

碩士學位論文

오존을 이용한 하수슬러지의
감량화에 관한 연구



濟州大學校 大學院

環境工學科

洪 成 旻

2006年 2月

오존을 이용한 하수슬러지의 감량화에 관한 연구

指導教授 李 容 斗

洪 成 旻

이 論文을 工學 碩士學位論文으로 提出함.

2005年 12月



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

洪成旻의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

審査委員長 감 상 규 ①

委 員 조 은 일 ①

委 員 이 용 두 ①

濟州大學校 大學院

2005年 12月

Reduction of Sewage Sludge by Ozonation

Sung-Min Hong

(Supervised by professor Yong-Doo Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of
Master of Engineering



2005. 12.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Yong-Doo Lee, Prof. of Environmental Engineering

December. 2005

Department of Environmental Engineering

GREDUATE SCHOOL

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

碩士學位論文

오존을 이용한 하수슬러지의
감량화에 관한 연구



濟州大學校 大學院

環境工學科

洪 成 旻

2006年 2月

목 차

Summary	v
I. 서론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 오존을 이용한 수처리특성	4
1) 오존의 특성	4
2) 오존의 발생	6
3) 오존의 수중에서의 반응기작	8
4) 용해된 오존의 유기물 분해특성	11
2. 하수슬러지의 특성	13
1) 하수슬러지의 특성	13
2) 하수슬러지의 처리	15
3) 하수슬러지의 감량화	17
III. 실험재료 및 방법	19
1. 실험재료	19
2. 실험장치 및 방법	21
2.1 실험장치	21
2.2 실험방법	23
IV. 결과 및 고찰	26
1. 오존에 의한 슬러지 감량화	26

1) 오존에 의한 슬러지 고형물변화	26
2) 오존에 의한 유기물의 변화	29
3. 알카리와 오존을 병합처리할 때 슬러지의 감량화	33
1) 알카리와 오존의 병합처리시 고형물의 변화	33
2) 알카리와 오존의 병합처리시 유기물의 변화	34
4. 오존단독처리와 알카리와 오존의 병합처리에 대한 비교	39
V. 결론	42
참고문헌	44



List of Figures

Fig. 1. Composition of ozone molecule.	4
Fig. 2. Schematic diagram of the basic ozone generator.	7
Fig. 3. Scheme showing the sequence reaction of ozone decomposition and pH radical formation by ozone at high pH.	10
Fig. 4. Reaction of ozone and organic.	11
Fig. 5. Water distribution of sludge.	13
Fig. 6. Oxidation treatment of ozone and OH radical can be dissolved cell's wall in sewage sludge..	18
Fig. 7. Schematic diagram of experimental set by ozonation.	22
Fig. 8. Variation of solids in sludge by ozonation.	28
Fig. 9. Variation of pH in sludge by ozonation.	29
Fig. 10. Variation of COD in sludge by ozonation.	31
Fig. 11. Variation of T-N and T-P by ozonation.	32
Fig. 12. Variation of solids in sludge by alkaline and ozone treatment.	34
Fig. 13. Variation of pH in sludge by alkaline and ozone treatment.	35
Fig. 14. Variation of COD in sludge by alkali and ozone treatment. ..	36
Fig. 15. Variation of T-N and T-P by alkaline and ozone treatment.	45
Fig. 16. Compare ozonation with alkaline and ozone treatment.	46

List of Tables

Table 1. Pretreatment processes of sludge.	16
Table 2. Property of such as primary sludge, excess sludge and mixed sludge used in this study	20
Table 3. Sample and reagent quantities for various digestion vessels	25
Table 4. Measurement item and analyzer	25



Summary

In this study, two types of treatment methods, ozone treatment and combination of alkaline and ozone treatment, was used for character's variation and reduction of sewage sludges such as Primary, Excess and mixture of two sludge.

The purpose of this research was to find the removal efficiency of sewage sludges with using two methods and the applicability of using ozone treatment and combination of alkaline and ozone treatment to the primary and mixture sludge.

Experiments by ozone and alkaline treatment that was together with ozone treatment showed following results;

1. Adding 0.10, 0.20 and 0.15 g O₃/g SS to primary, excess and mixture two sludge, removal ratio of TCOD was 33.8%, 41.4% and 34.6 % in respective. because of the reduction of TCOD, SCOD removal efficiency was increased to 53.8%, 50.9%, and 44.4% for each material.

2. Due to the reduction of sewage sludge, increasing ratio of T-N concentration in sample solutions was 68.7%, 84.7% and 90.7% and that of T-P in sample solutions 60.9%, 85.0% and 77.8% for each material. because of the increasing of T-P and T-N concentration in solutions, advanced wastewater treatment was needed.

3. Adding 0.10, 0.20 and 0.15 g O₃/g SS to primary, excess and mixture sludge, removal ration of solids was 29.3%, 45.5% and 34.2%. but the efficiency of ozone treatment that was together with alkali treatment for each material was 37.4%, 54.5% and 38.6% in respective. compare with ozone treatment, the efficiency

of sludge reduction was increase to 8.1%, 9.0% and 4.5% using both ozone and alkali treatment.

4. When total dose of Ozone injection for mixture was same as the dose for the excess sludge, reduction ratio of sludge mass was increased to 50%. so Total mass of sludge from wastewater treatment facility will be decreased.

5. When ozone treatment, together with alkali treatment, was applied to the reduction of sludge, pH wasn't dropped below 9. So pH control isn't requested, before sludge from pretreatment using both ozone and alkali solution is inputted into the digestion chamber and this method compared with ozone treatment is economical method.



I. 서 론

경제발전에 따른 인구의 증가로 인하여 생활용수의 사용량이 증대됨에 따라 하수의 양이 증가되고, 이에 따른 하수처리는 선진국 수준을 목표로 점차 증가하고 있다. 이로 인해 하수처리장의 증설 및 신설에 대한 투자를 계속하여, 2004년 말 현재 전국 268개소의 하수처리장에서는 처리되는 하수량은 하루 21,617,779 m³ 정도이며, 이에 따라 하수슬러지의 발생량도 연간 2,426,070 ton 정도가 발생되고 있다(환경부, 2005).

하수슬러지는 일반적으로 하·폐수에 포함된 입자상, 콜로이드 및 용존상태의 오염물질 제거 할 때 발생하는 2차 오염물질로서 악취, 병원균 등의 문제를 일으킬 수 있으며, 함수율이 높고, 유기물질을 다량 함유하고 있어서 부적절한 처리시 부가적인 오염으로 인한 환경피해를 일으킬 우려가 있다.

이러한 문제점을 발생하는 슬러지의 처리를 목적으로 우리나라에서는 대부분이 중온혐기성소화를 하고 있다. 그러나, 이 방법의 문제점은 우리나라 하수처리장 내의 유입부하변동에 대한 대처능력의 부족과 낮은 사멸율, 소화내용물의 축적 및 교반, 슬러지의 유·출입과 관련된 펌프, 거품/스킴 등과 같은 소화조 운전 및 부대시설과 관련된 운전상의 문제점이 있으며, 무엇보다도 소화기간이 20일 이상 장시간이 소요됨에도 불구하고 유기물감량이 40%에도 훨씬 미치지 못한다는 것이다. 이러한 문제점이 생기는 이유는 잉여슬러지의 세포벽이 쉽게 파괴되지 않아서 혐기성소화균이 세포내의 기질을 쉽게 사용할 수 없기 때문이다(신, 2002; 안, 1999).

소화공정 다음에 슬러지의 부피를 감소하기 위하여 가압탈수, 원심분리, 벨트프레스 등과 같은 기계적 탈수를 하지만, 탈수성이 좋지 않기 때문에 이를 개선하기 위해 폴리머를 주입하고 있다. 그렇지만, 폴리머주입에 따른 슬러지의 개량은 기계적 탈수를 위한 여과성만을 향상 시킬 뿐이지 최종케이크의 함수율에는 큰 영향을 미치지 못한다는 한계점을 가지고 있다(류, 2001).

슬러지 처리시 최종 발생하는 형태인 탈수케익은 매립장 매립시 침출수, 악취

등의 발생으로 인하여 2003년 7월부터 폐기물관법개정에 의해 하수슬러지의 매립장 반입이 금지되었고, 이에 따라 저비용의 처리방법인 해양투기가 증가하였다. 그러나, 해양투기 역시 런던협약 '96의정서에 의한 슬러지의 육상매립이 어려운 점을 감안하여 투기항목으로 지정하였으나, 현재 가입국가 79개국 중 해양투기를 하고 있는 국가는 우리나라(72%), 일본(0.5%), 필리핀 3개국에 불과하다. 그래서, 우리나라에서도 앞으로 해양투기에 대한 법령이 강화될 예정으로 있어서 지속적인 처리방법이라 하기 어렵다(환경부, 2003; 해수부, 2002).

그래서, 환경부 및 각 지방 자치단체에서는 퇴비화, 비료화, 건설자제화 등의 재활용방안을 제시하여 추진하여 왔으나, 비료관리법에 의한 하수슬러지에 의한 비료화가 원천금지 되었고, 퇴비화 역시 생산량에 따른 수요처의 확보가 어려워 대량처리가 곤란한 실정이다(환경부, 2003).

이러한 문제점들로 인해서 슬러지의 처리효과를 높이기 위한 전처리 방법에 대한 연구가 이루어 졌는데, 이러한 방법 중에는 열처리(Li 등, 1992), 초음파처리(Onyeche 등, 2002), 산·알카리 처리(Mukherjee 등, 1992), 전자빔(신, 2002), 오존(Weemaes 등, 2000) 등과 같은 물리·화학적인 방법이 연구되어왔다 이 방법들은 잉여슬러지의 세포벽을 파괴시켜 세포내의 기질을 용출시킴으로서 혐기성 소화, 탈수성을 개선하는데, 목적이 있다.

오존에 의한 전처리는 대부분이 생물학적 처리조에서 발생하는 잉여슬러지이며, 이에 대한 기작을 보면, OH radical 또는 오존에 의한 직접적인 산화로 인하여 미생물 Floc의 세포벽을 산화시켜 파괴함으로서 세포를 용출시켜 탈수성을 개선하며, 소화효율을 향상시킨다(荻野 등, 2005; 강 등, 2004; 황 등, 2004; 권 등, 2002). 그러나, 이러한 방법은 소화의 전처리 및 탈수시에 오존에 의한 pH의 감소로 인하여 pH를 조정해야한다는 단점이 있다. 그래서, 최근에는 이러한 것을 개선하고자 알카리처리와 병합하여 처리하는 경우가 대부분인데, 알카리처리를 함으로서 오존에 의한 pH의 강하를 막으며, 이후에 pH의 조정을 할 필요가 없어지게 되며, 알카리 조건에서의 오존의 수중의 반응 중에 생성되는 OH radical의 분해반응이 빨라져서 분해시간 및 유기물의 제거효율이 좋아지게 된다(권 등, 2003).

따라서, 본 연구는 하수처리공정에서 발생하는 1차슬러지와 잉여슬러지 및 이 두 슬러지를 혼합한 것을 이용하여 소화전처리로서 오존처리와 알카리와 오존의 병합처리에 따른 감량화 특성 파악을 목적으로 하였다.



II. 이론적 고찰

1. 오존을 이용한 수처리 특성

1) 오존의 특성

오존은 1840년 Van Marum에 의해 발견되었으며, 1845년 Schöbein에 의해 명명되었다. 물리·화학적 특성은 분자량 48, 밀도는 0 °C, 1 atm에서 2.14 kg/m³이며, 녹는점은 -192.7±2 °C, 끓는점은 -119.9 °C인 무색의 기체로 자극적인 냄새(공기 중 0.02~0.05 ppm(volume)정도도 느낄 수도 있을 정도를 가지고 있으며, 농도가 매우 높을 경우에는 대상물질 및 인체에 대해 부식성과 독성을 띤다. 또한, 액체상의 오존은 대단히 불안정하고, 폭발성이 있어서 공기-산소 혼합 상태에서 오존농도가 30% 이상이 될 때는 쉽게 폭발하게 된다. 오존은 특정파장에서 적외선, 자외선, 가시광선 등의 빛을 흡수하는데 최대 흡수파장은 2537 Å으로 알려져 있다.

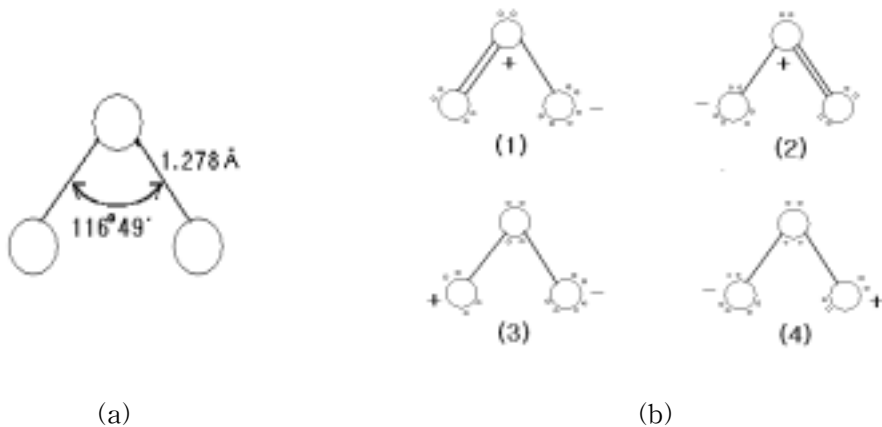


Fig. 1 Composition of ozone molecule.

