

오존을 이용한 하수슬러지의 감량화와 안정화

이창근^{*} · 황은주 · 강성재 · 빈정인^{**} · 이병헌[†]

부경대학교 환경공학과

^{*}부산광역시 환경정책과

^{**}조이엔텍(주)

Reduction and Stabilization of Sewage Sludge by Ozonation

Chang-geun Lee^{*} · Eun-ju Hwang · Seong-jae Kang · Jung-in Bin^{**} · Byung-hun Lee

Division of Environmental System Engineering, Pukyong National University

^{}Division of Environmental Policy, Pusan Metropolitan City*

*^{**}JoyEntech Co., Ltd.*

(Received 9 November 2003, Accepted 27 April 2004)

Abstract : In this study, ozone was adopted for the reduction and stabilization of waste sludge from the municipal sewage treatment plant. The waste sludge used in the experiments was primary sludge, excess sludge and a mixture of the two. The sludge cells and flocs were disrupted by ozonation resulting in the reduction of TSS and VSS concentrations.

In the case of the primary sludge with a concentration of 20 gTS/L, the TSS and VSS concentrations were reduced 28%, 33% and the TCOD concentration was reduced 20% respectively. The consumption of ozone was 0.18 gO₃/gSS. In the case of the excess sludge with a concentration of 7.5 gTS/L, the TSS and VSS concentrations were reduced 37%, 41%, and the TCOD concentration was reduced 19% respectively. The consumption of ozone was 0.33 gO₃/gSS. In the case of the mixed sludge of 9.3 gTS/L, the TSS and VSS concentrations were reduced by 45%, 53%, and the TCOD was reduced 26% respectively. The desirable consumption of ozone was 0.27 gO₃/gSS.

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

keywords : Reduction, Stabilization, Sludge(Excess, Primary, Mixed), Ozonation

1. 서론

2001년 말 기준으로 하수처리장에서 발생하는 슬러지가 5,210톤/일이며, 발생된 슬러지를 처리하는 방법은 해양투기 73%, 육상매립 12.3%, 소각 7.3%, 재이용 6.3%를 차지하고 있다(환경부, 2002). 해양투기의 의존도가 높은 것은 2000년 7월 개정된 폐기물관리법 시행규칙 때문으로 10,000톤/일 이상의 하수 및 폐수 종말처리시설에서 배출되는 유기성 슬러지의 경우, 함수율이 75%를 넘는 경우에는 직매립을 금지하고 있다. 따라서, 하수슬러지와 같은 유기성 슬러지에 대한 처분 문제가 중요한 환경현안이 되고 있다. 이에 대한 슬러지의 안정화 및 감량화를 위하여 슬러지내에 함유된 미분해 유기물질을 분해시켜 후속처리의 원활성 및 안정성을 위한 과정으로 혐기성소화, 호기성소화, 퇴비화 및 석회나 염소 등에 의한 화학적인 방법 등이 있으며, 주로 혐기성 소화를 시키고 있다. 그러나, 혐기성 소화에 의한 슬러지 안정화는 유기물의 생분해율이 낮다는

것과 20~30일간의 긴 체류시간이 필요하다는 단점을 안고 있다(Pavlostathis et al., 1986). 이에 따라 슬러지의 안정화에 대한 효과적인 개선을 위해 펠톤산화(Pere et al., 1993), 전자빔처리(Mustranta et al., 1993), 오존처리(Egemen et al., 2000; Weemaes et al., 2000; Scheminski et al., 2000), 초음파처리(Tiehm et al., 1997; Wang et al., 1999)와 같은 물리·화학적 전처리법 연구되고 있다. 이와 같은 슬러지의 안정화에 있어서 오존처리에 의한 하수슬러지 전처리실험에서는 주로 잉여슬러지를 이용한 연구가 주를 이루고 있다. 하지만 하수처리장에서 발생하는 슬러지는 1차 슬러지 0.3%, 2차 슬러지 19.5%를 나타내며 그 중 1차 슬러지의 점유율은 15.5%를 나타내고 있다(최, 1992). 2000년 부산광역시 S하수처리장의 운영자료에 의하면 하수슬러지의 발생량은 1차 슬러지가 30%이상을 점유하는 것으로 나타나, 1차 슬러지 및 1차 슬러지와 2차 슬러지의 혼합슬러지 전처리에 대한 연구도 필요시 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 오존을 이용한 잉여 슬러지, 1차 슬러지, 1차 슬러지와 잉여 슬러지의 혼합 슬러지에 대한 감량화 및 안정화 정도를 파악하는 데 그 목적을 두고 있다.

