

활성슬러지 미생물의 탈질 활성에 대한 염소의 저해

최진택 · 남세용*†

서울우유협동조합, *한경대학교 환경공학과
(2007. 7. 13 접수/2007. 8. 15. 채택)

Chlorine Inhibition on the Denitrifying Activity of Activated Sludge Microorganisms

Jin Taek Choi · Se Yong Nam*†

Seoul Dairy Cooperative

*Department of Environmental Engineering, Hankyong National University

(Received July 13, 2007/Accepted August 15, 2007)

ABSTRACT

Chlorine inhibition on the denitrifying activity of activated sludge treating dairy wastewater was investigated in this study. Filamentous bulking was caused artificially by a sudden load of feed and monitored by measuring sludge volume index. In cases of the activated sludge and bulking sludge which were contacted with chlorine as 7.5 mgCl₂/gVSS/day for bulking control, the decreases of specific denitrification of 32.2~40.4% and 43.5~46.5% were shown in comparison to the control group which was not reacted with chlorine, respectively. In continuous operation, it was observed that the removal efficiency of total nitrogen was more susceptible to chlorine than the removal efficiency of total phosphorus.

Keywords : denitrifying activity, chlorine inhibition, bulking sludge, specific denitrification rate, dairy

I. 서 론

사상균(filamentous organisms)은 활성슬러지 공정에 서 미생물 플록(floc) 형성을 지지하는 중요한 역할을 하지만,¹⁾ 과도한 사상균의 성장은 침전성을 약화시켜 벌킹(bulking) 현상을 유발하여 심각한 문제를 야기하기도 한다.¹⁻³⁾ 이러한 사상균에 의한 벌킹 현상은 처리 시설의 운전과정에서 발생하는 광범위하며 어려운 문제로 침전 슬러지의 농도가 낮아지기 때문에 점점 더 높은 슬러지 반송율을 요구하게 되어 포기조로의 슬러지 반송을 어렵게 만든다. 플록으로부터 돌출된 사상균의 과도한 성장은⁴⁾ 침전조에서 플록들 간의 서로 뭉침을 저해하고, 슬러지 내부의 물이 밖으로 빠져나가는 것을 막는 등 사상균의 물리적 작용에 의해 침전조로 이송된 슬러지가 침전조 하부로 원활히 침전되지 못하게 한다. 이로 인해 처리되는 상등수의 용량이 감소하

며, 심할 경우 전혀 침전이 되지 않고 슬러지가 유출수로 빠져나가는 현상까지도 발생할 수 있다. 또한 미생물량의 대량 유실과 미생물의 체류시간을 통제 불능 상태로 감소시켜, 결국 방류수의 SS와 BOD를 증가시켜 수질이 악화되며, 장기적인 슬러지 벌킹은 활성슬러지 공정의 전체적인 실패로 까지 이어질 수 있다.

그동안 벌킹 제어는 기존 생물학적 처리공정의 2차침전조에서 슬러지 침전성 해결을 위주로 많은 연구가 진행되어 왔다.^{5,6)} 특히 최근에는 미생물에 대한 형광이나 특수염색 등을 이용한 분석기술⁷⁾이 보고되고 있다. 그러나 고도처리 공정에서의 구체적인 미생물 영향을 분석한 연구는 부족한 실정으로, 벌킹 현상의 원인^{8,9)} 및 제어에 관한 많은 연구가^{2,10,11)} 현재도 계속되고 있다. 그 중 대표적인 염소 주입법은 사상균을 신속하게 선택적으로 살균할 수 있어 많이 사용되고 있는 방법이지만,¹²⁻¹⁴⁾ 비계획적인 염소사용으로 인해 사상균뿐만 아니라 플록형성 미생물까지도 저해를 주어 방류 수질에 악영향을 주었다는 보고가 있다.¹⁵⁾ 하지만 아직까지도 염소주입이 미생물 관점에서 미생물의 활성에 어느 정도 저해를 주는지는 해결되어야 할 과제로 남아 있

†Corresponding author : Department of Environmental Engineering, Hankyong National University
Tel.: 82-31-670-5177, Fax: 82-31-670-5170
E-mail : namsy@hknu.ac.kr

다.¹⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 슬러지 벌킹 제어용 염소의 사용이 활성슬러지 미생물의 활성에 어느 정도 영향을 미치는지를 활성슬러지 미생물의 탈질능력 분석을 중심으로 검토하고자 하였다.

