

## 토양 반응조를 이용한 도금폐수 중의 질소 및 인 제거

정경훈 · 최형일\* · 신대윤\* · 임병갑\* · 전기석\*\*

조선대학교 환경공학과 BK21 바이오 가스기반 수소생산 사업팀

\*조선대학교 환경공학과, \*\*환경관리공단

(2008년 8월 26일 접수; 2008년 10월 22일 수정; 2008년 12월 8일 채택)

### Nitrogen and Phosphorus Removal from Plating Wastewater Using the Soil Reactor

Kyung-Hoon Cheong, Hyung-Il Choi\*, Dae-Yun Shin\*,  
Byung-Gab Im\* and Gee-Seok Jeon\*\*

*Department of Environmental Engineering and BK21 Team for Biohydrogen Production, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea*

*\*Department of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea*

*\*\*Environmental Management Corporation, Incheon 404-708, Korea*

(Manuscript received 26 August, 2008; revised 22 October, 2008; accepted 8 December, 2008)

#### Abstract

A laboratory experiment was conducted to investigate nitrogen removal from plating wastewater by a soil reactor. A combination of soil, waste oyster shell and activated sludge were used as a loading media in a soil reactor. The addition of 20% waste oyster shell and activated sludge to the soil accelerated nitrification (88.6%  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal efficiency) and denitrification (84.3%  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  removal) in the soil reactor, respectively. In continuous removal, the influent  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  was mostly converted to nitrate nitrogen in the nitrification soil reactor and only a small amount of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  was found in the effluent. When methanol was added as a carbon source to the denitrification soil reactor, the average removal efficiency of  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  significantly increased. The  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  removal by methanol addition in the denitrification soil reactor was mainly due to denitrification. The phosphorus was removed by the waste oyster shell media in the nitrification soil reactor. Moreover, the phosphorus removal in the denitrification soil reactor was achieved by synthesis of bacteria and the denitrification under anaerobic conditions. The approximate number of nitrifiers and denitrifiers was  $3.3 \times 10^5$  MPN/g soil at a depth of 1~10 cm and  $3.3 \times 10^6$  MPN/g soil at a depth of 10~20 cm, respectively, in the soil reactor mixed with a waste oyster shell media and activated sludge.

**Key Words :** Soil reactor, Plating wastewater, Nitrification, Denitrification

#### 1. 서론

도금폐수는 유기물 농도가 낮고 산성 또는 알칼

리성 폐수이며, 시안과 중금속 등 독성물질과 유지류, 질소, 칼레이트제, 계면활성제 및 유기환원제 등을 함유하고 있으며 공장의 규모, 작업량 및 도금의 종류에 따라서 성분과 함량이 다르다. 도금폐수는 주로 알칼리-염소산화법, 화학적 중화, 응집 등의 방법으로 처리하고 있다<sup>1)</sup>. 이러한 처리법들은 약품사

Corresponding Author: Kyung-Hoon Cheong, Department of Environmental Engineering and BK21 Team for Biohydrogen Production, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea  
Phone: +82-62-230-6628  
E-mail: khjung@chosun.ac.kr

용량이 많고 슬러지 발생량이 많아서 유지관리비가 많이 든다. 또한 이러한 물리·화학적 처리법에서 인을 제거할 수 있지만 질소는 거의 제거되지 않는다. 소규모로 발생하는 폐수 중의 질소나 인을 제거하기 위한 처리시스템으로는  $A_2/O$ 법, 혐기 호기 접촉산화법 등 생물학적 처리법이 개발되어 이용되고 있으나 이들 처리시스템은 유지관리를 위한 전문 인력이 필요할 뿐 만 아니라 에너지 소비가 많은 등의 문제점이 있다<sup>2)</sup>. 소규모로 발생하는 폐수를 처리하기 위해서는 시설비 및 유지관리비 등이 저렴하고 공정이 간단한 처리법이 요구되고 있다. 현재까지 연구 개발된 자연정화처리법으로는 토양처리법, 식물을 이용한 처리법, 습지처리법 등이 있다<sup>3~5)</sup>. 이러한 자연정화처리법을 이용할 수 처리의 장점 중 하나는 기존의 수 처리 시스템에 비해 에너지소비 및 비용이 적게 소요된다는 점이며, 환경친화적 수 처리방법의 하나로써 그 이용이 확대될 것으로 기대되지만 처리과정 중 악취가 발생하거나 공극이 폐쇄되어 투과속도가 저하되거나 지하수를 오염시키는 등의 문제점이 있다<sup>6)</sup>. 최근에는 기능성 재료를 사용하여 오염물질의 제거효율 향상을 목적으로 한 다단 토양층 시스템에 대한 연구도 이루어지고 있다<sup>7~10)</sup>. 이러한 처리시스템은 주로 오수나 하수를 대상으로 처리하고 있으며 산업폐수에 적용한 예는 매우 적은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 토양을 충전한 토양 반응조를 사용하여 도금폐수 중의 질소, 인 및 유기물 제거 효과를 검토하기 위하여 질산화 토양 반응조에서의 폐굴껍질 첨가효과 및 탈질 반응조에서의 활성슬러지 첨가효과를 조사함과 동시에 연속처리 가능성을 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시 토양

본 실험에 사용한 토양은 C대학교 부근 산림에서 비료를 시비하지 않았던 토양으로 상부 약 5 cm를 제거하고 깊이 20 cm 내에서 취한 것을 통기성이 양호한 그늘진 곳에서 1 주일간 통풍 건조시킨 후 직경 5 mm 미만의 토양을 미사토와 1:1로 섞어 사용하였다. 실험에 사용한 토양은 통일 분류법에 의하면 실트질 모래토양이며, 화학적 특성은 Table 1

**Table 1.** Chemical properties of soil used in this experiments

Characteristics	pH (1:5)	O.M (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/L)	CEC(me/100 g)		
				K	Ca	Mg
Soil	5.35	4.4	59	0.18	11.4	4.06

과 같고 pH가 5.3으로 비교적 낮은 것으로 나타났으며 토양이 산성화되었음을 알 수 있었다. 토양의 유기물 함량은 1.5%, 포화수분 함량은 16.3%이고 투수계수는  $2.80 \times 10^{-3}$  cm/sec 이다<sup>11)</sup>.

