

알루미늄 부식을 조합한 간헐폭기 활성슬러지 공정에서 질소와 인의 동시 제거

정 경 훈 · 최 형 일 · 정 오 진 · 박 상 일 · 김 우 향
조선대학교 환경공학부 · 목포해양대학교 해양시스템공학부
(2005년 4월 6일 접수; 2005년 7월 7일 채택)

Simultaneous Removal of Phosphorus and Nitrogen by Intermittently Aerated Activate Sludge combined with Aluminum Corrosion

Kyung-Hoon Cheong, Hyung-II Choi*, Oh-Jin Jung*, Sang-II Park* and Woo-Hang Kim
Division of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
*Division of Ocean System Engineering, Mokpo National Maritime University, Mokpo 530-729, Korea
(Manuscript received 6 April, 2005; accepted 7 July, 2005)

A laboratory experiment was performed to investigate phosphorus and nitrogen removal from synthetic wastewater by intermittently aerated activated sludge process packed with aluminum and silver plate. Three continuous experimental processes, i. e. an intermittently aerated activated sludge process(Run A), an intermittently aerated activated sludge process with an aluminum and silver plate packed into the reactor(Run B), and a reactor post stage(Run C) were compared. In the batch experiments, the phosphorus removal time in the reactor packed with aluminum and silver plate simultaneously was faster than that of the reactor packed with only an aluminum plate. More phosphorus was removed with an increase of NaCl concentration. The pitting corrosion of aluminum does not affect the performance of the biological treatment. The total nitrogen removal efficiency in Run B was 57% and 43.6% at the HRT of 12 and 6 hours respectively. The effluent PO₄-P concentration as low as 1.0 mg/L could be obtainable through the continuous experiment in Run B at HRT of 6 hours.

Key Words : Phosphorus, Nitrogen, Aluminum corrosion, Intermittently aerated activated sludge

1. 서 론

질소와 인과 같은 영양염류는 하천이나 호소에 유입되면 부영양화를 유발시키며 수질을 떨어뜨리기 때문에 수질환경을 개선하기 위해서는 질소와 인 등의 영양염류를 제거할 수 있는 고도처리시설이 필요하다. 하·폐수 중의 질소와 인을 제거하기 위한 방법으로는 물리화학적 처리방법과 생물학적 처리방법으로 대별할 수 있다.

생물학적 처리방법으로는 혐기·호기법, 혐기·무산소·호기법, 연속회분식법 및 간헐폭기법 등이 개

발되어 있으며 이들 방법은 물리화학적 처리방법에 비해 비용이 저렴하고 슬러지 발생량이 적은 반면에 제거효율이 유입수 성상에 따라 큰 영향을 받기 때문에 운전·유지 관리에 많은 문제점이 있을 뿐만 아니라 아직도 해결해야 할 기술적인 문제가 있는 것으로 알려져 있다¹⁾.

물리화학적 처리방법은 비교적 공정이 간단하고 시설유지관리가 간편하며 처리효율에 대한 신뢰도가 높은 장점이 있으나약품비용과 슬러지처분 비용의 높은 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하고 동시에 소규모 하·폐수처리에 적합한 처리방법이 개발되고 있으며 특히 宮崎 등²⁾, 伊与 등³⁾, 정 등⁴⁾은 인 제거를 위한 알루미늄제의 전기분해, 황 등⁵⁾, 森泉 등⁶⁾은 철제의 전기분해에 관한 연구를 수행하여 왔다. 그러나 알루미늄제나 철제를 전기분

Corresponding Author : Kyung-Hoon Cheong, Division of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
Phone: +82-62-230-6628
E-mail: khjung@mail.chosun.ac.kr

해시커 인을 제거하는 경우에 전력비용의 증가와 운전관리의 어려움 때문에 최근에는 부식에 관한 연구도 진행되고 있다. 近藤 등⁷⁾은 폐알루미늄캔을 호기성여재로 사용하여 오수중의 인을 제거하였으며, 정 등⁸⁾ 역시 알루미늄판의 부식으로 발생한 알루미늄이온을 인 제거에 이용하였다. 이것은 이온화경향이 다른 금속을 염화물이 존재하는 수용액에 넣었을 때 일어나는 국부부식의 점부식 원리를 이용한 것이다. 이러한 원리를 이용하여 정 등⁸⁾은 합성폐수 중의 인을 제거하고 있으나 초보적인 단계에 머무르고 있을 뿐만 아니라 활성슬러지 반응조를 조합한 연구 역시 미미한 실정이다. 한편, 질소와 인을 동시에 제거하기 위하여 생물학적 처리방법을 이용하여 왔으나 질소와 인 제거 메커니즘이 서로 상반되는 환경설정이 필요하기 때문에 반응장치가 복잡하거나 운전관리가 어려운 실정이다.