II. 실험방법

1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험 장치는 경기도에 위치한 S유업체의 폐수처리시설을 용적비 1/3,000로 축소하여 유효용량 약 40 l의 반응조시스템 2세트를 제작하여 실험군과 대조군으로 운전하였다. Fig. 1에 나타냈듯이 유입수조, 1차·2차 반응조, 침전조, 처리수조, 원수 유입장치, 산소 공급 장치, 슬러지 반송 장치 및 슬러지 인발 장치로 구성된 일체형의 패키지 형태로 구성하였다. 연속운전기간 중 벌킹 판정 이후 염소가 투입된 반응조 B를 실험군으로, 염소가 첨가되지 않은 반응조 A를 대조군으로 운전하였다. 처리용량은 10 l/d이었으며, DO와 MLSS는 각각 2.0 mg/l와 2,000 mg/l을 기준으로 운전하였다. 또한 정속 교반장치를 갖춘 유효용량 1 l의 원통형 반응조 4조를 회분식 실험장치로 별도 운영하였다.

2. 실험방법

S유업체 폐수처리시설의 반송슬러지로부터 배양된 슬러지와 시중 유통되는 백색우유의 희석액을 유입수로 이용하여 90일간 연속운전을 진행하였으며, 유출수의 처리수질 및 반응조 내 슬러지의 침강성을 중심으로 모

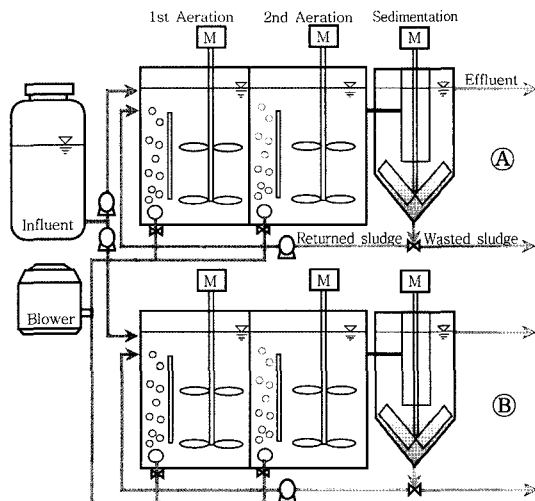


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up.

Table 1. Characteristics of synthetic wastewater

Item (unit)	Synthetic wastewater
SCOD (mg/l)	250 as glucose
Nitrate-N (mg/l)	30 as KNO ₃
Ortho-P (mg/l)	3 as KH ₂ PO ₄
pH	6.9~7.1

니터링 하였다. 실험기간 중 유입수는 평균적으로 BOD 1,360 mg/l, TCOD 1,730 mg/l, SCOD 450 mg/l, SS 2,200 mg/l, T-N 88 mg/l, T-P 45 mg/l로 유입되었다. 연속운전 기간 중 정상상태의 슬러지와 벌킹상태의 슬러지를 분출하여 염소처리제인 NaOCl를 이용하여 7.5 mgCl₂/gVSS/day의 강도로 36시간 동안 활성슬러지 미생물에 접촉시켰고, 접촉 전후로 구분하여 미생물의 탈질 활성을 분석 하였다. 미생물 활성도 분석 실험에 앞서 슬러지에 잔류하는 유기물 및 질소화합물 등의 영향을 최소화하기 위하여 6시간 이상 미리 포기시킨 후, 탈이온수로 2회 세척하여 준비된 슬러지와 함께 Table 1과 같이 글루코스와 질산성 질소를 포함한 합성 폐수를 회분식 반응조에 넣고, 반응시간에 따른 SCOD 및 NO₃-N 농도변화를 측정하여 반응의 효율을 비교하는 회분식 실험을 병행하였다. 슬러지와 합성폐수의 원활한 접촉을 위하여 80 rpm의 정속교반을 유지하였다. 실험은 상온에서 진행되었으며 이때의 미생물 농도는 MLVSS로 약 2,700 mg/l를 유지하였다.