오존의 분자구조는 Fig.1 (a)에서 나타나듯이 결합각이 $116^{\circ} 50' \pm 30'$, 원자간 간격이 $1.278 \pm 0.003 \text{ \AA}$ 으로 단결합과 이중결합의 중간으로 보여진다. 결합의 구조는 4가지 공명구조의 형태를 하고 있다.(Fig.1 (b)) Fig. 1에서 공명구조 중 (b)의 (3), (4)는 구전자적 또는 1, 3-쌍극자로서 반응을 하기 때문에 강한 산화력을 가질 수 있다(宗宮 功, 1989; EPA, 1999).

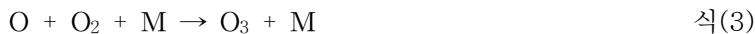


2) 오존의 발생

산화력이 강한 오존은 불안정한 분자로 수처리에 이용되는 오존은 일반적으로 산소분자와 산소원자가 결합한 형태이다. 이러한 오존의 발생은 1801년에 Cruikshank가 물이 전기분해시 양극에서 생성하는 가스에서 발견하였다.

그 후 오존의 여러 가지 발생수단이 발견되었으며, 현재 알려진 방법으로는 무성방전법, 전해법, 광화학법, 고주파전계법, 방사선조사법 중 무성방전법에 대해 설명한다.

무성방전법은 산소를 포함한 가스를 전기가 흐르는 유전체와 방전극 사이를 통과시켜, 이 극 사이에 교차해서 흐르는 코로나 방전에 의해 산소분자를 분리하여 오존의 형태로 만드는 방법이다. 이 때 두 극사이의 전자에서 방출된 전자는 산소분자와 충돌(식(1))하여 산소를 원자로 해리(식(2))시켜 여기 산소원자를 만들어낸다. 산소원자와 여기 산소원자는 다른 산소분자와 반응하여 오존을 생성하고(식(3), 식(4)), 방전공극사이의 오존생성반응과 병행하여 오존의 분해반응도 이루어진다. 이 때, 오존과 산소원자, 오존과 전자, 산소원자 간의 상호충돌에 의한 방전으로 오존생성의 역효과를 일으킬 수도 있다(식(5)~(7)). 이러한 방법으로 발생되는 오존은 12~20 g/m³이며, 산소원료일 경우는 30~60 g/m³에서 발생되며, 이 때 방전소비전력은 각각 13 kWh/kgO₃, 6 kWh/kgO₃이다(宗宮 功, 1989; EPA, 1999).



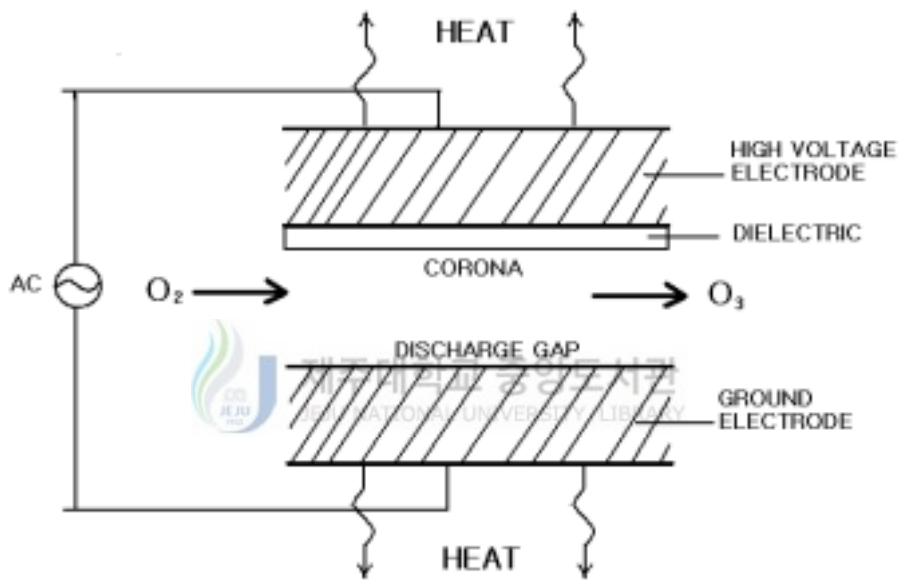


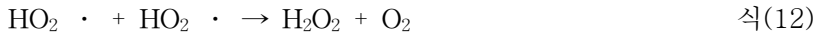
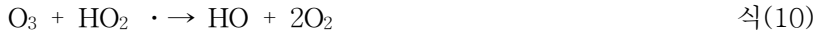
Fig. 2. Schematic diagram of the basic ozone generator.

3) 오존의 수중에서의 반응기작

오존이 수처리로 이용될 때 수중에서 무기염을 형성하지 않고 오히려 용존산소를 증가시키며(최 등, 1998), 브롬을 제외한 염소, 과산화수소 등의 산화제보다 높은 산화력을 가지고 있어서 THM의 억제, 맛, 응집·침전 개선효과 및 생물학적 활성도에도 증대효과가 있다. 또한, 오존의 강한 산화력(전위차: 2.07 V)은 모든 유기물을 CO_2 와 H_2O 로 완전분해 할 수 있는 이론적 특성을 지닌다. 그러나, 실제의 오존은 대다수의 유기물과의 반응이 느리거나 어떤 유기물과는 전혀 반응하지 않는 등 유기물과의 반응이 매우 선택적(selective)인 문제가 있다. 또한, 수처리에 사용되는 오존은 산소보다 약 10배가량 높은 용해도 값을 가지지만, 오존발생장치에서 얻어지는 오존의 분압은 약 2%에 불과하기 때문에 수중에 용존되는 오존의 농도는 1기압, 20 °C에서 산소와 비슷한 값인 약 10 mg/L에 지나지 않는다. 또한, 액체상태의 잔류오존은 매우 불안정하여 20~30분의 반감기로 비교적 단시간에 분해되며, 분해속도는 pH에 많은 영향을 받는데 이것은 수산화기(OH^-)에 의해 오존이 스스로 분해 할 수 있는 특성을 가지기 때문이다.(식 (8)~식(14)) 즉, 오존은 산성에서는 비교적 안정하지만, 알칼리성으로 갈수록 분해속도가 빨라지게 된다.

오존은 순수한 액상에서도 수산화기에 의해 분해가 되며, 중간생성물질로는 hydroperoxide radical($\text{HO}_2^- \cdot$)과 superoxide radical($\text{O}_2^- \cdot$)을 형성하며 이들은 다시 오존분자와 반응하여 ozonide radical($\text{O}_3^- \cdot$) 중간경로를 거쳐 OH radical을 생성하게 된다. 오존과 OH의 초기반응의 결과로 2몰의 superoxide radical이 생성되며 이들은 오존과 1:1몰비로 반응하여 각각1몰씩의 OH radical을 생성하게 된다. 그러나, 수중에 유기물이나 탄산(CO_3^{-2}), 중탄산(HCO_3^-) 이온 등의 OH radical의 방해인자가 존재하지 않을 경우, OH radical은 또 하나의 오존분자와 반응하여 주기적인 연쇄반응이 지속되며 하나의 초기반응의 결과로 수백 몰의 오존이 분해 되게 된다. 그렇기 때문에 알칼리도가 낮은 증류수에서 오존의 반감기가 짧고 잔류성이 없다는 것은 이러한 이유 때문이다.

수중에서 pH를 증가할수록 오존분해가 가속화되어 더욱 많은 OH radical이 생



성되나, pH를 높인다고 반드시 높은 정상상태의 OH radical 농도를 유지할 수는 없다. 그 이유는 pH를 높임에 따라 OH radical의 소모반응이 더 증가될 수 있기 때문으로 자연수에서 탄산염과 중탄산염의 농도분포는 pH에 의존하며, pH를 높일수록 중탄산염에서 탄산염으로 전환되게 된다. OH radical과 탄산염의 반응속도는 중탄산염과의 반응속도보다 수십 배 빠르기 때문에 pH를 높일 경우 OH radical 생성면에서는 이점이 있지만 OH radical 소모 면에서는 해가 된다. 그렇기 때문에 알카리 조건에서 오존의 OH radical의 생성반응 및 소모반응을 동시에 고려하여 최적 pH 조건을 구하여야한다.(강, 1993; Fig. 3)

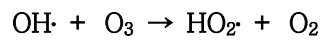
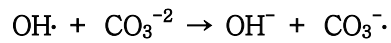
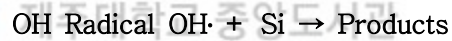
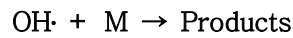
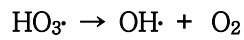
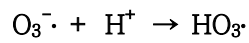
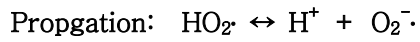
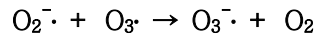
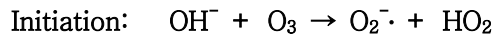


Fig. 3. Scheme showing the sequence reaction of ozone decomposition and OH radical formation by ozone at high pH.

4) 용해된 오존의 유기물 분해 특성

수중에 존재하는 오존의 유·무기물질 산화는 용질과 직접반응 또는 자기분해 반응에 따른 중간생성물인 radical과의 간접반응에 의해 이루어진다(Fig. 5). 직접 반응은 선택적이며, 주로 산성영역에서 일어난다. 이 때의 반응경로는 오존에 의한 직접적인 유기물의 산화로 인해 1차중간생성물을 형성하게 된다. 그리고, 이 중간생성물이 다시 오존과 반응하여 다른 산화생성물 또는 최종생성물로 전환되어지게 된다(강, 1999). 예를 들면, 어떤 용질(M)이 있는데, 여기에 오존을 흡입할 때 분자상의 오존에 의해 직접적으로 산화되는 것을 식 (15)에 나타내었다. 또한, 이 용질은 분자상 오존의 직접반응에 대해 1차 반응이며, 용질의 농도가 제거되는 속도에 대해서도 1차 반응에 가깝게 된다(Jone 등, 1983; 식 (16)).

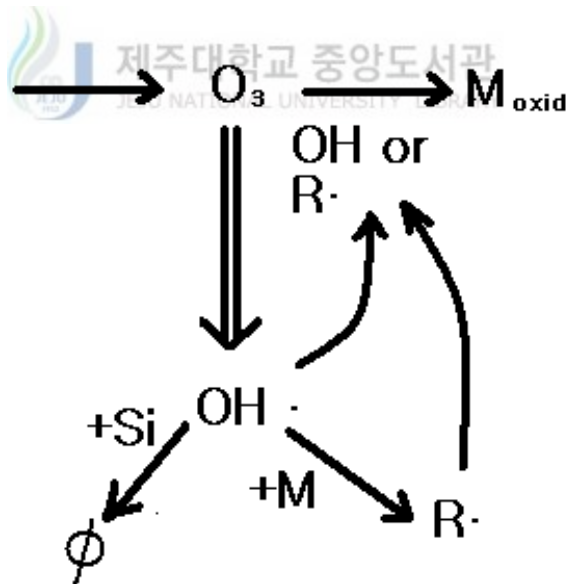


Fig. 4. Reaction of ozone and organic



$$-\ln([M]_t/[M]_0) = k_M \overline{[O_3]} \Delta t \quad (16)$$

[M]_t: the concentration of M residual at time t.

[M]₀: the concentration of M at time zero.

k_M: the second-order rate constant of M reacting with O₃.

$\overline{[O_3]}$: the average O₃ concentration during the time of observation.

또한, 간접반응의 경우는 수용액상에서 오존분해시 발생하는 OH radical에 의해 일어나며, 이는 오존 보다 높은 산화력(전위차:2.08 V)를 갖는다. 이렇게 생성된 OH radical은 수용액상에서 유기물들과 빠른 속도로 반응하는 특징을 띄며, 오존공정의 효율을 높여준다.(이, 2002)

유기물과 오존 또는 OH radical과의 산화반응시 영향인자로는 pH, 자외선, OH radical 방해물질 등의 농도에 영향을 받는다. 그렇기 때문에 이러한 오존의 산화효율을 높이기 위하여 알카리 또는 과산화수소 투입, UV 조사 등의 조건을 준다.

2. 하수슬러지의 특성

1) 하수슬러지의 특성

슬러지란, 하·폐수공정에서 정수처리에 따른 고·액 분리 할 때 발생하는 부산물을 통칭하는 말이며, 하수처리장에서 발생하는 슬러지는 각 공정에 따라 특성과 조성이 다르다.

하수처리장에서 발생하는 전체 슬러지 중 50%를 차지하는 1차침전조의 중력침강에 의해 발생하는 슬러지 양은 부유물질이나 Grit의 함유량 등에 의해 좌우된다. 그리고, 생물학적 처리조에서 발생하는 잉여슬러지는 Biosolid라고도 하며, 이 슬러지의 고형물의 특성은 처리공정, 미생물 성장에 따라 그 특성이 다르다. 그리고 농축조 또는 소화조에서 투입되는 슬러지는 1차슬러지와 잉여슬러지의 혼합되는 형태의 혼합슬러지이다(이 등, 2004).

