

오존을 이용한 하수슬러지의 감량화 특성 연구

이용두 · 홍성민

제주대학교 해양과학부

Reduction of Sewage Sludge by Ozonation

Yong-Doo LEE, Sung-Min HONG

Dep. of Civil & Environmental Engineering, Cheju National University

**Dep. of Environmental Engineering, Cheju National University*

In this study, ozone was adopted for reduction of sewage sludge from the municipal sewage treatment plant. The sewage sludge used in the experiments was primary, excess sludge and a mixture of the two. The sludge cells and particles were disrupted by ozonation resulting in the reduction of TS and VS concentration.

In the case of the primary sludge with a ozone feed concentration of 0.10 gO₃/gSS when TS, VS and TCOD reduction ratio were 29.3%, 37.7% and 33.8%, respectively. In the case of the excess sludge with a ozone feed concentration of 0.20 gO₃/gSS when TS, VS and TCOD reduction ratio were 45.5%, 58.2% and 41.4%, respectively. In the case of the mixed sludge with ozone feed concentration of 0.15 gO₃/gSS when TS, VS and TCOD reduction ratio were 34.2%, 38.3% and 34.6%, respectively.

As ozonation proceeded, the level of SCOD, ST-N and ST-P increased due to the release of intracellular materials. However, TCOD was reduced due to mineralization resulting from the transformation of organic material to inorganic material.

Key words : Sewage sludge, Ozonation, Volume Reduction

1. 서 론

경제발전과 인구증가로 생활용수의 사용량이 증대됨에 따라 하수의 양이 증가되고, 이에 따라 정부에서는 하수가 자연으로 배출되는 것을 방지하기 위하여 하수보급율을 선진국 수준으로 점차 증가하고 있다. 2004년 말 현재 전국 268개소의 하수처리장에서는 일일 21,617,779 m³의 하수를 처리하고 있으며, 이에 따라 하수슬러지

의 발생량이 연간 2,426,070 톤 정도이다(환경부, 2005).

이렇게 발생된 하수슬러지는 일반적으로 하·폐수에 포함된 입자상, 콜로이드 및 용존상의 오염물질 제거시 발생하는 2차오염물질로서 악취, 병원균 등의 문제를 일으킬 수 있으며, 함수율이 높고, 유기물질을 다량 함유하고 있어서 부적절한 처리시 부가적인 오염으로 인한 환경피해를 일으킬 우려가 있다.

또한, 탈수케익은 매립장매립시 침출수, 악취 등의 발생으로 인하여 2003년 7월부터 폐기물관리법개정에 의해 하수슬러지의 매립장 반입이 금지되었고, 이에 따라 저비용의 처리방법인 해양투기가 점차 증가하였으나, 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 불과하기 때문에 우리나라에서도 앞으로 해양투기에 대한 법령이 강화될 예정으로 있어서 지속적인 처리방법이라 하기 어렵다(해수부, 2002).

이러한 문제점들로 인해 슬러지의 처리효과를 높이기 위해 전처리 방법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는데, 이러한 방법으로는 열처리, 초음파처리, 산·알칼리처리, 전자빔, 오존 등과 같은 물리·화학적 방법이 연구되어왔다(Neyens etc, 2003; Onyeche etc, 2002; Weemaes etc, 2000; Li etc, 1992; Mukherjee etc, 1992). 이 방법들은 잉여슬러지의 세포벽을 파괴시켜 세포내의 기질을 용출시킴으로서 혐기성소화, 탈수성을 개선하는데, 목적이 있다.

특히, 오존에 의한 슬러지의 전처리에 대한 연구 및 기술들은 대부분이 생물학적 처리조에서 발생하는 잉여슬러지이며, 이에 대한 기사를 보면, OH radical 또는 오존에 의한 직접적인 산화로 인하여 미생물 Floc의 세포벽을 산화시켜 파괴함으로써 세포를 용출시켜 탈수성을 개선하며, 소화효율을 향상시킨다(강, 2004; 황 등; 2004; 권, 2002).

따라서, 본 연구는 하수처리공정에서 발생하는 전체 슬러지중 30~50%를 차지하는 1차슬러지와 잉여슬러지 및 혼합슬러지를 이용하여 오존주입에 따른 감량화 특성 파악과 성장파악을 목적으로 하였다.

2. 실험장치

실험에 사용된 반응기(Reactor)는 높이 50 cm, 직경 15 cm의 투명아크릴을 이용하여 제작하였으며, 반응기의 하단에 산기관을 설치하여 슬러지에 대해 상향류식(Upflow)으로 하였다. 또한, 슬러지에 오존을 주입할 때 발생하는 거품을 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 연결하여 회전속도를 조절하여 회전하면서 거품을 제거하였다.

