전기분해에 의해 석출된 철염에 의해 흡착되거나 응집에 의해 이루어지고 잉여슬러지와 함께 제거되기 때문이다.<sup>7)</sup> 호기조에서는 박테리아에 의하여 유기물이 제거되고 생물학적 분해에 의하여 유기질소와 암모니아성 질소가 질산성 질소로 전환되며 내부반응에 의해 무산소조로 이동한 질산성 질소는 탈질되어 질소가 제거된다. 유입수의 암모니아성 질소의 평균농도는 17.7 mg/l이었으나 무산소조와 호기조를 거치면서 질산화가 진행되어 최종처리수는 2.62 mg/l로 나타났다. NO<sub>3</sub>-N의 농도를 보면 유입수의 평균농도는 0.82 mg/l, 무산소조 1.00 mg/l이었으나 호기조에서 NH<sub>3</sub>-N의 질산화로 인해 호기조에서는 5.83 mg/l로 증가됨을 나타내었다. 무산소에서 56.3%의 총인이 소모되었으나 호기조에서는 90.3%의 인이 소모된 것은 석출된 철이 인과 결합한 것과 호기조 미생물이 인을 섭취하여 인의 제거율은 호기조에서 높은 것으로 나타났다. 철판을 이용하여 극판간격이 10 mm이고 10분간 반응시킨 결과 인 제거율이 97%, NH<sub>3</sub>-N의 제거율이 53.3%로 나타난 연구와 비슷하게 나타났다.<sup>8,9)</sup> 양극의 철판표면에서 2가 철이온을 석출시키고, 폭기조내 용존산소와 반응하여 3가 철로 전환됨을 보여준다. 양극에서 음극의 철판표면으로 이동하는 과정에서 생성된 전자의 흐름은 음극전하를 가지고 있으므로 양극철봉에서 외부도선을 따라 음극철봉 쪽으로 이동한다.<sup>10)</sup> 전기분해에 의해 석출된 철 이온과 용해성 인이 결합되어 제거되는 화학적 반응과 석출된 입자상 철 표면에 인이 흡착되어 제거되는 물리적 반응에 의하여 철산화물 형태로 침전되어 제거되는 것으로 보고되고 있다.<sup>11-14)</sup> 철석출장치로 유입되는 PO<sub>4</sub>-P의 농도는 1.18 mg/l의 범위로 유입되었으며, 처리수의 농도는 0.09 mg/l의 범위로 PO<sub>4</sub>-P 제거효율은 92.0%로 나타나 김 등<sup>15)</sup>의 연구와 비슷하게 나타났다. 이는 석출된 철입자가 인과 결합하여 침전되어 잉여슬러지로 폐기되기 때문이다. 이러한 높은 인 제거의

효과는 철 전기분해에서 석출된 2가, 3가 철 이온은 용존산소와 반응하여  $Fe_3O_4$ 와  $Fe_2O_3$ 와 같은 입자상 철산화물을 주로 형성하게 되고 반응조내 대부분의 인은 철산화물에 의해 흡착되어 제거됨을 알 수 있었다. 인 제거를 극대화시키기 위하여 철 석출을 증가시킬 경우 과도한 철 석출로 인해 유출수의 고형물 농도가 증가되어 결과적으로 처리수의 총인 농도를 증가시키는 경우가 예상되므로 철 석출량을 최대한 적게 유지하면서 효과적인 인 제거가 가능하도록 하수 처리장 적용시 처리 용량별로 전압과 전류를 조절하여 전력 변화에 의한 철 석출량 조절이 필요한 것으로 판단된다.<sup>16)</sup>

유입수의 T-P 용적부하량에 따른 T-P제거속도를 보면 유입수의 T-P 부하량( $g \cdot T-P/m^3 \cdot d$ )이 9.5~19.2 (14.3)을 나타내었고, T-P 제거속도( $mg \cdot T-P/g \cdot MLSS \cdot d$ )는 2.01~4.67(3.06)로 나타났다. 유입수의 T-P 용적부하량과 T-P제거속도와의 상관도는 0.733로 나타났으며 T-P 부하가 높을수록 T-P의 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다.

