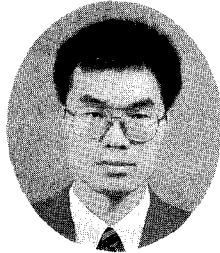


생물학적 공정에서 철의 전기분해를 이용한 오·폐수 중 질소와 인의 제거

<1>



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

I. 서론

1.1. 연구 배경 및 필요성

산업의 고도화와 도시의 인구집중 현상에 따른 오염물질의 발생량 증가로 수질오염 문제는 날로 그 심각성을 더해가고 있으며, 이러한 오염물질이 적절히 처리되지 않고 하천과 호소 등의 수계로 유입되어 호소와 내만 등의 패쇄성 수역에서 조류증식의 생산력이 과잉증

대되는 부영양화 현상이 일어나고 있다. 현재 우리나라 호소의 영양상태는 대부분 중영양상태에서 부영양상태에 이르러 있으며, 시간이 흐를수록 더욱 악화되고 있는 실정이다. 특히 우리나라는 좁은 국토와 6~9월에 집중되는 홍수범람 등의 계절적인 영향으로 인하여 인공댐을 건설, 수자원으로 이용하고 있으므로 요구되는 수질을 보전하기 위하여는 수계로 유입되는 오염물질의 적절한 관리대책이 요구되고 있다.

조류의 과잉증식으로 인한 부영양화를 일으키는 원인물질로는 인, 질소, 미량원소, 비타민류 등의 영양염류이며, 그 중 조류의 성장을 좌우하는 제한요인이 되고 있는 주요 오염물질은 인과 질소라고 알려져 있다(Butkus, S.R., Welch, E.B., and Spyridakis, D.E., 1988).

따라서 인과 질소의 수계 유입농도를 낮추는 방법이 가장 근본적인 부영양화 방지대책이라고 할 수 있다.

1993년 말 현재 우리나라의 생활 오·폐수 발생량은 13,972천톤에 이르고 이러한 오·폐수 중 질소와 인의 농도는 약 30~100mgTN/ℓ와 5~15mgTP/ℓ로 높은 상태이다. 그러나 국내 오·폐수 처리장은 대개 표준활성슬러지법을 이용하고 있기 때문에 인과 질소의 제거효율은 20~40%에 불과하다. 또한, 최근에 설계 또는 건설중인 오·폐수 처리장은 일부 인과 질소의 제거시

설을 추가로 설치한 곳도 있으나 아직 미흡한 실정이다. 이러한 원인 때문에 1996년 1월 1일 이후에는 “오수·분뇨 및 축산폐수의 처리에 관한 법률”에 의해 오·폐수종말 처리장 시설의 방류수 수질기준이 강화되어 방류수의 인과 질소의 농도는 각각 8mgTP/ℓ와 60mgTN/ℓ 이하로 규제된다. 따라서 오·폐수의 성상, 지역의 특성, 경제성 처리효율 등을 감안한 처리방법의 선정이 요구되고 있다.

현재 인과 질소의 제거를 위한 여러가지 처리공법이 개발되어 있으며, 응집제를 사용하는 물리/화학적 처리공법과 생물학적 처리공법으로 분류되어진다. 특히 생물학적 처리공법은 인과 질소의 동시제거를 목적으로 하는 처리방법이다(Heim, N.E., Burris, B.E., 1979; Nicholls, H.A., Osborn, D.W., 1979).

화학적 처리공법은 철염(iron), 알루미늄염(aluminum)과 같은 금속염 또는 석탄(lime) 등을 오·폐수중 무기 인산염과 반응시켜 불용성 floc을 생성케 한 후 응집·침전시켜 제거하는 공법이다. 인제거를 목적으로 사용되는 철화합물은 주로 염화제1철($FeCl_2$), 염화제2철($FeCl_3$) 및 황산제1철($FeSO_4$), 황산제2철($Fe_2(SO_4)_3$) 등의 응집제를 사용한다. 제1철(Fe^{2+})과 제2철(Fe^{3+}) 이온 등은 수용액에서 $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$ 등의 다양한 수산화 착화합물(hydroxo complex)을 형성하고, 침전물로 $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2^+$ ($pK_{sp}=14.5$), $FeCO_3$ ($pK_{sp}=10.7$) 및 $(Fe_x(OH)_y(PO_4)_z)$ 등을 형성함으로써 응집과정에서 인산염이 흡수되거나 sweeping floc에 의해 제거되기도 한다. 또한, 반응조에 투입된 alum은 인산염(PO_4^{3-})과 반응하여 불용성 침전물인 인산-알루미늄염($AlPO_4$)이나 aluminum hydroxylphosphate [$Al_x(OH)_x(PO_4)_z$] 형태의 인산 결합물을 형성하여 침전물로 제거된다(Diamadopoulos, E., Benedek, A., 1984).