반응조 내에 주입되는 오존은 무성방식의 오존발생기(Ozone Clean, Ozone korea, Inc.; 5 gO₃/hr)를 이용하였다. 그러나, 이 오존발생기에 유량계가 설치되어 있지 않아서, 오존량을 일정하게 하기 위하여 Flow meter를 설치하여 오존 송기량을 5L/min고정하였다. 그리고, 오존주입에 따른 반응이나 부식을 방지하기 위하여 테프론 튜브로 배관을 하였다(Fig. 1).

3. 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

시료는 제주도 하수처리장의 물리적으로 고히형 물을 제거시키는 일차침전조의 배니구(排泥口)에서 일차슬러지(Primary Sludge)를 채취하였으며, 생물학적처리과정에서 배출되는 잉여슬러지(Excess Sludge)는 포기조의 반송라인에서 채취하였다. 이에 따른 슬러지의 성상은 Table 1에 표기하였다.

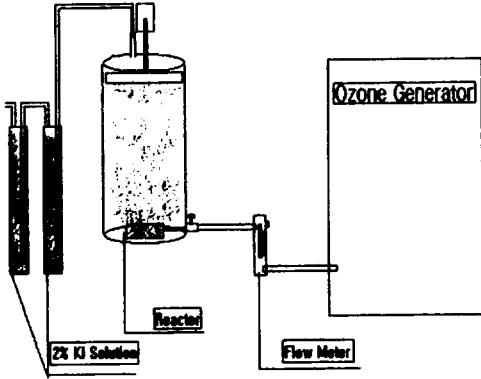


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set by ozonation.

본 하수처리장에서는 농축조에 혼합하여 투입하지 않는데, 이는 농축조에 투입되는 일차슬러지의 경우는 Lab에서 SV를 측정 한 결과 100%로 나온 것으로 보아 슬러지의 침강율이 나쁘기 때문으로 판단된다. 그렇기 때문에 다른 하수처리장에서 처리되고 있는 일차슬러지와 잉여슬러지의 혼합비율인 1:2정도의 혼합을 하여 따로 측정하여 보았다(Table 2).

3.2 실험방법

Table 1. Property of primary sludge, excess 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

Table 2. Property of Mixed sludge used in this study.

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 demand.
 SCOD: Soluble chemical oxygen demand.
 SS: Suspended solids.
 TS: Total solids.
 VS: Volatility solids.
 ST-N: Soluble total nitrogen.
 ST-P: Soluble total phosphorus.

오존의 반응조내에 투입되는 슬러지의 부피는 4 L이며, 슬러지의 초기 성상은 슬러지에 투입되기 직전에 측정하였다.

오존의 주입률은 5 L/min으로 flow meter로 고정하였으며, 이에 따른 반응조 내에서 오존의 소모율을 측정하기 위하여 2%중성 요오드 화칼륨용액을 흡수액으로 하여 Semi Batch Method로 측정하였다.

또한, 슬러지의 성상 분석은 TCODcr, SCODcr, TS, VS, SS, T-N, T-P를 하였으며, 분석방법은 Table 3에 나타내었다. 이 중 용존성 성상에 대해서는 실험대상슬러지를 3000 rpm에서 30분간 원심분리한 후 상등액을 다시 GF/C여과지로 거른 여액을 사용하였다.

Table 3. Measurement item and analyzer.

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

4. 결과 및 고찰

4.1 오존을 이용한 하수슬러지처리

1) 오존의 주입량에 따른 고형물변화

본 연구에서 오존의 농도(ozone dose, gO_3/gSS)는 슬러지와 오존의 접촉시간을 변하여 시키면서 조절하였다.(권 등, 2002; 식(1)).

$$Ozone\ Dose\ (gO_3/gSS) = \frac{v \times C \times t}{SS \times V} \times \frac{R}{100} \quad (1)$$

- v: flow of ozone(Lair/min)
- C: feed ozone concentration(mgO_3/L)
- t: concect time(min)
- SS: Suspended Solide(mg/L)
- R: absorbtion ratio(%)

그 결과 1차슬러지는 0.06 gO_3/gSS 까지 총고형물농도는 23.135 mg/L 에서 18.184 mg/L 로 21.4%감소하였고, 이에 따라 VS는 20.4%감소, DS는 59.6% 증가되었다. 잉여슬러지의 총고형물농도는 0.2 gO_3/gSS 의 오존이 주입되는 동안 11.820 mg/L 에서

6.437 mg/L 로 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/L 에서 10.320 mg/L 로 34.2% 감소되었으며, VS 및 DS는 각각 38.3%감소, 67.8% 증가 되었다(Fig. 2).

