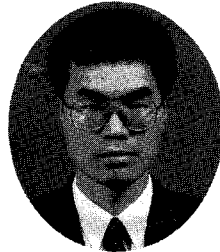


생물학적 공정에서 철의 전기분해를 이용한 오·폐수 중 질소와 인의 제거

〈3〉



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

III. 연구결과 및 고찰

3.1. 예비실험

3.1.1. 연속식 반응조에서 인제거

본 실험은 반응조에 투입된 철봉에서 전압세기에 의해 석출된 철산화물 양에 따른 인의 제거효율을 조사하기 위한 예비실험으로 실시하였다. 정제수를 사용한 인공유입수는 인산이수소칼륨(KH_2PO_4)만을 투입하여 인의 농도를 $10mg/l$ 로 유지하였으며, 수리학적 체류시

간(HRT)과 유입수의 유량은 각각 12시간과 $10l/일$ 로 운전하였다. 용량이 $5l$ 인 두개의 반응조에 투입된 철봉의 유효표면적은 3V의 전압이 흐르는 경우 양극과 음극의 철봉표면적이 각각 $180cm^2$ 와 $35cm^2$ 였고, 6V의 전류가 흐르는 경우 양극과 음극의 철봉표면적은 각각 $360cm^2$, $35cm^2$ 였다. 이때, 양극 철봉전극의 유효표면적과 전압의 크기를 두배로 증가시켜 실험한 이유는 이러한 조건하에서도 철의 석출이 균일하게 일어나는지를 알아보기 위한 것이었다. 또한, 양극철봉의 유효표면적을 음극 철의 유효표면적 보다 약 5~10배 정도 크게 유지시킨 이유는 전기분해 작용에 의해 양극철봉에서 석출되는 철산화물의 석출기간을 인위적으로 연장시키기 위한 것이다. 철봉에 적용된 직류(DC) 전류의 흐름방향은 양극과 음극의 철봉을 고정시킨 상태에서 계속적으로 양극의 철봉에서만 철이 석출되도록 하였다. 또한, 인위적으로 철봉의 산화를 촉진시키고 반응조를 완전 혼합하기 위하여 산기관(air diffuser)을 사용하였으며, 반응조의 온도는 온도조절장치(thermo-controller)를 이용하여 $20 \pm 1^\circ C$ 로 유지시킨 상태에서 실시하였다.

반응조에서 석출된 철산화물의 농도는 그림 3.1.에서와 같이 운전기간이 9일 까지는 계속 철의 석출량이 계속 증가되어 3V와 6V가 적용된 반응조에서 각각 $60mg/l$ 와 $160mg/l$ 정도로 나타났다.

이때, 운전기간이 경과됨에 따라 석출된 철산화물의 양이 증가된 원인은 운전개시 반응조에 투입된 철봉표면에서는 이미 산화된 녹(rust)이 많이 부착된 상태로 철표면과 용액사이에서 생성되는 전위차가 높아져 철의 이온화율이 증가되었고, 그 이후 운전 약 10일 까지 전압과 철의 유효표면적을 크게 유지한 반응조에서 철의 석출량이 상대적으로 높아졌기 때문이다.

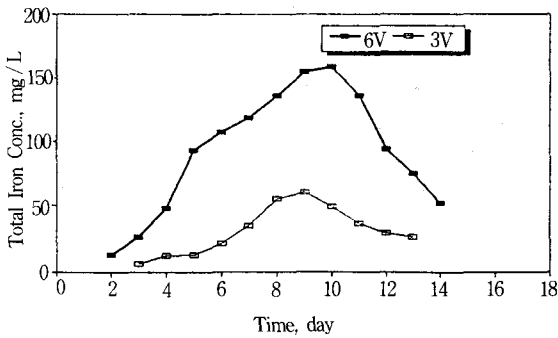


그림 3.1. Effect of applied voltage and time on total iron concentration.

그러나 양극의 철봉에서 석출된 철산화물의 양은 운전을 시작한 10일 이후부터 점차 줄어들었는데, 이러한 원인은 운전기간이 경과됨에 따라 적용된 전압조건에서 반응조에 투입한 음극 철봉의 유효표면적이 양극 철봉의 유효표면적 보다 작게 유지한 상태에서 철표면과 수용액사이에서 생성되는 전위차가 감소되어 철의 부식율이 상대적으로 줄어들고, 운전기간이 경과됨에 따라 철봉표면의 일부분은 검은색의 산화물로 피막이 형성되는 철자체의 표면특성 때문에 철의 석출량이 적게 나타난 것으로 사료된다.