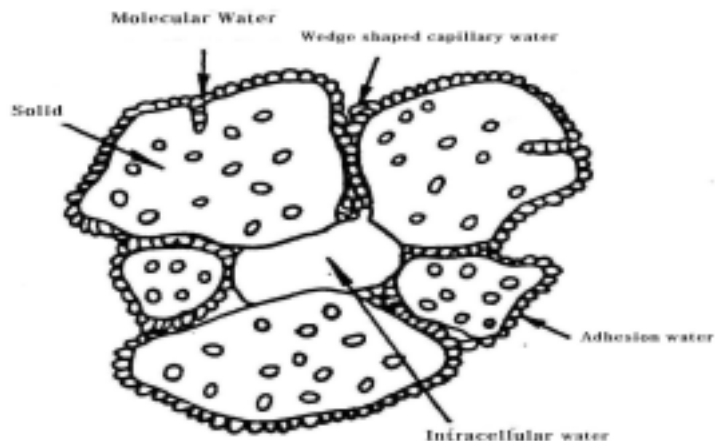


Fig. 5. Water distribution of sludge.

하수슬러지의 고형질 및 수분함유형태는 Fig. 5에 나타내었다. 여기서, 수분의 존재형태는 (정 등, 2003). 여기서 슬러지 처리를 할 때 기계적 탈수에 의해 제거하기 힘든 것이 간극수와 부착수인데, 이는 물리·화학적 개량에 의해 슬러지 내에서 외부로 방출하게 제거시킴으로서 함수율을 줄이며, 침출수 등에 의한 2차오염이나, 탈수케익의 발생량을 줄여 최종 처분하는 비용을 줄 일 수 있다.



2) 하수슬러지의 처리

하수처리공정에서 발생하는 찌꺼기인 슬러지는 많은 문제를 일으킨다. 그러므로, 슬러지는 안정성, 안전성, 감량화, 처분의 확실성의 4가지 목적을 가지고 처리된다.

안정화, 안전화는 슬러지의 부패성과 이 때문에 발생하는 병원균을 제거시키는 공정으로 주로 우리나라에서는 중온혐기성소화를 한다. 중온혐기성소화는 35 ± 5 °C에서 혐기성상태에서 30일간 혐기성 중속영양미생물에 의해 처리하는 것으로, 이 때 메탄생성균에 의해 메탄이 생성되며, 유기물의 산화와 병원균이 사멸된다. 이러한 공정을 거친 슬러지를 소화슬러지라 하는데, 고형물 2.5~7.0% 정도로 암갈색내지 흑갈색으로 다량의 가스를 포함하고, 악취발생이 거의 없으며, 슬러지가 건조되면 가스는 날아가고 양토화 되는 특성을 지닌다.

이러한 소화슬러지는 함수율이 높아서 수분을 제거해야 하는데, 이를 제거하기 위하여 탈수공정을 거치게 된다. 탈수방법에는 대부분 기계적인 방법으로 벨트프레스, 원심분리, 중력침강, 진공여과 등의 방법이 있으며, 함수율 제거 효율을 높이기 위하여 동결건조, 약품주입, 세척 등을 하게 된다. 이렇게 탈수 후의 슬러지를 탈수슬러지(Dewatering Sludge) 또는 탈수케이크(Dewatering Cake)라 하며, 슬러지의 수분을 감소, 운반과 소각, 그리고 최종처분을 용이하게 한다(조 등, 1977; 이 등, 1977). 또한, 고분자 응집제로 슬러지를 개량한 후에 벨트프레스나 원심분리기에 의한 탈수공정으로 배출되는 탈수케이크의 함수율은 대개 80%정도다. 탈수공정을 개선하기 위한 일상적인 방법으로 약품주입인 폴리머를 사용하지만, 여과성만을 향상시킬 뿐이지 최종슬러지 케이크의 함수율변화에는 큰 영향을 미치지 못한다. 이러한 현상이 생기는 원인은 소화시 세포벽의 난분해로 인한 가수분해와 슬러지 구성에서 부착수와 간극수의 기계적 탈수가 어렵기 때문이다(홍 등, 2004; 차, 2004; 강, 2001).

그래서, 최근에는 잉여슬러지의 세포구성물질들의 가수분해를 촉진시키고, floc의 부착수와 간극수의 용출로 인한 탈수를 개선하기 위해 Table 1에 나타낸 전처리 방법을 이용하여 단일처리 또는 복합처리를 하고 있다.

Table 1. Pretreatment process of sludge.

Treatment process	P r i n c i p l e
Ultrasonic	Ultrasonic irradiated organic compound in water when it produced temperature 5000 K and pressure 500 atm for removal cavitation in water. This condition's pressure and temperature are produced OH radical. Then, this condition is degraded organic compound of ultrasonic irradiated(Kim et al., 2005; 道勇 等, 2005; Furuta et al., 2004; Onyeche et al., 2002; Kang, 2001).
Electronic Beam	Dissociation radiation produced high energy when it made grate radical. This radical can be organic compound(Shin, 2002).
Acid · alkali treatment	Used to H ₂ O ₂ or NaOH can be hydrolysis of sludge. When, organic was lower little size. Hence, it is pretreatment for digest process. This process can be easily biodegradation in digest process(Kim et al., 2003; Lovisa et al., 2001).
Ozone	Ozone feed in water when it dissociated OH radical. It remove organic compound(Jesus et al., 2000).
Pressure crush	Pressure crush can be dissociation of organic compound in excess sludge(Jong et al., 2003).
Penton's oxidation	Fenton's oxidation dissolved OH radical with organic compound. This principle is iron catalysist(FeSO ₄ ·7H ₂ O) and hydrogen peroxide(H ₂ O ₂) whose made OH radical in water(Han et al., 2005; Mustranta et al., 1993).
Thermal degradation	Condition of anaerobic dissolved sludge's organic compound what overall of thermal is temperature 200 °C (Lee et al., 2004; Kim et al., 2003; Li et al., 1992).
Add to enzyme	The enzyme hydrolyzed fatty and protein(Kim et al., 2004).

3. 하수슬러지의 감량화

하수슬러지의 감량화의 원리는 Table 1에 소개된 물리·화학적반응에 의해 잉여슬러지의 미생물 세포 파괴 및 가용화와 미생물의 세포합성에 의한 생성량을 같은 수준으로 유지시켜주는 것이다(차, 2004). 이렇게 가용화된 슬러지는 생물학적처리조로 보내어져 미생물의 부족한 영양분 공급과 유기물의 분해를 쉽게 한다. 그래서, 최종적으로는 슬러지의 발생량을 줄어든게 하는 것이다.

가용화는 슬러지의 감량화 공정의 물질수지계산을 쉽게 해주며, COD에 의해 계산이 가능하다(식(17)). 또한, 슬러지의 감량화는 고형물의 감소에 의해 측정되며, 이러한 연구들에서 슬러지 감량화의 지표는 TSS로 측정하였다.

$$\text{Solubilization efficiency}(\%) = \frac{SCOD_{PT} - SCOD_{RW}}{TCOD_{RW}} \times 100 \quad (17)$$



Where, $SCOD_{PT}$ = SCOD concentration after sludge pretreatment

$SCOD_{RW}$ = SCOD concentration of the raw sludge

$TCOD_{RW}$ = TCOD concentration of the raw sludge

최근에는 물리·화학적 전처리만으로 슬러지의 감량화와 안정화에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 이 등(2003)의 오존을 이용한 슬러지의 감량화의 연구를 보면, 1차슬러지, 잉여슬러지 및 혼합슬러지의 고형물(TSS)의 감소율이 각각 36%, 54%, 50%로 나타났으며, 슬러지의 평균입경도 줄어든다고 하였다. 이로 인해 슬러지에 산화력이 강한 오존을 주입하면, 직·간접적인 산화에 의해 고형물, 미생물 flocc이 분해됨을 알 수 있다(Fig. 6). 또한, 홍 등(2004)의 연구에서는 0.4 gO₃/gSS에서 병원성 미생물을 사멸시킬 수 있다고 한다. 종합적으로 오존을 이용하여 슬러지의 안정화와 감량화를 할 수 있는 가능성을 제시한다.

또한, 슬러지의 처리효율을 높이기 위해 전처리 방법(Table 1)을 병행해서 처리하는 경우도 있으며, 그 예로 초음파+알카리처리, 알카리처리+오존, 초음파+오존 등의 방법이 있으며, 최근에 실용화되고 있는 방법은 알카리처리+오존이다. 원리는 수중에서 오존은 알카리조건에서 반응성이 큰(전위차: 2.08 V) OH radical을 형성하여 유기물을 빠른 속도로 분해하기 때문이며, 반응성도 향상시킬 수 있기 때문이다(장 등, 2003; 권 등, 2003).

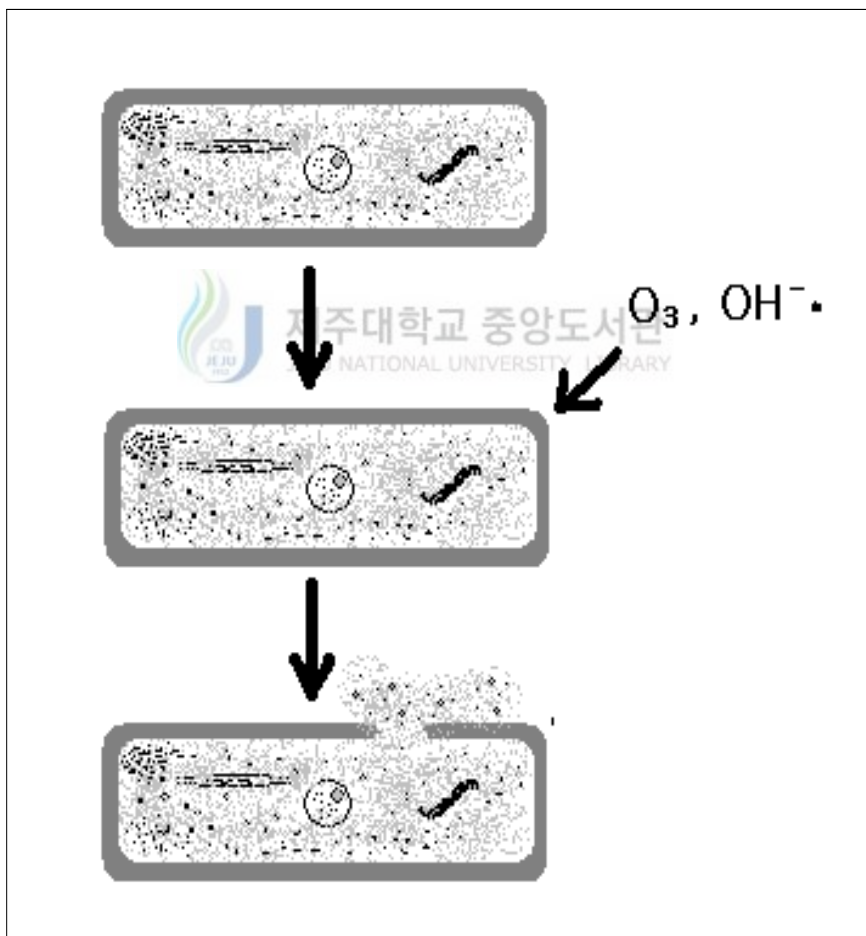


Fig. 6. Oxidation treatment of ozone and OH radical can be dissolved cell's wall in sewage sludge.

Ⅲ. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 사용된 재료는 제주도 J하수처리장 1차 침전지에서 발생하는 1차슬러지, 생물학적 처리조에서 발생하는 잉여슬러지, 그리고 1차슬러지와 잉여슬러지를 혼합한 슬러지를 사용하였다. 여기서, 1차슬러지는 1차침전조의 배니구(排泥口), 잉여슬러지는 포기조의 반송라인에서 채취하였다. 또한, J하수처리장에서는 농축조에 잉여슬러지와 1차슬러지의 혼합형태로 투입되지 않아서 1차슬러지와 잉여슬러지를 부피단위로 1:2로 혼합하였다. 이렇게 혼합한 이유는 이 등(2003)의 연구에서 보면, 현장에서 슬러지 혼합비율이 1차슬러지와 잉여슬러지가 1:2로 혼합된다고 하였기 때문이다.

채취시료는 4 L의 폴리에틸렌병에 보관하였으며, 실험이 진행되는 동안 4 ℃ 냉장보관하였다. 채취된 시료의 성상은 Table 2에 나타내었으며, 반응기 투입전에 분석하였다. 모든 슬러지의 pH는 7.5 ± 0.2 를 유지하였으며, 총고형물 및 용존성 총질소농도는 1차슬러지가 23,135 mg/L, 67.2 mg/L로 다른 슬러지 보다 높게 나타났다. 또한, 혼합슬러지는 각 슬러지를 실험실로 가져와 혼합한 형태로 반응기 투입 전에 분석한 것이기 때문에 1차슬러지와 잉여슬러지의 이론적으로 혼합된 성상과 비교해 볼 때 다르게 나타날 수 있다.

