철 석출장치가 결합된 무산소·호기공정에 의한 인 제거 특성

김민호[†] · 김영규* · 김수복**

국제대학 보건환경과, *용인대학교 환경학과, **용인대학교 자연과학연구소
(2010. 9. 8. 접수/2010. 10. 25. 수정/2010. 12. 9. 채택)

Phosphorus Removal (Characteristics by Anoxic · Oxic Process) by Anoxic and Oxic Processed Combined with Iron Electrolysis

Min-Ho Kim[†] · Young-Gyu Kim* · Soo-Bok Kim**

Department of Health and Environment, Kook Je College

**Department of Environmental Science, Yong In University*

***Institute of Natural Science, Yong In University*

(Received September 8, 2010/Revised October 25, 2010/Accepted December 9, 2010)

ABSTRACT

In this study, the (phosphorous removal) the characteristics of phosphorous removal due to (the iron compound precipitated) iron compound precipitation by iron electrolysis in (the anoxic. oxic process) anoxic and oxic processes (equipped with the) in an iron precipitation device were analyzed. During the device operation period, the average concentration of BOD, T-N, and T-P were 219.9 mg/l, 54.6 mg/l and 6.71 mg/l, respectively. The BOD/COD_C ratio was 0.74, and the BOD/T-N and BOD/T-P ratios were 4.0 and 32.8, respectively. The removal rate of (the organic matters) organic matter (BOD and COD_C) was very high at 91.6% or higher, and that of nitrogen was 80.5%. The phosphorous concentration (of the final) in the treated water was 0.43 mg/l (0.05-0.74 mg/l) on average, and the removal efficiency was high at 90.8%. The soluble T-P concentrations in (an) the anoxic reactor, oxic reactor (II) and final treated water were 1.99 mg/l, 0.79 mg/l and 0.43 mg/l, respectively, which indicated that the phosphorous concentration in the treated water was very low. Regardless of the changes in the concentrations of (organic matters) organic matter, nitrogen and phosphorous in the influent, the quality of the treated water was relatively stable and high. The removal rate of T-P somewhat increased with the increase in the F/M ratio in the influent, and it also linearly increased in proportion to the T-P loading rate in the influent. In the treatment process used in this study, phosphorous was removed (using) by the precipitated iron oxide. Therefore, the consumption of organic (matters) matter for biological phosphorus removal was minimized and (most of the organic matters were) was mostly used as the organic carbon source for the denitrification in the anoxic reactor. This (can be an economic) treatment process (without the need for the supply of additional organic matters) is economic and does not require the supply of additional organic matter.

Keywords: iron electrolysis, Anoxic · Oxic, F/M ratio, loading, phosphorus removal

I. 서 론

경제발전으로 인한 산업화와 인구증가 및 도시 집중화 현상이 심화됨에 따라 유기물질, 질소 및 인의 오염 부하량이 지속적으로 증가되고 있어 수질을 악화시키고 있다. 국내 하수처리장은 대부분 활성슬러지공정을

이용하여 오염물질을 처리하고 있으며 인의 제거효율은 약 20-70% 미만으로 저조한 실정이다. 최근에 건설 중인 일부 하수처리장은 질소와 인 처리시설을 추가로 설치하고 있으나 안정적인 운영과 확실한 제거효율을 제시되지 못하고 있는 실정이다.

현재 인을 제거하기 위한 다양한 처리공정들이 개발되고 있는데 이는 생물학적 처리공정과 물리·화학적 처리공정으로 크게 분류된다. 먼저, 화학적인 인 제거는 금속염 등의 응집제를 투여하여 응집침전에 의해 제거하는 방법인데 화학적인 처리는 인의 제거효율이 때

[†]Corresponding author : Department of Health and Environment, Kook Je College
Tel: 82-10-2217-6411, Fax: 82-31-610-8054
E-mail : minhowaste@hanmail.net