이러한 철봉표면의 특성은 적용된 전압에 비례하여 석출된 철량이 증가된 운전기간에 최대의 인 제거율을 보여주었고, 철의 양이 줄어든 운전기간에 인 제거율이 감소되는 경향을 보여주었다. 이때, 처리수의 용해성 인 제거율은 운전기간중 약 9일에 이르러 적용된 3V와 6V에서 각각 84%와 97% 등으로 높게 나타났고, 이후 운전기간에 철의 석출량의 감소로 평균 인 제거율은 각각 약 60%와 80%를 보여주었다.

실험 시작후 약 10일 동안에 석출된 철의 양은 전위차에 크게 영향을 받지 않았기 때문에 운전기간 동안

계속 증가되는 경향을 보여주었다.

연속식 반응조에 적용한 전압에서 철봉의 단위표면적당 석출된 철의 양은 그림 3.2에 나타낸 바와 같이 전압과 철봉의 유효표면적에 거의 관계없이 일정한 석출량을 보여주었다. 이는 음극으로 사용된 철봉의 단면적이 양극으로 사용된 철봉의 단면적 보다 매우 적고, 적용된 전압에 관계없이 동일한 표면적을 음극으로 사용하였기 때문인 것으로 사료된다. 이때 철봉의 유효표면적과 전압이 각각 360cm^2 , 6V인 철의 석출율은 $0.54\text{mg Fe/cm}^2\text{-iron bar}$ 였고, 철봉의 유효표면적과 전압이 1/2인 반응조의 철의 석출율은 $0.44\text{mg Fe/cm}^2\text{-iron bar}$ 로 나타났다. 이때 전압과 철봉의 유효표면적을 2배로 증가한 반응조에서 철봉단위표면적당 1일 석출된 철의 양이 약 20% 정도 증가되었는데 이것은 철표면과 수용액 사이에서 작용하는 전위차와 철봉자체의 표면특성에 의해 철의 석출량이 높게 나타난 것으로 사료된다.

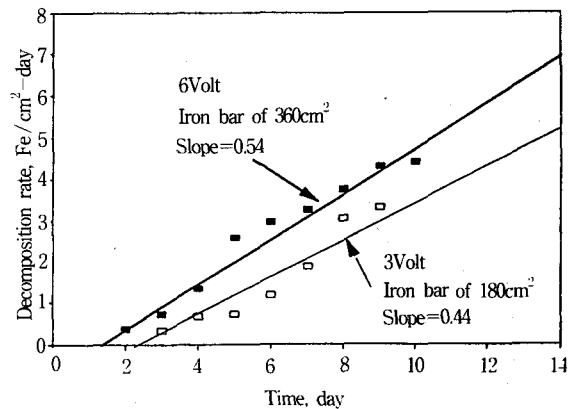


그림 3.2. Effect of applied voltage on decomposition rate of iron.

유입원수의 pH는 7로 유지하였으나 석출된 철산화물에 의한 처리수의 평균 pH는 적용된 전압에 관계없이 약 9 정도로 높게 나타났다.

이러한 원인은 반응조에 투입된 철봉표면에서 석출된 $\text{FeO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 등의 철산화물이 수용액에 과포화 상태로 용해되어 수중의 pH가 알칼리 상태로 변화되는 철산화물의 화학적 특성 때문이다.

그러나 활성슬러지 공정에 철을 투입한다면, 활성미생물에 의한 질산화 과정에서 수소이온(H^+)이 생성되

일반적으로 철봉표면의 전기분해율은 철표면의 조직, 표면상태에 따라 내부응집력 등에 의한 철자체의 조성에 영향을 받을 수 있으며 반응조의 수온, 교반상태, 용존산소에 의한 이온화 특성의 차이에 의해 결정된다. 이것은 동일한 전류의 세기에서도 철의 전기분해시 철표면의 특성이나 현장조건에 의해 석출된 철산화물의 농도가 균일하지 않을 수 있음을 보여준다.

어 알카리도가 상대적으로 줄어들기 때문에 처리수의 pH 증가는 크게 문제되지 않을 것으로 사료된다.