따라서 본 연구에서는 질소는 활성슬러지를 간헐 폭기로 운전하여 제거하는 생물학적인 처리방법과 인은 이온화경향이 다른 이중금속(알루미늄판과 은판)을 첨가하였을 때 발생하는 알루미늄이온을 이용하여 제거하는 물리화학적 처리방법을 조합하여 하나의 반응조내에서 질소와 인의 동시제거에 관한 가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 회분식 실험

회분식 실험장치는 Fig. 1과 같이 아크릴 수지로 제작하여 반응용량이 5 L인 반응조에 상업용으로 시판되고 있는 알루미늄판(세로 10cm×가로 10cm)과 은판 (세로 3cm×가로 5cm)을 실험에 따라 일정 개수를 설치하였으며, 알루미늄판과 은판은 표면을 긁어 사용하였다. 실험에 사용된 활성슬러지는 K 하수종말처리장의 반응 슬러지를 사용하였으며, 폭기조의 MLSS 농도는 3,000 mg/L로 유지시켰고 반응조 내의 혼합과 공기 공급을 위하여 반응조 아래 부분에 공기 확산기를 설치하였다. 실험에 사용한 합성오수는 Table 1과 같다.

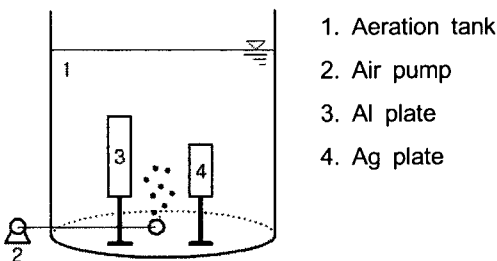


Fig. 1. Schematic diagram for the batch reactor combined with aluminum corrosion.

Table 1. Composition of a synthetic wastewater

Component	Concentration (mg/L)	Remarks
Glucose	150	Carbon Source
NH ₄ Cl	191.1	Nitrogen Source
KH ₂ PO ₄	21.9	Phosphorus Source
NaHCO ₃	250	Minerals
FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.38	
KCl	4.7	
MgSO ₄ · 7H ₂ O	50	
CaCl ₂ · 2H ₂ O	10	

2.2. 간헐폭기 실험

실험장치는 Fig. 2와같이 아크릴판으로 제작한 5 L 용량의 반응조에 활성슬러지를 MLSS 농도 3,000 mg/L이 되도록 첨가한 후 실험초기에 알루미늄판과 은판을 각각 1200 cm²와 180 cm²이 되도록 설치하였다. 간헐폭기로 운전하기 위하여 반응장치 아래 부분에 공기확산기를 설치하였다. 폭기 : 비폭기 비율은 2시간 : 1시간으로 설정하였으며, 합성폐수는 수리학적체류시간(HRT)을 24시간에서 6시간까지 감소시키면서 주입하였다.

본 실험에서는 3계열의 반응조를 사용하였으며, 알루미늄판과 은판을 첨가하지 않고 활성슬러지를 간헐폭기로 운영한 반응조(이하 Run A)와 반응조내에 알루미늄판과 은판을 첨가하여 활성슬러지를 간

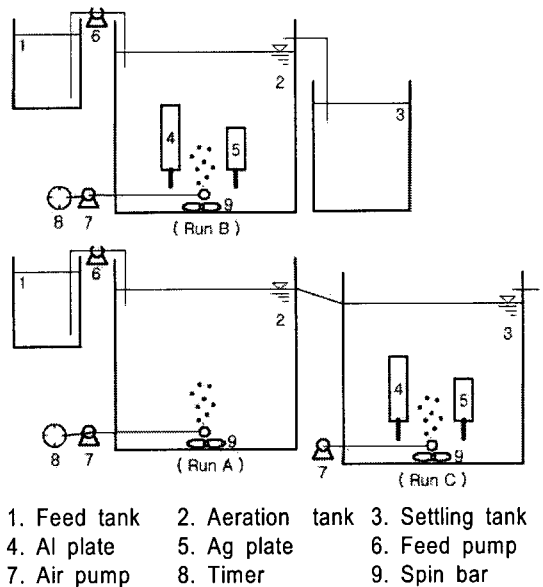


Fig. 2. Schematic diagram for the intermittently aerated activate sludge combined with aluminium corrosion.