우 높아 비교적 많이 이용되고 있으나 첨가되는 약품 비용과 발생된 슬러지의 처리비용이 상당히 높은 단점이 있다.¹⁻³⁾ 현재 화학적인 인 제거로 가장 널리 사용되고 있는 응집제로는 알루미늄과 철염이 가장 많이 사용되고 있다. 그리고 질소와 인을 동시에 제거하는 생물학적 처리공정은 공정관리가 매우 복잡하고 인 제거 효율의 신뢰도가 화학적 처리방법에 비해 낮아 일반적으로 후처리공정으로 화학적인 인 처리공정을 병행하여 사용하고 있는 실정이다. 최근에 전기화학적 인 제거는 전기분해에 의해 석출된 철 이온과 용해성 인이 결합되어 제거되는 화학적 반응과 석출된 입자상 철 표면에 인이 흡착되어 제거되는 물리적 반응에 의하여 철 산화물 형태로 침전되어 제거되는 것으로 보고되고 있다.⁴⁻⁷⁾ 미국, 일본 등 선진국에서 대부분 총인 규제기준은 1 mg/l 이하로 적용하고 있으며 국내에서도 4대강 사업 및 광역 상수도 상수원 보호구역에서는 선진국 기준과 유사하거나 보다 더욱 엄격히 적용될 것이며 점차 그 기준은 강화될 것으로 예상된다.

본 연구에서는 철석출장치가 결합된 무산소·호기공정에서 전기분해조인 철 석출장치에 정격직류전압을 적용한 철판을 침지하고 철 극판에서 철 이온을 석출되도록 하여 석출된 철 이온에 의해 인 제거 특성을 분석하고 이와 동시에 유기물질의 제거도 분석하였다. 이 자료를 토대로 하여 철 석출장치를 이용한 생물학적 처리공정에서 효율적이면서 안정적인 인 제거의 현장 적용성에 대한 자료를 제공하고자 한다.

II. 연구방법

1. 현장 Pilot-plant

본 연구에 적용된 철 석출장치가 결합된 무산소·호기 pilot-plant의 공정도는 Fig. 1과 같다. 경기도 P시 J하수처리장내에 약 50 m³/day 규모로 설치하였으며 무산소조와 호기조에서 질산화와 탈질화 반응을 통하여 유기물질과 질소를 제거하고 인 제거는 철 석출장치의 철 극판에서 석출된 철 화합물과 흡착시킴으로서 제거

Fig. 1. Schematic diagram of anoxic-oxic pilot-plant combined with iron electrolysis.

Fig. 2. Schematic diagram of iron electrolysis.

하고자 하였다. 그리고 최종침전지에서 고액분리된 침전슬러지와 호기조에서 질산화된 슬러지는 무산소조 외부 및 내부 반응되게 하였고 호기조에서 철 석출장치로 유입된 하수는 철 석출장치에서 석출된 철 화합물과 함께 호기조로 재유입시켜 포기와 반응에 의하여 생물반응조에서 반응이 효율적으로 진행되게 하였다.

철 석출장치에서 석출된 철을 이용하여 인을 제거하기 위한 철 전기분해의 구성은 Fig. 2와 같다. 철 석출조와 철판모듈 그리고 철 석출조에서 인위적으로 철판의 산화를 촉진시키고 생물반응조내 완전혼합이 될 수 있도록 하기 위한 산기관 등으로 구성되어 있다. 철 전기분해에 사용된 철판 모듈은 철 재질 SS41, 규격 W 310 mm×L 500 mm, 철판 간격 14 mm, 표면적 3,165 cm² 그리고 총 무게는 4,867 g이고 총 6개의 철판으로 구성된 철판 모듈을 장치 반응조에 침지하였다. 침지된 철판전극에 흐르는 전압은 일정하게 흐르도록 제어하였다. 철 석출 장치에서 반응조에 투입된 철판을 양극과 음극을 24시간 마다 교대로 사용하여 음극의 철 표면에 스케일(scale)이 형성되어 철 산화물의 석출속도가 저하되는 현상을 방지하여 양쪽 철판표면에서 계속적으로 철이 석출되도록 하였다.

2. 운전조건

J하수처리장 현장에 약 50 m³/day 규모로 설치된 철 석출장치가 결합된 무산소·호기 pilot-plant의 운전조건은 Table 1에 나타내었다. 운전기간동안 유입수의 C/N 비는 1.9-4.0(평균 4.0) 범위와 C/P 비는 19.0-63.8(평균 34.6) 범위로 운전하였다. 무산소조, 호기조(I) 및 (II)의 MLSS 농도는 각각 1,816-3,739 mg/l, 1,934-3,815 mg/l, 1,826-3,527 mg/l로 유지하였고 평균 MLSS 농도는 반응조 순으로 각각 2,722 mg/l, 2,693 mg/l, 2,632 mg/l이었다. 모든 생물반응조에서 MLVSS/MLSS 비는 약 0.72로 나타났다. 무산소조의 HRT는 1.7-3.5시간(평균 2.1시간), 호기조(I)의 HRT는 1.7-3.5시간(평균 2.0시간) 및 호기조(II)의 HRT는 1.7-3.5시간(평균 2.1시간)의 범위로 운전하였고 내부 반응