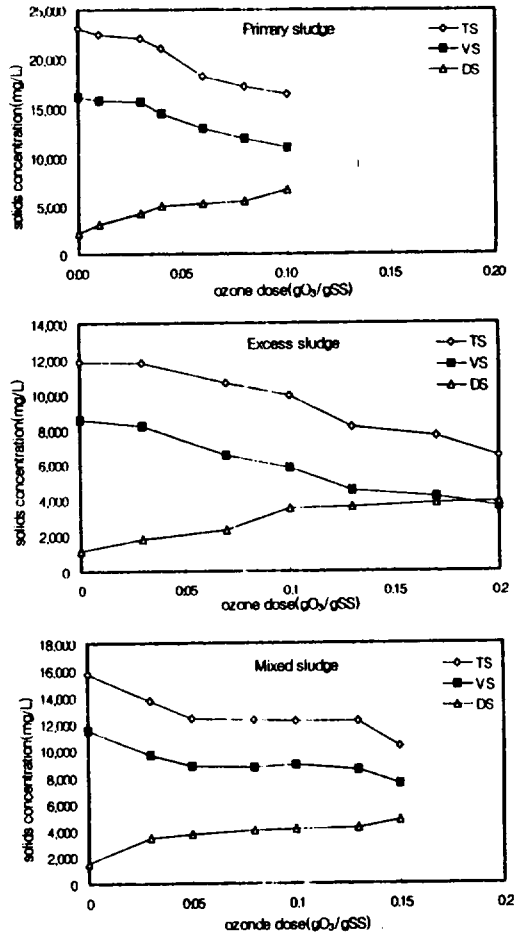


Fig. 2. Variation of solids in sludge by ozonation. 이다(이 등,2003; Song 등, 2003).

총 반응 시간동안 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 식(1)에 의해 고형물의 농도가 다르게 적용되기 때문이다. 또한, 1차슬러지의 경우는 잉여슬러지와 혼합슬러지와 비교하여 볼 때 총 반응시간 동안 낮은 제거율을 보였는데, 이는 1차슬러지의 고형질의 농도가 높아서인 것으로 생각이 된다.

슬러지별로 고형물의 농도가 증가함에 따라 휘발성고형물의 농도도 감소되었으며, 이에 따라 용존성 고형물도 증가되었다. 이는 오존에 의해 고형물 또는 미생물 flocc의 세포벽과 세포질을 용해시켜 가용화되며, 이에 따라 고형물의 입경이 적어져 용존성 고형물로 전환되어 부유고형분의 양이 감소되고, 용존성 고형물의 양이 증가되기 때문

2) 오존에 의한 유기물의 변화

유기물의 변화는 용존상태의 물질을 측정하는 것으로 TCOD, SCOD, ST-N, ST-P로 분석하였다. 1차슬러지, 2차슬러지, 혼합슬러지 최대 오존주입량이 각각 0.10 g O₃/gSS, 0.20g O₃/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 판단된다. (Fig.3, 강, 1999; 임, 2003)

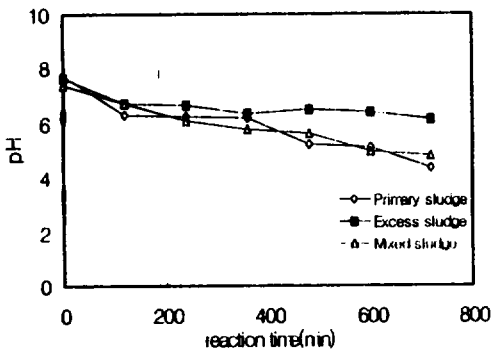


Fig. 3. Variation of pH in sludge by ozonation.

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.

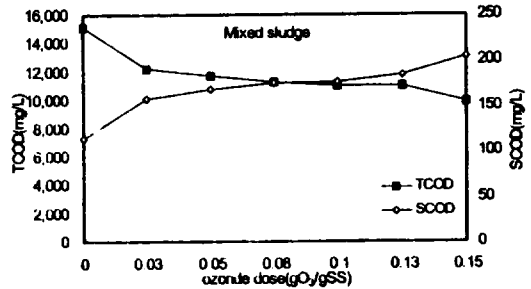
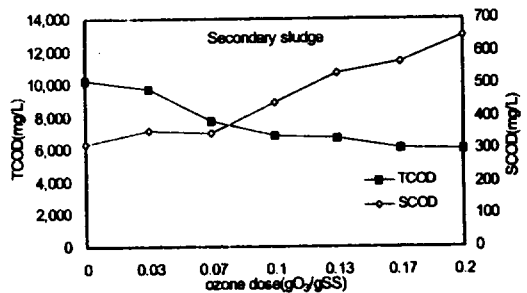
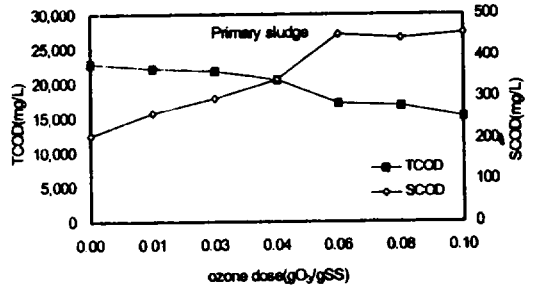