헐폭기로 운영한 반응조(이하 Run B) 및 Run A의 유출수에 알루미늄판과 은판을 첨가한 반응조(이하 Run C)를 동시에 운전하였다.

2.3. 전위와 전류밀도 측정실험

전위와 전류밀도 측정실험은 Fig. 3과 같은 electrochemical cell에서 수행하였으며 소프트웨어를 통하여 측정치를 컴퓨터에 저장할 수 있는 Corrosion measurement system 100을 사용하였다. 알루미늄판 부식의 NaCl 농도에 대한 영향을 파악하기 위하여 electrochemical cell 내에 NaCl 0%, 0.04%, 0.1%의 용액을 넣어 실험을 수행하였다.

질소 투입 후 상온(25°C)에서 20분간 안정화시킨 다음 측정하였으며 시편의 반응면적은 1cm²이며 scan rate는 -1.5 V~0.1 V를 2 mV/s 및 1 s/pt 속도로 설정하였다.

2.4. 분석방법

COD_{Mn}, T-N, NH₃-N, NO₃-N 및 PO₄-P는 수질 오염공정 시험법에⁹⁾ 따라 분석하였으며 pH는 pH meter(TOA, pH HM-20S)를 사용하여 측정하였고, 전위와 전류밀도는 Corrosion measurement system 100(Gamy, Instruments. Inc)을 이용하여 측정하였으며 알루미늄판의 표면사진은 Scanning Electron Microscope(Jeol, JSM 840-A)를 사용하여 촬영하였다.

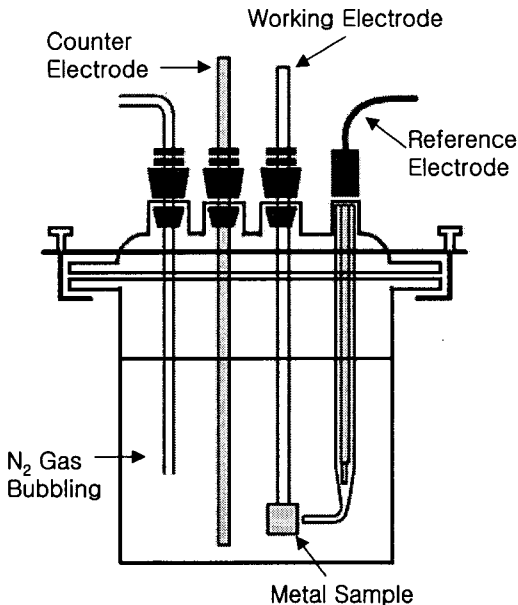


Fig. 3. Schematic diagram of electrochemical cell.
Counter Electrode : Graphite
Reference Electrode : Saturated Calomel Electrode
Metal Sample of Working Electrode : Al plate, Al+Ag plate

3. 결과 및 고찰

3.1. 인 제거에 따른 은판과 NaCl의 영향 (회분식 실험)

활성슬러지 반응조에서 합성폐수 중의 인을 제거하는 데 있어서 은판의 영향을 조사하였으며 그 결과는 Fig. 4와 같다. 초기 인농도가 5 mg/L일 때 은판과 알루미늄판만 첨가한 반응조에서는 약 16시간 만에 인이 전부 제거되었으나 알루미늄판만을 첨가한 반응조에서는 약 48시간 정도 소요되었다. 이와 같이 활성슬러지 반응조에 알루미늄판과 은판을 동시에 첨가하면 알루미늄판만 첨가하였을 때보다 인이 빠르게 제거됨을 알 수 있다. 정 등⁸⁾은 은판 표면적이 클수록 인 제거 시간이 단축됨을 밝힌바와 같이 본 실험에서도 은판이 첨가되면 알루미늄판에서 공식이 잘 일어나 알루미늄 이온이 용출되어 수중의 인이 제거되는 것으로 판단된다. 이것을 알아보기 위하여 Corrosion measurement system을 사용하여 Polarization curve를 작성하였다. Fig. 5(A)에서는 전류밀도가 낮고 포텐셜(V)이 높을수록 환원성과 내식성이 크고 전류밀도가 높고 포텐셜(V)이 낮을수록 산화성과 부식성이 큼을 나타내는데, 알루미늄판(1cm×1cm)에 은판(0.5cm×0.5cm)을 부착하여 표면전위를 측정한 결과 알루미늄판만을 측정하였을 때 보다 전류밀도가 높고 포텐셜이 낮았다. 따라서 은판을 첨가하면 알루미늄판의 부식성을 증대시키는 것을 알 수 있다.

