

니켈 함유폐수의 독성평가 및 처리방안에 대한 연구

Research of the Toxic Estimation and Treatment Method of Wastewater Including Nickel

김만수 † · 황환민* · 박종운
 Man-Soo Kim † · Hwan-Min Hwang* · Jong-Woon Park

대양바이오테크(주) 부설환경기술연구소 · *강원대학교 환경공학과
 Environmental Technology Institute, Dae-Yang, Bio Tech Co., LTD
 *Department of Environmental Engineering, Kangwon National University

(2009년 6월 26일 접수, 2009년 9월 28일 채택)

ABSTRACT : This study was performed to evaluate the toxicity and seek the control method of the wastewater in which nickel (Ni) was included into an industrial wastewater treatment plant. Nickel concentration of the wastewater, of which samples were taken every hour during 24hours, were various from 0.33 to 116.0 mg/L, with 24.0 mg/L of the average concentration. IC50 values against nitrosomonas and nitrobactor, a toxic level against bacteria which could inhibit 50% of nitrification bacteria in the wastewater, are 5.5 and 4.9 mg/L respectively. Nickel in this industrial wastewater can inhibit the 50% of nitrification bacteria even after diluting this wastewater 5 times. Also, this research, which reduced the nickel concentraion, forming nickel hydroxide compounds by increasing pH of the wastewater, shows that nickel concentraion can be obtained under 1.7 mg/L at pH 11 and 0.6 mg/L at pH 12. Consequently, the result of this study is that the nitrification efficiencies can be obtained from 83.8 to 99.4% with 97.6% of the average in the biological treatment after removing nickel in the wastewater by increasing the pH above 11~12, which is forming the nickel hydroxide compounds.

Key words : Nickel, Toxicity, Chemical precipitation, Nitrification, Denitrification

요약 : 본 연구는 산업단지 폐수종말처리 시설내로 유입되는 니켈폐수의 독성평가 및 이의 효과적 처리방안을 도출하기 위하여 수행되었다. 처리장내로 유입되는 폐수를 24시간 동안 1시간 간격으로 시료를 채취하여 니켈 농도를 분석한 결과 0.33 mg/L~116.0 mg/L의 농도범위로 조사되었으며, 평균 24.0 mg/L로 조사되었다. 본 대상폐수의 농축질화균을 이용한 니켈의 독성도 조사 결과 Nitrosomonas와 Nitrobacter에 대한 IC₅₀값이 각각 5.5 및 4.9 mg/L인 것으로 나타났으며, 이는 본 유입폐수를 5배 희석하여 주입하여도 질산화 미생물의 50%를 사멸시킬 수 있는 농도인 것으로 나타났다. 또한 Nickel hydroxide형성에 의한 니켈 제거효율 실험결과 응집 pH에 따라 잔류 니켈 농도는 pH 11에서 1.7 mg/L, pH 12에서 0.6 mg/L로 나타났으며, 이는 상기 니켈 함유 폐수의 NH₄-N 및 NO₃-N에 대한 IC₅₀ 독성농도 조사 결과와 비교시 69.1~89.1% 및 65.3~87.8%의 독성도가 제거될 것으로 판단된다. 따라서 pH 10~11 이상으로 니켈 함유폐수를 응집처리 후 생물학적 처리를 수행한 결과 83.8%~99.4%의 범위로 평균 97.6%의 질산화 반응효율을 얻을 수 있었다.

주제어 : 니켈, 독성, 화학적 침전, 질산화, 탈질화

1. 서론

질산화 반응에 독성을 야기 시키는 물질로는 중금속, 유기화합물, 암모니아, 아질산 등 다양한 물질이 있다. 일반적으로 독성물질은 질산화 미생물을 사멸시키거나 저해를 하기 때문에 결국 시스템 내의 질산화 미생물이 정상적인 상태로 회복되기 까지는 질산화 반응은 중지된다. 질산화에 독성이나 저해를 미치는 물질의 농도를 정량화 하기는 매우 어렵다. 이것은 질산화율에 영향을 미치는 요인이 독성물질 뿐만 아니라 온도, pH, 용존산소, 유기물 부하율 등 다양한

