

잉여슬러지의 오존분해에 따른 VFA의 생성 및 인 방출을 위한 탄소원으로의 재이용 가능성에 관한 연구

고은택 · 조진우 · 박은영 · 안규홍[†]

한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터

(2005년 7월 11일 접수, 2005년 10월 23일 채택)

The Study on Ozone Treatment of Wasting Activated Sludge for VFA Production and Reuse as Carbon Source for Phosphorus Release

Ko Eun Taek · Cho Jin Woo · Park Eun Young · Ahn Kyu Hong[†]

Water Environment & Remediation Research Center, Korea Institute of Science and Technology

ABSTRACT : Recently, the ozone treatment of wasting activated sludge has become one of the effective and feasible process for the sludge reduction. The objective of this study is to investigate the availability of ozonized wasting sludge on external carbon sources for phosphorus release. Experiment results showed that the ozone treatment of activated sludge could produce a large amount of VFA such as acetic acid and isobutyric acid. For example, 50.24 mg/L acetic acid was produced with the ozone dose of 0.05 g O₃/g SS, and 123.56 mg/L acetic acid with 0.5 g O₃/g SS. The higher ozone dose was applied, the more VFA was produced from sludge reduction into a limited point. Finally, using ozonated sludge as only carbon source, the batch experiment, to measure phosphorus release rate in anaerobic condition were performed. The specific phosphorus release rates were investigated as 0.94, 1.37, 1.48, 1.68 mg P/g VSS/hr with ozone dose of 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 g O₃/g SS, respectively. Considering the degree of mineralization, VFA production, phosphorus release rate, and economical aspect, the optimal ozone dose for sludge reduction and using carbon sources ranged from 0.05 to 0.1 g O₃/g SS.

Key Words : Ozone Treatment, Sludge Reduction, Phosphorus Release, VFA, Carbon Source, Ozone Dose

요약 : 본 연구에서는 오존분해 된 슬러지를 인 방출을 위한 외부 탄소원으로 사용하기 적절한지 평가하기 위하여 오존 주입량 변화에 따라 오존분해된 슬러지의 성장변화와 함께 인 방출 실험 및 VFA(Volatile Fatty Acid) 생성량을 살펴보았다. 슬러지를 오존 주입량 0.5 g O₃/g SS로 분해했을 경우 TCOD(Total Chemical Oxygen Demand)와 TSS(Total Suspended Solid)는 오존분해 전 7050, 4900 mg/L에서 5850, 2867 mg/L로 각각 17, 41% 감소하였다. 또한, pH는 6.6에서 3.8로 감소하였고, SCOD(Soluble Chemical Oxygen Demand)는 38.7 mg/L에서 2760 mg/L로 약 70배 증가함을 보였다. 오존 분해에 의해 acetic acid와 같은 VFA도 새로이 생성됨을 확인하였다. Acetic acid의 경우 0.05 g O₃/g SS로 분해된 슬러지에서 50.24 mg/L가 생성되었으며, 0.5 g O₃/g SS로 분해된 슬러지의 경우는 123.56 mg/L로 증가되었다. 그러나 혐기성 소화에 의한 VFA의 증가량은 0.05 g O₃/g SS로 분해된 슬러지에서 Acetic acid가 50.24 mg/L에서 219.28 mg/L로 가장 많이 증가되었다. 또한 낮은 오존 주입량(0.05, 0.1 g O₃/g SS)으로 분해된 슬러지에서 관찰되지 않았던 Propionic acid는 46 mg/L가 새로이 증가하였다. 그 외 혐기성 소화로 인해 n-Butyric Acid, Propionic Acid, n-Butyric Acid, Isovaleric Acid, Valleric Acid의 농도도 증가하였다. 오존 주입량에 따라 SCOD, VFA의 농도는 증가하지만 인 방출 속도 및 경제성을 고려하여 적정 오존 주입 농도는 0.05-0.1 g O₃/g SS로 조사되었다.