[†] To whom correspondence should be addressed.

bhlee@pknu.ac.kr

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 오존을 이용한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 오존반응조는 내경 100 mm, 높이 1500 mm인 아크릴 원통으로 제작하였으며, 11.8 L 용량의 회분식 반응조이다. 그리고 오존의 발생은 오존발생용량 10 g/hr의 오존을 발생하는 무성방전에 의한 오존발생장치(Ozonia, TOG-2)를 이용하였다. 이때 유입되는 공기의 유량은 오존발생기에 부착되어 있는 공기 유량계(0~10 L/min)를 이용하여 1.5 L/min으로 고정하였다. 또한 배관 및 밸브는 오존에 의한 부식을 막기 위해 내경 5 mm의 테프론 호스를 사용하였으며, 오존반응조 하부에서 2 cm되는 지점에 산기관을 설치하여 슬러지와 오존의 혼합이 원활하도록 하였다. 또한 오존과 슬러지의 반응에 의하여 발생하는 거품을 제거하기 위하여 반응조 상부에 교반기를 설치하여 거품의 발생을 억제하였으며, 잉여오존은 반응조 상부로 배출하게 하여 2% KI용액에 흡수시켜 실험이 끝난 후 잉여 오존배출량을 측정하였다.

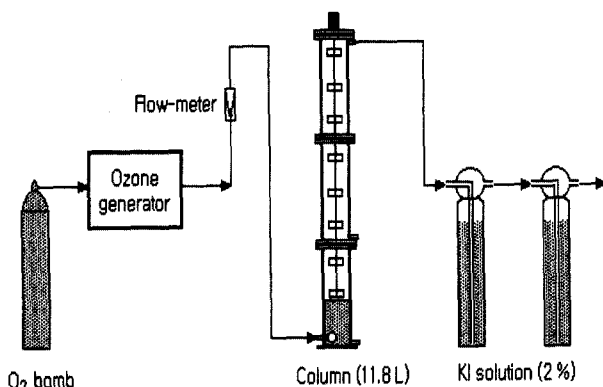


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus with ozone.

2.2. 실험방법

본 연구에서 슬러지의 안정화를 위해 사용된 시료는 부산광역시 소재 S하수처리장의 잉여슬러지와 1차 슬러지, 1차 농축슬러지를 채취하여 4 °C 냉장고에 보관하였다가 실험시 농축 및 혼합에 의하여 필요한 농도로 조정하여 사용하였다.

pH(Orion, pH-6000), ORP(US Filter, S880-A), 온도 등은 회분식 실험 후 바로 각각의 계측기로 측정하였으며, 슬러지의 고형물농도의 변화를 파악하기 위한 분석은 Standard Methods(AWWA, 1998)를 따라, TS, SS, VS는 Gravimetric method로 측정하였다. COD_{cr}은 Potassium Dichromate Open Reflex Method로 측정하였으며, 원소분석은 CHN-100과 SC-132를 이용하였고, 입경분석은 Laser diffraction & Scattering method(SALD-2001)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존처리에 의한 고형물의 거동

본 실험장치의 오존주입량에 대한 오존소모율은 1차 슬러지, 잉여슬러지, 그리고 혼합슬러지에서 오존주입량이 0.1 gO₃/gSS에서는 각각 91.37%, 83.4% 그리고 84.5%의 오존소모율을 보였고 오존주입량이 0.7 gO₃/gSS에서는 36.5%, 45.8%, 53.8%까지 오존소모율이 감소되는 것으로 나타났다. 실험장치의 특성을 배제하고 오존과 고형물의 실질적인 반응을 평가하기 위해 오존주입량은 오존소모량으로 계산하여 사용하였다.