3. 분석방법

분석방법으로는 DO, BOD, SCOD, T-N, T-P, SV₃₀, SVI, NO₃⁻, Cl⁻, MLSS, MLVSS를 standard method에 준하여 측정하였다.¹⁷⁾ 그 외 DR-2500 (HACH, USA), nitrate ion meter(720A⁺, Thermo Orion, USA) 및 광학현미경(Meiji, Japan, ×1,000)과 디지털영상장치(Sanyo, Japan)를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

연속운전 기간을 슬러지의 침강성 변화를 중심으로 하여, 연속운전 시작 후 약 45일까지의 기간을 정상상태 기간으로(phase I), SV₃₀ 측정을 통한 SVI 값이 150 이상과 현미경 관찰을 통한 사상성 미생물 검경 등을 벌킹 판정의 기준으로 삼아, 벌킹으로 판정된 46일 이후를 벌킹상태 기간으로(phase II) 나누었다. 벌킹상태 기간은 다시 벌킹진행 기간과 70일부터 벌킹제어용 염소주입에 의해 침전성이 개선되는 회복기간으로 세분화하였다(Fig. 2). 반응조 내의 DO, 온도, MLSS

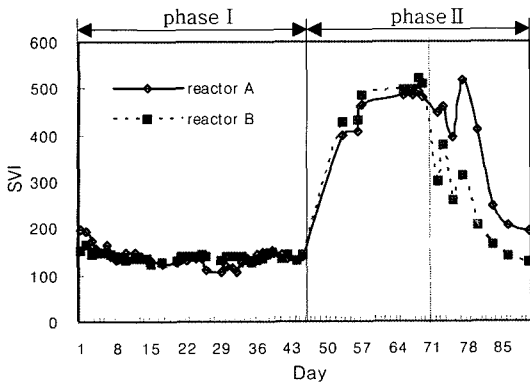


Fig. 2. SVI variation during the experiments.

및 MLVSS, SV_{30} , SVI, 유입 유출수의 TCOD 및 SCOD, T-N, T-P 등의 수질인자들을 모니터링 하며, 정상상태의 슬러지와 별킹상태의 슬러지를 각각 분출하여 별킹제어용 염소의 주입 전후의 슬러지 활성을 탈질능 변화를 중심으로 정량적으로 검토하였다.

1. 정상슬러지의 염소 접촉에 따른 탈질능 변화

정상상태 활성슬러지의 탈질 정도 실험에서 염소 주입 전후의 SCOD 및 NO_3-N 농도변화를 각각 2회의

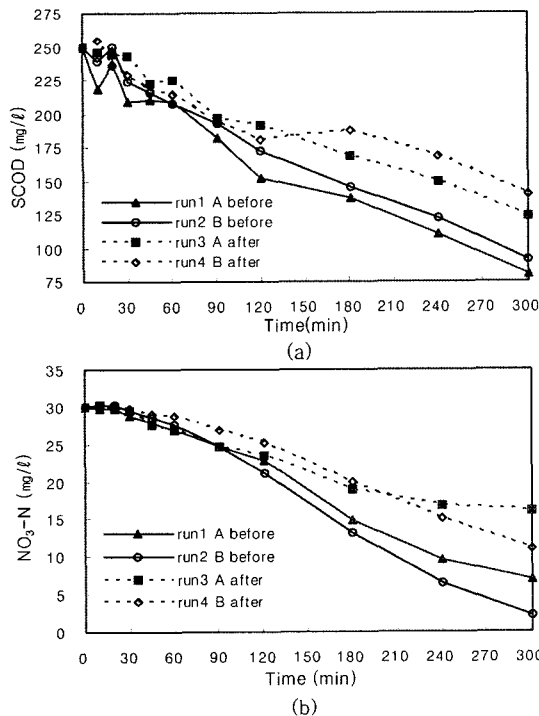


Fig. 3. Decrease of SCOD (a) and NO_3-N (b) concentration before and after chlorination with non-bulking sludge.

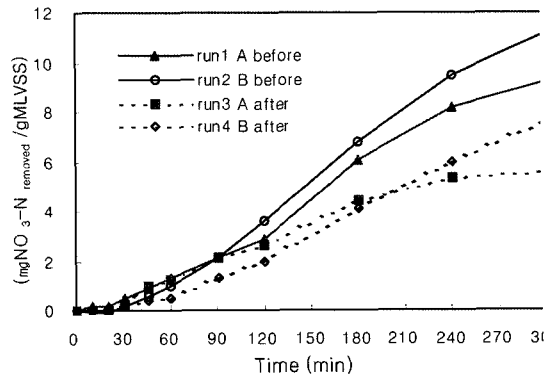


Fig. 4. Specific removal of NO_3-N before and after chlorination with non-bulking sludge.