Table 2. Property of such as primary sludge, excess sludge and mixed sludge used in this study.

Item	Primary Sludge	Excess Sludge
pH	7.70	7.62
TCODcr(mg/L)	22,900	14,250
SCODcr(mg/L)	209.7	318.0
SS(mg/L)	21,000	10,700
TS(mg/L)	23,135	11,820
VS(mg/L)	16,180	8,555
ST-N(mg/L)	67.2	34.8
ST-P(mg/L)	14.4	26.4

Item	Mixed Sludge
pH	7.34
TCODcr(mg/L)	15,175
SCODcr(mg/L)	114
SS(mg/L)	14,175
TS(mg/L)	15,685
VS(mg/L)	11,515
ST-N(mg/L)	22.2
ST-P(mg/L)	10.4

TCOD: Total chemical oxygen demend.

SCOD: Soluble chemical oxygen demend.

SS: Suspended solids.

TS: Total solids.

VS: Volatility solids.

ST-N: Soluble total nitrogen.

ST-P: Soluble total phosphorus.

2. 실험장치 및 방법

1) 실험장치

실험에 사용된 반응기(Reactor)는 높이 50 cm, 직경 15 cm의 투명아크릴을 이용하여 제작하였으며, 오존 주입시 시료와 혼합에 따른 적정한 시료를 채취하기 위하여 하단에서 35 cm 높이에서 10 cm 간격으로 3개의 시료구를 설치하였다. 배오존을 측정하기 위하여 반응기 상단을 평판 투명아크릴로 막아서 반응 후에 배오존을 측정하고자 토출구를 설치하여, 여기에 250 mL의 흡수병 2 개를 연결하였다.

오존 반응기(Ozone clean, Ozone Korea, Inc.)는 무성방식으로 5g/hr의 오존농도를 발생시키는 것으로 반응기 바닥에 설치된 산기관으로 주입하였으며, 여기에 연결된 배관은 오존에 의한 반응이나 부식을 방지하기 위하여 테프론 튜브를 이용하였다. 이 때, 오존의 송기량은 5 L/min를 기체유량계를 이용하여 고정시켰으며, 관내의 불필요한 압력주입 및 오존발생기에 부하를 방지하기 위하여 실외로 빠져 나갈 수 있는 관을 설치하였다(Song 등, 1992).

슬러지에 오존을 주입할 때 발생하는 기포를 제거하기 위하여 투입된 슬러지의 높이에 맞게 14.5 cm × 5 cm의 Stainless steel로 제작된 직사각형의 패들을 설치하였다. 그리고, 이 패들을 0~3,000 rpm으로 조절할 수 있는 조절기가 부착된 Motor(E650MG, Reliance motion control, INC)에 연결 하였으며, 이는 반응기 상부에 설치하여 회전속도를 조절하면서 거품을 제거하였다.(Fig. 7)

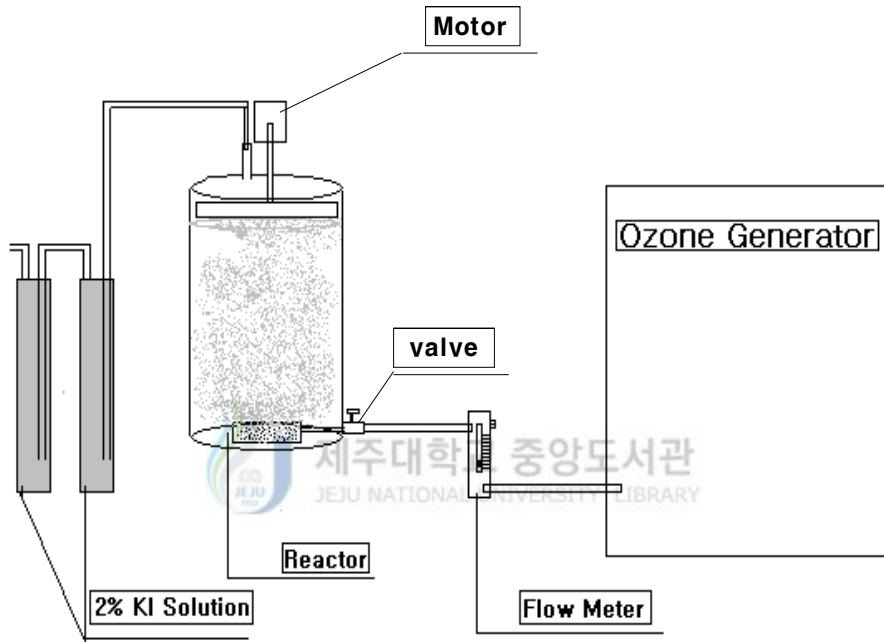


Fig. 7. Schematic diagram of experimental set by ozonation.

2) 실험방법

오존반응조 내에 투입되는 슬러지의 양은 4 L이며, 각 슬러지의 성상은 반응조 내에 투입되기 전에 측정하였다. 오존단독처리 외에 알카리 조건으로 맞추는 것은 Polyethylene재질의 20 L의 수조에 슬러지 10 L를 투입하여 pH meter(720A, Orion, Inc., Sensor: Orion 9107BN, Thermo Electron Corporation)로 측정하면서 2N-NaOH를 첨가하여 인위적으로 30분간 혼합하면서 pH 11로 조정하였다.

오존단독처리와 알카리처리 후의 오존처리 처리, 각각의 슬러지와 총 반응시간은 720분으로 하였으며, 시료채취는 120분 간격으로 하였다. 또한, 시료 채취는 반응조에 부착한 시료구를 통하여 120분마다 하였다. 그리고, 시료구에서 채취된 시료를 분석하는 동안 보관은 4 °C로 하였다.

반응조에 주입되는 오존양(Ozone Dose)에 따른 반응존내에서 반응되지 않고 배출되는 배오존을 측정하기 위하여 Standard method의 Semi-Batch method를 이용하였다. 이 실험방법은 반응조의 토출부를 만들어 여기에 연결된 250 mL의 두 흡수병내(Trap (A), Trap(B))에 2%의 중성KI용액 200 mL를 넣는다. 2% 중성의 KI용액은 오존과 반응하여 요오드를 생성하는데, 이 요오드를 2 N-H₂SO₄를 10 mL를 넣어 산성화하여 0.005 N-Na₂S₂O₃액으로 묽은 황상이 될 때 까지 적정한 후 전분지시약 1 mL를 넣어 청색이 된 시료를 무색이 될 때 까지 적정하여 식(19)에 의해 계산하여 오존의 농도를 측정한다. 본 연구에서는 티오황산나트륨의 농도를 0.005 N을 이용하였으나, 적정액의 양이 많이 들어가기 때문에 다른 연구(이 등; 2004, 이 등, 2000; 윤 등, 1999)에서는 0.1 N의 티오황산나트륨을 이용하는 경우도 있다.

$$Ozone\ Dose(mg/min) = \frac{(A + B) \times N \times 24}{t} \quad \text{식(18)}$$

A: mL titrant for Trap A,

B: mL titrant for Trap B,

N: Normal concentration of Na₂S₂O₃.

t: ozonation time, min

오존단독처리와 알카리처리 후 오존주입 후에 120분마다 총 720분 동안 반응된 시료는 그 성상을 알아보기 위하여 Standard Method의 방법을 사용하여 COD, TS, VS, T-N, T-P, SS가 측정되었다. 여기서 COD는 Closed reflex method의 원리를 이용하여 DR/2000의 방법으로 분석하였다. 이 방법은 직경1.5 cm, 높이 8.5 cm의 vessel에 소화용액인 중크롬산칼륨과 산화반응을 일으키는 황산은 용액이 Table 3에 의해 혼합되어 있는 상태에서 측정범위 0-1,500 ppm에 들어가게 시료를 희석하여 첨가하여 넣어 혼돈다. 그런 다음 가열블록(DRB 200, HACH, Inc.)에서 120분간 150 °C로 가열한 후 완전 방냉하여 DR/2000의 CODE 435로 하여 측정하였다. 그 외 슬러지의 고형물은 중량법을 이용하였으며, 그에 따른 Method는 Table 4에 나타내었다.

슬러지의 가용화율 및 가용화된 상등수의 성상을 표현하기 위하여 고형물과 액상을 분리하여 실험하였다. 그 방법은 우선 시료를 50 mL의 원심분리관에 약 50 mL 채워넣어 원심분리기(VS-4000, Vision Scientific, Co., LTD)로 30분간 3,000 rpm으로 원심분리한다. 그런 다음 상등액의 고형물을 완전히 제거하기 위하여 GF/C여지로 여과한 것을 시료로 한다. 여기서 T-N과 T-P는 이 시료를 이용하여 실험하였으므로, Soluble한 상태이다. 그러므로, 이후에는 T-N과 T-P를 Soluble T-N, T-P 또는 ST-N, ST-P로 표시한다. 여기서 T-N은 Standard method의 persulfate method를 이용하였고, T-P는 공정시험법상의 Ascorbic acid method를 이용하여 측정하였다.

Table 3. Sample and reagent quantities for various digestion vessels.

Digestion Vessel (mm)	Sample (mL)	Digestion Solution (mL)	Sulfuric Acid Reagent (mL)	Total Final Volume (mL)
16×100	2.5	1.5	3.5	7.5
20×150	5.0	3.0	7.0	15.0
25×150	10.0	6.0	14.0	30.0

Table 4. Measurement item and analyzer.

Item	Method	Analyzer
COD	Closed reflex, Colorimetric method	DR/2000 HACH, Inc.
TS	Total solids dried at 103-105℃	AR2140, OH AUS corp. USA
VS	Fixed and volatile solids ignited at 550℃	AR2140, OH AUS corp. USA
SS	Total suspended solids dried at 103-105℃	AR2140, OH AUS corp. USA
T-N	Persulfate method	UV/Vis spectrometer, Perkin Elmer precisely
T-P	Ascorbic acid method	UV/Vis spectrometer, Perkin Elmer precisely

IV. 결과 및 고찰

1. 오존에 의한 슬러지 감량화

1) 오존에 의한 슬러지의 고형물변화

하수처리장에서 발생하는 하수슬러지를 오존 반응기에 투입하여 오존주입 후 고형물의 변화에 대한 결과는 Fig. 8에 나타내었다. 본 연구에서 오존을 슬러지에 주입하는 시간은 총 720분으로 하였으며, 120분마다 성상의 변화를 관찰하여 오존농도(ozone dose, gO_3/gSS)에 따른 오존소모량의 변화로 나타내었다. (권 등, 2002; 식(18))

$$Ozonedose (gO_3/gSS) = \frac{FO \times FC \times t \times A}{SS \times V \times 100} \quad \text{식(19)}$$

FO: flow of ozone gas (Lair/min).

FC: Feed ozone concentration(mgO₃/L).

t : reaction time(min).

SS: suspended solids in samples(mg/L).

V: volume of sample(L)

A: absorbtion ratio(%)

그 결과 1차슬러지는 0.06 gO_3/gSS 까지 총고형물농도는 23,135 mg/L에서 18,184 mg/L로 21.4%감소하였고, 이에 따라 VS는 20.4%감소, DS는 59.6% 증가되었다. 그리고, 그 이후 총오존주입농도 0.1 gO_3/gSS 까지 총고형물은 약 4%씩 증가하였다. 잉여슬러지의 총고형물농도는 0.2 gO_3/gSS 의 오존이 주입되는 동안 11,820 mg/L에서 6,437 mg/L로 45.5%의 감소율을 보였으며, 이에 따라 VS와 DS는 각각 58.2% 감소, 71.1% 증가되었다. 그리고, 혼합슬러지에 오존 0.15 gO_3/gSS 를

주입할 때 총고형물의 농도는 15,685 mg/L에서 10,320 mg/L로 34.2% 감소되었으며, VS 및 DS는 각각 38.3%감소, 67.8% 증가 되었다.

총 반응시간동안 1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지의 오존소모율은 각각 81.8%, 83.3%, 82.3%를 보였으며, 각 슬러지별로 오존의 주입량이 다르게 나타났다. 그 이유는 각 슬러지를 비교해 볼 때 특성상 고형물의 농도가 다르기 때문이다. 또한, 1차슬러지의 경우는 잉여슬러지와 혼합슬러지와 비교하여 볼 때 총 반응시간 동안 낮은 제거율을 보였는데, 이는 1차슬러지의 고형질의 농도가 높아서인 것으로 생각이 된다.

1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지 각각의 고형물의 농도가 감소함에 따라 휘발성고형물의 농도도 감소되었으며, 이에 따라 용존성 고형물은 증가되었다. 이는 오존의 슬러지에 대한 산화작용으로 1차슬러지의 고형물 및 잉여슬러지의 미생물 세포가 파괴되어 고형물의 입경이 적어져 용존성 고형물로 전환되어 부유고형물의 양이 감소되고, 용존성고형물의 양이 증가 되기 때문이다(이 등,2003; 송 등, 2003).