요인들이 질산화율에 큰 영향을 미치기 때문이다. 사전 연구자들에 의하면 중금속의 경우 Ni 0.25 mg/L, Cr 0.25 mg/L, Cu 0.1~0.5 mg/L의 농도에서 *Nitrosomonas*의 성장에 독성을 미치는 것으로 알려져 있으며, Beckman¹⁾은 Ni 및 Zn의 농도가 3 mg/L에서 질산화 반응에 100% 저해를 미치는 것으로 보고하였다. 질산화 반응에 저해를 미치는 유기화합물로는 Thiourea, Allyl-thiourea, 8-Hydroxyquinoline, Salicyladotime, Histidine 등이 있는데 이것들은 *Nitrosomonas*에 독성을 미친다고 발표하였다.²⁾

† Corresponding author : E-mail : lbuddha@hanmail.net Tel : 02-6309-7700 Fax : 02-6309-7704

생물학적 폐수처리시 독성화합물은 효소의 촉매 반응을 억제시키는 요인이 되고 있다. 독성물질이 장기간 노출되면 미생물 성장률이 감소되며 우점종 미생물군도 변화되는 것으로 알려져 있다. 특히, 질산화반응에 관여하는 질화균은 독성화합물에 크게 영향을 받는 것으로 보고되었다. 독성화합물은 질화균에 저해를 주어 질화균의 성장 및 암모니아성 질소의 산화율을 감소시키게 된다. 또한 독성도가 높은 경우는 미생물을 사멸시키며 질산화반응을 정지시킨다. 독성물질이 미생물에 미치는 영향은 온도, pH, 용존산소, 유기물 부하 및 미생물의 흡착 비율 등에 따라 다르다.³⁾

질화균은 생성물, 기질 및 폐수 중의 중금속 독성에 매우 민감하여, 생물학적 처리과정에서 이러한 성분들이 존재할 때 질산화반응을 억제하는 요인이 된다.³⁾ 일반적으로 이러한 화합물들은 *Nitrobacter* 보다는 *Nitrosomonas*에 더욱 큰 독성을 나타낸다.⁴⁾ 또한 폐수 중의 유기물질은 질화균에 직접적인 독성을 주지는 못한다. 단지, 유기물질에 의한 억제 양상은 간접적이거나 중속영양자에 의한 산소결핍에 기인하게 된다.⁵⁾ 질화균에 가장 큰 독성을 나타내는 화합물은 시안, 치오우레아(thiourea), 페놀, 아닐린(anilines) 및 중금속(구리, 아연, 수은, 니켈, 크롬) 등이다. 또한 질산화 반응시 기질로 이용되는 암모니아성 질소 및 아질산성 질소는 이온화되지 않은 상태인 free-ammonia(FA) 및 free-nitrous acid(FNA) 농도에 따라 질화균에 독성 피해를 나타내며 중금속과 같은 물질들은 이온상태에서 독성의 영향을 미치는 것으로 보고되었다.⁶⁾ 이들의 연구결과에 의하면 *Nitrosomonas*는 FA가 10~150 mg/L일 때 저해를 받았다. *Nitrobacter*는 FA 및 FNA가 각각 0.1~1.0 mg/L 및 0.2~2.8 mg/L범위에서 저해 받는 것으로 보고되었다. Anthonisen⁶⁾은 FA 및 FNA는 암모니아성질소 및 질산성질소의 농도, pH 및 온도에 따라 상이함을 보고하였다. 따라서 질산화 미생물에 독성피해를 주는 FA 및 FNA의 농도는 암모니아성 질소 및 아질산성 질소의 농도, 온도 및 pH에 대한 함수이다. 중금속이 질화균의 질산화 반응시 미치는 저해효과는 여러 연구자들에 의해 보고되었다.⁴⁾ 니켈(Ni) 및 크롬(Cr)은 0.25 mg/L, 구리