한편, 반응조에 알루미늄판만 첨가하였을 때에도 인 제거가 일어났는데 이는 NaCl의 영향으로 사료된다. 이것을 알아보기 위하여 Fig. 5 (B)와 Fig. 6 같이 NaCl 농도를 다르게 하였을 때의 알루미늄판의 전류밀도와 부식현상을 조사하였다. Fig. 5 (B)

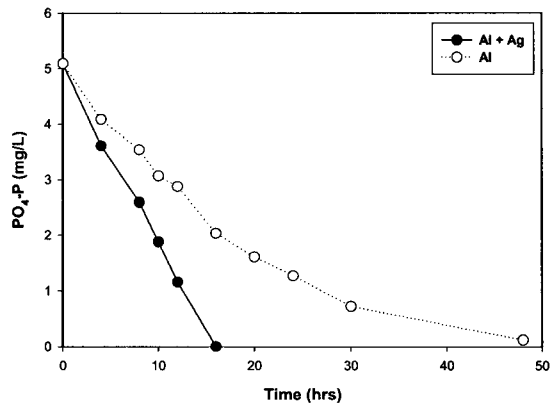


Fig. 4. Effect of Ag plate on PO₄-P removal. Reaction conditions : initial PO₄-P concentration 5 mg/L, NaCl concentration 0.10% NaCl, Al and Ag plate surface area 1200 cm² and 180 cm², pH 7.

는 NaCl 농도에 따른 표면전위를 측정된 결과인데, NaCl 농도가 높을수록 전류밀도가 높고 또한 포텐셜이 낮아 산화성과 부식성이 큼을 알 수 있으며, Fig. 6과 같이 알루미늄판에서 공식이 발생하여 알루미늄판만 첨가하더라도 합성폐수중의 인이 제거됨을 알 수 있다.

활성슬러지 반응조에 은판과 알루미늄판을 첨가

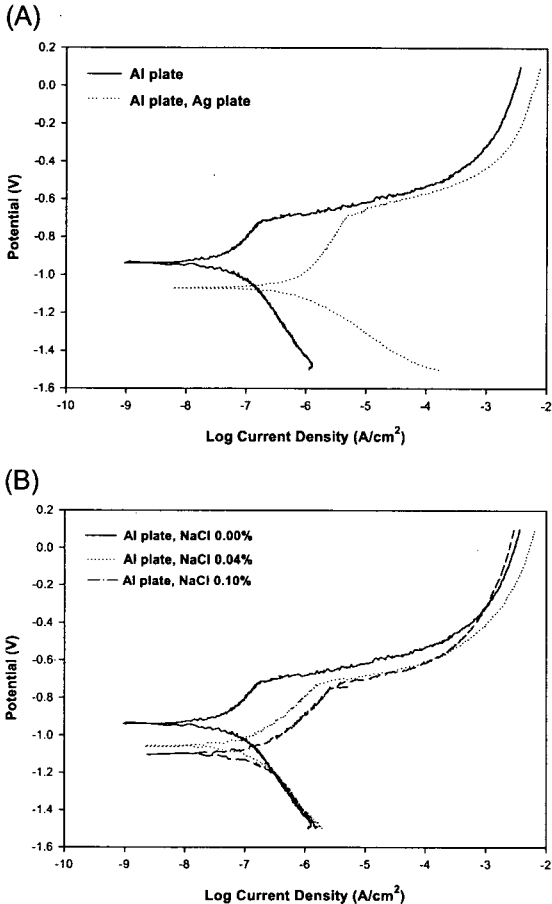


Fig. 5. Polarization curves of aluminum combined with Ag plate and NaCl concentration.