## 감사의 글

본 연구는 경기녹색환경지원센터에서 시행한 환경기술연구개발사업의 연구로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

## V. 결 론

무산소조, 호기조, 철석출장치로 구성된 철 전기분해장치에서 각 단위공정에서의 제거량과 유입수의 T-P 용적부하량에 따른 T-P제거속도의 상관관계를 파악하였다. 혐기조가 없어 유입되는 원수의 유기물을 무산소조에서 탄소원으로 활용되므로 질소제거 효율이 높은 66.5%로 나타났다. 인의 제거효율은 92.8%로 높게 나타났으며 철석출장치에서 석출된 철입자가 인과 결합하여 사계철에 관계없이 제거되므로 동결기에 미생물체류시간을 증가시켜도 인을 제거할 수 있는 장점을 가지고 있다.  $NH_3-N$ 의 농도를 보면 유입수의 평균농도는 17.7 mg/l이었으나 무산소조와 호기조를 거치면서 질산화가 진행되어 최종처리수는 2.62 mg/l로 나타났다.  $NO_3-N$ 의 농도를 보면 유입수의 평균농도는 0.82 mg/l, 무산소조 1.00 mg/l이었

나 호기조에서  $NH_3-N$ 의 질산화로 인해 호기조에서는 5.83 mg/l로 증가됨을 나타내었다. 호기조에서 비질산화율은 16.5, 무산소조의 비탈질율은 90.8로 나타났다. 총인은 유입수에서 무산소조로 56.3%의 총인이 소모되었으나 무산소조에서 호기조로 90.3%의 인이 소모된 것으로 나타나 인의 제거율은 호기조에서 높은 것으로 나타났다. 유입수의 T-P 용적부하량이 클수록 T-P의 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다.

## 참고문헌

1. Whang GD, Kim MH, Cho CH. Phosphorus removal and nitrification of swine wastewater by electrolysis with the iron electrodes in activated sludge process. *J Korean Society of Environmental Engineers* 1997; 19(10): 1334-1344.
2. Gil DS, Lee BH, Choi HK. Removing high concentration nitrogen by electrolysis. *J Korean Society of Environmental Engineers* 2000; 22(2): 265-277.
3. Kim DY, Whang GD. Submerged membrane filtration characteristics in treatment of high strength piggery wastewater by anoxic and oxic process combined with iron electrolysis. *J Korean Society of Environmental Engineers* 2002; 24(3): 499-508.
4. Kim JS, Park SC. The removal of copper by granular iron bipolar packed bed cell. *J Korean Society of Environmental Engineers* 2004; 26(11): 1267-1271.
5. Choi, ES., Lee HS, Park MG, Chang YS. Selection of nutrient removal process for low strength municipal wastewater, Proc. 5th IAWQ Asia Conference on Water Quality and Pollution Control; 1995. p.382-397.
6. APHA, AWWA and WPCF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed., Washington D.C., USA; 1985. p.92-100.
7. Kavanaugh, M. C., Krejci, V., Weber, T., Eugster, J. and Roberts, P. V. : Phosphorus removal by post-precipitation with Fe(III). *J Water Pollut Control Fed.* 1978; 50: 216-233.
8. Gil DS, Lee BH, Lee JK. Removing high concentration organic matters by using electrolysis. *J Korean Society of Environmental Engineers* 2000; 22(2): 251-264.
9. Cho IH, Lee NH, Lee SM, Kim YG. A Study on nitrogen and phosphorus removal in FNR process, *J Environmental Science.* 2006; 15(6): 311-317.
10. Snoeyink, VL, Jenkins D. Water chemical, John Wiley and Sons, Inc.; 1980. p.262-298.

11. James BR, Rabenhorst MC, Frogen GA. Phosphorus sorption by peat and sand amended with iron oxides or steel wool. *Water Environ Res.* 1992; 64(5): 699-705.
12. Gangol N, Thodos G. Phosphate adsorption studies. *J Water Pollut Control Fed.* 1973; 45(5): 842-849.
13. Kavanaugh MC, Krejci V, Weber T, Eugster J, Roberts PV. Phosphorus removal by post-precipitation with Fe(III). *J Water Pollut Control Fed.* 1978; 50: 216-233.
14. Groterud O, Smoczynski L, Phosphorus removal from water by means of electrolysis. *Water Res.* 1986; 20(5): 667-669.
15. Kim MH, Kim YG, Kim SB. Phosphorus removal by anoxic and oxic processed combined with iron electrolysis. *J Environmental Health Sciences* 2010; 36(6): 502-509.
16. Kim YG, Cho IH. A study on the removal of nitrogen and phosphorus of municipal wastewater with biological coated media. *J Environmental Health Sciences* 2006; 32(1): 27-35.