오존에 의한 슬러지의 감량화를 위한 하수처리장의 잉여 슬러지에 대한 실험결과는 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2와 3은 오존소모량에 따른 고형물의 변화를 SS의 변화로서 살펴본 결과로 오존소모량 및 고형물의 농도가 증가할수록 TSS와 VSS양이 감소하는 경향을 나타내었다. 1차 슬러지 20 gTS/L의 경우에 TSS 36%, VSS 42%의 감소가 일어났으며, 그 중 오존소모량이 0.18 gO₃/gSS 일 때 총제거량 중 TSS 76%, VSS 78%를 차지하는 것으로 나타났다. 그리

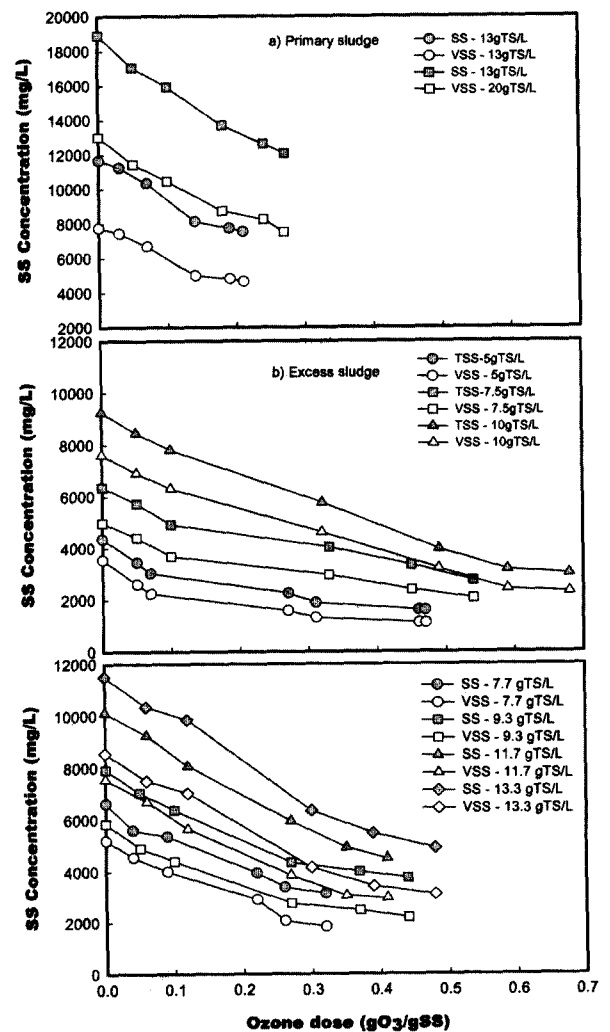


Fig. 2. Variation of SS in sewage sludge by ozonation.

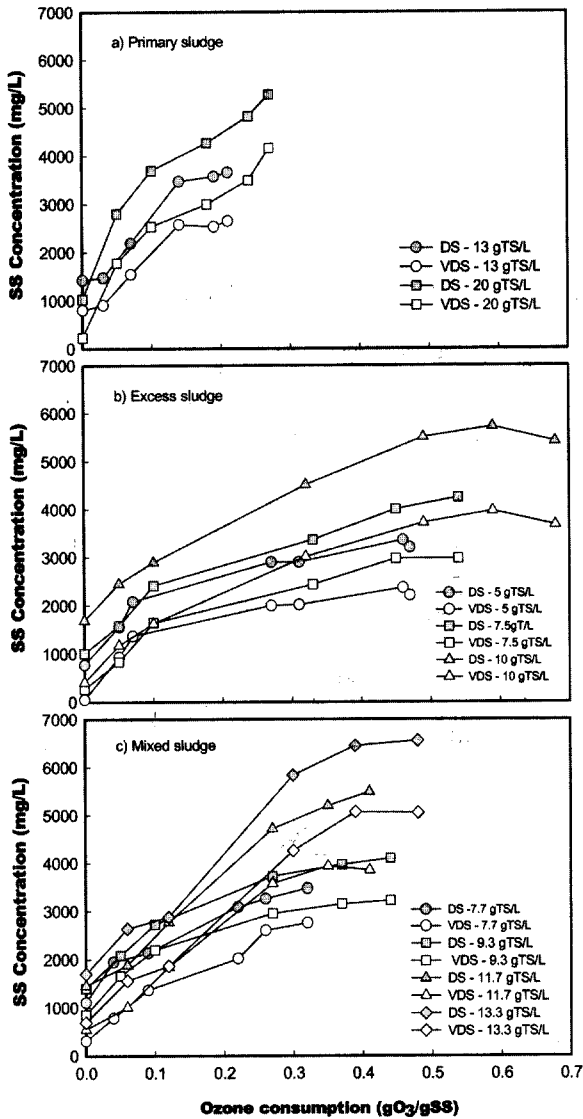


Fig. 3. Variation of DS in sewage sludge by ozonation.