Table 1. Operating conditions of anoxic·oxic pilot-plant combined with iron electrolysis

Reactor	Items	Operating condition	
		Range	Average
Anoxic	DO (mg/l)	0.00-1.82	0.41
	MLSS (mg/l)	1,816-3,739	2,722
	MLVSS (mg/l)	1,426-2,716	1,967
	MLVSS/MLSS ratio		0.723
	HRT (hr)	1.7-3.5	2.1
Oxic(I)	DO (mg/l)	0.95-10.53	5.18
	MLSS (mg/l)	1,934-3,815	2,693
	MLVSS (mg/l)	1,309-2,782	1,943
	MLVSS/MLSS ratio		0.722
	HRT (hr)	1.7-3.5	2.0
Oxic(II)	DO (mg/l)	1.78-9.63	4.86
	MLSS (mg/l)	1,826-3,527	2,632
	MLVSS (mg/l)	1,156-2,550	1,892
	MLVSS/MLSS ratio		0.719
	HRT (hr)	1.7-3.5	2.1
	Internal recycle (%Q, Based on inflow)	83.7-177.1	103.3
Iron electrolysis	%Q based on inflow	5.7-65.9	30.9
	Voltage (V)	1.3-6.8	1.7
	Electric current (A)	9-38	17
	HRT (min)	5.0-10.3	6.0
Secondary clarifiers	HRT (hr)	3.0-6.2	3.6
Return sludge	Return sludge (%Q)	36.9-152.2	54.7

율은 83.7-177.1%Q(평균 103.3%Q) 그리고 슬러지 반송율은 36.9-152.2%Q(평균 54.7%Q) 범위로 운전하였다.

철 석출장치로 유입되는 호기조의 혼합액은 일일 처리량의 20-50%Q가 유입될 수 있도록 이송하였고 전기 분해에 의하여 석출된 철이 철 석출조로 유입된 하수와 반응하여 인이 제거되는 것을 고려하여 5-10분(평균 6분) 동안 체류시간을 유지하도록 하였다. 이때 한 개의 철판은 양극 그리고 다른 한 개의 철판은 음극으로 하여 전압과 전류는 각각 1.3-6.8 V(평균 1.7 V)와 9-38 A(평균 17 A)를 적용하였다.

3. 분석방법

시료채취는 유입수와 최종 처리수 그리고 각 단위공정의 유출수에서 실시함을 원칙으로 하고 시료의 성상 및 운전조건 등을 고려하여 대표성 있는 시료를 채취하여 즉시 분석하였다. 반응조의 온도, pH, DO, MLSS, MLVSS, TFe 등은 매일 측정하였고 유입수와

유출수의 TSS, BOD, COD, T-N, T-P, PO₄-P, 알칼리도 등을 주기적으로 측정하였다. 이와 같은 분석항목의 분석방법은 수질오염공정시험방법과 standard method에 준하여 실시하였다.^{8,9)} 또한 용존성 유기물은 완전히 혼합된 슬러지를 GF/C로 여과한 후 그 여과액을 시료로 하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 도시하수의 성상

본 연구에 적용된 pilot-plant가 설치되어 있는 경기도 P시 J하수처리장은 생활하수를 차집하여 처리하는 65,000 m³/day 규모이며 유입수는 하수처리장의 침사지를 거친 하수를 이송펌프에 의해 pilot-plant로 유입하였고 유입유량, 유입수 농도 및 계절적 변화 등을 고려하여 6개월 동안 운전하였다. 본 연구기간동안 pilot-plant로 유입되는 대상 유입수에 대한 성상은 Table 2에 나타내었다. 유입수의 평균 TSS의 농도는 294.7 mg/l (30-580 mg/l)로 유기물 농도 측정시 총유기물량에서

Table 2. Characteristics of influent concentration used in this research

Components	Influent concentration		
	Minimum	Maximum	Average
Temp. (°C)	6.8	23.8	14.5
pH	6.41	7.63	7.00
BOD (mg/l)	74.0	385.0	219.9
COD _{Mn} (mg/l)	37.3	189.0	108.2
COD _{Cr} (mg/l)	128.0	419.0	297.7
TSS (mg/l)	30.0	580.0	294.7
T-N (mg/l)	32.3	77.3	54.6
T-P (mg/l)	1.38	12.57	6.71
PO ₄ -P (mg/l)	0.68	3.02	2.09
Alkalinity (mg/l as CaCO ₃)	127	245	185
BOD/TN ratio	2.3	5.0	4.0
BOD/TP ratio	53.6	30.6	32.8
PO ₄ -P/TP ratio	0.49	0.2	0.3