(Cu)는 0.1~0.5 mg/L로 보고되었다. 따라서 본 연구는 질산화반응 저해를 유발하여 정상적인 폐수처리를 수행하지 못하는 지방산업단지 유입폐수의 Nickel 독성을 농축 질화균에 대한 IC₅₀을 도출하고, 이의 적절한 처리를 위한 방안을 도출하고자 본 연구를 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험 재료 및 방법

2.1.1. 유입폐수의 성상

지방산업단지내로 유입되는 폐수의 성상은 Table 1과 같다. 유입평균 BOD₅ 농도는 220.4~54.2 mg/L의 범위로 평균 108.2 mg/L이었으며, 독성물질인 니켈의 경우 116.0~0.33 mg/L의 범위로 평균 24.0 mg/L이었다.

2.1.2. 독성도 조사방법

농축질화균의 배양액으로부터 질화균을 채취하여 3회 이상 수세를 한 후 질화균의 농도를 일정하게 유지시킨 후 측정하고자하는 원수의 희석 배수를 다르게 하여 독성실험을 수행하였다. 기질 및 산소를 충분히 공급한 상태에서 암모니아 및 질산염의 변화율을 관찰하였다. 실험은 25℃에서 이루어졌으며, 일정한 온도에 도달했을 때 기질(NH₄Cl)을 주입하고 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 Membrane filter로 채취 즉시 여과한 후 NH₄⁺-N, NO₂⁻-N 및 NO₃⁻-N을 측정하였으며, 실험 종료 후의 pH, DO 및 MLVSS를 측정하였다. 하수의 독성도 변화를 위해 원수를 희석하여 원수대비 0%~90%되는 희석 배수를 구하고 희석 배수에 따른 독성도의 관계를 해석하여 IC₅₀ (Inhibition concentration for 50% inhibition)을 구한다.

2.1.3. 독성도 조사내용

본 연구는 독성물질인 니켈을 함유하고 있는 대상폐수가 부유성 농축 질산화 미생물에 미치는 영향을 조사하였으며 500 mL Tall Beaker에 부유성 질화균을 넣고 독성물질 함유 폐수를 희석 배수를 달리하여 주입하여 접촉시킨 후 일정 시간 간격으로 NH₄-N 및 NO₃-N을 측정하여 비 반응속도를 구하였다. 기 보고된 연구결과에 따르면 질화균은 pH에 많은 영향을 받으며 일반적으로 pH가 낮아짐에 따라 기질 산화율이 떨어지는 것으로 보고되었다.⁷⁾ 이들 결과에 의하면 질산화반응의 적정 pH 범위는 7.0~9.0이며 최적의 pH는 7.3으로 보고되었다. 따라서 본 연구에서는 pH에 따른

Table 1. Characteristics of raw wastewater

Item	Max., mg/L	Min., mg/L	Avg., mg/L	STDEV., mg/L	N
BOD ₅	220.4	54.2	108.2	36.2	63
COD _{Mn}	187.8	27.4	61.4	21.3	63
SS	525.0	26.0	77.1	69.8	63
T-N	43.1	13.1	25.5	5.4	63
T-P	12.5	1.8	4.0	1.7	63
Nickel (Ni)	116.0	0.33	24.0	36.9	24

영향을 배제하기 위하여 최적의 pH인 7.3 이상을 유지하며 실험 하였다.

2.1.4. pH에 따른 독성도 조사

Jar tester를 이용하여 급속교반 1분, 완속교반 5분, 침전 30분의 응집실험을 수행하였으며, 유입폐수의 pH는 NaOH를 이용하여 각각 9, 10, 11, 12로 조정하여 flocc을 형성시켰다. 생성된 flocc을 침강 시킨 후 상등수를 채수하여 독성물질의 변화를 관찰하였으며, 생성된 flocc의 침강성이 양호하였기 때문에 추가적인 polymer의 사용은 없었다.