고 잉여슬러지 7.5 gTSL의 경우에는 TSS 54%, VSS 58%의 제거를 나타내었으며, 오존소모량이 0.33 gO₃/gSS 일때 총제거량의 TSS 68%, VSS 70%의 제거를 나타내었다. 또한 혼합 슬러지 9.3 gTSL에서는 TSS 50%, VSS 58%의 감소효과를 얻을 수 있었으며, 그 중 오존소모량이 0.27 gO₃/gSS에서 총제거량의 TSS 86%, VSS 85%의 감소효과가 나타났다. 이와 같이 오존주입에 의해 고형물의 농도변화가 생기는 것은 오존의 슬러지에 대한 산화작용으로 1차슬러지의 고형물 및 잉여슬러지의 미생물세포가 파괴되어 고형물의 입경이 적어져 용존성 고형물로 전환되어 부유고형분의 양이 감소되고 용존성 고형물의 양이 증가되는 것으로 판단된다(Fig. 3). 이와 같은 경향은 Fig. 4에 나타난 오존소모량에 따른 고형물의 입경변화를 통해 알 수 있다. 이는 Fig. 3의 실험결과와 같이 고형물과 미생물의 세포벽 및 세포질이 파괴되면서 내부에 갇혀있던 간극수(interstitial water)가 유출됨으로써 슬러지 평균입경이 작아져 부유고형물의 양이 감소되는 것으로 생각된다.

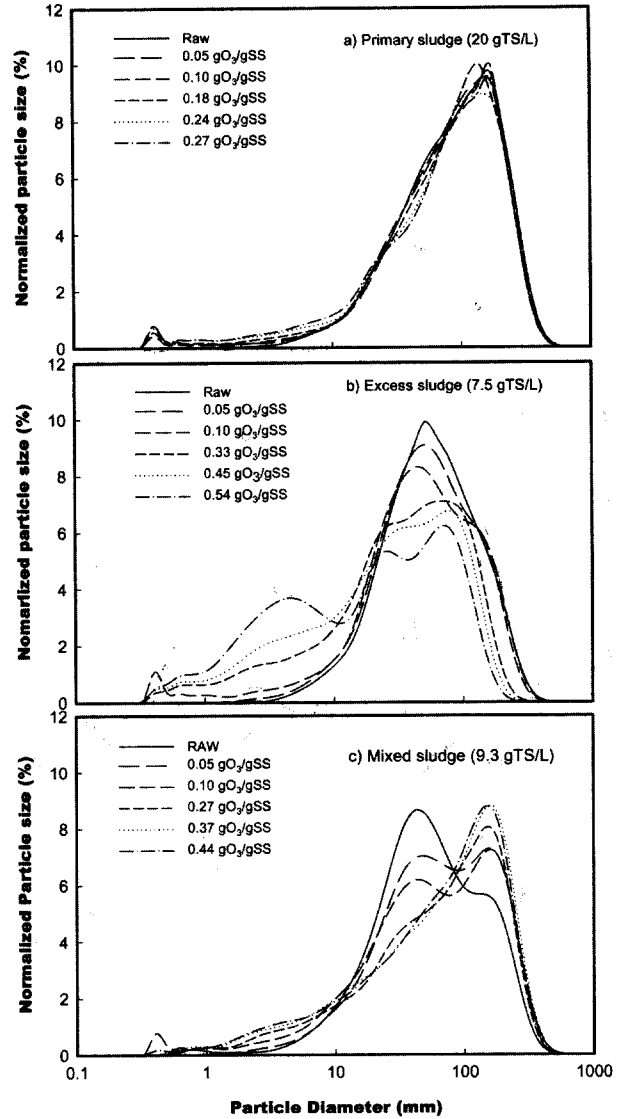


Fig. 4. Variation in particle size distribution of sewage sludge by ozonation.