연속식 반응조의 실험 결과, 인의 제거효율은 석출된 철산화물에 의해 양호한 처리효율을 보여주었고, 반응조에 투입된 철봉표면적당 석출된 철의 양은 운전개시 약 10일까지는 적용된 전압과 철봉의 유효표면적에 비례하여 증가하는 경향을 보여 주었다. 반면에 운전개시 10일 이후에는 철의 석출량이 크게 감소되는 경향을 보여주었는데, 이것은 양극철 전극이 음극철 전극보다 약 5~10배 정도 크게 유지하여 운전하였기 때문에 시간이 경과되면서 철봉표면과 수용액 사이에 작용하는 전위차가 크게 줄어드는 전기화학적 특성 때문이었다. 그러므로 이후 실험조건에서는 양극과 음극 철전극의 유효표면적을 동일하게 유지한 상태에서 전압변화에 따른 철의 석출율과 인의 제거효율에 대한 조사가 함께 이루어져야 함을 보여주었다.

3.1.2. 회분식 반응조에서 전압변화에 따른 철의 석출 특성과 인 제거

본 실험은 반응조에 투입한 철봉표면에 적용한 직류(DC) 전압의 변화에 따른 철산화물의 1일 석출율과 이에 따른 인 제거율을 조사하여 단위 mg의 인을 제거하기 위한 최적 석출 철산화물 양을 산정하기 위하여 실시되었다. 용적이 3.5ℓ 인 4개의 반응조 각각에 유효표면적이 각각 23cm²인 철봉 한쌍씩을 투입하였고, 반응조에 따라 각각 1.5V, 3V, 4.5V 및 6V의 전압을 적용하였다. 이때 반응조의 초기 인 농도는 10mg/ℓ로 조정하였다. 철의 석출량은 그림 3.3.에서 보여주는 바와 같이 시간이 경과됨에 따라 일정한 속도로 증가되는 경향을 나타내다가 반응시간이 10시간이 경과된 이후부터

는 적용된 전압에 따라 철의 석출량이 큰 차이를 보여주었다.

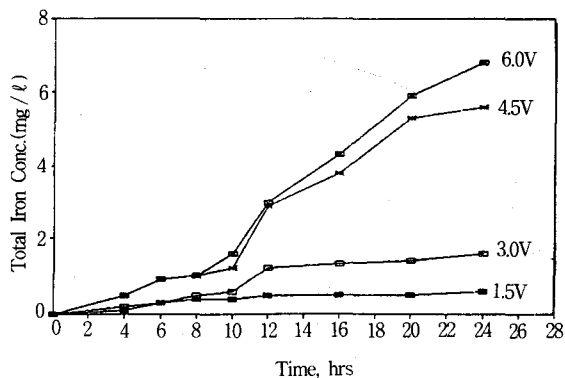


그림 3.3. Variations of total iron concentration with time and voltage applied.

이때 반응조에 석출된 철의 농도는 적용된 전압의 증가에 따라 각각 0.4mg/ℓ, 0.6mg/ℓ, 1.2mg/ℓ, 1.6mg/ℓ로 나타났으며, 24시간이 경과되었을 때 반응조의 철 농도는 각각 0.6mg/ℓ, 1.6mg/ℓ, 5.6mg/ℓ, 6.8mg/ℓ로 증가되었다. 1.5V가 적용된 철봉에서는 10시간 이후에 철의 석출량 증가가 거의 없는 것으로 나타나 적용된 전압의 세기가 증가될수록 철의 석출량 증가율은 높은 것으로 나타났다. 이러한 원인은 시간이 경과됨에 따라 철제질의 이온화 특성 때문에 적용된 전압이 4.5V 이상인 철봉표면에서 철을 이온화시키는 전기화학적 이온화 에너지가 크게 작용하여 철표면의 이온화가 증가되었기 때문인 것으로 사료된다(Groterud, O., Smoczyński, L., 1986; Kavanaugh, M.C., Krejci, V., et al., 1978).

일반적으로 철봉표면의 전기분해율은 철표면의 조직, 표면상태에 따라 내부응집력 등에 의한 철자체의 조성에 영향을 받을 수 있으며 반응조의 수온, 교반상태, 용존산소에 의한 이온화 특성의 차이에 의해 결정된다. 이것은 동일한 전류의 세기에서도 철의 전기분해시 철표면의 특성이나 현장조건에 의해 석출된 철산화물의 농도가 균일하지 않을 수 있음을 보여준다.