### 2.2. 토양 첨가제

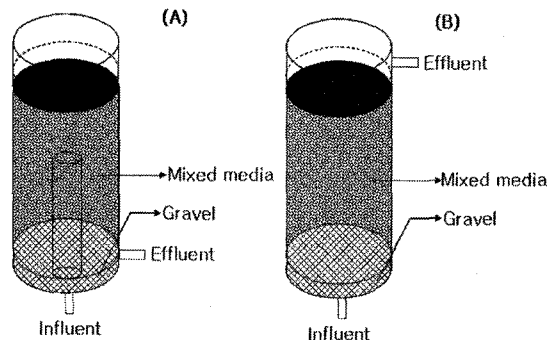
본 실험에 사용한 폐굴껍질은 남해안 일대에서 수거한 것으로써 흙과 불순물을 제거한 후 자연 건조시켜 파쇄하였으며, 직경 5 mm의 체로 분리한 것을 사용하였다.

또한 탈질 토양 반응조에 첨가한 활성슬러지는 C광역시 하수 종말 처리장의 반응슬러지를 실험실로 반입하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N가 함유된 합성폐수를 사용하여 1 개월간 순화시킨 후 사용하였다.

### 2.3. 실험장치

#### 2.3.1. 회분식 실험 장치

질산화 토양 반응조는 Fig. 1(A)와 같으며 원통형 아크릴을 사용하여 내경 11 cm, 높이 32 cm의 원통형 반응조 내부에 내경 4 cm의 원통을 설치한 토양 컬럼을 제작하였다. 총 용량은 3.0 l이며 반응조의 중앙 하부에 폐수 유입구, 외부 하부에 유출구를 설치하였으며, 폐수는 정량펌프를 사용하여 상향류로 일정하게 공급하였다. 반응조의 아래층에는 유입관



**Fig. 1.** Schematic diagram of soil reactors for nitrification(A) and denitrification(B).

의 막힘을 방지하게 위하여 모관망을 넣은 후 그 위에 직경 3~7 mm의 자갈을 3 cm정도의 두께로 깔고, 그 위에 건조토양(3 kg) 및 건조토양과 폐굴껍질을 혼합한 것을 충전 하였으며, 컬럼의 외부는 빛의 투과로 인한 조류의 광합성을 막기 위하여 차광막을 사용하여 반응조 내부를 어둡게 하였다. 토양 반응조 실험장치는 실험실내에 설치하여 실온에서 운전하였다. 유입수는 반응조의 중앙부분의 아랫부분에서 유입된 후 토양층을 지나 반응조의 외측 아랫부분에서 배출된다. 즉, 폐수가 유입되면 폐수중의  $\text{NH}_4^+$  일부는 이온교환에 의해 토양층에 부착되고, 수위는 일단 상승한 후에 아래쪽으로 유동을 일으켜 사이폰 작용에 의해 배출된다. 이 때 토양층 상부의 공기가 토양공극 내에 진입되어 산소를 공급하게 되며 호기성 조건이 된 토양 내에서 질산화가 진행되도록 하였다.

탈질 토양 반응조는 Fig. 1(B)와 같고 이 반응조 역시 아크릴 원통으로 제작하였으며 용량은 3.0 l이다. 반응조 내에 토양 또는 토양에 활성슬러지를 혼합하여 충전 하였다. 유입 폐수는 정량펌프를 사용하여 공급하였으며 토양 반응조를 통과한 유출수로 토양층을 담수상태로 유지하였으며 담수높이는 약 5.0 cm이다. 이것은 반응조내를 무산소 상태로 유지시키기 위한 것으로써 대기로부터의 공기공급을 차단할 수 있다.

2.3.2. 연속식 실험 장치

연속적으로 질소, 인 및 유기물을 제거하기 위한 토양 반응조 구조는 Fig. 2와 같다. 토양 반응조는

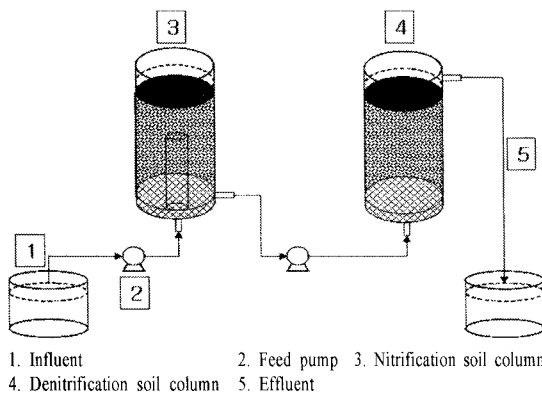


Fig. 2. Schematic diagram of soil reactor for continuous removal.