부유물에 의한 유기물량이 차지하는 비율이 높은 것으로 나타났다. 유입수의 BOD, COD_{Mn} 및 COD_{Cr}의 농도 변화폭은 74-385 mg/l, 37.3-189.0 mg/l, 128.0-419.0 mg/l로 나타나 유기물질의 변동이 심한 것으로 조사되었다. 유입수의 BOD와 COD_{Cr}의 평균농도는 각각 219.9 mg/l와 297.7로 나타나 BOD/COD_{Cr} 비는 0.74로 분석되어 유입수에 포함된 생분해성 유기물질이 높은 비율로 함유되어 있음을 알 수 있었다. 유입수의 T-N 농도는 32.3-77.3 mg/l(평균 54.6 mg/l) 범위로 변화폭이 크게 나타났고 T-P 농도는 1.38-12.57 mg/l(평균 6.71 mg/l)로 유입되어 역시 질소 농도와 함께 변화폭이 큰 것으로 조사되었다. T-N과 T-P에 대한 유입수의 평균농도는 각각 54.6 mg/l와 6.71 mg/l로 나타나 BOD/T-N 비와 BOD/T-P 비는 4.0과 32.8이었다. PO₄-P의 평균 농도는 2.091 mg/l로 유입되어 PO₄-P/T-P 비는 0.3으로 나타났다.

2. 분석항목별 제거효율

철 석출장치가 결합된 무산소·호기 pilot-plant의 운전기간동안 처리수의 농도와 제거효율을 Table 3에 나타내었다. 본 처리공정의 최종침전지를 통해 유출되는 처리수의 TSS 농도는 0.7-9.0 mg/l 내외로 평균 3.8 mg/l이었고 제거효율은 평균 97.7%로 나타났다. 처리수의 BOD, COD_{Mn} 및 COD_{Cr}의 평균 농도는 각각 3.6 mg/l, 5.2 mg/l, 22.9 mg/l로 유출되어 평균 제거효율은 각각 98.3%, 94.6% 및 91.6%로 나타났다. 처리수의 BOD 농도는 1.1-6.5 mg/l(평균 3.6 mg/l)의 범위로 유출되어 제거효율은 97.1-99.4%로 매우 높게 나타났다. 유입되는 BOD 농도의 변화폭은 컸지만 최종침전지에서 유출되는 처리수의 농도는 평균 3.6 mg/l로 비교적 안정적인 처리수의 수질을 보이고 있다. 처리수의 COD_{Cr} 농도는 16.0-33.0 mg/l의 범위(평균 22.9 mg/l)로 유출되어 제거효율은 81.6-95.5% 내외(평균 91.6%)로 나타나 이 역시 높은 제거효율을 보이고 있다. 운전기간동안 유입수에 대한 유기물질 농도의 변화폭이 비교적 크게 나타났지만 처리수의 수질은 유입수의 수질 변화와 관계없이 안정적이고 높은 제거효율을 보이고 있었다.

Table 3과 같이 처리수의 T-N 농도는 평균 10.4 mg/l (4.3-15.7 mg/l)로 유출되어 평균 제거효율은 80.5%로 나타났다. T-P 농도는 평균 0.43 mg/l(0.05-0.74 mg/l)로

Fig. 3. Variation of T-P concentration in influent and effluent.**Table 3.** BOD, COD and T-P removal efficiency of anoxic·oxic pilot-plant combined with iron electrolysis

Component	Effluent (mg/l)		Removal effi. (%)	
	Range	Average	Range	Average
F/M ratio 0.179-0.792 kgBOD/kgVSS·day				
BOD	1.1-6.5	3.6	97.1-99.4	98.3
COD _{Mn}	2.6-8.8	5.2	88.4-97.5	94.6
COD _{Cr}	16.0-33.0	22.9	81.6-95.5	91.6
TSS	0.7-9.0	3.8	72.3-99.8	97.7
T-N	4.3-15.7	10.4	62.4-90.2	80.5
T-P	0.05-0.74	0.43	63.8-99.6	90.8