석출된 철에 의해 흡착제거된 인의 농도는 그림 3.4.에서와 같이 8시간이 경과된 이후부터 철에 적용된 전압세기에 따른 철 석출량 차이에 따라 변화를 보여주기 시작하였으며, 24시간 이후의 각 반응조별 인의 농도는

7.3mg/l, 7.0mg/l, 5.3mg/l 및 1.4mg/l 등으로 감소되었다.

표 3.1.은 전압변화에 따른 석출된 철과 제거된 인의 농도 및 석출된 철당 인의 제거량을 나타내었다.

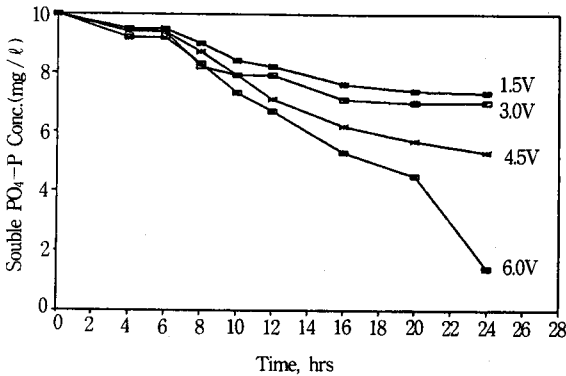


그림 3.4. Variations of soluble PO₄-P concentration with time and voltage applied.

표 3.1. Total iron and phosphorus concentration and phosphorus removal efficiency.

| Time (hrs) | Fe | | | | PO ₄ -P | | | | mgPO ₄ -P/mgFe | | | |
|------------|------|------|------|------|--------------------|------|------|------|---------------------------|------|------|------|
| | 1.5V | 3.0V | 4.5V | 6.0V | 1.5V | 3.0V | 4.5V | 6.0V | 1.5V | 3.0V | 4.5V | 6.0V |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 10 | 10 | 10 | - | - | - | - |
| 4 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 0.5 | 9.5 | 9.5 | 9.4 | 9.2 | 5.0 | 2.5 | 1.2 | 1.6 |
| 6 | 0.3 | 0.3 | 0.9 | 0.9 | 9.5 | 9.4 | 9.4 | 9.2 | 1.6 | 2.0 | 0.7 | 0.9 |
| 8 | 0.4 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 9.0 | 8.2 | 8.7 | 8.3 | 2.5 | 3.6 | 1.3 | 1.7 |
| 10 | 0.4 | 0.6 | 1.2 | 1.6 | 8.4 | 7.9 | 7.9 | 7.3 | 4.0 | 3.5 | 1.8 | 1.7 |
| 12 | 0.5 | 1.2 | 2.9 | 3.0 | 8.2 | 7.9 | 7.1 | 6.7 | 3.6 | 1.8 | 1.0 | 1.1 |
| 16 | 0.50 | 1.3 | 3.8 | 4.3 | 7.6 | 7.1 | 6.2 | 5.3 | 4.8 | 2.2 | 1.0 | 1.1 |
| 20 | 5.0 | 1.4 | 5.3 | 5.9 | 7.4 | 7.0 | 5.7 | 4.5 | 5.2 | 2.1 | 0.8 | 0.9 |
| 24 | 0.6 | 1.6 | 5.6 | 6.8 | 7.3 | 7.0 | 5.3 | 1.4 | 4.5 | 1.9 | 0.8 | 1.3 |

석출된 철당 인의 제거량, (mgPO₄-P)_r/mgFe은 철봉에 적용된 전압세기의 증가에 따라 각각 4.5, 1.9, 0.84, 1.26(mgPO₄-P)_r/mgFe 등으로 나타나 철의 석출량이 많을수록 석출된 모든 철이 인의 제거에 효과적으로 이용되지 못해 석출된 철당 인의 제거율은 상대적으로 낮음을 알 수 있었다. 또한 전압을 4.5V와 6V로 유지한 반응조에서는 24시간 이후에 철봉의 부식율이 크게 증가되어 반응조의 혼합액이 붉은색을 띄우며 색도가 매우 높게 나타났다.