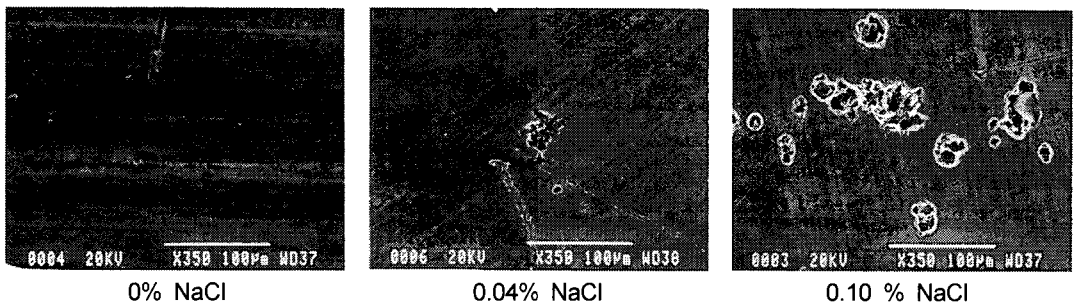


Fig. 6. Photographs of corrosion formed on the aluminum plate.

하여 합성폐수중의 NaCl 농도를 달리하였을 때의 인 제거 영향을 Fig. 7에 나타내었다. NaCl 농도 0.1 0.12 0.16 0.2%일 때 인 제거 시간은 각각 16, 13, 12, 10시간으로 NaCl 농도가 높을수록 인이 빠르게 제거되었으며, 이와 같이 Cl⁻은 알루미늄판에 있어서 부식을 일으키는 요소 중의 하나임을 알 수 있다.

3.2. COD 및 NO₃-N의 변화 (회분식 실험)

활성슬러지 반응조에 알루미늄판과 은판을 첨가하였을 때 합성폐수중의 유기물제거 및 질산화 경향을 Fig. 8에 나타내었다. COD는 8시간 만에 20 mg/L 이하로 제거되었으며 NH₃-N는 4시간 만에 20 mg/L 이하로 제거되어 실험 20시간 후에는 95.6%가 제거되었고, 이에 따른 NO₃-N는 점차 증가하여 실험 24시간 경과 후에는 36.3 mg/L까지 증가하였다. 활성슬러지 반응조에 알루미늄판과 은판을 첨가하여도 유기물 제거 및 질산화에는 방해를 주지 않는 것으로 나타났다.

3.3. 간헐폭기 운전중 질소 및 인 제거

합성폐수중의 유기물과 질소성분은 반응조 내의

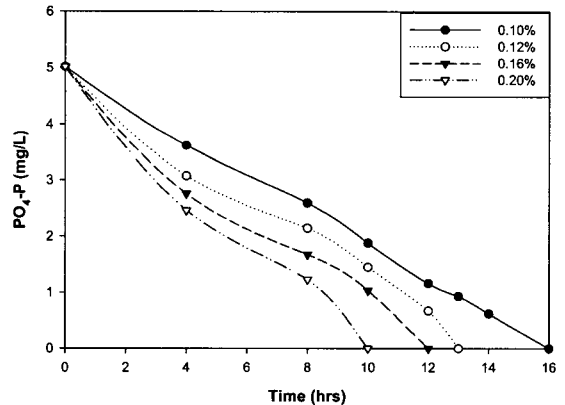


Fig. 7. Effects of NaCl concentration on PO₄-P removal. Reaction conditions : initial PO₄-P concentration 5 mg/L, Al and Ag plate surface area 1200 cm², 180 cm², pH 7.