회분식 실험을 통해 살펴보았다. SCOD의 경우 초기 250 mg/l에서 반응시간 300분 후의 염소가 첨가되지 않은 반응조에서는 81.1, 90.9 mg/l로 감소되었으며, 염소가 주입된 반응조의 동일시간 반응 농도는 123.3, 139.5 mg/l로 감소되었음을 확인하였다. 이때의 NO_3-N 농도는 초기 30 mg/l에서 동일시간 동안 염소가 첨가되지 않은 반응조는 2.1, 6.9 mg/l로, 염소가 주입된 반응조는 11.1, 16.2 mg/l로 30.0~30.8% 감소하였다. 이를 Fig. 3에 나타내었고, 제거된 NO_3-N 농도를 단위미생물당 비탈질량으로 Fig. 4에 나타내었다. 반응시간 300분에서 NO_3-N 의 비탈질량은 염소 주입되기 전은 9.2, 11.2 mg/gMLVSS로 측정되었고 염소가 주입된 후는 5.7, 7.6 mg/gMLVSS로 측정되어 주입 전에 비해 32.2~40.0% 감소하는 것으로 나타났다. 또한 시간당 단위미생물당의 제거율인 NO_3-N 의 비탈질 속도는 염소의 주입 전 1.85, 2.23 mg/gMLVSS/h로 측정되었으며, 염소 주입 후 1.11, 1.51 mg/g MLVSS/h로 측정되어 35.8% 감소하는 것으로 나타났다. 염소주입 전후의 비탈질속도 및 탈질에 대한 SCOD 요구량을¹⁸⁾ Table 2에 정리하였다.

Table 2. Specific denitrification rates and organic requirements of non-bulking sludge

Run	Specific denitrification rate (mg NO_3-N /gMLVSS/h)	SCOD requirement (gSCOD/g NO_3-N)
1	1.85	7.32
2	2.23	5.70
3	1.11	9.15
4	1.51	5.84

Note) Run #1, 2 : before chlorination.
Run #3, 4 : after chlorination.

2. 벌킹슬러지의 염소 접촉에 따른 탈질능 변화

벌킹상태 활성슬러지의 탈질 정도 실험에서 염소 주입 전후의 SCOD 및 NO₃-N 농도변화를 살펴보았다. SCOD의 경우 반응시간 후의 염소가 첨가되지 않은 반응조에서는 131.8, 157.7 mg/l로 감소되어 평균 42.1% 제거되었으며, 염소가 주입된 반응조의 동일시간 반응한 농도는 173.5, 184.2 mg/l로 감소되어 평균 28.5% 제거된 것으로 측정되어 염소주입 전후 13.6%의 차이

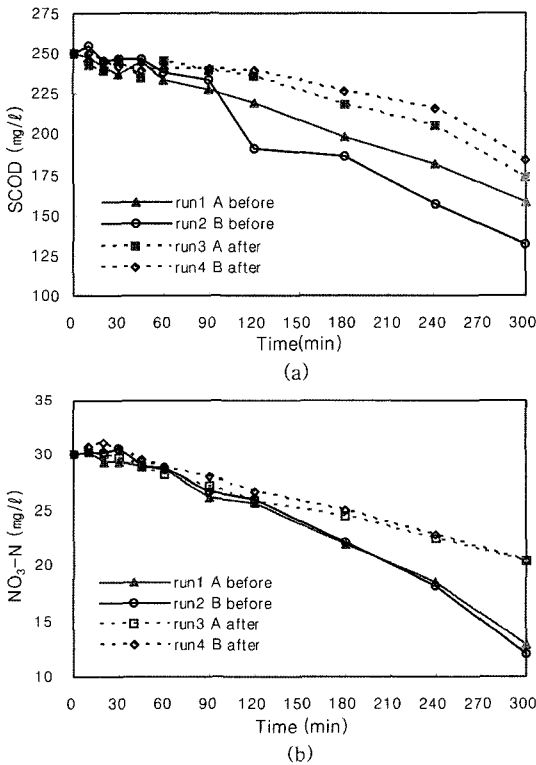


Fig. 5. Decrease of SCOD (a) and NO₃-N (b) concentration before and after chlorination with bulking sludge.