2.1.5. 생물학적 처리

1차 화학적처리를 거친 1차처리수는 SBR 고도처리 공정으로 유입되어 2차처리 되었다. 이때 생물반응조 운전인자는 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유입폐수의 니켈 독성도 조사결과

본 실험에서 얻은 독성물질의 각 농도에 대한 반응조의 활성슬러지와 활성도 관계는 sigmoid 형태 또는 rectangular hyperbola 형태를 나타내기 때문에 IC₅₀을 구하기 위해 각 농도에서 구한 inhibition ratio(%)를 식 (1)(Bulletin 6984A, Beckman Instruments Inc., Carlsbad, CA)⁸⁾로 변환하여 직선 형태로 변환시킨 후 최소자승법으로 최적의 직선식을 도출하였다.

$$Re = \frac{C_i - C_x}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

여기서, Re는 미생물이 독성물질에 대해 피해를 받는 저해율(Inhibition, %)를 나타내며, C_i는 독성물질이 존재하지 않을 경우의 흡광도 즉, 초기흡광도를 나타낸다. 또한 C_x는 독성물질이 존재하여 피해 받았을 때의 흡광도를 나타낸다. 독성도를 평가하기 위해 이용되는 IC₅₀값은 식 (2)를 이용하

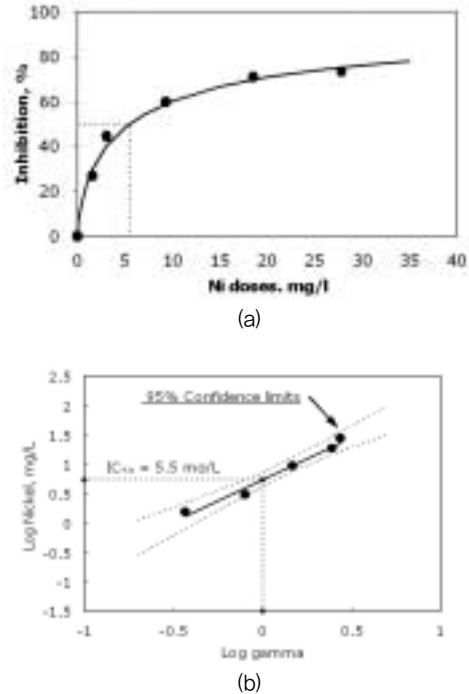


Fig. 1. Inhibition ratio of Nitrosomonas according to Nickel concentration.

여 구하며, 이때 log γ 가 0 일 때의 독성물질의 농도가 IC₅₀ 값이 된다.

$$\log \gamma = \log \left(\frac{Re}{100 - Re} \right) \quad (2)$$

IC₅₀ 값이 작음은 독성도가 높음을 의미하며, IC₅₀값이 큰 경우는 독성도가 상대적으로 낮음을 의미한다.

본 연구에서는 질화균을 이용하여 독성물질인 니켈의 독성도를 평가하였다. 독성물질에 대한 IC₅₀ 값은 각 독성물질의 농도 변화에 따른 저해율을 구한 후 γ 및 log γ 를 이용한 관계식으로부터 구하였다. Fig. 1a는 니켈에 대한 질산화균의 저해율을 보여주고 있다. 이것은 질화균 중 특히, Nitrosomonas에 대한 것으로서 NH₄⁺-N의 농도로써 분석한 것이다. 니켈의 농도가 증가함에 따라 미생물의 호흡에 저해를 받아 저해율이 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 1b는 Fig. 1a의 양변에 log를 취한 후 직선화하여 나타난 것이다. 질산화균의 독성물질의 영향에서 IC₅₀값은 5.5 mg/L인 것으로 관찰되었다. Fig. 1b는 니켈에 대한 질산화균(Nitrobacter)의 저해율을 보여주고 있다. Nitrobacter에 대한 분석은 NO₃⁻-N의 농도로써 간접적으로 분석하였다. Nitrosomonas와 마찬가지로 니켈의 농도가 증가함에 따라

Table 2. Operation conditions of SBR reactor

Treatment capacity (m ³ /d)	400	MLSS (mg/L)	1,500~2,500
F/M ratio (kgBOD ₅ /kgMLSS · d)	0.18	SRT (day)	15~35
BOD ₅ Load (kg BOD ₅ /m ³ · d)	0.04	HRT (hr)	≤ 6.0