알루미늄 부식을 조합한 간헐폭기 활성슬러지 공정에서 질소와 인의 동시 제거

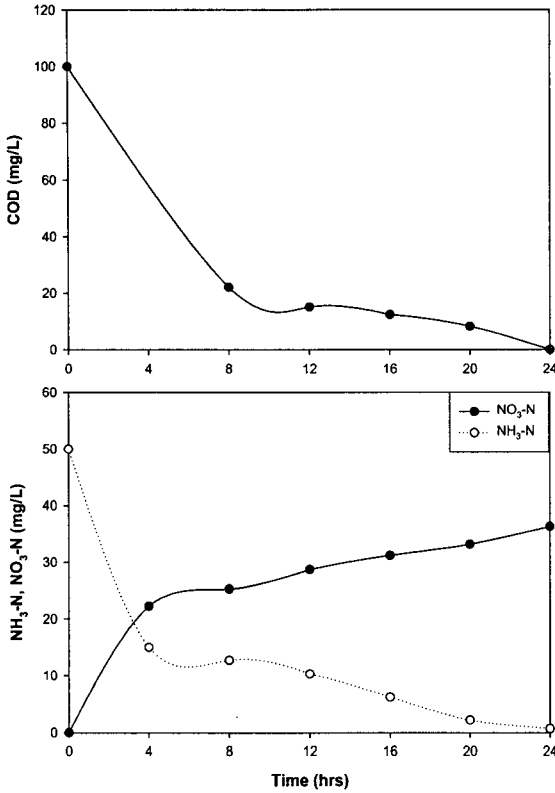


Fig. 8. Variations of COD and nitrogen compounds at PO₄-P removal.

Reaction conditions : initial PO₄-P concentration 5 mg/L, NaCl concentration 0.10% NaCl, Al and Ag plate surface area 1200 cm², 180 cm², pH 7.

활성슬러지를 이용하여 제거하고 인 성분은 알루미늄판과 은판을 첨가하였을 때 알루미늄판의 부식에 의해 생성되는 알루미늄이온을 이용하여 제거할 목적으로 실험을 수행하였으며 Fig. 9과 Fig. 10에 간헐폭기로 연속운전중의 COD와 질소의 변화를 나타내었다. Run A는 알루미늄판과 은판을 첨가하지 않은 반응조이며, Run B는 알루미늄판과 은판을 첨가한 반응조이다.

Fig. 9에서 유입수 COD의 평균 농도는 100 mg/L이다. 수리학적 체류시간(HRT) 12시간에서 Run A와 Run B의 COD의 제거율은 각각 86.6%와 87%를 나타내었다. HRT 감소에 따라 유출수 COD의 농도가 증가하는 경향을 보이고 있으나 HRT 6시간에서도 COD의 제거율은 Run A와 Run B에서 각각 84.9%와 85.2%로써 15 mg/L이하로 처리되었다. 회분식 실험에서와 마찬가지로 반응조에 알루미늄판과 은판을 첨가하더라도 유기물 제거에는 크게 방해되지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 10에는 간헐폭기시 HRT에 따른 질소 제거 변

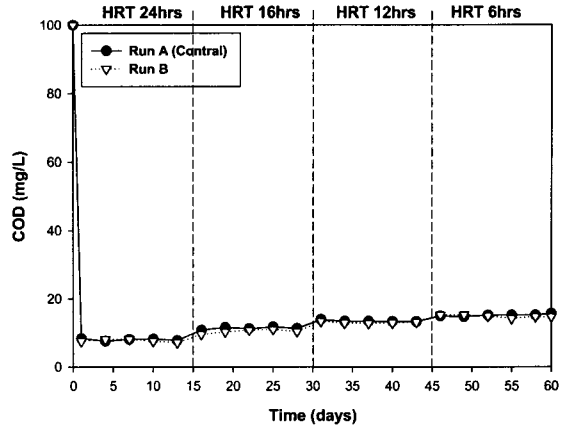


Fig. 9. Variations of COD concentrations in Run A and Run B.

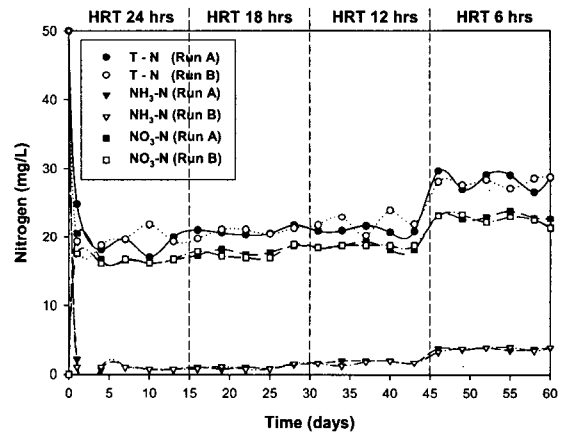


Fig. 10. Variations of Nitrogen compounds in Run A and Run B.