화학적 처리방법은 비교적 공정이 간단하고 시설의 유지관리가 간편하여 처리효율의 신뢰도가 높은 장점이 있는 반면, 화학약품 비용과 발생된 슬러지의 처분비용 등이 매우 높은 단점을 가지고 있다(Ketch, L.H., Liaó, P.C., 1979). 또한 철염이나 알루미늄염과 같은 금속염을 생물학적 반응조에 투입할 경우 미생물에 충격 부하를 주어 활성도를 저하시켜 생화학적 산소요구량(BOD)과 총부유물질(TSS)의 제거율이 급격히 저하될 수도 있다(Martin, K.A.C., Marais, G.v.R., 1975).

일반적으로 국내의 오·폐수 처리장은 생물학적 처리공정으로 대표되는 표준활성슬러지공법을 사용하고 있으나 유입오수의 유기물농도가 낮고, 폭기조가 과대 설계되어 빈부하상태로 비효율적으로 운전되고 있다. 질소와 인을 동시에 제거하는 생물학적 공정에서 최적 설계조건을 유지하기 위한 유입수의 성상은 탄소/질소비가 12 이하이고, 탄소/인비가 20 이상인 조건이 우선적으로 유지될때 만족할 만한 처리수를 얻을 수 있다.

일반적으로 국내의 오·폐수 처리장은 생물학적 처리공정으로 대표되는 표준활성슬러지공법을 사용하고 있으나 유입오수의 유기물농도가 낮고, 폭기조가 과대 설계되어 빈부하상태로 비효율적으로 운전되고 있다. 질소와 인을 동시에 제거하는 생물학적 공정에서 최적 설계조건을 유지하기 위한 유입수의 성상은 탄소/질소비가 12 이하이고, 탄소/인비가 20 이상인 조건이 우선적으로 유지될때 만족할 만한 처리수를 얻을 수 있다.

그러므로, 인과 질소를 동시에 제거하는 최적공정의 선택방법은 기존에 사용되고 있는 생물학적 처리공정에 적용여부, 유지관리의 용이성, 처리비용 및 유입수의 영양염류 형태와 농도변화에 따른 처리율의 신뢰성 등을 종합적으로 고려하여야 한다(Ekama, G.A., Siebritz, I.P., and Marais, G.v.R., 1983; EPA/625/1-87/001, 1987).

생물학적 인 제거 공법의 원리는 미생물이 혐기과정에서 인을 방출케 한 후 호기과정에서 미생물세포에 인을 과잉으로 흡수케 하여 폐슬러지의 형태로 제거시키는 방법과 미생물에 의해 과잉섭취된 인을 혐기조건하에서 방출시켜 그 농축액에 무기응집제를 첨가해서 인을 응집·분리시켜 제거하는 phostrip공법 등이 있다(EPA/625/1-87/001, 1987).

생물학적 처리방법은 물리화학적 방법에 비하여 비용이 저렴하고, 슬러지 생성량도 적다는 장점을 보여주나 반응조내 생물학적 영양염류의 제거효율이 유입수

중 유기물과 인의 농도 비율에 큰 영향을 받기 때문에 운전유지 과정에서 많은 문제점을 갖고 있다(Barnard, J.L., 1983; Daigger, C.T., et al., 1988).

최근의 연구결과에 의하면 생물학적 인 제거를 위해 혐기성 반응조에서 유입수의 적정 생화학적 산소요구량: 인(BOP:P)비가 20 이상으로 유입되어야만 인의 성 미생물인 Acinetobacter에 의한 인의 방출이 효과적으로 진행되어 호기성 반응조에서 다중인산염(poly P) 미생물에 의해 방출된 인이 과잉취급되어 처리수의 인 농도를 약 2mgP/l 이하로 유지할 수 있다고 보고되고 있다(Hisao, O., Kenji, T., et al., 1985; Randall, C.R., Waltrip, D., Wable, M.V., 1990; Seyfried, C.F., Dammann, E., 1990).

인과 질소의 제거를 위한 생물학적 처리공정은 최적 공정관리가 매우 복잡하고, 활성미생물에 의한 영양염류 제거율의 신뢰도가 매우 낮아 제거효율을 높이기 위하여 화학적 처리시설을 병행하여 사용하고 있는 실정이다(Arvin, E., 1983). 또한 이미 개발된 생물학적 처리공정은 대부분 외국의 개발회사에 의해 특허출원된 처리공법이므로, 국내에서 이들 공정을 적용하기 위해서는 막대한 특허료를 지불해야 한다.

이러한 실정을 감안할 때, 처리공정의 유지관리가 매우 간편하고 처리비용이 저렴하며, 인·질소 및 유기물을 효율적으로 동시 제거할 수 있는 공정개발이 시급히 요구되고 있다.