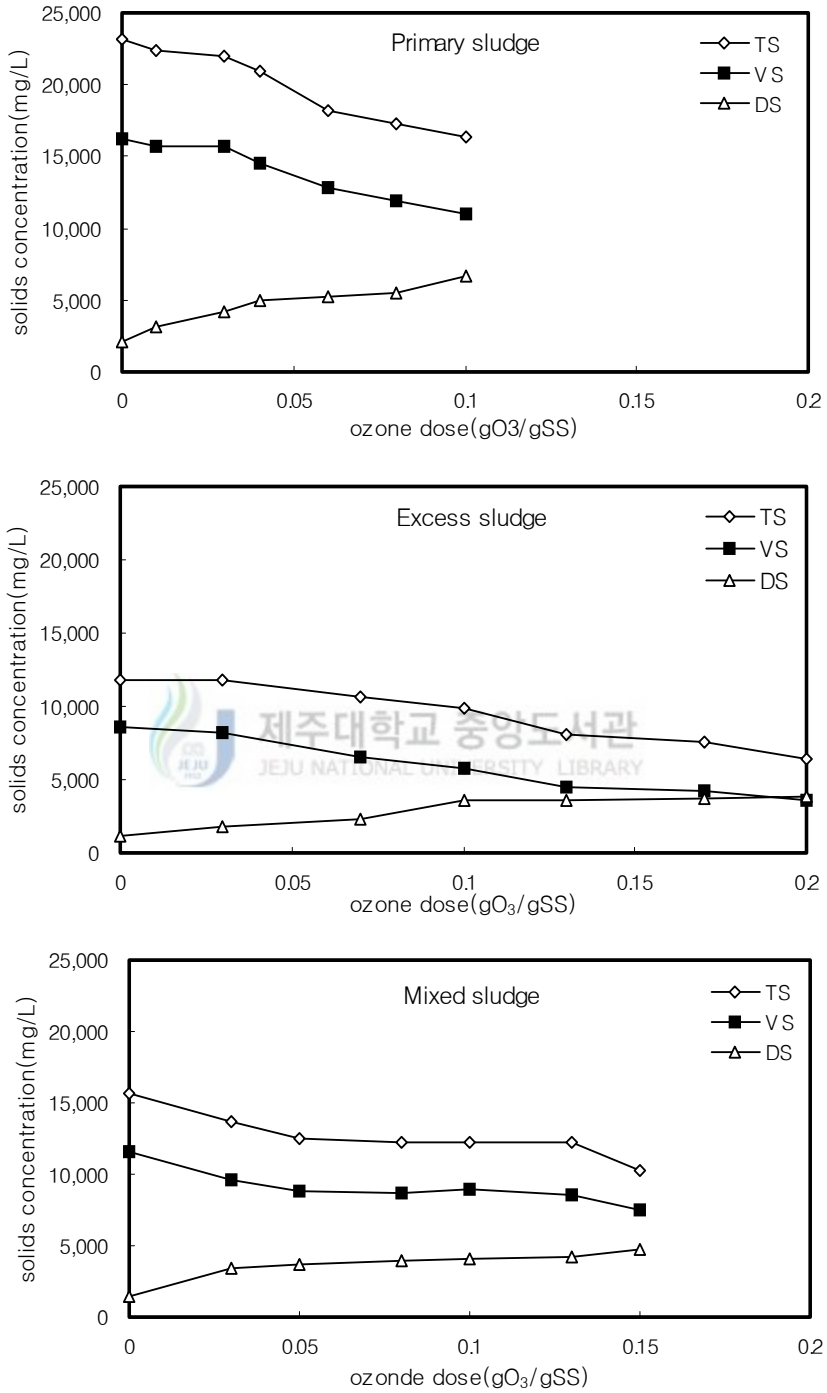


Fig. 8. Variation of solids in sewage sludge by ozonation.

2) 오존에 의한 유기물의 변화

유기물의 변화는 용존상태의 물질을 측정된 것으로 TCOD, SCOD, ST-N, ST-P로 분석하였다. 1차슬러지, 2차슬러지, 혼합슬러지는 총 반응시간 720분동안 오존주입량이 각각 0.10 gO₃/gSS, 0.20gO₃/gSS, 0.15g O₃/gSS였다.

오존 주입량별로 pH의 변화는 1차슬러지의 경우는 많이 감소되는 반면, 잉여슬러지는 1차슬러지에 비해 감소율이 좋지 못하였는데, 이는 오존의 자기분해 반응을 방해하는 물질이 생겨나거나 존재하기 때문인 것으로 생각된다.(Fi.9, 강, 1999; 임, 2003)

1차슬러지, 잉여슬러지 및 혼합슬러지는 각각 초기 TCOD농도가 22,900 mg/L에서 15,150 mg/L로 33.8%, 10,250 mg/L에서 6,007 mg/L로 41.4% , 15,175 mg/L에서 9,925 mg/L로 34.6%감소되었다. 이에 따라 각 슬러지의 SCOD는 53.8%, 50.9%, 44.4% 증가되었다. 그러나, 가용화율은 다른 연구들(Weemaes 등, 2000; 이 등, 2005)에서는 잉여슬러지에 대해 36%정도로 나타나는 것과 비교하여 볼 때, 본 연구에서는 1차슬러지, 잉여슬러지, 그리고 혼합슬러지 각각 1.1%, 3.2%, 0.6%으로 낮게 나타나는데, 이는 원심분리한 상등액을 가지고 다시 GF/C로 여과한 여액을 시료로 사용하였기 때문으로 생각이 된다.

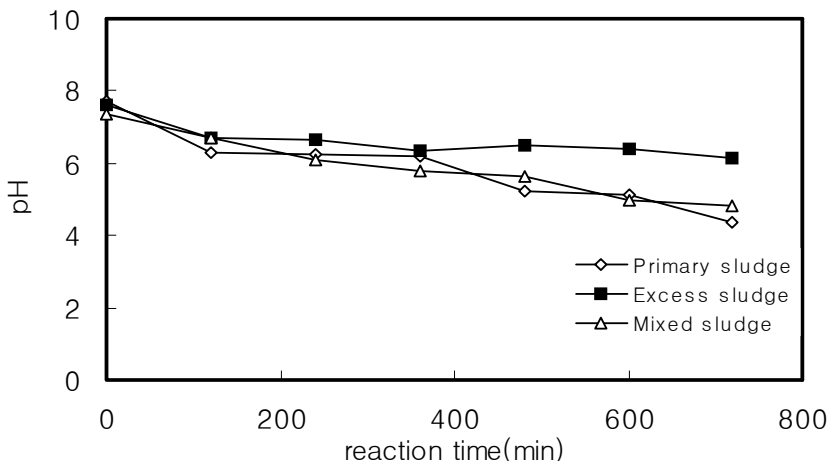


Fig. 9. Variation of pH in sewage sludge by ozonation.

각 슬러지의 유기물의 변화는 고형물의 변화와 비슷하게 이루어지고 있으며, TCOD와 VS의 감소됨에 따라 고형물이 감소되는 것은 오존에 의한 유기물의 산화에 의한 것과 고형물 및 미생물세포의 파괴로 인한 가용화에 대한 것이다.

유기물의 변화에 따라 질소화합물과 인화합물의 거동을 SCOD실험을 하기 위한 시료를 가지고 측정하였다. 이는 가용화된 총질소(ST-N), 총질소(ST-P)로 하였으며, SCOD가 증가됨에 따라 ST-N과 ST-P도 증가되었다. 이 역시 고형물과 미생물세포의 질소화합물과 인화합물이 분해 되기 때문인 것으로 생각이 된다.



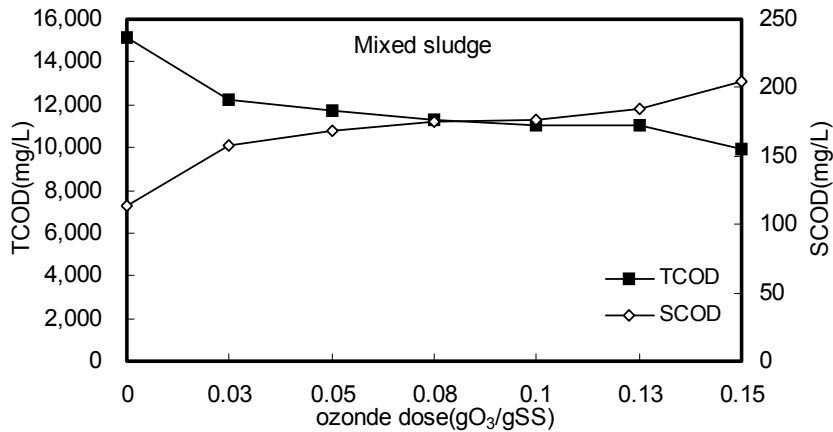
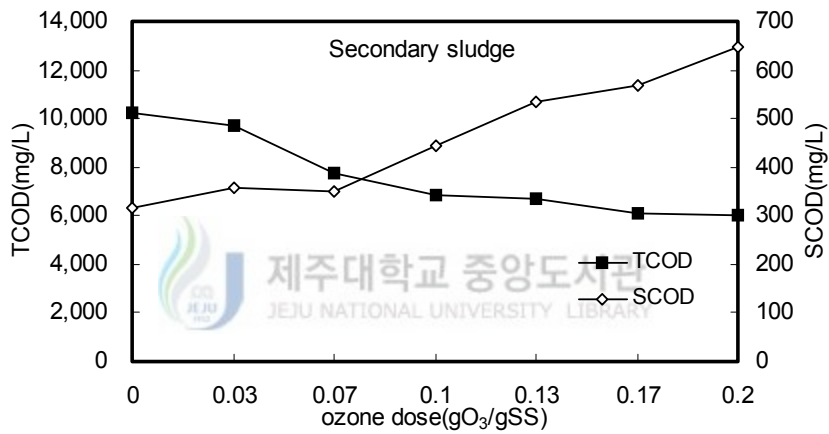
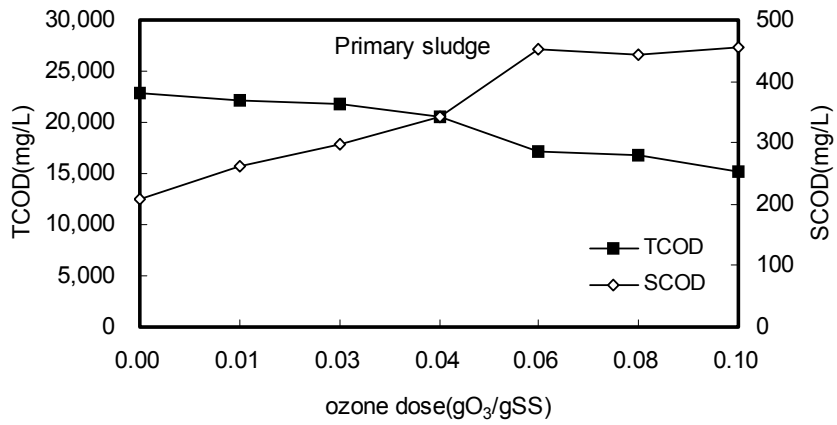


Fig. 10. Variation of COD in sewage sludge by ozonation.

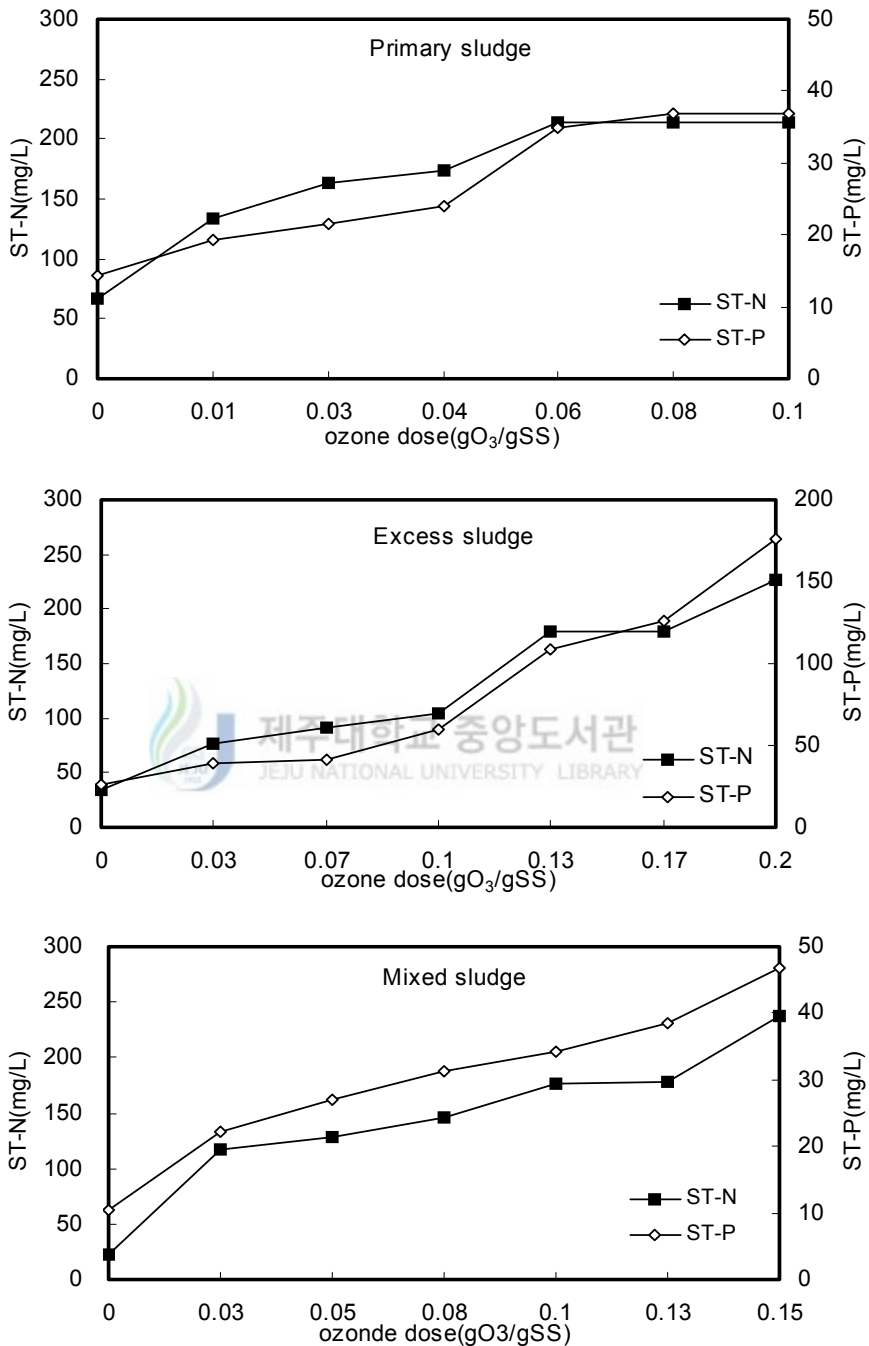


Fig.11. Variation of soluble T-N, T-P on sewage sludge by ozonation.