질산화조와 탈질조로 구성되어 있으며 각각의 반응조의 용량은 회분식 반응조와 같다. 질산화 토양 반응조에는 토양에 폐굴껍질 20%(중량비)를 충전하였고, 탈질조에는 토양과 활성슬러지 20%(중량비)를 충전하였다. 질산화 반응조에서는 유입수(Table 2)가 상향류로 토양층을 통과하여 반응조 아랫부분에서 유출되며 탈질조에서는 상향류로 통과되어 반응조 윗부분에서 유출되도록 구성되어 있다. 유입수는 정량펌프로 유입시켰으며, 초기 HRT(Hydraulic Retention Time : 수리학적 체류 시간)는 72시간으로 하였다.

2.3. 분석방법

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , T-P(Total phosphate) 및 COD는 수질오염 공정시험방법<sup>12)</sup>에 따라 분석하였으며, pH는 pH meter (TOA HM-149)를 사용하여 측정하였다. 질산화세균 수 및 암모니아 산화세균 수는 토양 미생물 실험방법<sup>13)</sup>에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐굴껍질의 영향

질산화 반응조에서 도금폐수 중의 질산화 촉진효과를 알아보기 위하여 토양에 첨가제로써 폐굴껍질을 사용한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 (A)는 폐굴껍질을 첨가하지 않고 토양만을 충전한 경우이며, (B)와 (C)는 토양 중에 폐굴껍질을 각각 10%와 20% 첨가한 반응조이다. 실험기간 중 유입수의 평균  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도는 135.4 mg/l이다.

토양만을 충전한 반응조인 경우 실험초기부터 반응조내에서 질산화가 진행되었으며 유출수  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  농도는 21.25 mg/l에서 118.6 mg/l 까지 증가하는 경향을 나타내었다. 실험기간 중 유입폐수의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$

Table 2. Characteristics of plating wastewater used in this experiments

Components	Concentration(mg/L)	Remarks
T-N	65.28 ~ 198.56	Nitrogen Source
$\text{NH}_4\text{-N}$	60.57 ~ 190.35	
$\text{NO}_3\text{-N}$	0.368 ~ 7.36	
$\text{NO}_2\text{-N}$	0.0002~ 10.57	
T-P	4.7 ~ 58.3	Phosphorus Source
COD	34 ~ 142	Carbon Source
pH	4.62 ~ 8.23	

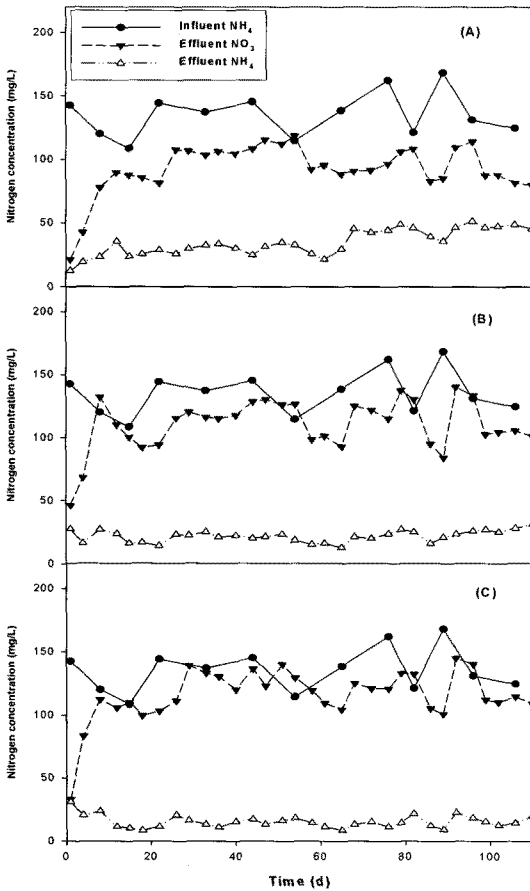


Fig. 3. Variations of nitrogen concentrations in nitrification on soil reactor loaded with soil only(A), 10% waste oyster shell(B) and 20% waste oyster shell(C).

농도의 변화로 인해 유출수 농도( $\text{NO}_3\text{-N}$  및  $\text{NH}_4\text{-N}$ )가 변동하였으나 유출수  $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 평균  $92.6 \text{ mg/l}$ 을 나타내었다. 유출수의 평균  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도는  $34.5 \text{ mg/l}$  ( $12.34 \sim 51.2 \text{ mg/l}$ )로  $\text{NH}_4\text{-N}$  제거율은 약 74.5%이다.

이와 같이 토양만을 충전한 반응조에서도  $\text{NH}_4\text{-N}$ 가  $\text{NO}_3\text{-N}$ 로 전환되고 있지만 유입수의  $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 완전히  $\text{NO}_3\text{-N}$ 로 전환되지 않고 있기 때문에 질산화를 촉진시키기 위하여 토양에 폐굴껍질을 10%와 20%를 첨가한 반응조를 사용하였다.

폐굴껍질을 10% 충전한 토양 반응조(Fig. 3(B))인 경우, 마찬가지로 실험 초기부터 질산화가 진행되었으며, 유입수  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도의 변동에 따라 유출수  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 변동이 있지만 유출수의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는

$46.3 \text{ mg/l}$ 에서  $140.3 \text{ mg/l}$  (평균  $110.4 \text{ mg/l}$ )까지 증가하는 경향을 보였다. 한편 유출수  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도 변화는 유출수  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도 변동에도 불구하고  $13.0 \sim 31.45 \text{ mg/l}$  (평균  $22.0 \text{ mg/l}$ )로 크게 변동하지 않았다.  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 평균 제거율은 83.7%로 토양만을 충전한 반응조와 비교할 때 약 12%정도 증가하였다.