Fig. 4(a)와 같이 1차 슬러지의 평균입경은 73.9 μm에서 57.4 μm으로, 그리고 Fig. 4(b)에서와 같이 반송슬러지의 평균입경은 오존소모량이 증가함에 따라 47.4 μm에서 14.7 μm으로 감소되는 결과를 얻을 수 있어 오존산화에 의한 고형물 감량을 판단할 수 있었다.

그러나, Fig. 4(c)에서와 같이 혼합슬러지 평균입경은 45.8 μm로 평균입경이 큰 1차 슬러지보다 평균입경이 작은 잉여슬러지가 65%를 차지함으로써 평균입경이 작게 나타났으나 오존주입량이 증가함에 따라 평균입경이 48.5 μm으로 증가되는 것으로 나타났다. 内山 (1993)의 연구결과에 의하면 미생물의 체외 고분자물질(extracellular polymers; ECPs)이 오존산화에 의해 용해되어 응집제로 작용하기 때문에 잉여슬러지가 1차 슬러지와 응집하여 평균입경이 증가하게 된 것으로 생각된다.

3.2. 오존산화에 의한 유기물질 특성 변화

하수처리장에서 발생하는 잉여슬러지에 오존산화를 적용한 경우, 유기물과 슬러지의 부피가 감소되고 생분해도가 증가되었으며, 오존산화된 혼합액과 상징액을 회분식 혐기성 소화실험에서 혼합액의 최초 메탄생성량이 증가되었다는 연구가 Weemaes 등(2000)에 의해 제시되었다. 이와 같은 잉여슬러지의 감량과 생분해도의 증가는 오존에 의한 유기물질의 산화가 슬러지 감량화와 안정화에 기여한 것이라 생각된다. 따라서 오존에 의한 유기물질 산화정도의 파악이 슬러지 감량과 생분해도 증가에 따른 슬러지의 감량화와 안정화에 있어 중요한 변수가 될 수 있을 것으로 생각된다. 이에 따라 잉여슬러지와 1차 슬러지, 그리고 혼합슬러지에 대해 오존으로 처리했을 때 유기물질의 거동을 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 1차 슬러지 20 gTS/L의 경우에 있어서 오존소모량 0.27 gO₃/gSS에서 TCOD농도는 22,062 mg/L에서 16,747 mg/L로 24% 감소되었으며, SCOD농도는 1,703 mg/L에서 6,280 mg/L로 3.7배 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 오존소모량 0.18 O₃/gSS에서는

전체 TCOD 감소율의 85%, SCOD 증가율의 84%를 나타내었다. 이는 오존의 산화력에 의해 1차 슬러지중의 저분자의 휘발성지방산(VFAs)이 산화됨으로써 TCOD는 감소되어지고, 또한 SCOD는 고분자 유기물이 저분자의 물질로 전환됨으로써 증가된 것으로 생각된다. 잉여슬러지 7.5 gTS/L의 경우에서는, 오존소모량 0.54 O₃/gSS에서 8,200 mg/L의 TCOD농도는 5,554 mg/L로 32% 감소되었으며, 84 mg/L의 SCOD농도는 2,990 mg/L로 35배 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 오존소모량 0.33 O₃/gSS에서 전체 TCOD 감소율의 57%, SCOD 증가율의 94%를 나타내었다. 그리고 혼합슬러지 9.3 gTS/L의 경우, TCOD농도는 9,523 mg/L에서 6,707 mg/L로 30% 감소되었으며, SCOD농도는 686 mg/L에서 3,615 mg/L로 5.3배 증가되는 것으로 나타났다. 또한 오존소모량 0.27 O₃/gSS에서는 전체 TCOD 감소율의 88%, SCOD 증가율의 99%를 나타내었다.

오존의 산화력에 의해 슬러지내의 유기물질이 산화되어 TCOD농도의 감소와 슬러지의 세포벽이 분해되고 세포내의 고분자 유기물과 체외고분자물질이 용출되어 용해됨으로써 SCOD농도가 증가되었다. 그리고 SCOD농도는 오존 주입 초기에 급격히 증가되었다가 오존소모량이 증가할수록 점차 둔화되었다. 이는 오존소모량이 증가할수록 오존에 의한 유기물의 산화율이 세포가 분해되어 용해되는 용해율보다 높기 때문에 둔화되었다고 생각된다.