1.2. 연구목적 및 범위

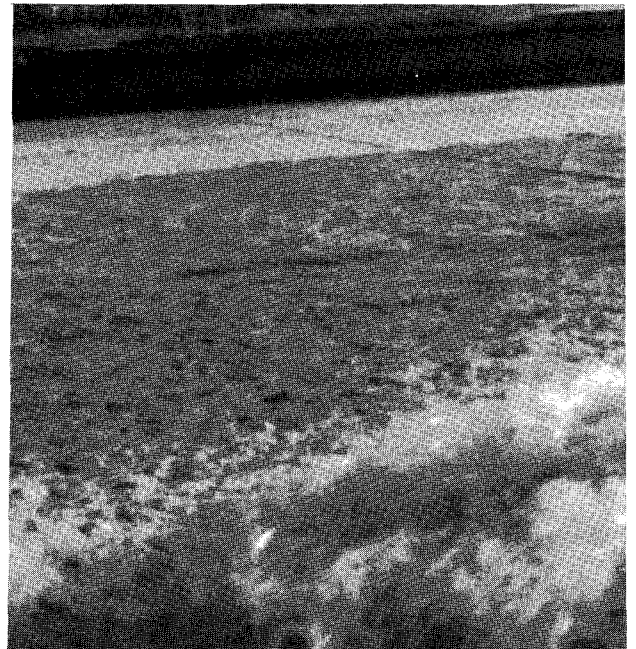
Groterud(1986) 등은 인의 농도가 10mgP/l 인 인공수가 유입되는 연속식 반응조에 철전극판(15*1*0.1cm³)을 설치한 후, 45~48V(I=0.125A)의 높은 교류전류(AC, Alternating Current)을 가해 철의 전기분해에 의한 인의 제거실험을 실시하였다. 운전시작 256sec만에 인의 제거율이 93%에 도달될 수 있음을 보여 주었으며, 에너지의 소모량은 93.8~100×10⁶Ws/m³이 요구되었다. 위의 연구는 반응조에 투입한 철의 유효 표면적 및 적용된 전압에 따른 철의 전기 분해량은 고려하지 않고, 단지 적용된 전압조건하에서의 반응 시간에 따른 인 제거효율만을 측정하여 결과로서 최대 인 제거율을 얻기 위한 반응시간을 나타내었다. 이러한 연구 결과를 실제 오·폐수처리 공정에 적용하기 위해서는 전기분해 작용에 따른 철의 석출로 기인되는 인 제

거효율 및 슬러지 발생량, 연속처리공정 적용시의 최적 에너지 사용량 그리고 생물학적 처리공정에 대한 적용 부당성 등에 관한 구체적인 연구가 수행되어야겠다.

Carter(1973) 등은 인공오수를 이용한 활성슬러지공정 운전 중 폭기조내의 총 철농도를 0~20mg/l 범위로 유지하기 위하여 단계적으로 철염을 폭기조에 매일 투입한 결과, 슬러지의 침전성이 향상되어 슬러지의 별킹문제를 크게 줄일 수 있었으며, 활성미생물의 신진대사율이 촉진됨을 보여주었다. 위의 연구 결과는 폭기조내 철의 농도가 20mgFe/l로 증가되어도 미생물의 활성에는 전혀 영향을 미치지 않음을 나타내고 있다.

본 연구에서는 이러한 연구결과를 토대로 오·폐수내 인 제거를 위하여 철의 전기분해로 석출된 철산화물을 이용할 때 철전기분해와 인 제거효율에 영향을 미치는 인자들과 석출된 철산화물이 유기물질 및 질소제거에 미치는 영향을 조사하여 오·폐수내 인, 질소 및 유기물질 제거시스템 개발을 위한 설계 및 운전조건을 도출하기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다.

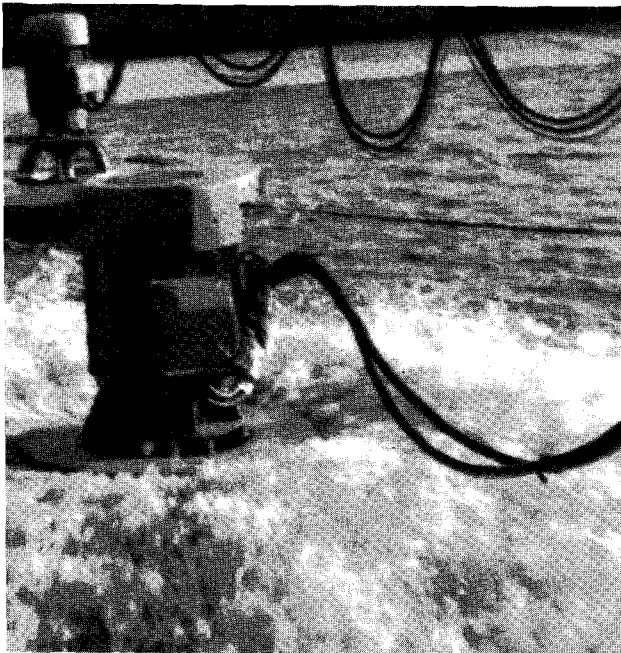
표준 활성슬러지 공정에 활성미생물이 존재하는 폭기조에 철봉전극을 설치하고 직류 전원장치(direct current adaptor, 300mA; AK 1202)를 이용하여 정전압의 직류전류를 철봉에 흐르도록 하여 전기분해 작용에 의하여 석출된 철산화물과 인산염의 주요 반응기작