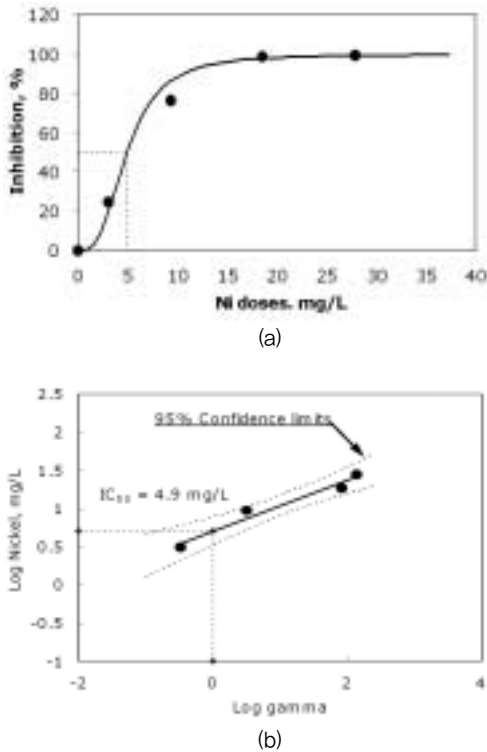


Fig. 2. Inhibition ratio of Nitrobacter according to Nickel concentration.

미생물의 호흡에 저해를 받아 저해율이 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 2b는 Fig. 2a의 양변에 log를 취한 후 직선화하여 나타낸 것으로서, 질산화 균의 독성물질 영향에서 IC₅₀값은 4.9 mg/L인 것으로 관찰되었다. *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*의 경우 모두 독성물질에 대하여 크게 저해를 받는 것으로 나타났으며, 결과적으로 질산화를 위한 첫 번째 단계인 *Nitrosomonas*의 저해로 인하여 *Nitrobacter*에도 영향을 주어 질산화의 두 번째 단계로 진행이 되지 않는 것으로 사료된다. 몇몇 연구자들에 의하면, 박테리아의 세포 외 polymer (EPS, extracellular polymeric substances)는 미생물의 floc 형성^{9,10} 및 중금속의 흡착에 중요한 역할을 한다고 보고하고 있다.

Corpe¹¹ 그리고 Melanie et al.¹²은 활성슬러지를 대상으로 SRT에 따라 세포 외 polymer의 변화를 측정하였다. SRT가 3일에서 18일로 증가함에 따라 세포 외 polymer는 약 3.5배가 증가하였으며, SRT가 증가함에 따라 중금속의 흡착량도 상대적으로 증가함을 보고하였다.

Table 3. Variation of heavy metal treatment efficiency according to pH

pH	9	10	11	12
Nickel removal efficiency (%)	-2.45	41.18	43.63	75.49

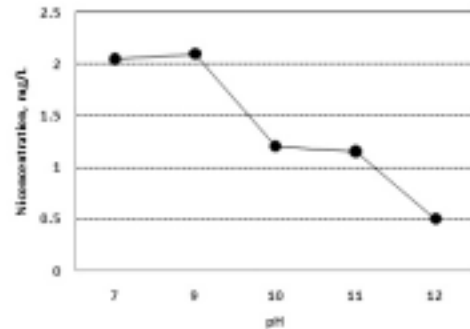


Fig. 3. Variation of heavy metal concentration according to pH.