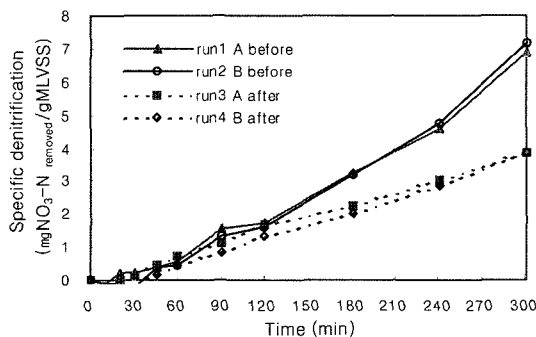


Fig. 6. Specific removal of NO₃-N before and after chlorination with non-bulking sludge.

Table 3. Specific denitrification rates and organic requirements of bulking sludge

Run	Specific denitrification rate (mgNO ₃ -N/gMLVSS/h)	SCOD requirement (gSCOD/gNO ₃ -N)
1	1.37	5.38
2	1.43	6.60
3	0.78	7.90
4	0.77	6.87

Note) Run #1, 2 : before chlorination.
Run #3, 4 : after chlorination.

를 나타냈다. 이때의 NO₃-N는 염소가 첨가되지 않은 반응조는 12.1, 12.9 mg/l로, 염소가 주입된 반응조는 20.3, 20.4 mg/l로 감소되어 염소주입 후 24.8~27.8%의 탈질 활성이 저해되는 것으로 나타났다. 이를 Fig. 5에 나타내었으며, 제거된 NO₃-N 농도를 단위미생물 당 비탈질량으로 표현하여 Fig. 6에 나타내었다.

측정된 NO₃-N의 비탈질량은 염소 주입되기 전은 6.9, 7.2 mg/gMLVSS로 측정되었고 염소가 주입된 후는 3.8~3.9 mg/gMLVSS로 측정되어 주입 전에 비해 43.5~46.5% 감소하는 것으로 나타났다. 시간당 단위미생물당의 제거율인 NO₃-N의 비탈질 속도는 벌킹 제어용 염소의 주입 전 평균 1.40 mg/gMLVSS/h로 측정되었으며, 염소 주입 후 0.78 mg/gMLVSS/h로 측정되어 44.3% 감소하는 것으로 나타났다. 염소 주입 전후의 비탈질속도 및 탈질에 대한 SCOD 요구량을 Table 3에 정리하였다.

이와 같은 결과를 정상상태의 슬러지와 비교했을 때 유기물 제거율은 염소 주입 전 65.6%에서 염소 주입 후 47.4%로 감소하였으며, 벌킹 슬러지에서도 염소 주입 전 42.1%에서 염소 주입 후 28.5%로 감소하는 것으로 나타났다. 또한 NO₃-N의 제거효율은 정상상태의 염소 주입 전 85.0%에서 염소 주입 후 54.3%로 감소하였다. 벌킹 슬러지에서도 염소 주입 전 58.3%에서 염소 주입 후 32.0%로 감소하여, 벌킹 전후의 활성슬러지 두 경우 모두 염소에 의해 유기물 제거능력은 13.6~18.2%, 탈질능력은 26.3~30.7% 활성이 감소하는 것을 확인하였다. 마찬가지로 벌킹상태와 정상상태 슬러지의 NO₃-N의 비탈질 속도를 비교했을 때, 벌킹상태의 슬러지가 정상상태의 슬러지에 비해 51.0~74.1% 감소하는 것으로 나타났다.

3. 연속운전

앞서 기술되었듯이 연속운전 기간 동안 유입된 유기물 농도가 SCOD를 기준으로 평균 450 mg/l로 유입된 후 39.4 mg/l로 유출되어 92.1%의 안정적인 제거

효율을 나타내었다. 이 기간 동안 침전성의 변화를 살펴보면 정상기간 중에는 SVI 값이 100~150 사이로 정상적인 침강성을 유지하고 있었으나, 별킹상태 기간에서는 각 반응조의 SV₃₀ 값이 급격히 상승하여 침강성이 매우 약해진 것을 확인하였다. 그 후 70일부터 반응조 B에만 별킹제어용 염소처리제 NaOCl을 이용하여 7.5 mgCl₂/g VSS/day의 강도로 36시간 동안 반응시켰으며, 75일부터 반응조 B의 침강성이 개선되어지기 시

작하였다. 86일째에는 염소가 주입된 반응조 B의 SVI 값이 138.4로 침강성이 정상상태로 회복되었다(Fig. 2 참조).