Fig. 3(C)에는 폐굴껍질을 20% 충전한 토양 반응조에서의 질소농도 변화를 나타내었다. 유출수  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도는 초기  $33.13 \text{ mg/l}$ 에서  $145.23 \text{ mg/l}$  (평균  $116.16 \text{ mg/l}$ )까지 변화하고 있으며, 토양만을 충전한 반응조와 폐굴껍질을 10%를 충전한 토양 반응조 보다 질산화가 많이 진행되는 것으로 나타났다. 이에 따라 유출수  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도는  $8.32 \sim 31.23 \text{ mg/l}$  (평균  $15.43 \text{ mg/l}$ )로  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거율은 약 88.6%를 나타내었다.

정 등<sup>11)</sup>은 토양컬럼에서 합성폐수를 사용하여 질산화를 촉진시키기 위하여 폐굴껍질을 충전한 결과 토양만을 충전하여 사용하는 것보다 폐굴껍질을 충전하여 사용하는 쪽이 질산화가 증대되나 토양의 40%를 충전하면 토양중의 질산화 박테리아가 상대적으로 폐굴껍질 20%를 충전한 토양컬럼보다 적기 때문에 질산화율이 다소 낮아짐을 보고한 바 있다. 이와 같이  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 질산화를 위해서는 토양만을 충전한 반응조를 사용하는 것보다는 토양에 폐굴껍질을 적당량 (본실험의 결과는 약 20% 충전) 충전하여 사용하는 편이 바람직한 것으로 사료된다.

Fig. 4에는 각각의 반응조 유출수의 pH 변화를 나타내었다. 반응조에 부하되는 도금폐수의 pH는

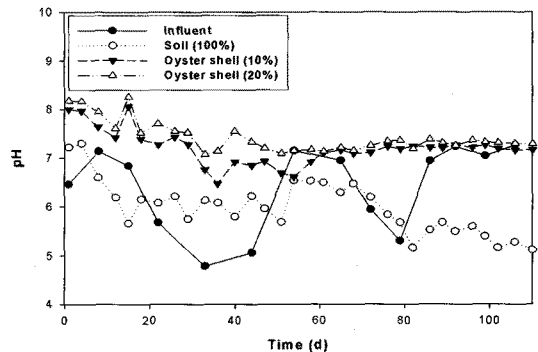


Fig. 4. Variations of pH in the soil reactor loaded with and without waste oyster shell.

4.79에서 7.26까지 일정하지 않았다. 폐굴껍질을 충전하지 않은 토양 반응조의 유출수 pH는 실험 기간 중 5.12~7.3사이에서 변동하였으며, 더욱이 실험 기간이 경과함에 따라 pH가 낮아지는 경향을 보이고 있을 뿐만 아니라 실험 80일 이후에는 pH 6이하로 급격히 떨어졌다. 이것은 반응조에서  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 질산화로 인해 pH가 낮아지기 때문인 것으로 판단된다. 한편 토양에 폐굴껍질을 충전한 반응조인 경우에는 유출수 pH가 6.47에서 8.26사이에서 변동될 뿐 pH가 6이하로 낮아지지 않았고 실험 50일 이후에는 pH 7 부근에서 유지되고 있음을 알 수 있다. 또한, 폐굴껍질 10%를 충전한 반응조 보다 20%를 충전한 반응조에서 유출수의 pH가 다소 높은 경향을 나타내었다.

고 등<sup>14)</sup>은 폐굴껍질과 천연 제올라이트를 충전한 2단 컬럼을 사용한 하수처리장 방류수의 고도처리에서 폐굴껍질이 반응조내의 pH 상승효과를 나타내서 적정 pH를 유지할 수 있음을 보고한 바 있으며, 김 등<sup>15)</sup>과 정 등<sup>16)</sup>은 암모니아성 질소의 질산화에 따른 pH 감소를 방지하기 위해서는 알칼리도가 필요하며 이론적으로 1 mg의,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 당 7.14 mg/l (as  $\text{CaCO}_3$ )의 알칼리도가 필요한 것으로 알려져 있다. 또한, 정 등<sup>11)</sup>도 토양 컬럼을 이용한 합성폐수 중의 암모니아성 질소의 질산화에서 폐굴껍질을 충전하여 사용하면 질산화에 따른 pH 저하를 방지할 수 있음을 보고한 바 있다. 高原<sup>17)</sup>에 의하면 *Nitrosomonas*의 증식에 따른 최적 pH는 8.0~8.5이고 *Nitrobacter*의 최적 pH는 7.0~8.0으로 질산화 균의 증식은 pH에 따라 큰 영향을 받는 것으로 보고한 바 있다. 이와 같이 폐수중의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 을 안정적으로 질산화시키기 위해서는 적어도 pH를 7.0이상으로 유지시켜줄 필요가 있으며, 특히 본 실험에서와 같이 실제폐수의 pH 변동이 심한 경우에는 폐굴껍질을 반응조에 충전하여 사용하는 것도 안정적인 pH 유지를 위해 바람직할 것으로 사료된다.

### 3.2. 탈질을 위한 활성슬러지 첨가 효과

Fig. 5에는 토양 반응조에서 탈질을 증대시키기 위해서 활성슬러지를 첨가하였을 때의 질소 농도 변화를 나타내었다. 토양만을 충전한 반응조와 토양에 활성슬러지 10%와 20%를 충전한 반응조를 사용하였으며, 각각의 반응조에 유입되는 유입수는

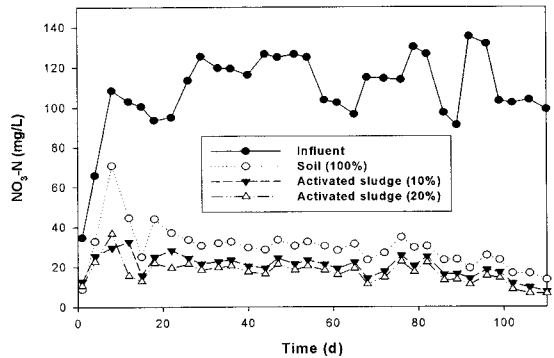


Fig. 5. Effect of activated sludge on denitrification in the soil reactor.