주제어 : 오존분해, 슬러지 감소, 인 방출, VFA, 외부 탄소원, 오존 주입량

1. 서론

전국에 가동 중인 하수처리장은 2003년도 말을 기준으로 242개소이며 발생하는 하수슬러지는 6,210 ton/day로 초기에는 단순매립에 의존하여 처리해 왔으나 2003년 7월 이후로 함수율이 75%이상인 슬러지의 직 매립 금지로 인하여 최근에는 70%이상인 해양투기에 의존하고 있다.¹⁾ 그러나 연안

해역의 오염 가중 및 국제적인 규제 강화(96 의정서, 런던 협약)등으로 향후 해양투기마저도 금지 될 것으로 예상되고 있어 슬러지의 처리, 처분이 심각한 현안문제로 대두되고 있다. 이에 정부는 슬러지 처리 방법으로써 매립과 해양투기가 아닌 감량화 및 자원화, 재활용의 방향으로 유도하고 있으나 이것 또한 미비한 실정이다. 따라서 슬러지 감량화나 자원화에 관련된 연구 및 기술 개발이 매우 중요한 현안으로 대두되고 있다.

현재 슬러지 감량화 방법 중 슬러지의 생분해성을 높이기 위한 전 처리법으로는 기계적(Mechanical), 화학적(Chemical),

[†]Corresponding author
E-mail: khahn@kist.re.kr
Tel: 02-958-5832

Fax: 02-958-6854

생물학적(Biological), 열(Thermal)적 처리에 의한 방법이 있다. 특히 화학적 처리방법 중 오존 산화법은 오존의 강력한 산화력으로 슬러지의 세포를 파괴하여 슬러지 처리과정의 효율 개선 및 고액분리의 효율을 증대시킬 수 있어 슬러지 감량화의 새로운 기술로 주목받아 오고 있다.^{2,3)} 세포막을 파괴하는 역할 이외에도 기존의 슬러지 분해기술과 달리 오존은 추가적으로 생물학적으로 분해되기 어려운 유기물(Non-biodegradable)을 분해되기 쉬운 유기물(Biodegradable)로 변환시켜주는 동시에 혐기성 소화율을 증가시키는 것으로도 알려져 있다.⁴⁾ 따라서 현재 오존분해된 슬러지는 부피의 감량화와 함께 시스템 내 재순환을 통해 질소 제거를 위한 탈질만이 아닌 BNR(Biological Nutrient Removal) Process에서 인 방출을 위한 외부 탄소원으로 재이용이 가능할 수 있다.

일반적으로 유출수중의 인 농도를 1.0 mg/L이하로 유지하기 위해서는 유입수중의 COD/TP의 비율이 20이상 되어야 하며,⁵⁾ 혐기조건에서 인 방출양상은 유기물중 VFA(Volatile Fatty Acid)의 종류와 농도에 따라 다른 것으로 보고되고 있다. 그러나 우리나라 하수는 유기물 농도가 매우 낮고, VFA농도도 유입하수 COD의 약 10~20% 정도로 낮은 편이다.⁶⁾ 따라서 잉여 슬러지를 오존분해 후 시스템 내 재순환시킬 경우 슬러지 감량화 뿐 아니라 오존분해 과정에서 생성되는 biodegradable한 물질을 이용하여 탈질 및 인 방출을 위한 외부 탄소원으로 재이용이 가능할 것이다.

이에 본 연구에서는 오존분해 슬러지를 인 방출을 위한 외부 탄소원으로 이용하기에 앞서, 오존 주입량 변화에 따라 분해된 슬러지의 성장변화를 살펴보고, 회분식 실험을 통하여 인 제거 미생물(Phosphate Accumulating Organisms)의 인 방출 가능성과 VFA의 생성 및 변화량을 확인하고자 한다. 이로부터 최종적으로 슬러지 감량화와 함께 생물학적인 제거를 위한 외부 탄소원으로서 오존분해 슬러지를 이용할 수 있는지 그 가능성을 제시하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 슬러지 오존분해

슬러지 오존분해 실험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같이 산소발생기와 오존발생기(에노텍(주), 한국), 오존 접촉조, 오존 검출기(USA, 미국)로 구성되어 있다. 본 실험에 사용한 오

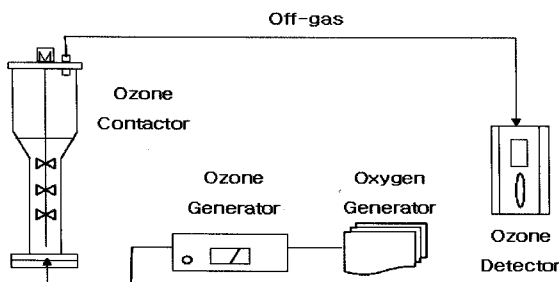


Fig. 1. Experiment set up for ozone treatment.

존은 산소발생기로부터 발생한 산소의 아크방전을 통해 생성되었으며 오존 접촉조 하부에 위치한 Diffuser를 통하여 슬러지와 접촉되도록 하였다.