따라서 석출된 철이 인제거에 효율적으로 반응하기

위해서는 철봉의 표면적 뿐만 아니라 철봉에 적용된 전압세기도 고려되어야 함을 보여주었다. 그러나 철봉에 적용한 전압의 세기를 증가시켜 철의 석출량을 인위적으로 증가시킬 경우에 석출된 철의 양이 증가되어 철입자의 크기가 불가피하게 증가될 수 있어 석출된 단위 철당에 대한 인의 제거량이 상대적으로 낮아질 수 있음을 예상할 수 있다. 철봉표면에서 석출된 철의 입자 크기가 석출된 철의 단위중량당 인의 제거량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다음과 같이 Jar Test를 실시하였다.

두개의 반응조에 투입된 철봉에 6V의 전압을 적용하여 각각 24시간과 48시간 동안 석출하여 얻은 철을 인산이수소칼륨(KH₂PO₄)으로 인의 농도를 20mg/l로 조절한 5개의 반응조에 산정된 양을 각각 투입하여 인 제거율을 측정하였다. Jar Test의 절차는 1분간 급속교반, 20분간 완속교반후, 30분간 침전시켜 상등액의 인 농도를 측정하였다.

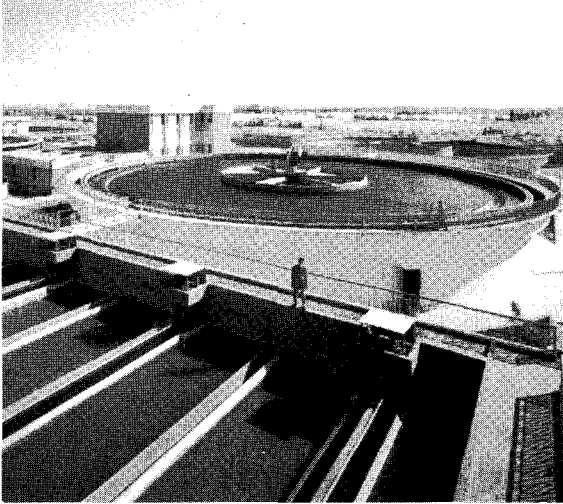
실험결과는 표 3.2에 나타난 바와 같이 24시간 동안 석출된 철을 사용한 실험 No.1에서는 철 1mg 당 제거된 평균 용해성 인의 양이 1.09(mgPO₄-P)_r/mgFe였으나, 48시간 동안 석출시킨 철을 사용한 실험 No.2에서는 1mg 철산화물 당 제거된 평균 용해성 인의 양이 0.22(mgPO₄-P)_r/mgFe였다.

이러한 차이는 석출된 입자성 철화합물의 평균 비표면적의 크기가 서로 다르기 때문에 철을 24시간 동안 석출시킨 시료가 48시간 동안 석출시킨 시료보다 인 제거에 효과적으로 반응함을 보여주었다.

표 3.2. Effect of decomposition time of iron on the phosphorus removal efficiency (unit : mg/l, r : removed)

| Sample No. | Test No. 1 | | | Test No. 2 | | |
|------------|------------|--------------------|---|------------|--------------------|---|
| | Fe | PO ₄ -P | mgPO ₄ -P _r /mgFe | Fe | PO ₄ -P | mgPO ₄ -P _r /mgFe |
| 1 | 0 | 20.0 | 0 | 0 | 20.0 | 0 |
| 2 | 2.9 | 17.0 | 1.03 | 5.4 | 18.6 | 0.26 |
| 3 | 5.8 | 15.0 | 0.86 | 12 | 17.8 | 0.18 |
| 4 | 9.2 | 8.0 | 1.3 | 16.3 | 16.1 | 0.24 |
| 5 | 14.0 | 2.0 | 1.29 | 27.1 | 14.0 | 0.22 |
| 6 | 20.0 | 1.0 | 0.95 | 35.6 | 12.0 | 0.22 |
| Mean | | | 1.09±0.2 | | | 0.22±0.03 |

석출시간에 따른 석출된 철화합물의 입자크기를 측정하기 위하여 입자분포 측정기(CAPA-700(HORIBA))



를 이용하였다. 이 측정장비의 원리는 분말상태의 철산화물, Fe_2O_3 등을 ethylene glycol의 용매에 혼합된 상태에서 ultrasonic vibration 방법을 이용한다. 이때 철입자 크기에 대한 측정실험은 중력침전과 원심분리 침전의 방법으로 동시에 분석하는 모드(mode)를 이용하였으며, 침전 셀(cell)의 길이는 50mm를 사용하였다.