앞 절의 반응조에서의 유출수를 모아서 공급한 것으로서  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  농도는 34.2 mg/l ~ 130.1 mg/l (평균 108.3 mg/l)이다. 체류시간은 각 반응조 모두 72 시간으로 하였다. 토양 반응조에 활성슬러지를 첨가하지 않은 경우 유출수  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도는 7.68~59.67 mg/l (평균 29.51 mg/l)로 약 72.8% 제거되었으며, 토양에 활성슬러지를 10%와 20% 첨가한 반응조에서의 유출수  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도는 각각 7.2~32.6 mg/l (평균 20.3 mg/l), 및 6.6~36.7 mg/l (평균 17.1 mg/l)로 평균 제거율은 각각 81.3%와 84.3%이었다. 이와 같이 탈질 토양 반응조에 탈질을 위해 사전에 순화시킨 활성슬러지를 사용하면 탈질이 증대됨을 알 수 있었다.

한편 그림에는 나타내지 않았지만 유출수 중의 T-N 농도가 21.9~59.5 mg/l (평균 34.4 mg/l, 활성슬러지 20% 첨가한 반응조)로 비교적 높게 나타났으며 이것은 앞 절의 질산화 반응조의 유출수 중에 함유된  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 가 탈질조에 그대로 유입되었고 또한, 탈질 반응조에서는 질산화가 진행되지 않았기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.3. 토양 반응조를 이용한 연속적 질소 제거

Fig. 6와 7에는 질산화 및 탈질을 위한 토양 반응조를 일렬로 조합하여 도금폐수를 연속적으로 처리하였을 때의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  및  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도 변화를 나타내었다. 질산화 토양 반응조에는 폐굴껍질 20%(중량비)를 충전 하였으며 탈질 토양 반응조에는 활성슬러지 20%(중량비)를 첨가하였다. 실험기간은 260일이며, 실험초기 HRT는 72시간으로 하였고 실험 194 일째부터는 HRT를 48시간으로 낮추었다. 또한 실

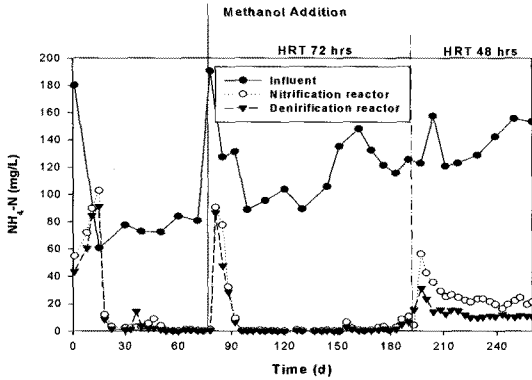


Fig. 6. Variations of  $\text{NH}_4\text{-N}$  concentrations with HRT in nitrification and denitrification soil reactor during continuous operation.

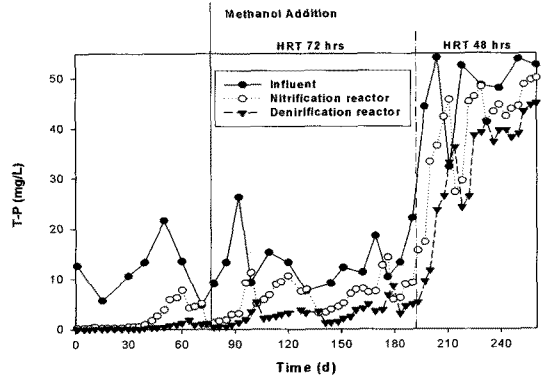


Fig. 8. Variations of T-P concentrations with HRT in nitrification and denitrification soil reactor during continuous operation.

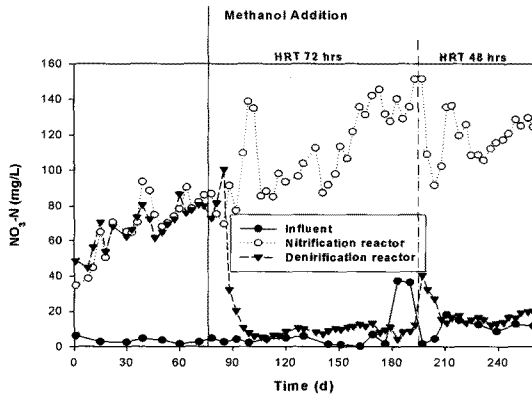


Fig. 7. Variations of  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentrations with HRT in nitrification and denitrification soil reactor during continuous operation.

험 78일째부터는 탈질 토양 반응조에 탄소원으로 메탄올(COD/T-N 비: 4.45)을 투여하였다.