Fig. 4. Variation of COD in sludge by ozonation.

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.

이는 유기물의 변화에 따라 질소화합물과 인화합물의 거동은 가용화된 총질소(ST-N), 총질소(ST-P)로 하였으며, SCOD가 증가됨에 따라 ST-N과 ST-P도 증가되었다. 이 역시 고형물과 미생물세포의 질소화합물과 인화합물이 분해되기 때문인 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 오존, 알칼리와 오존처리를 통한 1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지를 대상으로 감량화와 상등수 중의 성상변화를 보았다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 1차슬러지, 잉여슬러지, 혼합슬러지에 오존을 각각 0.10, 0.20 및 0.15g O₃/gSS를 주입하였을 때 TCOD가 각각 33.8%, 41.4% 그리고 34.6%로 제거됨에 따라 SCOD가 503.8%, 50.9%, 44.4%로 증가되었는데, 이는 고형물 및 세포의 유기물이 산화에 의해 분해되어 가용화되었으며, 이 중 유기물은 무기화되었음을 알 수 있었다.
2. 슬러지가 가용화됨에 따라 용해되는 T-N과 T-P의 농도도 1차슬러지, 잉여슬러지 및 혼합슬러지에서 각각 68.7%와 60.9%, 84.7%와 85.0% 그리고 90.7%와 77.8%로 증가하는 경향을 보여 오존처리 된 슬러지 상등수가 포기조와 혐기조에서 미생물의 부족한 영양염을 보충 할 수 있을 것이다.
3. 오존농도를 잉여슬러지와 같은 조건으로 혼합슬러지에 주입한다면, 슬러지의 고형물 감소율이 50%이상으로 향상되어, 하수처리장에서 발생하는 전체 슬러지의 양을 줄일 수 있을 것으로 기대할 수 있다.
4. 오존만 처리하였을 경우 1차슬러지, 잉여슬러지 및 혼합슬러지에 0.10, 0.20, 0.15

gO₃/gSS로 주입될 때 고형물이 29.3%, 45.5%, 34.2%로 제거되었다.

참고문헌

1. 권재현, 류성호, 박기형, 안규홍, 염익태, 이용훈, 2002, 오존처리에 의한 하수슬러지의 감량화, 상하수도학회지, 16(2), 153-160
2. 강용태, 조용현, 장성부, 최선영, 2004, 오존을 이용한 하수2차처리수의 처리 및 슬러지 감량화에 관한 연구, 수처리기술, 12(2), 9-16.
3. 권재현, 류성호, 박기형, 안규홍, 염익태, 이용훈, 2002, 오존처리에 의한 하수슬러지의 감량화, 상하수도학회지, 16(2), 153-160.
4. 임정아, 2003, 용존오존의 분해특성과 총괄 분해속고상수, 대한환경공학회, 25(11), 1394-1397.
5. 해양수산부 해양정책국 해양보전과, 하수슬러지 해양투기금지 계획 및 전망, 폐기물자원화, 2002, 10(3), 13-16
6. 홍준석, 임병란, 안규홍, 맹승규, 2004, 폐슬러지 감량화 및 재활용을 위한 오존처리 하수슬러지내의 미생물 군집구조의 변화, 상하수도학회지, 18(1), 59-65.
7. 환경부, 하수도통계, 2005
8. 황경사, 김문호, 배운선, 박철휘, 2005, 하수슬러지 농축 및 탈수성에 미치는 오존의 영향, 상하수도학회지, 19(6), 800-808.
9. APPA, AWWA, WPC, 1995, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
10. Mustranta A. and L. Viikari, 1993, Dewatering of activated sludge by an

- oxidative treatment, *Wat. Sci. Tech.* 28(1), 213-221.
11. 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.
12. Weemaes M., H. Grootaerd, F. Simoens and W. Verstraete, 2000, Anaerobic digestion of ozonized biosolids, *Wat. Res.*, 34(8), 2330-2336.
13. Song J.J., N. Takeda and M. Miraoka, 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.
14. 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.