3. 알카리처리와 오존을 병합처리 하였을 때의 슬러지 감량화

1) 알카리와 오존의 병합처리시 고형물의 변화

알카리와 오존의 병합처리에 대한 연구는 많이 이루어지고 있으며(장 등, 2003; 권 등, 2003), 이러한 연구들에서 보면, 오존만 단독 처리하는 것보다는 알카리 처리와 병행하여 처리하는 것이 더 효과적인 것으로 나타났다. 또한, 후속적인 알카리 처리보다는 오존처리 전단계로 처리하는 것이 더 좋게 나타난다고 하였다.

그래서 본 연구에서는 슬러지내 오존 투입 전에 슬러지를 pH를 11로 조정하여 반응기 내에 투입하여 실험하였으며, 반응시간 및 반응조건은 오존단독으로 처리한 경우와 같은 조건으로 실험하였다. 그 결과 1차슬러지에 720분동안 반응된 오존량은 0.11 g O₃/gSS이었으며, 이 때 고형물은 25,315 mg/L에서 15,847 mg/L로 37.4%감소되었으며, 이에 따라 휘발성고형물은 37.7%감소되었다. 그리고, 잉여슬러지에 주입된 오존은 0.14 gO₃/gSS로 고형물이 14,885 mg/L에서 6,771 mg/L로 54.5 %감소되었으며, 휘발성고형물은 62.5%감소되었다. 또한, 혼합슬러지는 오존주입량 0.16 gO₃/gSS에서 고형물이 16,325 mg/L에서 13,010 mg/L로 37.4%감소되었다. 이는 오존의 산화력에 의해 고형물 및 잉여슬러지의 미생물 세포의 파괴로 인한 것으로 생각이 되며, 이에 따라 1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지는 각각 67.9%, 58.7%, 79.8%의 용존고형물을 생성했다. 이는 총고형물에서 총부유물질을 뺀 값으로 계산되었으며, 이로 인한 결과와 유기물의 변화를 비교해 볼 때 비슷한 경향을 보이는 것으로 보아 고형물이 용해됨을 알 수 있다.

Fig. 12에서 보면, 오존처리만 한 것보다 초기의 반응이 급하게 이루어짐을 알 수 있는데, 이는 오존이 알카리 조건에서 오존의 자기 분해 반응이 빨라져 산화력이 오존 자체보다 강한 OH radical이 많이 생성되어서 인 것으로 판단된다.

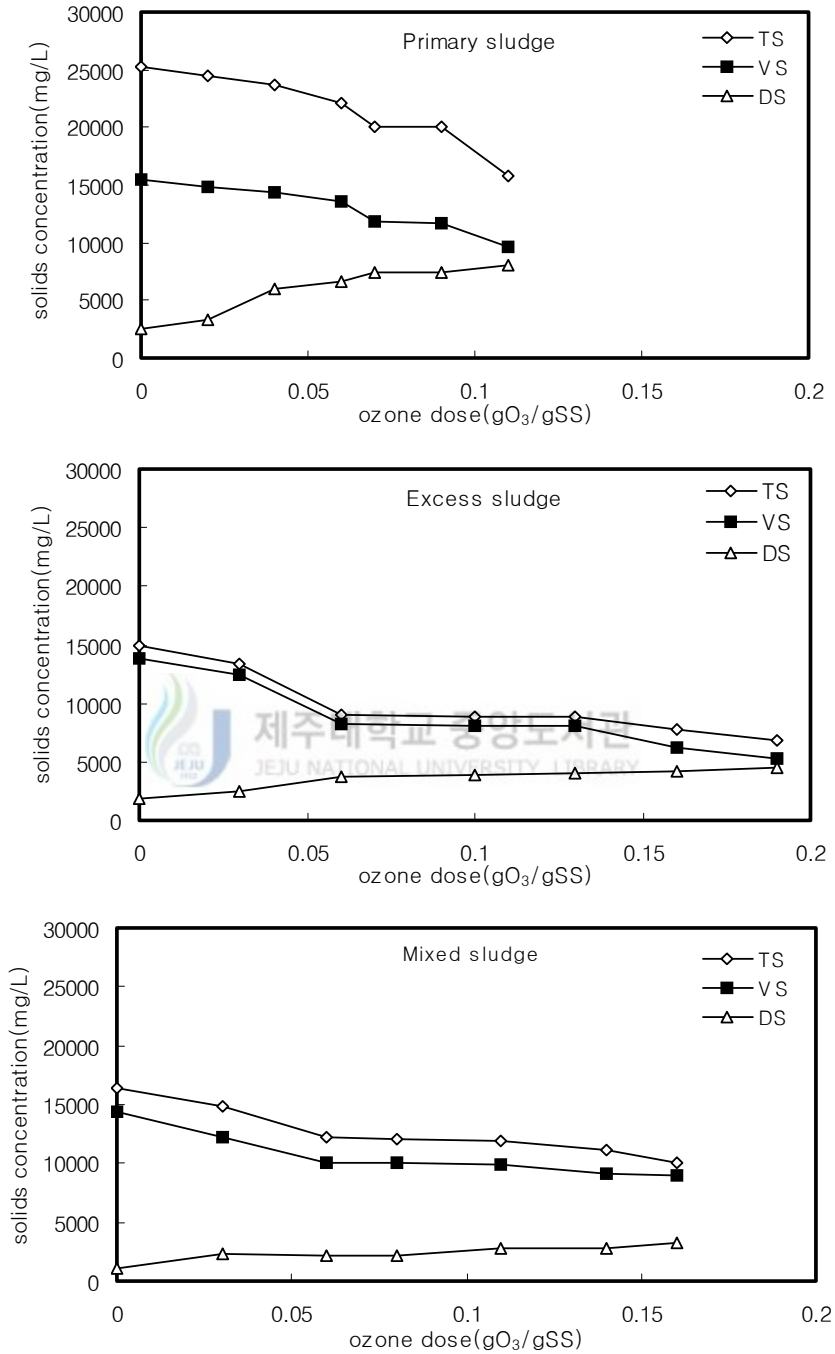


Fig. 12. Variation of solids in sludge by combination of alkaline and ozone treatment.

2) 알카리와 오존의 병합처리시 유기물 변화

Fig. 13에서 보면, 오존 주입 120분까지는 pH의 강하가 급하게 낮아졌으나, 그 이후 최종반응까지 pH 8이하로 떨어지지 않았다. 이는 알카리 조건에서 오존이 초기에 자기 분해 및 유기물의 산화가 빠르게 진행되었기 때문이다.

1차슬러지와 잉여슬러지 그리고 혼합슬러지의 COD는 각각 19,850 mg/L에서 12,525 mg/L로 36.9% 감소, 14,250 mg/L에서 6,475 mg/L로 54.6%감소, 그리고 15,625 mg/L에서 12,457 mg/L로 20.3%감소하였다. 이에 따라 SCOD 농도도 각각 47.1%, 36.2%, 29.1%의 증가율을 보인다. 이는 오존의 산화력에 의해 슬러지 내 유기물질이 분해되어 COD의 농도가 감소되고, 슬러지의 고분자유기물 및 세포벽이 산화되어 용출됨으로써 SCOD 농도가 증가되는 것으로 보인다. 이는 오존의 산화력에 의해 1차슬러지 및 잉여슬러지의 저분자 휘발성지방산(VFAs)이 산화됨으로써 TCOD는 감소되고, 고분자 유기물이 저분자 물질로 전환됨에 따라 SCOD가 증가된다고 판단되어 진다.(이 등, 2003)

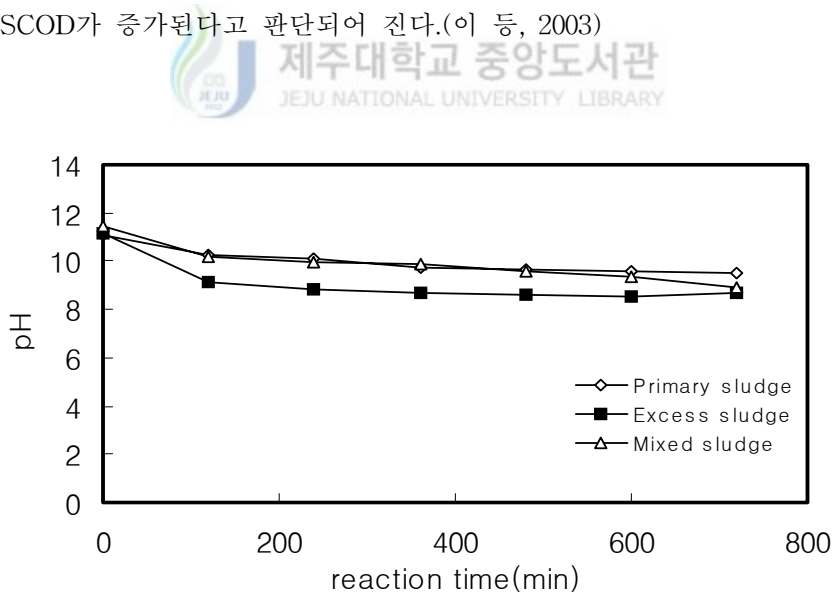


Fig. 13. Variation of pH in sludge by combination of alkaline and ozone treatment.

SCOD가 증가됨에 따라 상등액 중의 질소화합물과 인화합물의 변화를 보았다. 그 결과, 1차슬러지, 잉여슬러지 그리고 혼합슬러지의 T-N의 증가율은 각각 79.0%, 85.7%, 93.4%로 나타났으며, T-P의 증가율은 각각 58.6%, 35.2%, 63.2%로 나타났다. 이 역시 오존산화에 의해 고형물 및 세포가 용출됨으로써 슬러지내의 질소화합물과 인화합물이 분해된 것으로 생각이 된다.