질산화 토양 반응조에서 HRT 72시간일 때  $\text{NH}_4\text{-N}$  및  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도 변화를 보면 유입수인 도금폐수중의  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도가 증가함에도 불구하고  $\text{NH}_4\text{-N}$ 은  $14.4 \text{ mg/l}$  이하로 유출되었다. 이것은 질산화 토양 반응조에서 유입된  $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 대부분 질산화 되기 때문이며 이에 따라 실험 193일까지 질산화 토양 반응조에서  $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 초기  $34.7 \text{ mg/l}$ 에서  $138.7 \text{ mg/l}$ 까지 계속 증가하는 경향을 나타내었다. HRT 72시간에서 대부분의 유입  $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 질산화 반응조에서 질산화 되었으나 HRT를 48시간으로 낮추면 질산화 토양 반응조와 탈질 토양 반응조에서  $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 다소 상승하여 완전히 질산화가 이루어지지 않

음을 알 수 있었다. HRT 48시간에서 두 반응조의  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도는 각각  $16.54 \sim 56.13 \text{ mg/l}$  (평균  $24.8 \text{ mg/l}$ )와  $9.84 \sim 31.3 \text{ mg/l}$  (평균  $13.51 \text{ mg/l}$ )를 나타내었다.

실험 194일째부터 HRT를 72시간에서 48시간으로 낮추었을 때 질산화는 감소하는 경향을 보였으나 점차 증가하여 실험 종료일인 260일 째에는  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가  $124.6 \text{ mg/l}$ 에 도달 하였다. 한편, 탈질 반응조에서는 실험 77일까지 질산화 토양 반응조 유출수 농도와 비슷하게 유출되었으나 이후에 메탄올을 투여하자 급격히 탈질반응이 일어나는 현상을 나타내었다. 탈질 토양 반응조에서 안정된 상태일 때의 유출수  $\text{NO}_3\text{-N}$ 은  $4.25 \sim 33.25 \text{ mg/l}$  (평균  $10.1 \text{ mg/l}$ )이었으며, 실험 194일째 HRT를 48시간으로 내렸을 때 약간의  $\text{NO}_3\text{-N}$  증가현상을 보였으나 점차 감소하여 안정된 경향을 나타내었다. 안정된 상태에서의  $\text{NO}_3\text{-N}$  제거율은  $84.8\%$ 이었다.

### 3.4. 토양 반응조에서의 연속적인 제거

Fig. 8에는 질산화 토양 반응조와 탈질 토양 반응조에서의 총인 농도 변화를 나타내었다. Fig. 8에서 유입수는 질산화 토양 반응조에 유입되는 것이며 질산화 토양 반응조 유출수가 탈질 반응조의 유입수가 된다. HRT 72시간 일 때 유입수 T-P 농도는  $7.64 \sim 26.3 \text{ mg/l}$  (평균  $13.0 \text{ mg/l}$ )이었으나 질산화 및 탈질 토양 반응조 유출수 총인 농도는 각각  $0.23 \sim 15.5 \text{ mg/l}$  (평균  $5.05 \text{ mg/l}$ )와  $0.01 \sim 15.5 \text{ mg/l}$  (평균  $2.08 \text{ mg/l}$ )의 범위를 나타내었다. 질산화 토

양 반응조에서의 평균 제거율은 61.6%이고 유입수 총인 농도를 기준으로 볼 때 탈질 토양 반응조에서의 제거율은 85%이었다. HRT 48시간일 때 유입수 총인 농도는 32.4~49.9 mg/l (평균 43.13 mg/l)의 범위였으며, 질산화 및 탈질 토양 반응조의 유출수 총인 농도는 각각 17.26~49.9 mg/l (평균 41.01 mg/l)와 9.46~44.9 mg/l (평균 33.5 mg/l)이다. 전체적인 총인 제거율은 30.6%로 HRT감소에 따라 인 제거율이 낮아지는 경향을 보였다.

손 등<sup>9)</sup>은 다단 토양층을 이용한 하수처리에 관한 연구에서 90%이상의 인 제거효율을 나타낸 바 있으며 또한, 박 등<sup>2)</sup>은 모래와 굴패각을 이용한 인공습지에서 여재로써 모래만 100% 사용한 호기성 조에서 30~36%의 인 제거율을 보였으나 모래 75%와 굴패각 25%를 혼합한 여재를 사용한 경우에는 11~40% 정도 더 증가되었음을 보고한 바 있다. 이와 같이 유입수 중의 인 성분이 질산화 토양 반응조에서 제거되는 것은 질산화 반응조 내에 충진된 폐굴 껍질에 의한 것으로 사료되며, 탈질 토양 반응조에서 인이 제거되는 것은 미생물의 세포합성 및 혐기 조건으로 인한 미생물의 탈질 때문인 것으로 사료된다.

본 실험에 사용한 도금폐수와 같이 인 농도가 높은 경우에는 생물학적만으로 제거하는 것 보다는 화학적 제거방법을 도입하는 편이 나을 것으로 판단되며, 더욱이 토양 반응조를 사용하여 폐수 중의 인을 제거하는 경우에는 별도의 인 제거 시스템을 설치하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

### 3.5. 유기물 농도 변화

Fig. 9에는 각 토양 반응조에서의 유출수 COD 변화를 나타내었다 유입된 도금 폐수 중의 COD농도는 34~106 mg/l (평균 64.8 mg/l)이다. 실험 78일째 부터는 유입수에 인위적으로 메탄올(COD/T-N비 4.45)을 첨가하였다.

질산화 토양 반응조에서의 유출수 COD 변화는 유입수의 COD 농도 변화에 따라 변화하는 경향을 보이고 있으며 대부분의 유입 COD는 질산화 토양 반응조에서 제거되고 있음을 알 수 있다. HRT 72시간 일 때 유출수 COD 농도는 18.8~92.4 mg/l (평균 40.5 mg/l)범위로 평균 제거율은 37.5%이었다.