활성슬러지는 질화균 보다 상대적으로 침전성이 좋은데 이는 활성슬러지 미생물이 질화균보다 세포 외 polymer가 많기 때문이다. 이들 세포 외 polymer는 수중에서 이온을 띄고 있어 이온을 띄고 있는 독성물질과 전기적 결합에 의해 독성물질을 무독화 시킨다. 따라서 세포 외 polymer가 많은 경우는 적은 경우보다 독성물질의 영향을 적게 받았던 것으로 판단된다. 활성슬러지에서 슬러지 일령이 긴 경우가 짧은 경우보다 독성물질의 영향을 적게 받는 것으로 보고되고 있다. 이는 슬러지 일령이 작은 경우보다 긴 경우가 세포 외 polymer가 많다는 사실과 관계가 있다. 따라서 산업폐수와 같이 중금속이 함유된 폐수를 처리하는 경우는 기존 재래식 활성슬러지 공정보다 긴 20일 이상의 SRT를 유지하는 것이 위의 독성경감 효과 외에도 미생물 종의 다양성 확보 및 독성에 대한 적응력 향상을 도모함으로써 독성물질에 대해 피해를 경감시킬 수 있을 것으로 사료된다.

3.2. pH에 따른 독성도 조사 결과

3.2.1. 저농도 니켈폐수 처리

니켈과 같은 중금속의 제거에 있어서 pH 조정만으로도, 즉 수산화물 침전에 의해서 일부 제거되는 경향을 보였으며, pH에 따른 니켈 농도의 제거율은 아래의 Table 3과 같다. 원수내 니켈농도가 낮았기 때문에 잔류 니켈농도의 신뢰성은 떨어지나 니켈의 제거 가능성을 확인한 실험결과이다.

3.2.2. 고농도 니켈폐수 처리

아래 분석 결과는 공단내 조업이 활발한 오후 시간대에 처리장 유량조정조로 유입된 원수를 이용하여 pH에 따른 니켈의 잔류농도를 2차 분석한 것으로 그 결과는 Table 4 및

Table 4. Variation of residual Ni concentration according to pH

Item	Raw waste water	pH10	pH11	pH12
Ni concentration (mg/L)	30.9	2.4	1.7	0.6

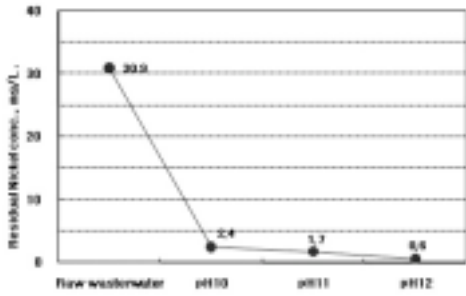


Fig. 4. Variation of residual Ni concentration according to pH.

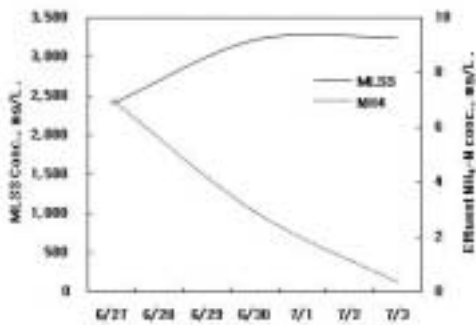


Fig. 5. Variation of NH₄⁺-N and MLSS concentration of SBR reactor after pretreatment of Nickel wastewater.

Fig. 4와 같다. 아래 결과에 나타나듯 니켈은 pH 11 이상에서 Nickel hydroxide의 침전물이 형성되었으며, 용존되어 있는 니켈의 잔류농도는 pH 12정도에서 0.6 mg/L 이하로 나타났으며, 이는 상기 연구결과에서 NH₄⁺-N 및 NO₃⁻-N에 대한 IC₅₀값이 각각 5.5 및 4.9 mg/L인 것과 비교시 니켈 독성에 대한 문제를 상당부분 저감시킬 수 있는 것으로 조사되었다. 따라서 상기 결과에 의하면 응집 전처리 후 생물학적 처리시 질산화 효율 상승을 기대할 수 있었으며, 또한 질산화 반응효율의 향상 및 질산화 미생물의 개체수를 증가시키고자 추가적으로 반응조내 SRT를 20내외로 증가시켜 MLSS농도를 당초 2400 mg/L에서 3300 mg/L까지 증가시켰다.