본 연구결과는 Scheminki 등(2000)에 의한 하수슬러지를 오존주입량 0.5 gO₃/godm (organic dry matter)으로 산화시킨 결과에서 세포내의 고분자유기물질인 protein, lipids는 각각 90%, 70% 감소되었고, polysaccharide는 30% 감소되고, 38% 정도가 용해되어 용존성 유기물이 60% 증가되었다는 결과보다 높게 나타났으며, Weemaes 등(2000)의 TSS 10,000 mg/L, TCOD 7,900 mg/L의 잉여슬러지를 오존주입량 0.2 gO₃/gCOD로 산화시켜 TCOD 38±9% 감소되고, SCOD농도는 38배로 증가한 결과와 유사하게 나타났다. 권 등(2002)은 TSS 7,093 mg/L, TCOD 5,808 mg/L의 잉여슬러지를 오존주입량 0.60 gO₃/gSS로 산화시킨 결과에서 TCOD농도가 14% 감소되고, SCOD가 14배로 증가한 결과를 제시하여 본 연구 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

오존으로 하수슬러지를 처리했을 때 하수슬러지중의 원소성분(C, H, N, S)의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 1차 슬러지 20 gTS/L의 경우, 오존소모량 0.27 gO₃/gSS에서 탄소성분은 35.1%에서 30.5%로 감소되었으며, 잉여슬러지 7.5 gTS/L의 경우, 오존소모량 0.54 O₃/gSS mg/L에서 37.4%에서 30.9%로 감소되었으며, 그리고 혼합슬러지 9.3 gTS/L의 경우, 오존소모량 0.44 O₃/gSS에서 36%에서 30.1%로 감소되었다. 탄소성분의 감소는 오존에 의하여 하수슬러지의 유기물이 산화됨으로써 TCOD 농도가 감소된다는 것을 알 수 있었다.

또한 오존에 의하여 하수슬러지중의 유기물이 산화됨으로써 pH는 감소되고, ORP가 증가됨을 Fig. 7에서 확인할 수 있었다.

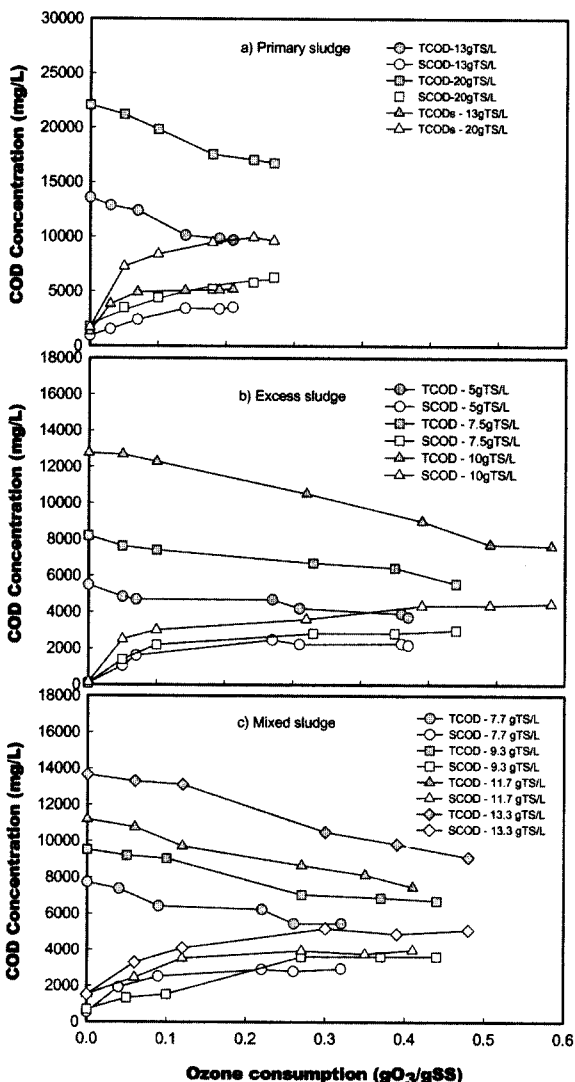


Fig. 5. Variation of CODcr in sewage sludge by ozonation.