유출되어 평균 제거효율은 90.8%로 매우 안정적으로 처리되고 있음을 알 수 있었다(Fig. 3). 이는 인 제거가 대부분 철 전기분해에 의해 석출된 철염에 의해 흡착되거나 응집에 의해 이루어지고 잉여슬러지와 함께 제거되기 때문이다.^{4,6,10)} T-N과 T-P의 제거효율의 범위가 크게 나타난 이유는 운전기간중 계절적인 요인에 따른 온도 변화와 유입수중의 부유물질, 유기물, 질소 및 인의 농도 변화 폭이 크게 나타났기 때문인 것으로 판단된다. 철판 면적이 300 cm²인 철석출조를 운전한 경우 전력이 1.5 W로 적용되었을 때 철 석출량은 0.793 mgFe/cm²Iron·day이고 전력이 13.2 W와 45 W인 경우 각각 1.461 mgFe/cm²Iron·day과 2.553 mgFe/cm²Iron·day로 조사되었다. 적용된 전력 순으로 인의 제거효율은 각각 46.8%, 68.1%, 91.1%로 나타났다. 이와 같은 실험결과와 현장 적용성을 고려하여 본 연구에 적용된 철판면적이 3,165 cm²에 대한 저항 증가와 pH 및 전기전도도 등 하수성상 변화를 고려하여 전압 1.3-6.8 V와 전류 9-38 A를 적용한 결과 전력이 28.9 W가 공급되었으며 이때 단위 표면당 철 석출량은 1.088 mgFe/cm²Iron·day로 조사되었고 단위 철 농도당 인 제거비와 단위 표면당 인 제거량은 각각 12.405 mgP/mgFe와 13.499 mgP/cm²Iron·day로 조사되었다.

철을 이용한 인 제거 메카니즘은 철이온이 식 (1)과 같이 용해성 인과 반응하여 FePO₄가 되는 화학적 침전에 의하여 제거된다.^{4,6)}

또한 철 전기분해에서 석출된 2가, 3가 철 이온은 주로 식 (2)과 식 (3)와 같이 용존산소와 반응하여 Fe₃O₄(s)와 Fe₂O₃(s)와 같은 입자상 철산화물을 형성하고 이러한 철산화물은 식 (4)와 같이 용해성 인과 흡착 반응하여 인이 제거된다. 철 이온은 식 (5)와 같이 물속의 중탄산이온과 결합하여 Fe(OH)₃(s)을 형성하고 식 (6)와 같이 용해성 인과 흡착 반응하여 인이 제거된다.^{4,6)}

본 공법에서는 석출된 철이온에 용존산소를 공급하여 철산화물을 형성하고 형성된 철산화물이 용해성 인과 흡착 반응하여 인을 제거하도록 하였다.

국내 환경기초시설 및 대규모 배출원에서 적용되고

있는 물리화학적 처리공정의 인 제거효율(유입수 T-P 2 mg/l 기준)을 비교하여 보면 기존 하·폐수처리장에 가장 쉽게 도입되고 있는 약품침전법은 약품종류와 약품 주입율에 따라 방류수 T-P 농도는 차이를 보이지만 일반적으로 0.2 mg/l 이하로 처리가 가능하고 추가로 여과설비를 도입할 경우에는 0.1 mg/l 이하로 처리가 가능하다. 초고속응집침전법은 방류수 T-P 농도를 0.1 mg/l 이하로 처리가 가능하고 인 흡착제를 이용한 인 제거방법에서는 0.05 mg/l 이하로 T-P 농도를 처리하여 방류할 수 있다. 이들 각 처리공정들의 인 제거효율은 유입수 성상, 약품주입율, 운전조건 등에 따라 차이를 나타낼 수 있으나 적절한 운전조건에서 일반적인 제거효율은 모두 90% 이상으로 높게 나타내고 있다. 국외에서 적용되고 있는 인 처리공정을 살펴보면 국내에서도 적용되고 있는 약품침전법과 인 흡착회수법을 주로 사용하고 있다. 그리고 유동층반응기를 이용한 Crystalactor 공정에서는 하수중의 인 농도가 16 mg/l로 유입될 경우 0.5 mg/l로 처리하여 방류할 수 있고 Sydney water Board 공정에서는 황산을 투입하여 이산화탄소를 제거하고 석고형태로 칼슘을 첨가하여 방류수의 인 농도를 0.3 mg/l 이하로 처리할 수 있다.¹¹⁾ 철 석출장치가 결합된 무산소·호기 공정에서 인의 평균 제거효율은 90.8%로 나타나 현재 국내 하·폐수 처리장에 적용되고 있는 인 제거효율과 유사한 것으로 나타났다. 그러나 방류수의 인의 평균 농도는 0.43 mg/l로 배출되어 여타 처리공정에 비해 높게 나타났는데 이는 실험기간동안 인 농도가 평균 6.71 mg/l(1.38-12.57 mg/l)로 높게 유입되었기 때문인 것으로 판단된다.