Fig. 7에서 보듯이 실험 77일째까지는 질산화 토

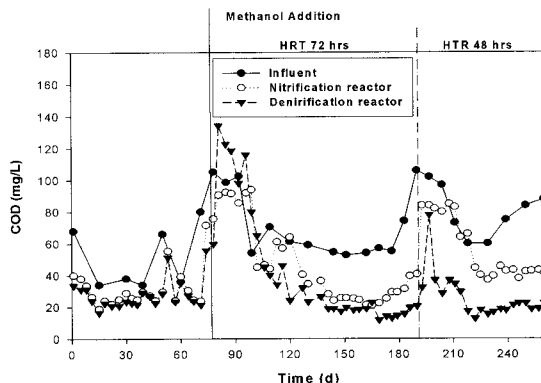


Fig. 9. Variations of COD concentrations with HRT in nitrification and denitrification soil reactor during continuous operation.

양 반응조에서 생성된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N이 탈질 토양 반응조에서 완전히 탈질이 되지 않은 채 남아 있었다. 탈질 토양 반응조에서 완전히 탈질이 이루어지지 않은 것은 유입된 COD가 질산화 토양 반응조에서 제거되기 때문에 탈질 토양 반응조에서 탈질을 위한 C/N비가 적은 것으로 판단하였다. 따라서 실험 78일째 부터는 유입수에 인위적으로 메탄올을 COD/T-N비가 4.45가 되도록 첨가하였다. 메탄올의 첨가로 탈질 토양 반응조에서는 유입된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N이 대부분 탈질이 이루어짐을 알 수 있었다. 탈질 토양 반응조로부터 유출된 COD는 전체적으로 평균 36.6 mg/l로 평균 제거율은 43.5%를 나타내었다.

실험 194일째부터 HRT를 48시간으로 낮추었을 때 질산화 토양 반응조에서 COD농도가 증가하는 경향을 보이고 있으나 이것은 HRT변화에 따른 것인지 유입수 농도가 증가하고 있기 때문인지는 확실히 판단할 수 없었다. 질산화 및 토양 반응조에서 안정적으로 처리될 때의 평균 COD는 각각 56.4 mg/l 및 26.0 mg/l이며, 최종적인 COD 제거율은 67.4%이었다. 정 등<sup>11)</sup>은 토양컬럼을 이용한 합성폐수중의 암모니아성 질소 제거에서 C/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 비 4.4에서 안정적으로 탈질이 이루어졌음을 보고한 바 있고, 김 등<sup>18)</sup>은 메탄올을 탄소원으로 사용하였을 때 COD/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 비가 3.0일 때 93%의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 제거율을 나타낸바 있다. 안 등<sup>19)</sup>은 C/N비 10~5에서는 96%의 총 질소 제거효율은 보였으나 C/N비 3 이하에서는 83%정도의 효율을 보고 한 바 있다. 이와 같이 본 실험에 사용한 도금폐수는 탄소원이 낮기 때문에 질소를 제거

하기 위해서는 인위적으로 메탄올을 첨가할 필요가 있을 것으로 사료된다.

### 3.6. 박테리아 수의 분포

Table 3에는 질산화 및 탈질 토양 반응조에서의 깊이에 따른 실험 전후의 질산화균 수 및 탈질균 수를 나타내었다.

실험 전 질산화 토양 반응조의 토양층 암모니아 산화세균 수는  $2.4 \times 10^2$  MPN/g soil이었으나 실험 종료 후의 암모니아 산화세균 수는 1~10 cm 깊이에서  $3.3 \times 10^5$  MPN/g soil, 10~20 cm 깊이에서  $3.0 \times 10^5$  MPN/g soil로 표층 부근에서 다소 세균 수가 많았다. 한편 탈질 토양 반응조의 실험 전 탈질균 수는  $3.3 \times 10^2$  MPN/g soil 이었으나 실험 종료 후 탈질균 수는 1~10 cm 깊이에서  $3.0 \times 10^5$  MPN/g soil 과 10~20cm 부근에서  $3.3 \times 10^6$  MPN/g soil로 표층에서 깊은 곳에서 약간 탈질균이 증가 하였다.

박 등<sup>10)</sup>은 제올라이트와 폐굴껍질을 충전한 토양 컬럼에서 합성폐수 중의 암모니아성 질소 제거시 실험 전 후의 질산화세균 수를 보고한 바 있다. 즉 암모니아 산화세균 수는 토양층 내부보다 상부에서 현저히 증가하였으며 폐굴껍질을 첨가한 토양 컬럼인 경우 제올라이트를 첨가한 경우보다 세균 수가 많음을 보고하였다. 이것은 폐굴껍질을 첨가한 토양 컬럼에서는 컬럼내의 pH가 중성 부근에 유지되었기 때문에 암모니아 산화 세균의 증식이 높기 때문인 것으로 보고하였다. 또한 토양층 내부보다 산화세균의 수가 높은 것은 토양 컬럼 상부에는 공기가 토양 공극 중에 공급되어 호기적으로 이루어지나 아랫 부분은 상부보다 원활한 공기 공급이 이루어지지 않기 때문인 것으로 보고하였다.

이와 같이 본 연구에서도 암모니아 산화세균 수가 다소 높은 것은 토양 반응조에 폐굴껍질을 첨가

하였기 때문인 것으로 사료되며 탈질 반응조에서 탈질 박테리아의 증가는 활성슬러지 첨가로 인해 증가한 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

토양 반응조를 사용하여 도금폐수중의 질소, 인 및 유기물 제거효과를 검토하기 위하여 회분식으로 질산화 토양 반응조에서의 폐굴껍질 첨가 효과와 탈질 반응조에서의 활성슬러지 첨가효과를 조사함과 동시에 연속식으로 질소 및 인 제거 가능성을 조사하였다.