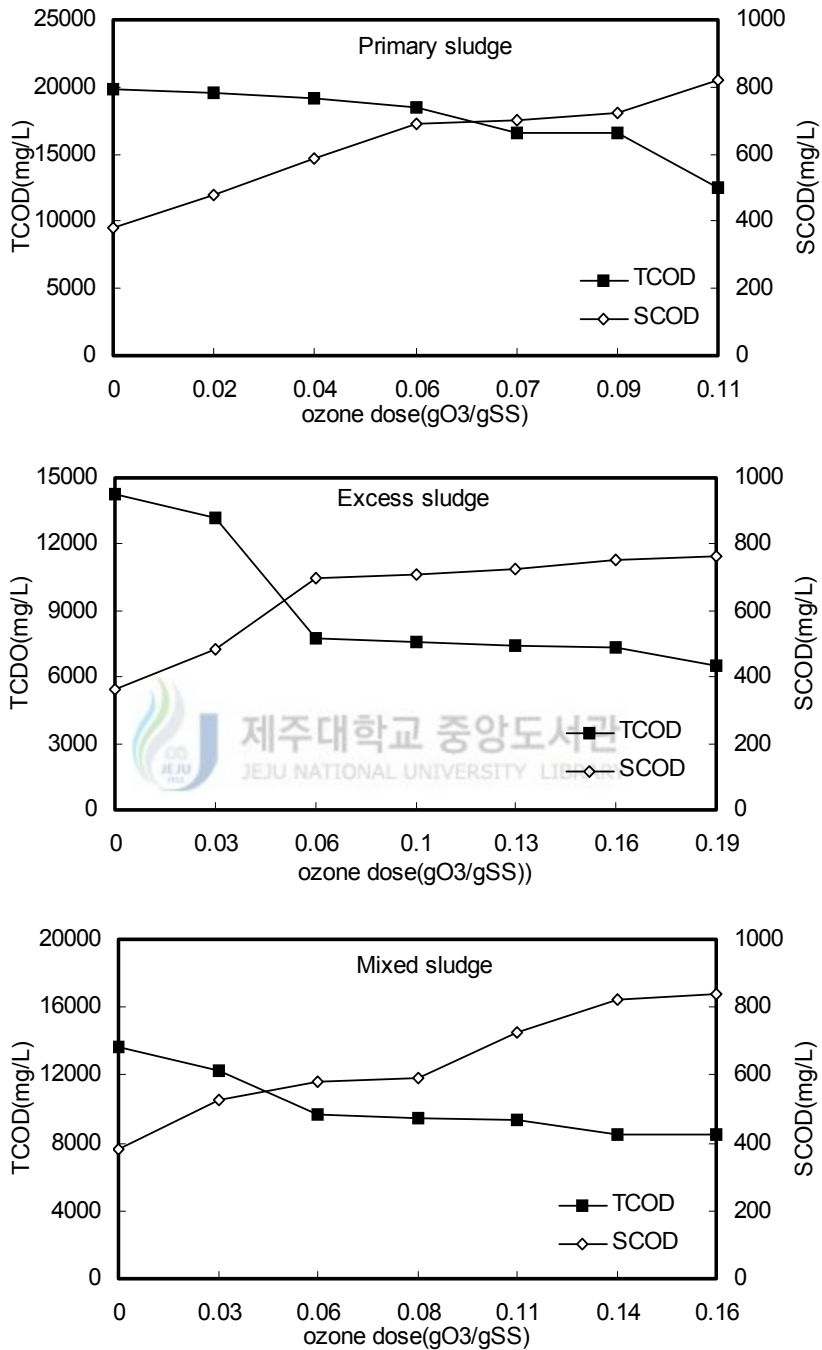


Fig. 14. Variation of COD in sludge by combination of alkaline and ozone treatment.

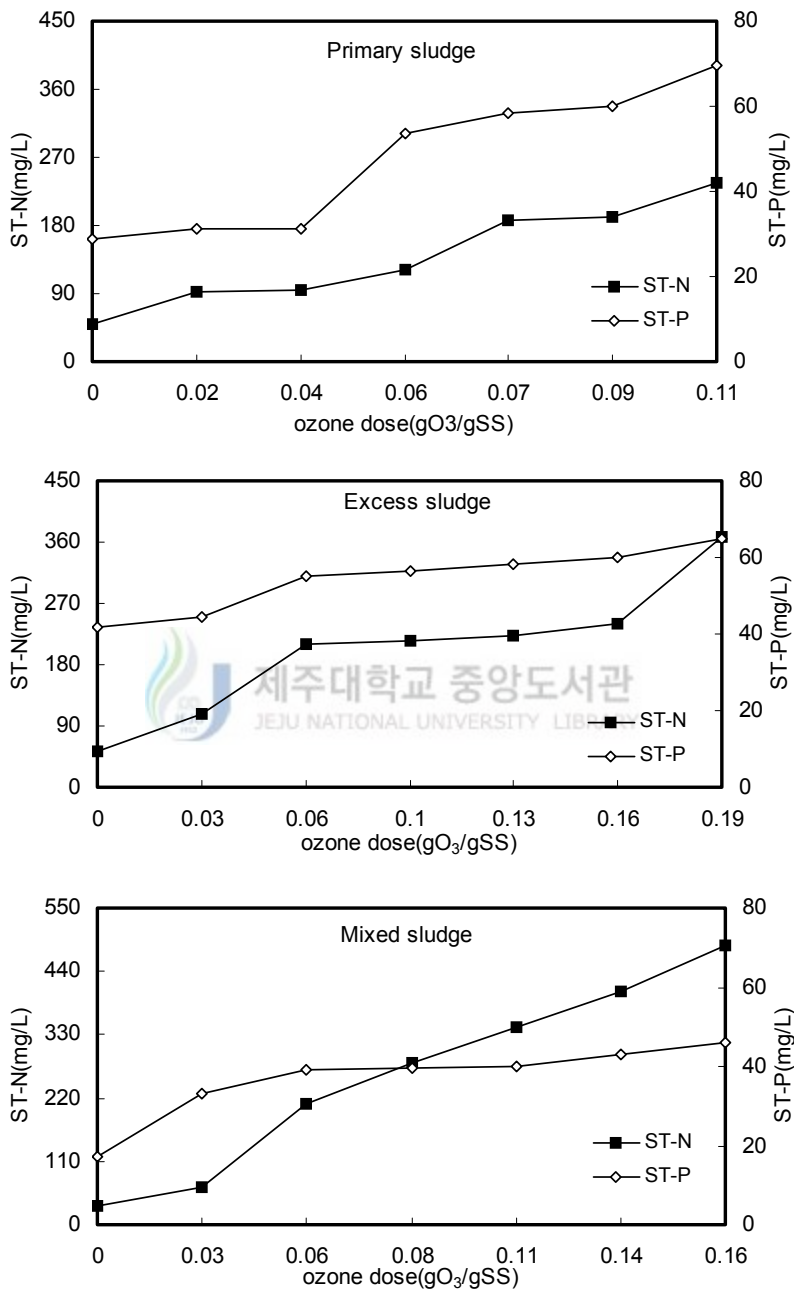


Fig. 15. Variation of soluble T-N and T-P on sludge by combination of alkaline and ozone treatment.

4. 오존단독처리와 알카리 와 오존의 병합 처리에 대한 비교

슬러지 단독처리시 오존소모율은 1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지가 80% 이상을 보이지만, 1차슬러지의 경우 360분이상이 되어야 70%이상의 소모율을 볼 수 있었는데 이는 1차슬러지가 잉여슬러지나 혼합슬러지에 비해 고형물의 농도가 높기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 알카리처리와 오존의 병합처리 시에는 초기부터 모든 슬러지가 80%이상의 소모율을 보이는 것으로 보아서 오존이 알카리 조건에서 자기 분해 반응이 빠르게 진행되기 때문으로 생각된다.

1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지 각각의 오존 주입량은 총 반응시간 720분 동안 슬러지에 오존만 주입한 경우의 오존농도가 각각 0.10 gO₃/gSS, 0.20 gO₃/gSS, 0.15 gO₃/gSS 였으며, 알카리 처리한 경우에 오존을 주입하는 경우도 각각 0.11 gO₃/gSS, 0.19 gO₃/gSS, 0.16 gO₃/gSS 였다. 그렇기 때문에 오존과 알카리와 오존처리를 병합한 것에 대해 비교가 가능하다고 판단되어져서 이에 대한 효율을 보았다.

그 결과, 오존처리보다 알카리와 오존을 병합하여 처리한 것의 1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지의 고형물의 제거율이 각각 8.1%, 9.0%, 4.5% 향상되었다. 또한, TCOD의 경우도 각각 3.1%, 13.2%, 3.3%의 좋은 제거효율을 보였다. 이 결과로 보아 고형물 및 미생물 세포의 분해는 알카리 조건에서 오존의 분해 반응이 빠르게 진행 됨에 따라 유기물 분해도 빠르게 이루어짐을 알 수 있다. 이는 장 등(2003), Fernando 등(2001)의 연구에서 오존주입 전에 알카리 처리를 하였을 때에 슬러지의 유기물 분해와 고형물의 제거효율이 좋아 졌다는 경향과 비슷하게 나타남을 알 수 있다.

본 연구에서 오존만 처리한 것보다 알카리와 오존을 병합처리한 것의 pH의 강하가 적게 일어나 생물학적처리 전에 pH 조정에 의한 약품투입을 할 필요가 없어서 경제적인 것으로 생각이 된다. 또한, 알카리와 오존을 병합처리한 것의 실험에 사용된 슬러지 중 잉여슬러지의 고형물 및 유기물의 제거효율이 제일 좋게 나타남을 알 수 있는데, 이는 오존처리만 할 경우의 산화력 보다 알카리와 오존의 병합처리할 때의 산화력이 더 강한 것을 의미한다. 그리고, 각각의 오존주입

농도가 다르게 나타나는 것은 슬러지의 고형물농도에 따른 차이에 의한 것이며, 이에 따라 1차슬러지 및 혼합슬러지의 오존주입농도가 잉여슬러지에 비해 낮았다. 그렇기 때문에 오존주입농도를 높이면, 1차슬러지와 잉여슬러지의 혼합처리도 가능할 것으로 보여지며, 최근에 잉여슬러지 처리 공정에만 적용되고 있는 알카리와 오존의 병합처리를 혼합슬러지에도 적용할 수 있을 것이라고 생각된다.



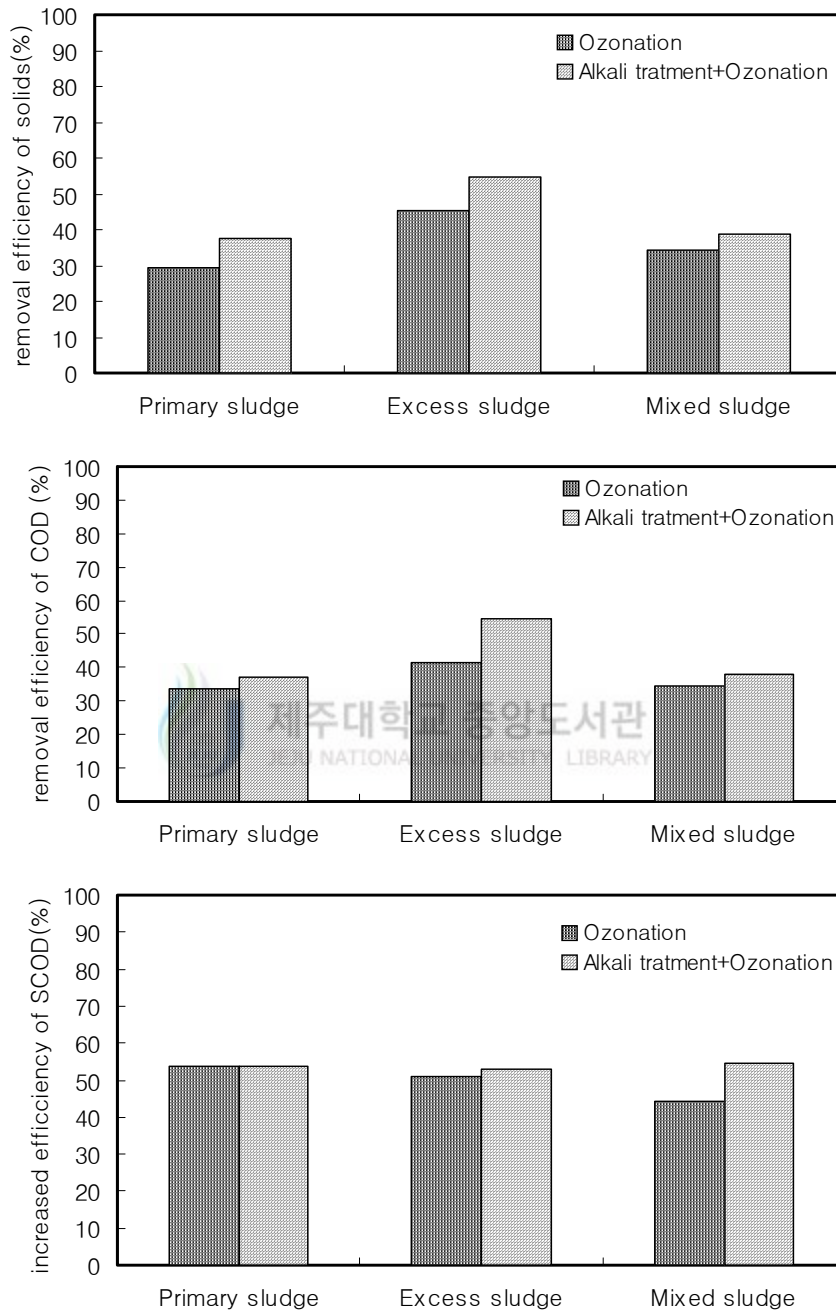


Fig.16. Compare ozonation with alkaline and ozone treatment((a): variation of lost solids, (b): variation of lost TCOD, (c): variation of increased SCOD).