3. 단위공정별 오염물질의 제거 특성

단위공정별 유기물질, 질소 및 인의 거동을 분석하기 위해 각 생물반응조내 여과액을 채취하여 용존성 유기물질인 SBOD와 SCOD_{Mn} 그리고 용존성 영양물질인 용존성 질소(ST-N), 용존성 인(ST-P), PO₄-P 등을 측정 한 결과를 Table 4에 나타내었다. 단, 생물반응조에서 분석항목은 활성슬러지 농도를 고려하여 채취한 시료를 여과한 다음 여과액을 측정 한 값이며 최종 처리수의 농도는 여과를 거치지 않고 혼합액을 대상으로 측정 한 값이다. 운전기간 동안 처리수의 BOD와 COD_{Mn} 농도는 각각 3.6 mg/l와 5.2 mg/l로 나타나 각각 98.3%와 94.6%의 제거효율을 보이고 있다. 그리고 무산소조, 호기조(I), 호기조(II) 및 최종 유출수의 SBOD 농도는 각각 9.8 mg/l, 4.3 mg/l, 2.6 mg/l 및 3.6 mg/l로 나타났고 SCOD_{Mn} 농도 역시 생물반응조 순으로 각각 9.6 mg/l, 7.9 mg/l, 7.3 mg/l 및 5.2 mg/l로 나타났다.

Table 4. Soluble concentration of each bioreactor in unit process

Components	Influent	Anoxic	Oxic(I)	Oxic(II)	Effluent
F/M ratio 0.179-0.792 kgBOD/kgVSS·day					
pH	7.0	6.8	6.7	6.7	6.7
SBOD (mg/l)	44.8	9.8	4.3	2.6	3.6
SCOD _{Mn} (mg/l)	17.6	9.6	7.9	7.3	5.2
ST-N (mg/l)	26.8	12.1		12.3	10.4
ST-P (mg/l)	2.37	1.99		0.79	0.43
PO ₄ -P (mg/l)	2.09	1.90	0.97	0.68	0.34
ORP		-156	118	247	

단위공정별 용존성 유기물질의 제거량을 살펴보면 무산소조, 호기조(I), (II)에서 각각 1,233 g/day, 713 g/day, 216 g/day로 산정되어 용존성 유기물질의 제거량이 무산소조에서 가장 높게 나타난 이유는 생물학적으로 분해 가능한 용존성 유기물질(BDSBOD)이 무산소조에서 탈질반응에 요구되는 전자공여체로 손쉽게 이용되었기 때문으로 판단된다.^{1,12,13)}

Table 4와 같이 처리수의 T-N과 T-P 농도는 각각 10.4 mg/l와 0.43 mg/l로 유출되어 제거효율은 각각 61.2%와 81.9%로 나타났고 PO₄-P 농도는 0.34 mg/l로 유출되어 83.7%의 제거효율로 나타났다. 무산소조, 호기조(II) 및 최종 처리수의 ST-N 농도는 각각 12.1 mg/l, 12.3 mg/l, 10.4 mg/l로 유출되었고 ST-P 농도 역시 반응조 순으로 1.99 mg/l, 0.79 mg/l, 0.43 mg/l로 유출되었다. 그리고 PO₄-P의 경우에는 1.90 mg/l, 0.68 mg/l, 0.34 mg/l로 유출되어 처리수에 포함된 인의 농도는 매우 낮은 것으로 나타났다. 호기조에서 미생물은 형광동소보합법(FISH, Fluorescence In Situ Hybridization)을 이용하여 동정하였다. FISH법은 EUB338과 NEU를 동시에 적용하여 중첩 촬영한 결과 AOB(Ammonia oxidizing bacteria)의 한 부류인 *Nitrisomonas spp.*가 군집(cluster)을 형성하여 존재하였으며 NEU/EUB338의 비율이 39.2%에 해당하는 것으로 나타나 철 석출장치에 의해 석출된 철이 미생물 활성에 큰 영향을 주지 않았음을 확인하였다. 무산소조에서 PO₄-P는 351 g/day가 방출되어 호기조에서 411 g/day가 제거되었으며 최종 처리수에서 46 g/day로 유출되었다. 무산소조에서 인 방출속도는 0.215 mg/l·hr 그리고 비인 방출속도는 0.324 mg/gVSS·hr이었다. ORP 값은 무산소조에서 -156 mV로 측정되었고 호기조에서는 118-247mV로 측정되어 무산소조에서 용존성 인이 방출된 것으로 사료된다.^{14,15)}

철 석출장치가 결합된 무산소·호기공정에 의한 인 제거는 인을 석출된 철 산화물을 이용하여 제거하므로

Fig. 4. T-P and BOD removal rate according to F/M ratio.