그 결과 Fig. 5와 같이 질산화반응 효율이 급격히 향상되는 경향을 나타내었다. 결과적으로 니켈 함유폐수의 적합한 처리는 Nickel hydroxide (Ni(OH)₂)를 생성시켜 침전 제거하고, 유량조정조 내에서 pH를 7내외로 조정된 후 생물반응조(SBR)로 유입시켜 질산화 및 탈질반응 후 여과를 거쳐 최종 방류하는 공정을 적용하는 것이 적합할 것으로 사료된다. 이때, 긴 SRT에 의한 PO₄³⁻-P의 제거효율 저하와 응집 전 처리로 인한 유기물 제거로 인하여 탈질반응시 유기물 부족 문제가 우려되는바 질소 및 인 제거효율 저하시 methanol 및 alum의 주입이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 산업단지내 폐수처리장으로 유입되는 독성 함유 폐수가 질화균에 미치는 영향에 대하여 살펴보았으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 농축질화균을 이용하여 산업단지내의 폐수처리장으로 유입되는 니켈 함유폐수의 독성도 조사 결과 NH₄⁺-N 및 NO₃⁻-N에 대한 IC₅₀값이 각각 5.5 및 4.9 mg/L인 것으로 나타났으며 이는 독성 유입폐수를 5배 희석하여 주입하여도 질산화 미생물의 50%를 사멸시킬 수 있는 농도인 것으로 나타났다.
2. Nickel hydroxide형성에 의한 니켈 제거효율 실험결과 응집 pH에 따라 잔류 니켈 농도는 pH 11에서 1.7 mg/L, pH 12에서 0.6 mg/L로 나타났으며, 이는 상기 니켈 함유 폐수의 IC₅₀ 독성농도 조사 결과와 비교시 상당부분 제거되는 것으로 판단된다. 따라서 pH 11이상으로 니켈 함유폐수를 응집처리 한다면 생물학적 처리시 질화균에 미치는 독성을 크게 완화시켜 성공적으로 처리할 수 있을 것으로 판단된다.

KSEE

참고문헌

1. Beckman, W. J., "Design and Operation of Combined Carbon Oxidation Nitrification Activated Sludge Plant," *J. Water. Pollut. Control. Fed.*, **44**(1972).
2. Painter, H. A., "A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganism," *Wat. Res.*, **4**, 393~450(1970).
3. Bock, E., P.A. Wilder., and A. Frietag., "Growth of nitrobacter in the absence of dissolved oxygen," *Wat. Res.*, **22**, 245~250 (1988).
4. SKINNER, F. A., and N. WALKER., "Growth of Nitrosomonas europaea in batch and continuous culture," *Arch. Mikrobiol.* **38**, 399-349(1961).
5. Bliss, P. J., and D. Barnes., "Biological nitrogen control in wastewater," *J. of Effl. and Wat. Treatment, Feb.*, 65(1981).
6. Anthonisen, A. C., Loerhr, R. C., Prakasam, T. B. S., and Srinath, E. G., "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid," *J. Water. Pollut. Control. Fed.*, **48**, 835~852 (1976).
7. Painter, H. A., and Loveless, J. E., "Effect of temperature and

- pH value on the growth rate constants of nitrifying bacteria in the activated sludge process," *Water Res.*, **17**(3), 237~248 (1983).
8. Johnson, J. L., Stalling, D. L., and Hogan, J. W., "Hexachlorobenzene(HCB) residues in fish," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **11**(5), 393~398(1974).
 9. Tenney M. W., and Verhoff F. H., "Chemical and auto-flocculation of microorganisms in biological wastewater treatment," *Biotechnol. Bioeng.*, **15**, 1045~1073(1973).
 10. Pavoni J. L., Tenney M. W. & Echelberger W. F., "Bacterial extracellular polymers and biological flocculation," *J. Water. Pollut. Control Fed.*, **44**, 414~431(1972).
 11. Corpe, W. A., "Metal-binding properties of surface materials from marine bacteria," *Devsind. Microbial*, **16**, 249~255(1975).
 12. Melanie J. Brown., and J. N. Lester., "Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge-II," *Water Res.*, **16**(11), 1539~1548(1982).