그리고 오존 접촉조에 교반기를 설치하여 오존과 슬러지의 접촉효율을 최대한 향상시키고 동시에 오존 분해 과정 중 발생하는 거품을 제거 하도록 하였다. 또한 오존 접촉조에서 슬러지와 반응하지 않은 배오존량을 오존 검출기에서 측정, 실제 오존 접촉효율을 고려하여 오존 주입량에 따른 오존 반응시간을 계산하였다. 송기량과 오존 주입농도를 각각 4 L air/min, 25 mg O₃/L air로 고정하고 오존 주입량을 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 g O₃/g SS로 변화시키면서 COD와 TSS 및 pH를 측정하여 오존분해 슬러지의 성장 변화를 관찰하였다. 오존 주입량은 슬러지와 오존의 접촉시간을 변화시켜 조정하였다. 오존 주입량은 슬러지 고품질 단위 질량당 슬러지와 반응하여 소모된 오존량(g O₃/g SS)으로 나타내며 계산 방법은 다음의 (1), (2)식과 같다.

$$\begin{aligned} \text{오존주입량}(g O_3/g SS) = & \\ \frac{\text{송기량}(Lair/min) \times \text{오존주입농도}(mg O_3/Lair) \times \text{접촉시간}(min)}{SS(mg/L) \times \text{슬러지부피}(L)} & \\ \times \frac{\text{흡수율}(\%)}{100} & \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{흡수율}(\%) = & \text{오존주입농도}(mgO_3/L air) - \\ \text{배오존농도}(mg/L) \times 100 / \text{오존주입농도}(mgO_3/L air) & \quad (2) \end{aligned}$$

오존 분해에 사용된 슬러지는 경기도 K시 하수처리장의 반송 슬러지를 채취하여 사용하였으며 반송 슬러지의 성상은 Table 1에 나타내었다. 직경 10cm, 높이 1m의 아크릴로 제작한 원통형 오존 접촉조에 슬러지를 2 L씩 채워 각각의 오존 주입량에 따라 오존분해하고 이 후 일정량의 시료를 취하여 4°C에서 보관하였다.

Table 1. characteristic of sludge using ozone treatment

	Total	soluble
COD(mg/L)	7050	38.7
TN(mg/L)	445.9	32.14
TP(mg/L)	102	1.53
MLSS(mg/L)	4900	-
MLVSS(mg/L)	-	4300

Table 2. Condition of batch experiment for phosphorus release

	Condition					
	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5	Phase 6
Carbon source	Control (water)	Ozonized Sludge	Ozonized Sludge	Ozonized Sludge	Ozonized Sludge	Acetate
Ozone Dose (g O ₃ /g SS)	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0
COD(mg/L)	0	200			50	
pH	6.8 ~ 6.9					
MLSS(mg/L)	2600 ~ 2700					

2.2. 인 방출실험(Batch Test)

오존 주입량 변화에 따라 분해된 슬러지를 탄소원으로 사용하여 혐기 조건하에서 인 방출 특성과 인 방출량을 관찰하기 위해 회분식 실험을 수행하였다.

Table 2는 인 방출 실험조건을 나타낸 것으로 탄소원으로 사용한 오존분해된 슬러지의 종류와 농도, MLSS 농도를 나타낸 것이다. 인 방출 실험에 사용된 슬러지는 PAOs(Phosphate Accumulating Organisms)가 충분히 성장해 있는 실험실 규모의 A₂O(40 L/day)공정의 호기조에서 채취하였다. 실험초기의 pH는 6.8~6.9였으며 인위적으로 pH를 조절하지 않았다. PAOs를 포함한 활성 슬러지를 1L Beaker에 MLSS 농도로 2600~2700 mg/L가 되도록 적절히 희석하여 주입하고, 앞서 설명한 오존분해 슬러지를 각각 30, 33, 33.4, 34 mL 주입하여 TCOD 농도를 기준으로 200 mg/L가 되도록 맞춘 후 실험을 수행하였다.(Phase 2~5). 또한 대조군으로 Phase 1에서는 일반 수돗물을, Phase 6에서는 Acetate를 50 mg/L로 주입하여 Phase 2~5의 실험결과와 비교하였다. Jar Test기를 이용하여 약 70 rpm으로 교반, 혐기상태를 유지하면서 5, 10, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240분 경과에 따라 시료를 채취한 뒤 즉시 원심분리한 후 그 상등액을 0.45 µm GF/C Filter로 여과하여 얻은 용액중의 PO₄³⁻-P농도 변화를 관찰하였다.