도출 및 인산염의 효과적인 제거 여부를 조사하였다. 이때, 사용된 철봉의 재질은 여러가지 철의 유형중 일반구조강재(rolled steel for general structure)인 0.48cm의 직경을 갖는 KDS3503 또는 SS41이라 불리는 철봉을 이용하였다. 실험에 이용된 SS41의 철재질은 철봉표면의 조성과 표면상태가 비교적 균일하고, 반응조 용존산소의 작용에 의해 쉽게 부식되는 성질이 있어 철 표면으로부터 철산화물을 석출시키는 데는 별 어려움이 없을 것으로 예상되었다. 또한, 폭기조내에 계속적으로 철산화물을 석출시켜 불용성 인을 효과적으로 제거하고, 활성미생물에 미치는 영향을 최소화시키기 위하여 투입된 철봉에 비교적 낮은 직류전류를 적용하였다.

초기 예비실험에서는 회분식 반응조를 이용하여 전압과 철봉의 단위 표면적 변화에 따른 1일 철산화물의 석출량을 조사하였고, 그 결과에 따라 석출된 철산화물이 활성미생물에 미치는 영향과 생성되는 슬러지량을 최소화시킬 수 있는 직류전압을 선정하였다.

예비실험 결과에 따라 이후 실험에서는 연속식 활성슬러지 공정중 폭기조에 투입된 철봉의 유효표면적과 유입되는 인부하량의 변화에 따른 인 제거율을 측정하여 인 부하량에 따라 반응조에 투입되는 철봉의 최적 유효표면적을 산출할 수 있는 자료를 얻고자 하였다. 이러한 실험결과에 의해 도출된 철의 최적 유효표면적을



활성슬러지 공정 반응조에 투입할 때 발생하는 실제 슬러지의 1일 발생량을 조사하고자 반응조의 고형물 체류시간(SRT)를 변화시켜 실험을 시행하였다.

또한, 석출된 철산화물에 적용된 슬러지로 탈질반응이 효과적으로 진행되는지의 여부와 탄소/질소 비의 변화에 따른 탈질율(SDNR)을 분석하였다. 이것은 기존의 활성슬러지 공정을 변형한 무산소/호기조 공정을 선정할 수 있도록 하였고, 무산소조의 수리학적 체류시간과 유기물 부하량을 변화시켜 석출된 철산화물이 포함된 single sludge에 의한 최적탈질의 반응조건을 도출하였다.

본 연구에서는 철의 전기분해로 석출된 철산화물을 이용하여 오·폐수내 인과 질소를 효과적으로 제거하기 위한 생물학적 처리공정의 최적 반응조건과 실제 슬러지의 1일 발생량을 최소화시킬 수 있는 최적 설계인자를 도출하고, 이에 따른 실험결과를 기존 오·폐수 처리장에 대하여 현실적으로 적용할 수 있는 최적 운전조건을 제시하는 데 목적이 있으며, 구체적인 연구내용은 다음과 같다.

● 연구내용

1. 예비실험

1.1. 연속식 반응조에서 인제거 특성

1.2. 회분식 반응조에서 전압변화에 따른 철의 석출 특성과 인제거

2. 인제거실험

2.1. 연속식 활성슬러지 공정에서 철의 유효표면적과 인부하량이 인제거 효율에 미치는 영향

2.2. 철봉 단위표면적당 인부하량에 따른 인제거 효율

2.3. 석출된 철의 양이 유기물 제거효율에 미치는 영향

2.4. 질산화효율

2.5. 고형물 체류시간이 인과 기질제거에 미치는 영향

2.6. 석출된 철이 슬러지 침전특성 및 생산량에 미치는 영향

3. 질소제거실험

3.1. 회분식 반응조에서 산화환원 전위치(ORP)변화에 따른 탈질효율

3.2. 연속식 무산소-호기 공정에서 수리학적 체류시간(HRT)이 인방출 및 탈질효율에 미치는 영향

3.3. 연속식 무산소-호기 공정에서 유기물 부하량 변화가 탈질효율에 미치는 영향