그 결과 24시간과 48시간 석출된 철 철화합물의 입자 분석에서 입자크기의 누적분포율이 50%에 이르는 입자의 직경(D)은 그림 3.5a, b에 나타난 바와 같이 각각 $11.8\mu m$ 와 $22.6\mu m$ 에 나타났다.

측정자료내의 입자직경 표준편차(SD, standard deviation)와 단위 철입자당 시료내에 존재하는 입자들의 비표면적합(Sw, specific surface area)은 24시간과 48시간 동안 석출된 시료에서 각각 $10.56\mu m$, $0.24m^2/g$ 및 $63.87\mu m$, $0.08m^2/g$ 으로 나타났다.

이것은 24시간 석출된 시료가 48시간 석출된 시료보다 석출된 철입자 크기의 표준편차와 비표면적이 양호함을 보여주었다. 반면에 48시간 시료에서는 석출된 철입자의 직경에 대한 표준편차가 크고 철입자의 비표면적이 매우 작기 때문에 석출된 철산화물과 반응하는 인의 제거량이 상대적으로 적게 산출됨을 보여주었다. 이런 결과는 24시간 동안 석출된 철산화물의 입자가 주로 크기가 작은 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 등과 같은 불용성 결정체로 존재할 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 작은 철산화물의 입자 크기는 인이 부착될 수 있는 표면적이 48시간 동안 석출된 철산화물 보다 상대적으로 넓어 효과적으로 인이 제거될 수 있다는 것을 보여주었다(Bard, A.J., 1982

; Bowers, A.R., and Huang, C.P., 1987; Orthmer, K.F., 1967).

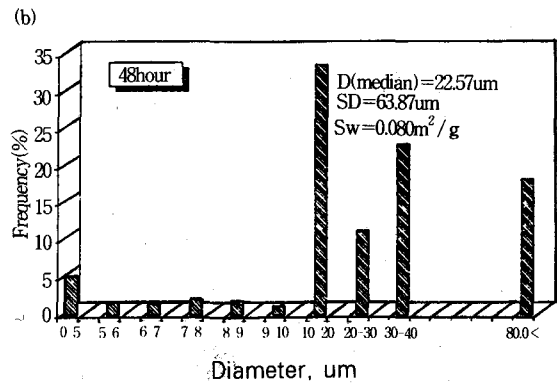
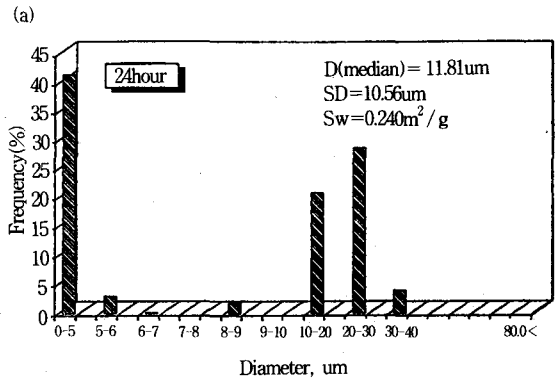


그림 3.5. Effects of iron oxide particle size distribution on decomposition time (a) 24 hour decomposition (b) 48 hour decomposition

회분식 반응조에서 전압변화에 따른 철의 석출특성 결과, 전압세기를 6V로 유지한 반응조 보다 3V로 유지한 반응조가 처리수의 색도 유발문제를 일으키지 않았다. 또한 전압을 높게 유지한 반응조에서는 석출된 철입자의 비표면적당 제거되는 인의 양이 적어 결과적으로 많은 양의 철이 석출되어야 하므로 폐슬러지의 증가가 예상되었다. 활성슬러지 공정에 높은 전압을 적용시 미생물의 활성도에 영향을 미칠 것으로 판단되어 활성슬러지 공정에 적용된 전압의 세기는 석출된 철입자당 효과적으로 제거되는 인의 양과 과잉 석출된 철산화물에 의해 증가된 폐슬러지의 생성량 및 미생물의 활성도에 미치는 영향을 고려하여 직류전류의 세기를 3V 정도로 유지하여 실험을 진행하였다.