화를 나타내었다. 유입수 NH₃-N의 농도는 50 mg/L이며 Run A의 경우 HRT 12시간까지는 일정한 제거 양상을 보이고 있으며 유출수 T-N의 평균 농도는 21.7 mg/L로 제거율은 56.7%이다. 이 기간에서 NH₃-N와 NO₃-N의 유출수 평균 농도는 각각 1.9 mg/L와 18.9 mg/L이다. HRT 6시간으로 변화시킨 후의 T-N의 유출수 평균농도는 28.4 mg/L로 제거율은 43.2%이었으며 HRT 12시간일 때 보다 탈질을 낮아졌다. Run B의 경우 HRT 6시간에서의 유출수 T-N의 평균 농도는 28.1 mg/L로써 제거율은 43.6%이고 NH₃-N와 NO₃-N의 평균 농도는 각각 3.6 mg/L와 23.2 mg/L로 알루미늄판과 은판을 첨가하지 않는 Run A와 비슷한 탈질 경향을 보였다. 大地 등¹⁰⁾은 오수를 간헐폭기법으로 처리하였을 때 T-N 제거율이 91%임을 보고한 바 있으나 본 실험에서는 HRT 24, 18, 12, 6시간에서 약 58.2, 57.8, 57, 43.6%만의 T-N의 제거율을 보였다. T-N의 제

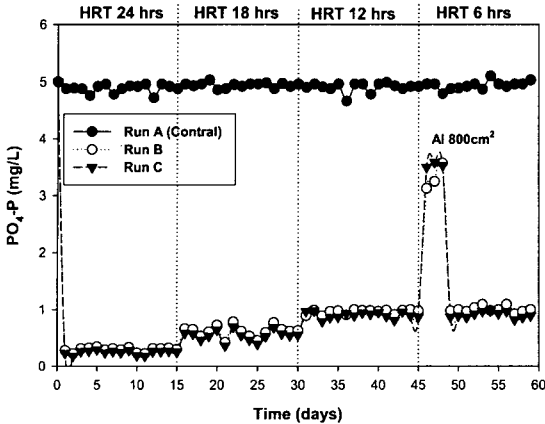


Fig. 11. Variation of $PO_4\text{-P}$ concentration in Run A, Run B and Run C.

거울이 낮은 것은 간헐폭기시 폭기 : 비폭기 비율을 2시간 : 1시간으로 설정하여 운전하였기 때문에 탈질이 이루어지는 시간이 모자랐거나 또는 합성폐수의 유기물이 T-N보다 낮았기 때문인 것으로 사료된다. 탈질에 관해서는 좀더 많은 데이터가 필요할 것으로 사료되며, T-N의 제거율을 증가시키기 위해서는 폭기 : 비폭기의 비, C/N 비 등 운전조건에 관한 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 11에는 각각의 계열에서 인 제거 변화를 나타내었다. 알루미늄판과 은판을 첨가하지 않고 간헐폭기만을 행한 Run A인 경우에는 유출수 $PO_4\text{-P}$ 의 평균 농도가 4.9 mg/L로 거의 제거되지 않았으나 간헐폭기 반응조에 알루미늄판과 은판을 첨가한 Run B인 경우에는 인이 제거되었다. Run B의 수리학적 체류시간을 초기 HRT 24시간에서 6시간까지 감소시켜 운전하였을 때 HRT가 감소함에 따라 유출수의 $PO_4\text{-P}$ 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. HRT 24시간, 18시간과 12시간일 때 각각의 유출수 $PO_4\text{-P}$ 의 평균 농도는 0.29 mg/L, 0.61 mg/L 및 0.96 mg/L로 HRT 12시간까지는 $PO_4\text{-P}$ 농도를 1 mg/L 이하로 제거가 가능하였다. HRT를 6시간으로 감소시켰을 때 $PO_4\text{-P}$ 농도가 급격히 증가하였는데 이것은 인과 반응할 수 있는 알루미늄 이온이 부족하기 때문인 것으로 사료되며, 실험 46일이 경과한 후에 반응조에 알루미늄판(800 cm^2)을 추가로 첨가시킨 결과 유출수 $PO_4\text{-P}$ 농도는 다시 1 mg/L 이하까지 낮아졌다(제거율 81.5%).