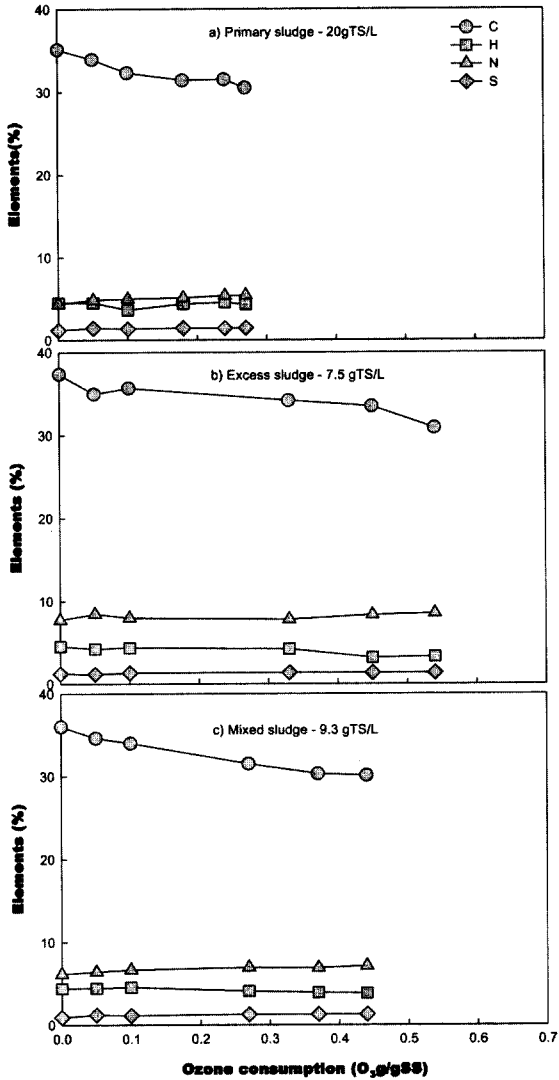


Fig. 6. Variation of elements in sewage sludge by ozonation.

4. 결론

하수슬러지를 대상으로 하여 오존을 처리했을 때 슬러지의 안정화에 대한 연구를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 오존처리에 의해 하수슬러지중의 유기물과 세포는 분해되어 용해되었으며, 유기물의 일부는 산화되어 무기물질로 전환되었다.
- 2) 오존주입량이 증가할수록 TSS와 VSS농도는 감소되었고 용존성 고형물의 농도는 증가하였다.
- 3) 1차 슬러지 20 gTS/L을 오존으로 처리하여 오존소모량 0.18 gO₃/gSS에서 TSS와 VSS농도는 18,900 mg/L과 13,000 mg/L에서 13,675 mg/L과 8,725mg/L으로 28%, 33% 감소되었으며, TCOD농도는 22,062 mg/L에서 17,549 mg/L으로 20% 감소되었고 SCOD농도는 1,703 mg/L에서 5,232 mg/L으로 2.1배 증가되는 것으로 나타났다.
- 4) 잉여슬러지 7.5 gTS/L을 오존으로 처리하여 오존소모량