생물학적 탈인을 위한 유기물질의 소모를 최소화시킬 수 있어서 기존 혐기조에서 인 제거에 이용되는 유기물질의 대부분이 무산소조에서 탈질화 반응에 유기탄소원으로 사용되므로 인하여 무산소조에서 메탄올 등과 같은 전자공여체를 추가적으로 공급할 필요가 없는 경제적인 처리공정이 될 것이다.

4. F/M 비 및 유입 T-P 부하에 따른 T-P 제거율의 영향

Fig. 4는 F/M 비에 따른 T-P 및 BOD의 제거율을 나타낸 것이다. F/M 비가 0.179-0.792 kgBOD/kgVSS·day로 변화시켜 운전하였을 때 유입 F/M 비가 증가함에 따라 이에 비례하여 T-P의 제거율이 다소 증가되고 있음을 확인할 수 있었다. 특히, 유입 F/M 비가 0.6-0.7 kgBOD/kgVSS·day인 경우 본 연구기간에 가장 높은 인 제거율을 보이고 있다. 유입 F/M 비가 0.179-0.792 kgBOD/kgVSS·day로 변화시켜 운전하였을 때 F/M 비가 0.2 kgBOD/kgVSS·day 이상으로 유입된 경우 BOD의 제거효율은 95% 이상으로 높게 나타났고 T-P의 제거효율은 0.4-0.7 kgBOD/kgVSS·day 범위로 유입된 경우 90% 이상으로 높게 나타났다. 본 연구에 적용된 F/M 비와 BOD 제거율의 변화에 따른 T-P 제거율의 관계식은 $T-P \text{ removal rate (mg/gVSS} \cdot \text{day)} = 1.53 F/M \text{ ratio} + 0.361$ 로 나타나 총인 제거율의 예측모델에서 위의 관계식을 이용하여 총인 제거율 값을 추

Fig. 5. T-P removal rate according to influent T-P volumetric loading rate.

정할 수 있는 유용한 도구로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

유입 총인 부하에 따른 총인 제거율의 영향은 Fig. 5와 같이 유입수의 T-P 부하량이 5.1-52.6 gT-P/m³·day (평균 26.4 gT-P/m³·day)로 증가하였을 때 T-P 제거율은 T-P 부하량에 비례하여 3.4-23.7 mgT-P/gVSS·day (평균 6.1 mgT-P/gVSS·day)로 증가하는 것으로 나타났다. 유입 인 부하가 증가함에 따라 T-P 제거율의 저하는 관찰되지 않았고¹⁶⁾ 하지만 유입 T-P 부하량이 증가함에 따라 T-P 제거율은 선형적으로 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. 본 실험에 적용된 유입 T-P 부하 변화에 따른 T-P 제거율 관계식은 T-P removal rate(mg/gVSS·day) = 0.490 T-P Volumetric loading + 0.972로 나타났다.

IV. 결 론

본 연구에서는 철 석출장치가 결합된 무산소·호기공정에서 전기분해조인 철 석출장치에 정격직류전압을 적용한 철판을 침지하고 철 극판에서 철 이온을 석출되도록 하여 석출된 철 이온에 의해 인 제거 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 운전기간동안 유입수의 TSS, BOD 및 COD_{Cr}의 평균농도는 각각 294.7 mg/l, 219.9 mg/l, 297.7 mg/l로 나타나 BOD/COD_{Cr} 비는 0.74이었고 T-N과 T-P에 대한 평균농도는 54.6 mg/l와 6.71 mg/l로 유입되어 BOD/T-N 비와 BOD/T-P 비는 4.0과 32.8로 나타났다.

2) TSS, BOD 및 COD_{Cr}의 제거효율은 각각 97.7%, 98.3% 및 91.6%로 나타나 유입수의 변화폭에 관계없이 처리수의 수질은 비교적 안정적이고 높은 제거 특성을 보여주고 있다. 그리고 T-N 제거효율 역시 평균 80.5%로 나타났다.