알루미늄판과 은판을 간헐폭기 반응조에 첨가하였을 때 반응조내의 활성슬러지가 알루미늄판에 부착되면 부식을 방해하여 알루미늄 이온 용출이 저해될 수도 있다. Run C인 경우에는 이것을 조사하기 위하여 Run A의 유출수를 대상으로 인 제거 실험

을 수행하였다. Run B와 비슷한 인 제거 경향을 나타내었으나, Fig. 11에서와 같이 Run B보다 각각의 HRT에서 제거효율이 0.8~1.7 %로 약간 상승한 것으로 나타났다. 이와 같이 활성슬러지가 들어있는 반응조에 알루미늄판과 은판을 첨가하더라도 인 제거에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 따라서, 알루미늄판과 은판을 활성슬러지 반응조에 첨가하여 간헐폭기로 운전하면 질소와 인의 동시제거가 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

알루미늄의 부식을 조합한 간헐폭기 반응조에서 합성폐수 중의 인과 질소를 제거하기 위하여 회분식과 연속식으로 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

활성슬러지 반응조에 알루미늄판만 첨가하더라도 합성폐수중의 인이 제거되며 이것은 전해질 용액인 NaCl의 영향으로써 NaCl 농도가 높을수록 산화성과 부식성이 높음을 알 수 있었다.

활성슬러지 반응조에 알루미늄판과 은판을 첨가하여도 합성폐수 중의 유기물의 제거와 질산화에는 크게 영향이 없었으며, 초기 인 농도가 5 mg/L일 때 약 16시간만에 인이 전부 제거되었다.

알루미늄판과 은판을 첨가한 간헐폭기 반응조에서 COD는 HRT 6시간에서 약 85.2%의 제거율을 얻을 수 있었으며, 폭기 : 비폭기의 비를 2시간 : 1시간으로 설정한 간헐폭기 운전으로 T-N은 약 43.6%의 제거율을 나타냈다. HRT 6시간에서 알루미늄판 2000 cm^2 와 은판 180 cm^2 을 사용하면 유출수 $PO_4\text{-P}$ 농도를 1 mg/L 이하로 제거할 수 있었다.

이와 같이 알루미늄판과 은판을 활성슬러지 반응조에 첨가하여 간헐폭기로 운전하면 합성폐수 중의 인과 질소의 동시제거가 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 조선대학교 교내학술 연구비의 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 하준소, 최의소, 1997, 하수처리장에서 화학적 응집을 이용한 인처리 개선에 따른 약품 슬러지의 특성에 관한 연구, 한국폐기물학회지, 4(6), 597-603.
- 2) 宮崎 清, 吉村 廣, 山本淳, 近藤基一, 1993, 電氣分解を利用したリンの高度除去. 資源環境對策, 29(11), 1044-1056.
- 3) 伊与 亨, 吉野常夫 大野 茂, 關 幸雄, 1996, アル

- ミニウム 接觸材を用いた小型合併處理淨化槽の處理性能, 用水と廢水, 38(9), 24-32.
- 4) 정경훈, 최형일, 정오진, 최칠남, 정재경, 2000, 알루미늄의 전기분해를 이용한 인 제거, 한국환경과학회지, 9, 95-99.
 - 5) 황규대, 김민호, 조철휘, 1997, 철의 전기분해를 이용한 활성슬러지 공정에서 돈사폐수의 인 제거 및 질산화, 대한환경공학회지, 19(10), 1333-1344.
 - 6) 森泉雅貴, 見島伊織, 鈴木元治, 2003, 中島 淳, 鐵電解法の活性汚泥處理への適用, 水環境學會誌, 26(9), 589-594.
 - 7) 近藤基一, 山本淳, 熊成一男, 松永和義, 森忠繁, 1992, 廢アルミニウムを接觸材として用いたリン除去に關する基礎的實驗, 淨化槽研究, 4(2), 15-21.
 - 8) 정경훈, 최형일, 정오진, 김용현, 2003, 알루미늄관 부식을 이용한 합성폐수 중의 인 제거, 한국물환경학회지, 19(1), 43-50.
 - 9) 김종택, 1999, 수질오염공정시험법 해설, 신공출판사, 174-282.
 - 10) 大地佐智子, 山本康次, 津村和志, 佐佐木康成, 1997, 二槽式間欠曝氣法を用いた生物學的窒素・リン同時除去, 水環境學會誌, 20(1), 50-56.