질산화 토양 반응조에 폐굴껍질 20%를 첨가하였을 때 암모니아성 질소는 안정적으로 질산화 되었으며, 질산화로 인한 pH저하를 막을 수 있었다. 탈질 토양 반응조에 활성슬러지(20%)를 첨가하였을 때 활성슬러지 미 첨가시 보다 탈질율이 증대 되었다. 질산화 및 탈질 토양 반응조를 조합한 연속식 처리 공정에서는 질산화 토양 반응조에서 질산화 뿐만 아니라 유기물도 제거 되었으며 탈질 토양 반응조에서는 유기물 농도가 낮기 때문에 안정적으로 질소를 제거하기 위해서는 탄소원으로써 메탄올을 주입해야 할 필요가 있었다. 도금폐수중의 인 성분은 질산화 토양 반응조에서는 주로 미생물 섭취와 폐굴껍질에 의해 제거되었으며 탈질 토양 반응조에서는 미생물섭취 및 혐기조건으로 인한 미생물의 탈질에 의해 인이 제거되는 것으로 사료된다. 실험 종료 후 토양 반응조 내부의 암모니아 산화세균 수 및 탈질세균 수는 각각  $3.0 \times 10^5$ 과  $3.0 \times 10^6$  MPN/g soil 까지 증가하였다.

## 감사의 글

본 연구는 2008년도 조선대학교 학술 연구비의 지원에 의해 수행되었습니다.

이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) 조순행, 이종철, 정윤철, 1995, Polysulfide에 의한 도금폐수의 처리, 대한환경공학회지, 7(9), 845-853.
- 2) 박현건, 이춘식, 이홍재, 서동철, 허중수, 2004, 모래와 굴폐각을 이용한 인공습지 오수처리장치 개

Table 3. Cell numbers in nitrification and denitrification soil reactors

Plant species		Ammonia-oxidizing bacteria (MPN/g soil)	Denitrification bacteria (MPN/g soil)
Nitrification reactor	1~10 cm	$3.3 \times 10^5$	
	10~20 cm	$3.0 \times 10^5$	
Denitrification reactor	1~10 cm		$3.0 \times 10^6$
	10~20 cm		$3.3 \times 10^6$



- 밭, 한국물환경학회, 20(5), 437-446.
- 3) 권순국, 윤추경, 1999, 흡수성 Biofilter를 이용한 농촌 소규모 오수처리 시설의 성능, 한국환경농학회지, 18(4), 310-315.
  - 4) 김혜주, 1999, 자연형 하천 조성을 통한 하천의 자정능력 향상 · 식물의 수질정화 작용을 중심으로, 한국수자원학회지, 32(5), 148-152.
  - 5) 박영식, 2003, 부폐조와 모래트랜치를 이용한 소규모 오수처리, 한국환경위생학회지, 9(1), 28-33.
  - 6) 임재명, 김병욱, 강성환, 1997, 수정된 토양트랜치 공정을 이용한 소규모 오수 처리, 한국수처리기술연구회지, 5(4), 13-17.
  - 7) Attanandana T., Saitthiti B., Thongpae S., Luanmanee S., Wakatsuki T., 2000, Multi-media-layering system for food service Waster treatment, Ecological Engineering, 15, 133-138.
  - 8) Luanmanee S., Attanandana T., Masunaga T., Wakatsuki T., 2001, The efficiency of a multi-soil-layering system on domestic wastewater treatment during the ninth and tenth years of operation, Ecological Engineering, 18, 185-199.
  - 9) 손대희, 정운철, 신정훈, 정진영, 안대희, 2004, 다단토양을 이용한 하수처리에 관한 연구, 한국물환경학회지, 20(3), 215-222.
  - 10) 박상일, 정경훈, 김해연, 백계진, 2005, 토양컬럼을 이용한 합성폐수중의 암모니아성질소 제거, 한국환경보건학회지, 31(4), 280-212.
  - 11) 정경훈, 임병갑, 최형일, 박상일, 문옥란, 2007, 토양컬럼을 이용한 합성하수 중의 질소제거, 한국환경과학회지, 16(6), 707-714.
  - 12) 김종택, 1999, 수질오염공정시험법, 신광출판사, 86pp.
  - 13) 신방웅, 박홍규, 1998, 토질시험법, 구미서관.
  - 14) 고희웅, 장성호, 성낙창, 2002, 폐굴껍질과 천연제올라이트를 충전한 2단 연속 식칼럼에 의한 하수처리장 방류수의 고도처리, 한국폐기물학회지, 19(1), 108-114.
  - 15) 김은호, 성낙창, 장성호, 1997, 정석탈인공정의 정석재로써 폐굴껍질의 재활용에 관한 연구, 한국환경위생학회, 23(4), 133-138.
  - 16) 정오진, 최형일, 정경훈, 2000, 폐굴껍질에 의한 합성폐수중의 인 제거, 한국환경위생학회지, 26(3), 43-49.
  - 17) 高原義昌, 1985, 廢水の生物處理, 地球社, 東京, 312-318.
  - 18) 김형식, 은종국, 박승조, 1995, 각종 수소공여체의 첨가에 의한 NO<sub>3</sub>-N 함유 폐수 탈질, 한국환경과학회지, 4(3), 229-237.
  - 19) 안윤찬, 배민수, 이종호, 조윤경, 조광명, 2005, 교대로 간헐 포기되는 부직포 여과막 생물반응조에서 C/N비가 유기물 및 질소 제거효율에 미치는 영향, 대한환경공학회지, 27(5), 499-506.