3) 최종 처리수의 T-P 농도는 평균 0.43 mg/l(0.05-0.74 mg/l)로 유출되어 제거효율은 90.8%로 높게 처리

되는 것으로 나타났다. 무산소조, 호기조(II) 및 최종 처리수의 용존성 T-P 농도는 1.99 mg/l, 0.79 mg/l, 0.43 mg/l로 유출되어 처리수에 포함된 인의 농도는 매우 낮은 것으로 나타났다. 단위 표면당 철석출량은 1.088 mgFe/cm²Iron·day이고 단위 철 농도당 인 제거비와 단위 표면당 인 제거량은 각각 12.405 mgP/mgFe와 13.499 mgP/cm²Iron·day로 분석되었다.

4) F/M 비 및 유입 T-P 부하에 따른 T-P 제거율의 영향을 관찰한 결과 유입 F/M 비가 증가함에 따라 T-P의 제거율이 다소 증가되고 있음을 확인할 수 있었고 유입 T-P 부하량에 비례하여 선형적으로 증가하는 경향도 관찰할 수 있었다.

5) 철 석출장치가 결합된 무산소·호기공정에 의한 인 제거는 인을 석출된 철 산화물을 이용하여 제거하므로 생물학적 탈인을 위한 유기물질의 소모를 최소화시킬 수 있어서 유기물질의 대부분이 무산소조에서 탈질화 반응에 유기탄소원으로 사용되므로 추가적으로 유기물질을 공급할 필요가 없는 경제적인 처리공정이 될 것이다.

참고문헌

1. Cho, I. H., Zoh, K. D., An, S. W., Chang, S. W. and Kim, Y. G. : Characterization of phosphorus removal in wastewater using iron precipitation reactor. *Korean Journal of Environmental Health Science*, **32**(1), 89-95, 2006.
2. U.S. EPA : Process Design Manual for Phosphorus Control. 1987.
3. Envinet. Co. Ltd., Gakuyng Cosmo, Daejin Environment : Phosphorus Removal by Anoxic · Oxidic Pilot-Plant adding ferrous compound by Iron Electrolysis. 2009.
4. James, B. R., Rabenhorst, M. C. and Frogen, G. A. : Phosphorus sorption by peat and sand amended with iron oxides or steel wool. *Water Environment Research*, **64**(5), 699-705, 1967.
5. Gangol, N. and Thodos, G. : Phosphate adsorption studies. *Water Environment Research*, **45**(5), 842-849, 1973.
6. Kavanaugh, M. C., Krejci, V., Weber, T., Eugster, J. and Roberts, P. V. : Phosphorus removal by post-precipitation with Fe(III). *Water Environment Research*, **50**, 216-233, 1978.
7. Groterud O. and Smoczyński, L. : Phosphorus removal from water by means of electrolysis. *Water Research*, **20**(5), 667-669, 1986.
8. Environmental Protection Agency, Water Standard Method of Korea, 2008.
9. APHA-AWWA-WPCF : Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association*, 2002.

10. Bard, A. T. : Encyclopedia of electrochemistry of the elements. New York and Basel, **4**, 230-360, 1982.
11. NIER, HRERC : Feasibility study on the application of physicochemical process for phosphorous removal in environmental facilities located in upper reaches of the watershed lake. GOVP1200947842, 160-169, 2009.
12. Rabinowitz, B., Vassos, T. D., Dawsom, R. N. and Oldham, W. K. : Upgrading wastewater treatment plants for biological nutrient removal. *Water Science Technology*, **22**(7/8), 53-60, 1990.
13. Nicholls, H. A., Pitman, A. R. and Osborn, D. W. : The readily biodegradable fraction of sewage ; its influence of phosphorus removal and measurement. *Water Science Technology*, **17**, 73-87, 1985.
14. EPA : Phosphorus Removal Design Manual, Environmental Protection Agency, 1-87, 1987.
15. Goncalves, R. F., Charlier, A. C. and Sammut, F. : Primary fermentation of soluble and particulate organic matter for wastewater treatment. *Water Science Technology*, **30**(6), 53-62, 1994.
16. Ryu, H. D., Min, K. K., Lee, J. H., Choi, K. Y., Lim, H. E., Kim, C. H. and Lee, S. I. : Development of BNR(Biological Nutrient Removal) process using Expanded Polystyrene (EPS) media. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **28**(1), 1-6, 2006.