연속운전 중 T-N의 농도는 31.8~83.0 mg/l로 유입되어, 반응조 A에서는 0.1~28.8 mg/l, 반응조 B에서는 0.1~28.9 mg/l로 유출되어 처리효율이 각각 62.6~99.7%, 62.0~99.7%로 나타났다. T-P의 농도는 31.0~59.0 mg/l로 유입되어, 반응조 A에서는 0.1~9.4 mg/l, 반응조 B에서는 0.1~7.5 mg/l로 유출되어 처리효율이 각각 73.1~99.7%, 77.8~99.7%로 나타났다(Fig. 7).

Fig. 8에 나타냈듯이 별킹상태 기간은 정상상태 기간과 비교해 T-N 및 T-P의 처리효율이 낮아지고 제거율 변동폭도 커져 공정이 안정적이지 못함을 알 수 있었다. 염소 투입 후 회복기의 T-N 제거율은 항상되지만 제거율 변동폭은 여전히 컸다. 특히 T-N 제거율이 T-P 제거율에 비해 더욱 불안정한 것으로 나타났다.

IV. 결 론

연속운전 및 회분식 실험을 병행하여 유기공 폐수를 처리하는 활성슬러지 미생물에 대한 별킹제어용 염소의 영향을 미생물의 탈질능을 지표로 정량적으로 비교해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 정상상태의 활성슬러지를 통한 탈질률은 염소 접촉 후 30.0~30.8% 감소하였고, 비탈질량은 32.2~40.0% 감소하였다.
2. 별킹상태의 활성슬러지를 통한 탈질률은 염소 접촉 후 24.8~27.8% 감소하였고, 비탈질량은 43.5~46.5% 감소하여 정상상태와 별킹상태 두 경우 모두 탈질 활성이 염소에 의해 저해되었다.
3. 연속운전을 진행하며 별킹상태 기간의 탈질률은 정상상태 기간에 비해 9.5~29.0% 감소하였으며, 제거율 변동폭도 증가하여 별킹상태 기간에서 공정의 안정성이 감소하였다. 염소 접촉 후 회복기에서도 탈질률은 향상되었지만 제거율 변동폭은 여전히 커 별킹이 탈질 활성 감소에 관여함을 확인하였다.

참고문헌

1. Sezgin, M., Jenkins, D. and Parker, D. S. : A unified theory of filamentous microorganism in activate sludge. *Journal Water Pollution Control Federation*, **50**, 362-381, 1978.
2. Neething, J. B., Johnson, K. M. and Jankins, D. : Using ATP to determine the chlorine resistance of filamentous bacteria associated with activated sludge

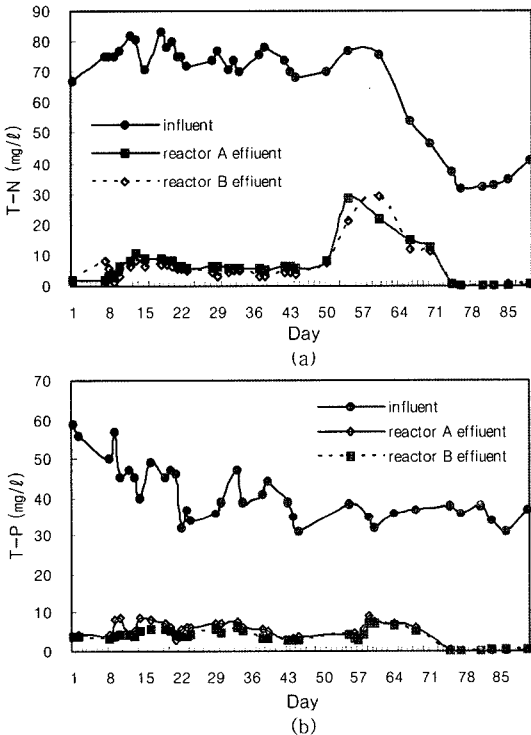


Fig. 7. Total nitrogen (a) and total phosphorus (b) concentration during the experiments.