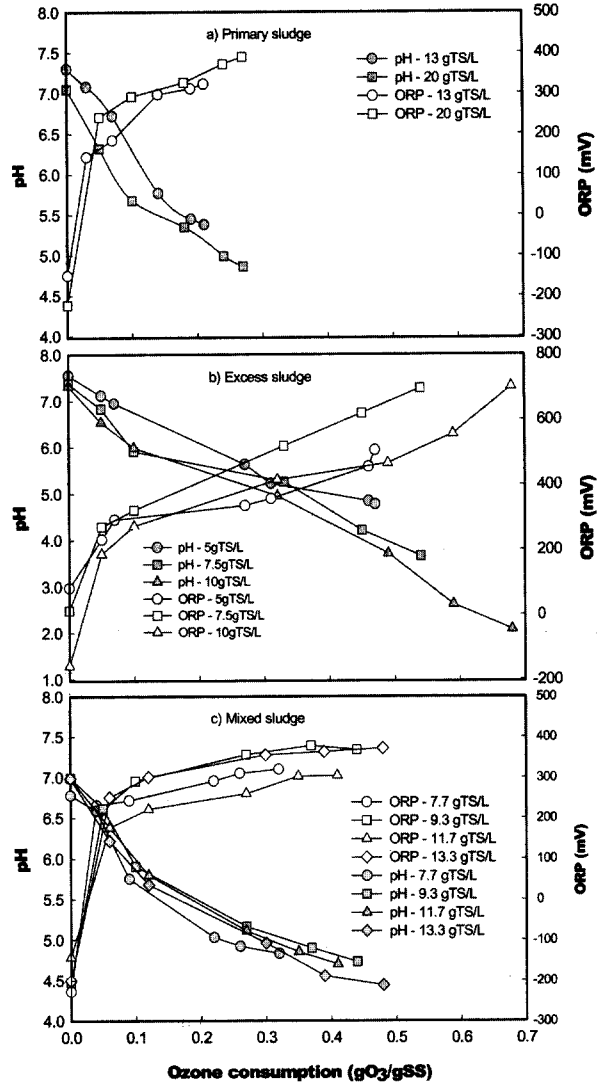


Fig. 7. Variation of pH and ORP in sewage sludge by ozonation.

0.33 gO₃/gSS에서 TSS와 VSS농도는 6,350 mg/L과 4,975 mg/L에서 4,025 mg/L과 2,950mg/L으로 37%, 41% 감소되었으며, TCOD농도는 8,200 mg/L에서 6,697 mg/L으로 18% 감소되었고 SCOD농도는 84 mg/L에서 2,818 mg/L으로 33.5배 증가되는 것으로 나타났다.

- 5) 혼합슬러지 9.3 gTS/L을 오존으로 처리하여 오존소모량 0.27 gO₃/gSS에서 TSS와 VSS농도는 7,925 mg/L과 5,850 mg/L에서 4,350 mg/L과 2,750mg/L으로 45%, 53% 감소되었으며, TCOD농도는 9,523 mg/L에서 7,036 mg/L으로 26% 감소되었고 SCOD농도는 686 mg/L에서 3,602 mg/L으로 5.3배 증가되는 것으로 나타났다.
- 6) 오존으로 하수슬러지를 처리했을 때 1차슬러지가 오존소모량이 가장 낮았으며, 혼합슬러지의 경우에도 잉여슬러지 보다는 오존이 적게 소모되므로 1차슬러지와 2차슬러지를 혼합처리하는 것이 효과적인 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 2003년도 부경대학교 “연구년 교수 연구비 지원”으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) 환경부, 2001 하수종말처리장 운영 결과 분석 (2002).
- 2) Pavlostathis S.G. and Gossett J.M., “A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge,” *Biotechnology and Bioengineering*, **27**, pp.1549-1550 (1986).
- 3) Pere J., Alen R., Viikari L. and Eriksson L., “Characterization and dewatering of activated sludge from the pulp and paper industry,” *Water science and technology*, **28**(1), pp.193-201 (1993).
- 4) Mustranta A. and Viikari L., “Dewatering of activated sludge by an oxidation treatment,” *Water science and technology*, **28**(1), pp.213-221 (1993).
- 5) Egemen E., Corpening J. and Nirmalakhandan N., “Evaluation of ozonation system for reduced waste sludge generation,” *Civil, Agricultural, and Geological Engineering Department*, pp.219-228 (2000).
- 6) Weemaes M., Grootaerd H., Simonens F., Huysmans A. and Verstraete W., “Anaerobic digestion of ozones bio-solids,” *Water science and technology*, **34**(8), pp.2330-2336 (2000).
- 7) Scheminski A., Krull R. and Hempel D. C., “Oxidative treatment of digested sewage sludge with ozone,” *Water science and technology*, **42**(9), pp.151-158 (2000).
- 8) Tiehm A., Nickel K. and Neis U., “The use of ultrasonication to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge,” *Water science and technology*, **36**(11), pp.121-128 (1997).
- 9) Wang Q., Kuninobu M., Kakimoto K., Ogawa H. I. and Kato Y., “Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment,” *Bioresource Technology*, **68**, pp.309-313 (1999).
- 10) 최의소, 폐기물처리와 자원화, 청문각 (1992).
- 11) Scheminski A., Krull R. and Hempel D. C., “Oxidative treatment of digested sewage sludge with ozone,” *Water science and technology*, **42**(9), pp.151-158 (2000).
- 12) 권재현, 류성호, 박기영, 안규홍, 염익태, 이용훈, “오존 처리에 의한 하수슬러지의 감량화,” *상하수도학회지*, **15**(2), pp. 153-160 (2002).
- 13) 内山 宏, “오존による懸濁物質の凝集,” *日本 水處理技術*, **34**, pp.25-33 (1993).