2.3. 분석방법

액체 시료에 포함된 VFA(Volatile Fatty Acids)는 Gas Chromatography를 이용하여 정량분석 하였다. 실험에 사용한 GC(Hewlett-Packard 6890, USA)는 FID검출기를 장착하여 사용하였고 오븐 온도는 150℃, 주입부와 검출부의 온도는 각각 220℃ 및 240℃로 하였다. Column은 HP-INNOWAX(30 m×0.25 mm×0.25 µm)을 사용하였으며, 이동상으로는 헬륨 가스를 사용하여 30 mL/min으로 운전하였다. 연료 가스는 공기와 수소를 이용하여 340 mL/min와 35 mL/min으로 각각 조정하여 분석하였다. 보관된 시료는 24시간 내에 분석하였다. 그 밖에 분석은 Standard Methods에 준하여 실시하였으며 COD_{Cr}은 Closed Reflux Method(Method 5220C)로 측정하였고, PO₄³⁻-P는 Ion Chromatography(IC DX-120, DIONEX, USA)로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 오존 주입량 변화에 따른 슬러지의 분해 특성

오존 주입량(0.05, 0.1, 0.2, 0.5 g O₃/g SS)변화에 따른 슬러지의 분해특성을 살펴보기 위하여 오존분해된 슬러지의 COD와 SS 및 pH의 변화를 관찰하였다. 슬러지의 오존분해 효과는 두 가지 측면에서 볼 수 있다. 즉, 가용화 그리고 무기화 또는 소멸화시켜 가용화는 오존을 주입하여 얻은 용존 유기물(SCOD)의 값을 기준으로 계산하며 무기화는 TCOD 또는 TSS의 처리 전과 후의 차이를 통해서 알 수 있다.³⁾ Fig. 2는 오존 주입량의 변화에 따른 오존분해된

슬러지의 COD 변화를 나타낸 것이다. 오존 주입량이 증가함에 따라 TCOD가 감소하는 것으로 나타나고 있는데 이것은 슬러지가 오존에 의하여 분해 되어 무기화된 것을 보여주는 것이다. 오존분해 이전에 TCOD가 약 7050 mg/L였던 슬러지가 오존 주입량 0.05 g O₃/g SS로 분해 한 후에는 6750 mg/L로 약 4% 감소하였고, 오존 주입량 0.5 g O₃/g SS로 분해한 후에는 5850 mg/L로 17% 까지 감소하였다. 용존 유기성분인 SCOD는 TCOD와는 반대로 오존 주입량이 증가함에 따라 증가함을 보였다. 슬러지를 오존 주입량 0.5 g O₃/g SS로 분해하였을 경우 SCOD는 38.7 mg/L에서 2760 mg/L로 약 70배 증가하였다. 이러한 SCOD의 증가는 오존처리에 따라 고형상태인 슬러지가 오존에 의해 분해되면서 TCOD의 감소와 함께 용존 상태로 변화되는 가용화상태를 나타내는 것이다.

Fig. 3은 오존 주입량에 따른 고형물의 변화를 보여주고 있다. 오존 주입량이 증가함에 따라 TSS와 VSS가 지속적으로 감소함을 알 수 있었다. 오존분해 전 약 4900 mg/L의 TSS가 오존 주입량 0.5 g O₃/g SS로 오존분해된 후에는 2870 mg/L로 약 41%의 고형물이 분해 되었다. 휘발성 고형성분인 VSS도 거의 TSS와 비슷한 양상으로 감소하였다. 이는 슬러지의 무기화에 의한 TCOD의 감소와 슬러지가 가용화에 의한 SCOD의 증가라는 결과와 일치하는 것이다. Fig. 4는 오존 주입량 변화에 따른 슬러지의 pH변화를 나타낸 것이다.

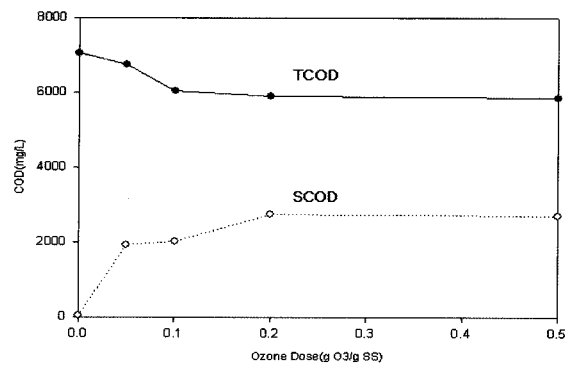


Fig. 2. COD variation of activated sludge with different ozone dose.

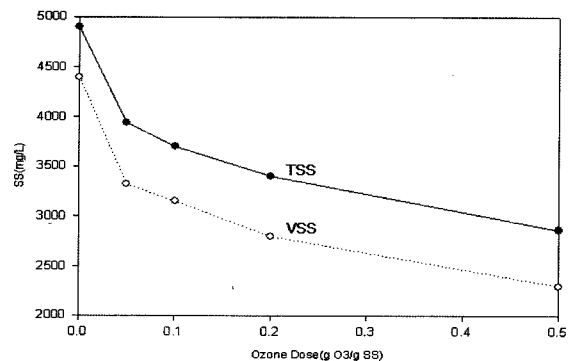


Fig. 3. SS variation of activated sludge with different ozone dose.

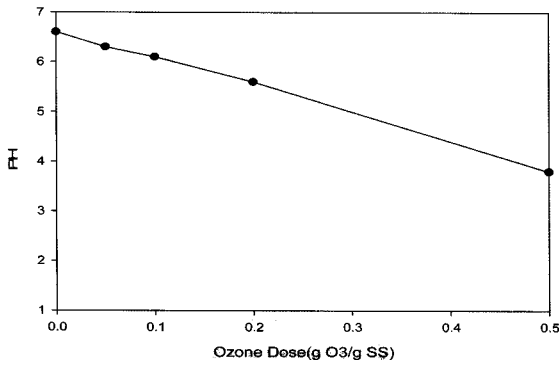


Fig. 4. PH variaton of activated sludge with different ozone dose.

오존분해 전 슬러지의 pH는 6.6이었지만 오존 주입량을 0.5 O₃/g SS까지 증가시켜 분해하면 약 3.8로 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 pH의 감소는 오존에 의해 슬러지가 미세입자로 분해된 후 대부분 End Product인 Carboxylic Acid의 생성으로 인하여 감소하는 것으로 보고되고 있다.³⁾ 이상의 결과를 바탕으로 오존으로 분해된 슬러지는 무기화로 인한 TCOD, TSS의 감소와 가용화로 인한 SCOD의 증가로 인해 인 방출을 위한 외부 탄소원으로 활용이 가능할 것으로 사료된다.

3.2. 오존분해 슬러지를 이용한 인 방출 실험(Batch test)

오존분해 슬러지가 인 방출을 위한 외부 탄소원으로서 사용 가능 여부를 확인하기 위한 회분식 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 대조군으로 Acetate를 탄소원으로 사용하였을 경우, 실험시작과 함께 급격한 인 방출이 일어났다. 45분이 경과되는 시점까지 PO₄³⁻-P농도는 약 36 mg/L까지 증가하였고 45분 이후에는 급격한 인 방출은 관찰되지 않았다. 이와 같은 결과로, Acetate는 PAOs(Phosphate Accumulating Organisms)가 분해하기 쉬운 Shot-chain VFA로 이루어져 있기 때문에, 짧은 시간 내에 PHB(Polyhydroxybutyrate)로 체내에 저장되어 모두 고갈되었기 때문이다.^{7,8)}

이와는 대조적으로 오존으로 분해된 슬러지를 탄소원으로 사용하였을 경우는 상대적으로 인 방출이 매우 서서히 일어났지만 오존분해 슬러지가 인 방출을 위한 외부 탄소원으로

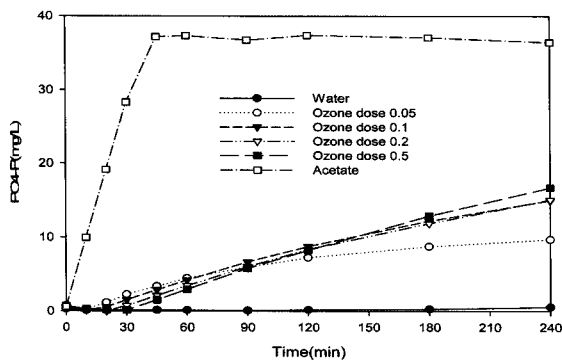


Fig. 5. Comparison between acetate and ozonized sludge for carbon source in P release.

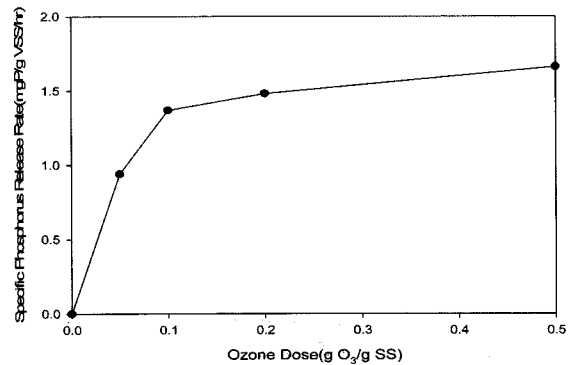


Fig. 6. Specific phosphorus release rate using ozonized sludge as carbon source.

서 이용 가능할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 오존 주입량 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 g O₃/g SS로 분해된 슬러지를 탄소원으로 사용했을 경우 방출된 PO₄³⁻-P의 농도는 240분 동안 각각 9.7, 14.9, 15.1, 16.7 mg/L까지 증가하였다.

Fig. 6은 위의 실험을 바탕으로 슬러지의 인 방출 속도 (SPRR : Specific Phosphorus Release Rate)를 나타낸 것이다. Acetate를 탄소원으로 사용했을 때 인 방출 속도는 4.58 mg-P/g VSS/hr였으며, 오존 주입량 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 g O₃/g SS로 분해된 슬러지를 탄소원으로 사용했을 때 인 방출 속도는 각각 0.94, 1.37, 1.48, 1.68 mg-P/g VSS/hr였다. 오존분해 슬러지를 탄소원으로 사용했을 경우 오존 주입량을 높게 해서 분해된 슬러지 일수록 인 방출 속도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 오존 주입량이 증가할수록 세포 내 고분자물질이 더 많이 용출, 가용화되어 Non-biodegradable fraction이 Biodegradable fraction으로 변화되어 미생물이 이용하기 쉬운 상태로 전환되었기 때문이라고 사료된다. 또한 오존 주입량 0.05, 0.1 g O₃/g SS로 분해된 슬러지를 탄소원으로 사용했을 경우 인 방출 속도는 각각 0.94, 1.37 mg-P/g-VSS/hr까지 급격히 증가하였다. 그러나 오존 주입량 0.2와 0.5 g O₃/g SS로 분해된 슬러지를 탄소원으로 사용한 경우 인 방출 속도는 각각 1.48, 1.68 mg-P/g-VSS/hr로 크게 증가하지 않음을 볼 수 있다. 이는 Fig. 2의 결과에서도 볼 수 있듯이 Non-biodegradation fraction이 오존에 의해서 가용화되지만, 가용화 정도에 한계가 있으므로 오존 주입량을 0.1 g O₃/g SS이상 늘려도 인 방출 속도가 크게 증가하지 않은 것으로 사료된다. 이러한 결과로부터 슬러지 분해를 위한 적정 오존 주입량을 판단할 수 있다. 즉, 오존으로 분해된 슬러지를 인 방출을 위한 탄소원으로 사용할 경우 SCOD의 증가와 TSS의 감소 및 인 용출 속도 효율 및 경제성을 고려하여 볼 때 적정 오존 주입량은 0.05-0.1 g O₃/g SS로 판단된다.

3.3. 오존 주입량 변화에 따른 VFA 생성 및 변화

인 방출에 있어서 VFA와 같은 Short-chain acid가 중요한 역할을 하므로 오존 주입량 변화에 따라 분해된 슬러지로부터 VFA의 생성량과 시간 경과에 따른 VFA의 농도

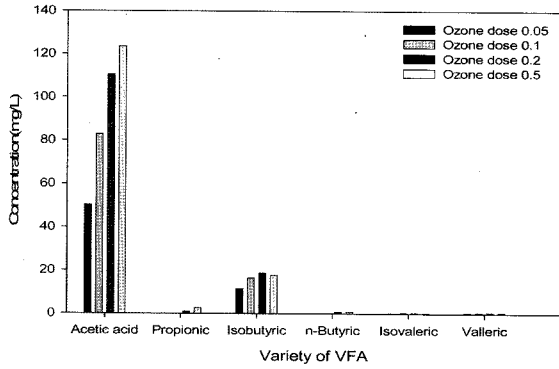


Fig. 7. Variation of VFA production in ozonized sludge with different ozone dose.

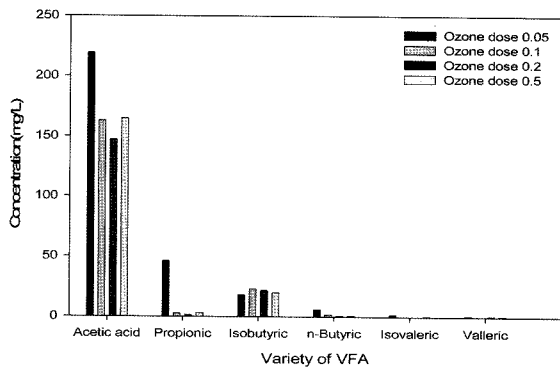


Fig. 8. Change of VFA concentration after 9 day's storage in room temperature.

변화를 관찰하였다. Fig. 7은 오존 주입량의 변화에 따른 오존분해 슬러지 중 VFA의 생성량을 나타낸 것이다. 오존 분해 전 슬러지에서 관찰되지 않았던 VFA가 오존 분해에 의해 새로이 생성됨을 알 수 있었다. 또한 오존 분해에 의해 생성되는 VFA의 농도는 오존 주입량에 비례하는 것으로 나타났다. 오존 주입량 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 g O₃/g SS로 분해된 슬러지의 경우 Acetic acid는 각각 50.24, 82.82, 110.66, 123.56 mg/L가 생성되었으며, 슬러지를 오존 주입량 0.5 g O₃/g SS로 분해했을 경우 0.05 g O₃/g SS로 분해했을 때보다 약 2.5배 많은 양이 생성되었다. 또한 Isobutyric acid는 오존 주입량 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 g O₃/g SS로 분해된 슬러지의 경우 그 생성량이 각각 11.53, 16.43, 18.74, 17.58 mg/L였다. 오존 주입량을 0.5 g O₃/g SS로 분해했을 경우 0.05 g O₃/g SS로 분해했을 때보다 약 1.5배 많은 양이 생성됨을 알 수 있었다.

그 외 Propionic Acid, n-Butyric Acid, Isovaleric Acid, Valeric Acid도 오존분해에 의해 새로이 생성됨을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 VFA의 생성은 슬러지가 강력한 오존의 산화력에 의해서 분해 될 때 세포벽과 SMP(Soluble Microbial Product)가 파괴되면서 VFA 성분이 용출되었거나 기존 탄소원이 VFA로 전환된 것으로 사료된다. Fig. 8은 오존분해 슬러지를 상온에서 9일간 방치한 후 슬러지중의 VFA의 변화를 나타낸 것이다. 생성되는 VFA는 오존 주입량에 비례

하지만 0.05 O₃/g SS의 오존 주입량을 적용하여 슬러지를 분해한 경우에 있어서 오존 분해 후 VFA 초기 농도와 비교해 보면 Acetic acid는 50.24 mg/L에서 219.28 mg/L로 약 4 배 이상 증가하였으며, Isobutyric acid는 11.53 mg/L에서 18.16 mg/L로 약 1.6배 증가됨을 보였다. 또한 오존 주입량 0.05, 0.1 g O₃/g SS로 오존분해된 슬러지에서는 관찰되지 않았던 Propionic acid와 n-Butyric acid가 각각 46 mg/L, 5.87 mg/L로 새로이 생성되었다. 반면에 오존 주입량 0.1, 0.2, 0.5 O₃/g SS로 분해된 슬러지일 경우 0.05 O₃/g SS로 분해된 슬러지의 VFA 생성량 보다 큰 폭으로 증가하지는 않았음을 알 수 있었다. 이는 오존주입량을 0.05 O₃/g SS로 슬러지를 분해하였을 경우 TCOD와 TSS가 오존 주입량 0.1, 0.2, 0.5 O₃/g SS로 분해하였을 경우보다 낮은 분해효율을 보였지만 오존의 강력한 산화력으로 인해 슬러지의 생분해도를 증가시킴으로써 혐기성 소화율이 증가되었기 때문이라고 사료된다.⁴⁾ 오존주입량 0.1, 0.2, 0.5 O₃/g SS로 분해된 슬러지에서도 Acetic acid는 162.93, 147.32, 164.97 mg/L로 오존분해 초기보다 각각 1.97, 1.33, 1.34배 증가함을 보였다. 그 외 n-Butyric Acid, Propionic Acid, n-Butyric Acid, Isovaleric Acid, Valeric Acid의 농도도 증가함을 보였다. 이와 같은 결과를 바탕으로 오존분해 된 슬러지를 시스템 내 재주입할 경우 오존주입탱크의 체류시간을 길게 하면 자체 혐기성 분해로 VFA의 양을 증가시킬 수 있을 것 이라고 사료된다. 따라서 오존분해 된 슬러지를 인 방출을 위한 외부 탄소원으로 이용하여 혐기조로 재순환 시킬 경우 TSS의 소멸화로 인한 슬러지 감량화와 가용화에 의한 SCOD의 증가 및 VFA의 생성으로 인 방출을 위한 외부 탄소원으로 활용이 가능할 것으로 사료된다. 그러나 장기적으로 볼 때 슬러지 무배출로 인하여 시스템 내에 인이 축적되어 오히려 유출수내 인의 농도가 높을 수 있는 문제가 발생될 수도 있을 것이다. 따라서 현재 이에 대한 보다 자세한 연구를 위하여 Lab scale 규모의 반응조를 운전 중에 있다.

4. 결론

오존분해 슬러지를 이용하여 위와 같은 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 슬러지 오존분해에 의한 무기화는 오존 주입량이 0.05 g O₃/g SS일 때는 4%였으나 오존 주입량이 0.5 g O₃/g SS일 때는 17%가 증가하였고, 오존 주입량 0.5 g O₃/g SS에서 초기 4900 mg/L에서 2870 mg/L로 약 41%의 고형물이 분해되었다.
- 2) 오존분해 슬러지가 인 방출을 위한 외부 탄소원으로서의 가능성을 확인하였다. 오존 주입량 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 g O₃/g SS로 분해된 슬러지를 탄소원으로 사용했을 경우 PO₄³⁻-P의 농도는 240분 동안 각각 10~17 mg/L까지 증가하였고, 인 방출량은 오존 주입량에 비례하였다.
- 3) 오존 주입량 0.05, 0.1 g O₃/g SS로 분해된 슬러지를

탄소원으로 사용 하였을 때 급격한 인 방출 속도를 보였다. 이후 오존 주입량을 증가시켜 분해된 슬러지를 탄소원으로 사용해도 인 방출속도는 큰 변화가 없었다. 따라서 오존분해 슬러지의 인 방출을 위한 탄소원으로 사용할 경우 인 방출 속도 효율을 고려, 적정 오존 주입량은 0.05-0.1 g O₃/g SS로 판단된다.

4) 오존분해에 의해 acetic acid와 같은 VFA가 새로이 생성 되었다. 생성되는 VFA는 오존 주입량에 비례하여 증가하였다. 9일간 방치 후 Acetic acid, Isobutyric acid, Propionic Acid, n-Butyric Acid, Isovaleric Acid, Valleric Acid 모두 오존분해 직후 보다 증가함을 보였다. 오존에 의해 분해된 슬러지는 혐기성 효율이 증가되어 9일 경과 후 관측한 VFA의 농도 변화는 오존 주입량 0.05 O₃/g SS로 분해한 슬러지에서 Acetic acid의 경우 50.24 mg/L에서 219.28 mg/L로 4배 이상 증가되었다.

참고문헌

1. 환경부, 하수슬러지처리 종합계획(2002).
2. 류성호, 구석분, 김봉준, 권재현, 안규홍, “오존처리에 의한 하수슬러지 개질화 연구,” 대한환경공학회 춘계학술연구 발표회 논문집, pp. 39~40(2001).
3. 송경근, “오존분해에 의한 슬러지의 기질화 및 미생물 재성장이 수반된 하수고도처리 시스템에서 잉여슬러지 감소와 질소제거의 개선,” 연세대학교 박사학위 논문(2003).
4. 박기영, 김대영, 정태학, “하수슬러지의 혐기성 소화에 미치는 가용화 전처리의 효과,” 대한상하수도학회지, 14(1), 117~126(2000).
5. Clifford W. Randall, Ph.D, James L. Barnard, Ph.D., Pr.Eng and H.David Stensel, Ph.D., PE. “Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal,” *Water quality management library*, 5, 16~23(1992).
6. 최의소, “상하수도공학,” 청문각, 364~365(2003).
7. H. David Stensel. Principles of Biological Phosphorus Removal, “Phosphorus and Nitrogen Removal From Municipal Wastewater,” *lewis publishers.*, 141~149(1991).
8. Yinguang Chen, Andrew A. Randall, Terrence McCue., “The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratio of acetic to propionin acid,” *Water Res.*, 38, 27~36(2004).
9. 고팡백, 김영관, 윤주환, 임봉수, 임재명, 한무영, “폐수처리공학,” 동화기술(1993).