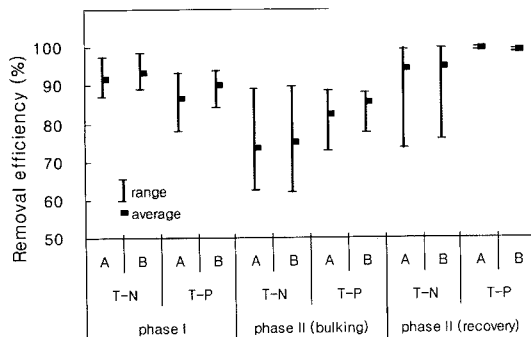


Fig. 8. Removal efficiencies of nitrogen and phosphorus during the specified experimental phases.

- bulking. *Journal Water Pollution Control Federation*, **57**(8), 890-894, 1985.
3. Neethling, J. B., Jenkins, D. and Johnson, K. M. : Chemistry, Microbiology, and modeling of chlorination for activated sludge bulking control. *Journal Water Pollution Control Federation*, **57**(8), 882-889, 1985.
 4. Lee, S. E., Koopman, B., Bode, H. and Jenkins, D. : Evaluation of alternative sludge settleability indices. *Water Research*, **17**(10), 1421-1426, 1983.
 5. Wandt, G., Rechberger, H. M., Matsche, N., Svoldal, K. and Winkler, S. : Two stage activated sludge plant influence of different operational modes on sludge bulking and nitrification. *Water Science and Technology*, **46**(1-2), 479-486, 2002.
 6. Peng, Y., Gao, C., Wang, S., Ozaki, M. and Takigawa, A. : Non-filamentous sludge bulking caused by a deficiency of nitrogen in industrial wastewater treatment. *Water Science and Technology*, **47**(11), 289-295, 2003.
 7. Pandolfi, D. and Pons, M. N. : Gramstainig characterisation of activated sludge filamentous bacteria by automated colour analysis. *Biotechnology Letters*, **26**, 1841-1846, 2004.
 8. Lee, J. H., Kwon, H. K., Kang, B. K. and Jung, J. O. : Effect of nutrient composition and air regulation on bulking in the activated sludge process. *Korean Journal of Environmental Health*, **30**(1), 7-14, 2004.
 9. Jung, J. O., Kwon, H. K. and Lee, J. H. : A correlation between microorganisms and bulking on the characteristics of industrial wastewater. *Korean Journal of Environmental Health*, **29**(5), 42-51, 2003.
 10. Smith, R. S. and Purdy, W. C. : The use of chlorine for the correction of sludge bulking in the activated sludge process. *Sewage Works*, **8**(2), 223-230, 1936.
 11. Juang, D. F. : Effects of synthetic polymer on the bacteria in activated sludge. *Bioresource Technology*, **5**, 1-10, 2004.
 12. Jenkins, D., Neethling, J. B., Bode, H. and Richard, M. G. : The use of chlorination for control of activated sludge bulking. In *bulking of activated sludge : Preventive and remedial methods*, Ellis Horwood Publishers, United Kingdom, 1982.
 13. Seka, M. A., Hammes, F. and Verstraete, W. : Predicting the effects of chlorine on the microorganisms of filamentous bulking activated sludges. *Applied Microbiology Biotechnology*, **61**(5/6), 562-568, 2003.
 14. Hang, Y. and Tanaka, T. : Control of microthrix parvicella foaming in activated sludge. *Water Research*, **32**(5), 1678-1686, 1998.
 15. Lee, C. W. : Screening test of bioagents and bulking control for activated sludge system by measuring INT-total extended filament length. *Environmental Research Institute*, **20**, 85-93, 1997.
 16. Nam, S. Y. and Choi, J. T. : Effect of chlorination for bulking control on the organic removal activity of activated sludge treating dairy wastewater. *Korean Journal of Environmental Health*, **32**(1), 96-101, 2006.
 17. APHA, WEF & AWWA : Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Edition, Washington, D.C., 1995.
 18. Nam, S. Y., Lee, S. M., Kim, D. W. and Seo, Y. C. : Contactor coupled sequencing batch reactor for nitrogen removal. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **27**(11), 1141-1145, 2005.