V. 결 론

본 연구에서는 오존, 알카리와 오존의 병합처리를 통한 1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지를 대상으로 감량화에 따른 특성 변화를 보았다. 또한, 이 두 공정의 슬러지의 고형물 제거 및 유기물 제거효율의 비교와 최근에 잉여슬러지에 상용화 되고 있는 알카리와 오존처리의 적용이 다른 슬러지에서도 가능한지의 여부에 대해 연구하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지에 오존을 각각 0.10, 0.20 및 0.15 g O₃/gSS을 주입하였을 때 TCOD가 각각 33.8%, 41.4% 그리고 34.6%로 제거됨에 따라 SCOD가 53.8%, 50.9%, 44.4%로 증가되었다.
2. 슬러지가 감량화됨에 따라 1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지에 대해 ST-N은 각각 68.7%, 84.7%, 그리고 90.7% 증가하였고, ST-P 농도도 각각 60.9%, 85.0% 그리고 77.8%로 증가하는 경향을 보이며, 이에 따른 고도처리가 필요할 것으로 보인다.
3. 오존만 처리하였을 경우 1차슬러지, 잉여슬러지 및 혼합슬러지에 0.10, 0.20, 0.15 gO₃/gSS로 주입될 때 TS기준으로 슬러지의 감량화는 29.3%, 45.5%, 34.2%로 제거되었으며, 알카리와 오존의 병합처리 하였을 경우는 37.4%, 54.5%, 38.6%을 보였다. 이러한 결과로 오존만 주입하는 경우보다 보다 병합처리하였을 경우 1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지 감량화가 8.1%, 9.0%, 4.5% 향상되는 것을 알 수 있었으며, 이로 인해 1차슬러지와 잉여슬러지의 혼합형태로도 처리효율을 높일 수도 있을 것이다.
4. 오존농도를 잉여슬러지와 같은 조건으로 혼합슬러지에 주입한다면, 슬러지의

고형물 감소율이 50%이상으로 향상되어, 하수처리장에서 발생하는 전체 슬러지의 양을 줄일 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

5. 오존처리만 하는 경우보다 알카리와 오존을 병합하여 처리하는 경우 pH의 강하를 막아 혐기성소화조에 주입 전에 pH의 조정을 할 필요가 없으며, 슬러지의 감량화율도 증가하였다. 이러한 결과로 알카리와 오존을 병합하여 슬러지를 처리하였을 경우가 슬러지 처리공정의 경제적인 방법으로 생각되며, 이에 따른 1차슬러지와 잉여슬러지의 혼합형태로 처리도 가능할 것으로 기대할 수 있다.



참 고 문 헌

- 강광남, 2001, 도시하수슬러지의 초음파 분해 특성, 단국대학교 대학원 박사학위 논문, 161 pp.
- 강준원, 1993, 오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화처리공정의 Kinetic에 관한 연구(I), 대한환경공학회, 15(2), 501-510.
- 강창민, 김봉근, 김인수, 김병태, 2001하수슬러지의 혐기적 소화효율 향상을 위한 전처리 효과, 폐기물자원화, 9(1), 90-98
- 최동진, 방중현, 박희경, 1998, Humic acid를 포함한 상수의 오존처리에 따른 Aldehyde류의 생성에 관한연구, 대한환경공학회, 20(3), 385-396.
- 강현식, 1999, 오존/초음파에 의한 산업폐수처리 연구, 순천대학교 대학원 석사학위논문, 57pp.
- 권재현, 류성호, 박기형, 안규홍, 염익태, 이용훈, 2002, 오존처리에 의한 하수슬러지의 감량화, 상하수도학회지, 16(2), 153-160.
- 강용태, 조용현, 장성부, 최선영, 2004, 오존을 이용한 하수2차처리수의 처리 및 슬러지 감량화에 관한 연구, 수처리기술, 12(2), 9-16.
- 권재현, 류성호, 박기영, 안규홍, 염익태, 이용훈, 2002, 오존처리에 의한 하수슬러지의 감량화, 상하수도학회지, 16(2), 153-160.
- 권재현, 김봉준, 김민규, 염익태, 김형수, 2003, 전처리방법에 따른 하수슬러지 가용화 연구, 상하수도학회지, 17(4), 567-573.
- 김영욱, 이상익, 황명기, 박지호, 2005, 슬러지 탈수성 증대를 위한 초음파의 활용, 대한토목학회논문집, 25(1), 0-5.
- 김정래, 심상준, 최수형, 염익태, 2004, 호소 전처리를 통한 슬러지 저감, 한국생물공학회지, 19(2), 93-97
- 신경숙, 2002, 하수슬러지의 효율적인 처리를 위한 전자빔 응용, 충남대학교 대학원 박사학위논문, 200pp.
- 윤용수, 배철호, 최석순, 2002, 오존과 초음파에 의한 도시하수슬러지의 처리특성,

- 공업화학, 13(7), 728-734.
- 윤정효, 임정아, 김영탁, 박태주, 김동윤, 1999, 오존화에 의한 Microcystin-LR 분해 특성, 대한환경공학회지, 21(4), 711-718.
- 이동석, 정영립, 2000, 화학적 산화법에 의한 부식산의 분해처리 기술에 관한 연구(II), 한국분석과학회, 13(2), 241-249
- 이양규, 김갑진, 2004, 상하수도공학, 보문사, 677-721
- 이진우, 최훈창, 최정동, 정경영, 전석주, 권수열, 안영호, 2005, 도시하수슬러지의 농축과 탈수: 1차와 2차슬러지의 분리 및 혼합처리특성비교, 대한환경공학회, 27(1), 93-100.
- 이창근, 황은주, 강성재, 빈정인, 이병현, 2004, 오존을 이용한 하수슬러지의 감량화와 안정화, 한국물환경학회지, 20(3), 290-295.
- 이홍구, 2002, 하수처리장 방류수 재이용을 위한 고급산화공정평가, 연세대학교 대학원 석사학위논문, 60pp.
- 임덕수, 2002, 오존을 이용한 하수처리수의 소독에 관한 연구, 동아대학교 산업대학원 석사학위논문, 61pp.
- 임정아, 2003, 용존 오존의 분해특성과 총괄 분해 속도 상수, 대한환경공학회, 25(11), 1394-1399.
- 장은수, 최영균, 김형수, 염익태, 2003, 하수슬러지의 전처리가 슬러지의 생분해성에 미치는 영향, 상하수도학회지, 17(5), 633-639.
- 정은영, 김혜숙, 장동순, 나은수, 김형수, 2003, 하수슬러지 처리를 위한 필터프레스의 최적 운전조건 연구, 대한환경공학회 2003 추계학술연구발표회 논문집, 1100-1104
- 차호영, 2004, 오존 분해 기술을 이용한 슬러지 감량화 및 자원화 기술, 유기물자원화, 12(2), 32-39.
- 한금석, 남영우, 2005, 펜톤 산화에 의한 하수 슬러지로부터 유기산 생성에 관한 연구, 대한환경공학회, 27(2), 184-190
- 해양수산부 해양정책국 해양보전과, 2002, 하수슬러지 해양투기금지 계획 및 전망, 폐기물자원화, 10(3), 13-16.

- 홍성민, 김창영, 이용두, 2005, 오존을 이용한 하수슬러지 감량화에 관한 연구, 환경과학회, 2005년 가을 학술발표회 발표논문집, p.499
- 홍준석, 임병란, 안규홍, 맹승규, 2004, 폐슬러지 감량화 및 재활용을 위한 오존처리시 하수슬러지내의 미생물 군집구조의 변화, 상하수도학회지, 18(1), 59-65.
- 환경부, 2003, 하수슬러지 처리의 문제점 및 추진대책(직매립 금지 대응관련)
- 환경부, 2005, 하수도통계.
- 황경사, 김문호, 배윤선, 박철휘, 2005, 하수슬러지 농축 및 탈수성에 미치는 오존의 영향, 상하수도학회지, 19(6), 800-808
- 宗宮 功, 1989, オゾン利用水處理技術, 公害技術對策同友會, 61-72.
- 曾 道勇, 渡邊智秀, 慶邊智秀, 黒田正和, 2005, 超音波と電解を併用した下水汚泥の減溶化處理 特性, 2005日本水環境學術發表大會, 第39回 日本水環境學會年會講演集, p.73.
- 荻野和未, 藤重 昌生, 田部井 康一, 黒田正和, 2005, 種の余剩汚泥のオゾンによる減溶化, 2005日本水環境學術發表大會, 第39回 日本水環境學會年會講演集, p.48
- APPA, AWWA, WPC, 1995, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- EPA Guidance Manual, 1999, Alternative Disinfectants and Oxidants, 3-1~3-42.
- Emine Ubay Cokgor, Idil Arslan Alaton, Ozlem Karahan, Serdar Dogruel, Derin Orhon, 2004, Biological treatability of raw and ozonated penicillin formulation effluent, Journal of Hazardous Materials, B116, 159-166.
- Fernando J. Beltran, Juan F. Garcia-araya and Pedro M. Alvarez, 2000, pH sequential ozonation of domestic and wine-distillery wastewaters, Wat. Res. 35(4), 929-936.
- Jesus Beltran-Heredia, Hoquin Torregrosa, Joaquin R Dominguez and Juan

- Garcia, 2000, Ozonation of black-table-olive industrial wastewaters: effect of an aerobic biological pretreatment, *Journal of Chemical Technology and BioTechnology*, 75, 561-568.
- Jone Wiley & Sons, 1982, Ozonization manual for water and wastewater treatment, A Wiley-Interscience Publication, pp. 57-62, pp. 93-95, pp.151-153.
- Lee J. W., H. -Y. Cha, K. Y. Park, K. -G. Song and K. -H. Ahn, Operational strategies for an activated sludge process in conjunction with ozone oxidation for zero excess sludge production during winter season, *Wat. Res.*, 39, 1199-1204.
- Li Y-.Y. and T. Noike, 1992, Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment, *Wat. Sci. Tech.*, 26(3-4), 857-866.
- Mustranta A. and L. Viikari, 1993, Dewatering of activated sludge by an oxidative treatment, *Wat. Sci. Tech.* 28(1), 213-221.
- Mukherjee S. R. and A. D. Levine, 1992, Chemical solubilization of particulate organics as a pretreatment approach, *Wat. Sci. Tech.*, 26(9-11), 2289-2292.
- Onyeche T. I., O. Schlater, H. Bormann, C. Schroder, M. Sievers, 2002, Ultrasonic cell disruption of stabilised sludge with subsequent anaerobic digestion, *ultrasonics*, 40, 31-35.
- Song J. J., N. Takeda and M. Hiraoka, 1992, Anaerobic treatment of sewage sludge treatment by catalytic wet oxidation process in upflow anaerobic sludge blanket reactors, *Wat. Sci. Tech.*, 26(3-4), 867-875.
- Samanth F. Curran, Marie A. Amoruso, Bernard D. Goldstein and Richard A. Berg, 1984, Degradation of soluble collagen by ozone or hydroxyl radical, *Biochemical Societies*, 176(1), 155-160.

Weemaes M., H. Grootaerd, F. Simoens and W. Verstraete, 2000, Anaerobic digestion of ozonized biosolids, Wat. Res., 34(8), 2330-2336.



감사의 글

2005년 겨울의 끝자락에서 부족하나마 저의 노력의 결실인 이 논문을 만들게 되었습니다. 석사 2년 동안 실험실에서 실험하면서 밤도 세고, 밥도 지어 먹고, 그렇게 지내던 것 같습니다. 이런 게으른 저에게는 아주 큰 경험들이 되었습니다. 사실, 생활하는 습관도 많이 달라졌으니깐요. 4계절이 2번 바뀌는 동안에 많은 것을 보고, 배우고 갑니다. 지면이 좀 남아서 이런 제가 이 자리까지 올 수 있게 해준 분들에게 고마운 마음을 전하고자 몇 자 적어봅니다.

학부생때부터 실험실에서 저에게 많은 가르침과 아껴주고, 보살펴주신 스승님이신 이용두 교수님에게 우선 감사의 말을 전하고 싶습니다. 사실, 제가 많이 부족한 탓에 마지막 까지 교수님의 속을 많이 태웠던 것 같습니다. 이 글을 빌어 죄송함과 고마움을 동시에 전하고자 합니다. 그리고, 논문 심사하는 내내 많은 걱정을 해 주신 감상규 교수님과 조은일 교수님, 항상 모자란 점이 있으면 엄하게 꾸짖으시는 허목 교수님, 언제나 인자하신 허철구 교수님, 그리고 삶의 진로와 가르침을 주시는 오운근 교수님, 저희에게 언제나 열심히 그리고 논리적인 면에 대해 강조하시고 가르쳐 주시는 이기호 교수님께도 감사한 마음을 전합니다.

또, 논문 쓰는 내내 옆에서 도와주신 대전에 있는 실험실 왕 선배님이신 고인범 선배님, 그리고 서울에서 지하수 연구에 몰두하는 승규형, 논문 쓰는 법에 대해 자상하게 가르쳐 준 경호형, 우리실험실의 박사과정을 하고 있는 희경이 누나, 서로 격려하며 힘을 실어준 입학동기인 경연, 미란, 석사에 입문한 친구 득영이, 상일이형, 실험하는데 도와준 후배 동명이, 수윤이, 경봉이, 선영이, 저에게 아낌 없는 격려를 해준 이번에 박사가 되는 류성필 선배님 등, 다 적지는 못하지만, 고마움을 전하고자합니다.

또, 속만 썩인 아들을 낳아주시고, 키워주신 아버지와 어머니께 깊은 감사를 드리며, 사랑한다고 전하고 싶습니다. 그리고, 동생 선이도 옆에서 오빠가 논문 쓴다고 많이 잘 못해 주었는데, 미안한 마음을 전합니다.

이제 새해가 밝아 옵니다. 모두에게 좀 더 좋은 일만 있고, 언제나 건강하기를
바랍니다.

2006년의 동녘하늘 바라보며...

홍성민



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY