

소화슬러지를 이용한 회분식 오존반응 시 습식분쇄가 스컴 생성과 가용화에 미치는 영향

홍성민^a, 이동훈^b, 김충곤^{ct}, 신현곤^d

Effect of Wet Milling on Scum Generation and Solubilization in Batch Ozone Reaction Using Digested Sludge

Seong-Min Hong^a, Dong-Hoon Lee^b, Choong-Gon Kim^{ct}, Hyun-Gon Shin^d

(Received: Jun. 3, 2019 / Revised: Jun. 17, 2019 / Accepted: Jun. 17, 2019)

ABSTRACT: Sewage sludge treatment is increasing every year due to improvement of living and urbanization. However, interest in anaerobic digestion which is one of the recycling technology. There is anaerobic digestion of increasing due to limitations of ocean dumping and final disposal. But, the limit of anaerobic digestion efficiency due to the advanced treatment of sewage has been limited, and studies for solubilization technology have been actively conducted. Therefore, in this study, we aimed to investigate the variation of generation of scum and the solubilization efficiency in the application of pre-treatment of ozone reaction and the change of properties of digested sludge with wet milling. There are results of VS/TS increased by 4.4% and SCOD_{cr}/TCOD_{cr} increased by 9.4% by wet milling alone. In addition, the increase of the specific surface area due to which the reduction of the particle size of the solid content of the sludge in the ozone reaction caused by wet milling decreased the generation rate of scum at 14.3% and increased VS/TS at 2.1%, compared with the ozone reaction alone. From these results, it is expected that the application of wet milling can be increased the contact efficiency with solids in the sludge during ozone reaction with suppress scum and increase the efficiency of the subsequent process in anaerobic digestion.

Keywords: Digested Sludge, Ozone, Solubilization, Batch reactor, Wet milling, Scum

초 록: 생활의 향상 및 도시화로 인하여 국내의 하수슬러지는 매년 증대되고 있으나, 해양투기 금지 및 최종처리의 한계로 자원화 방법 중 하나인 혐기성소화의 관심도가 높아지고 있다. 그러나 하수의 고도처리에 따른 혐기성 소화 효율의 한계로 이를 높이기 위한 가용화 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 가용화 방법 중 경제적이고 유용한 기술로 알려진 오존은 스컴이 다량 발생되고, 제거에 대한 한계성이 있다. 따라서 본 연구에서 소화슬러지의 습식분쇄에 따른 성상변화 및 오존반응의 전처리로 적용 시 스컴의 발생 및 가용화 효율변화를 알아보려고 한다. 연구결과, 습식분쇄만으로 VS/TS는 4.4%, SCOD_{cr}/TCOD_{cr}이 9.4% 증대되어 가용화가 일어났다. 또한, 습식분쇄 적용에 따른 오존반응 시 슬러지의 고형분의 입경 감소에 따른 비표면적의 증가로 오존반응만

^a 서울시립대학교 에너지환경시스템공학전공 박사과정(Ph.D Student, Department of Energy and Environment System Engineering, University of Seoul)

^b 서울시립대학교 에너지환경시스템공학전공 교수(Professor, Department of Energy and Environment System Engineering, University of Seoul)

^c 고등기술연구원 바이오자원순환센터 책임연구원(Principal Researcher, Bio Resource Center, Institute for Advanced Engineering)

^d 신한대학교 에너지환경공학과 교수(Professor, Department of Energy and Environmental Engineering, Shinhan University)

한 경우에 비하여 스크 발생속도는 14.3% 감소되고, VS/TS는 2.1% 증대 되었다. 이 때 가용화 효율도 23.3% 증가되는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때, 본 연구를 통해 습식분쇄를 적용하여 오존반응 시 슬러지 중의 고형물과 접촉효율이 증가로 스크의 생성 억제 및 가용화 증대로 후속공정인 혐기성 소화의 효율을 증대시킬 수 있을 것으로 기대된다.

주제어: 소화슬러지, 오존, 가용화, 회분식 반응, 습식분쇄, 스크

1. 서론

국내의 하수 처리과정에서 발생하는 슬러지는 생활의 향상 및 도시화에 따라 매년 증대되고 있으며¹⁾, 더욱이 2016년 1월부터 해양투기가 전면 금지됨에 따라 주로 매립 및 소각, 자원화의 방법으로 처리되어 지고 있다. 이 중 슬러지의 매립은 국토 면적의 제한에 의한 매립장의 수요한계성 및 복토 시 스폰지 현상 등을 일으키고, 소각은 소각로 내에 슬러지 투입 시 수분 함유로 인한 소각로 내 온도 저하 등을 일으킨다. 이러한 하수슬러지 최종처리에 대한 한계로 퇴비 및 연료 등으로 자원화 이용 가능한 기술의 관심도가 증가하고 있다. 하수슬러지를 자원화 하는 방법에는 혐기성 소화, 건조 연료화, 탄화, 부숙화, 고화 등이 있으나, 대부분의 처리방법이 에너지 비용이 매우 높아 경제성이 떨어진다.

자원화 기술 중 혐기성 소화 기술에서 혐기성 반응의 안정화를 위해 투입되는 에너지는 반응 시 얻어지는 가연성 가스로 보정할 수 있으며, 감광화 및 안전화 등의 기능을 더하고 있어 하수슬러지를 처리하는 유용한 기술로 관심이 높다. 그러나 국내에서 운영되는 하수슬러지를 처리하는 혐기성 소화조 65개소의 운영현황을 보면, 대부분의 혐기성 소화조의 소화효율이 50% 미만을 보이고 있다²⁾. 이는 수계에서 발생하는 부영양화, 적조 등의 현상을 억제하고자 하수처리 과정 중 질소와 인의 제거를 위해 고도처리를 도입함으로써 잉여슬러지 발생량 증대로 혐기성 소화 시 잉여슬러지의 고분자 유기물의 분해의 한계로 소화효율이 저하되는 것으로 보인다.

최근 혐기성 소화조의 효율을 높이기 위한 기술이 많이 연구되고 있다. 이에 대한 방법의 하나로 슬러지 가용화 기술이 있으며, 그 종류에는 펜톤³⁾, 오존^{4),5)}, 초음파⁶⁾, 마이크로웨이브⁷⁾ 등이 있다.

특히, 하수슬러지의 가용화 방법 중 하나인 오존은 직접적인 산화력 및 물과 반응에 의해 생성되는 OH 라디칼에 의한 간접반응이 동시에 일어나므로 슬러지 고형물을 산화 및 가용화하는 경제적으로 유용한 기술로 알려져 있다.

그러나, 오존을 이용한 슬러지 가용화 반응을 할 때 다량의 스크가 발생되어 반응조 운영에 어려움이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 오존 가용화 반응조 내 상부에 주로 스크를 제거하기 위한 패들을 설치하는데, 이러한 방법으로는 스크의 발생량을 줄이는데 한계가 있다⁸⁾.

따라서, 본 연구는 소화슬러지를 대상으로 습식분쇄의 적용에 따른 슬러지 성상의 변화와 소화슬러지를 습식분쇄하여 회분식 오존 반응의 전처리로 적용시 스크 생성과 가용화에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

2. 재료 및 방법

본 연구는 O시에서 운영되는 하수처리장 내 혐기성 소화조의 열가온시 반응되는 슬러지 배관의 시료 채취구로 시료를 채취하였다. 이 때 습식분쇄는 습식분쇄기(Hi Mixer, Model HM-5000, 현대가전업, KOREA)을 이용하였다. 슬러지의 성상분석 중 COD_{cr}은 Standard Method에 따라 측정하였으며, TS 및 VS는 폐기물공정시험방법에 따라 측정하였다. 측정된 슬러지의 성상은 Table 1과 같다. 회분식 반응기는 아크릴 재질로 용적이 70.7L (유효용적 : 65L)이며, 회분식 반응기 앞단에 설치한 오존발생기는 LAB2B (Ozonia Co., 고주파 방전)로 오존을 4.6 g-O₃/hr를 주입하면서 운전하였다(Fig. 1).

3. 결과 및 고찰

3.1. 소화슬러지의 습식분쇄 적용에 따른 슬러지의 성상변화

습식분쇄 적용에 따른 소화슬러지의 고형물 변화 및 성상변화를 알아보기 위하여 5분간 습식분쇄를 하였다. 그 결과, 소화슬러지의 TS는 습식분쇄 전과 후가 각각 30,750 mg/L, 29,250 mg/L로 습식분쇄 후의 TS 농도가 4.9% 낮아졌으며, VS는 습식분쇄 전과 후가 각각 20,010 mg/L, 19,830 mg/L로 습식분쇄 후의 VS가 0.9% 낮아졌다(Fig. 2a). 이 때 소화슬러지의 습식분쇄 적용에 따른 VS/TS로 계산하여 고형

물의 성상변화를 보면 습식분쇄 시 VS/TS의 비율이 4.4%로 증가된 것을 알 수 있으며, 이는 습식분쇄를 5분간 실시 할 때 소화슬러지 내 고형성 유기분이 용존성 유기분으로 변화되는 가용화가 진행된 것으로 판단된다.

습식분쇄만 하는 경우에 따른 가용화 진행여부를 확인하기 위하여 COD_{cr}을 분석한 결과, TCOD_{cr}은 습식분쇄 전과 후가 각각 28,100 mg/L, 26,950 mg/L 이었으며, SCOD_{cr}은 습식분쇄 전과 후가 각각 1,620 mg/L, 1,725 mg/L로 측정되었다(Fig. 2b). 이러한 측정결과를 바탕으로 습식분쇄 전과 후의 SCOD_{cr}/TCOD_{cr}의 변화를 계산하면, 습식분쇄 한 후 9.4%가 증가되는 것으

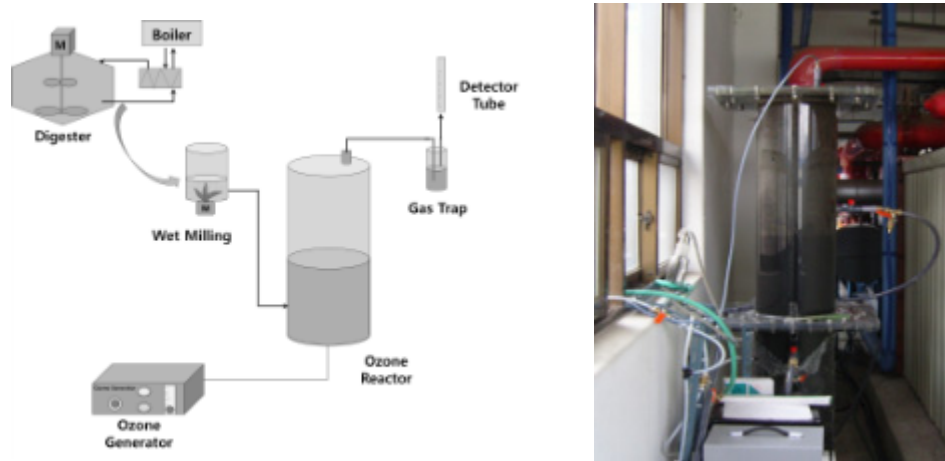


Fig. 1. Schematic diagram and picture of test plant.

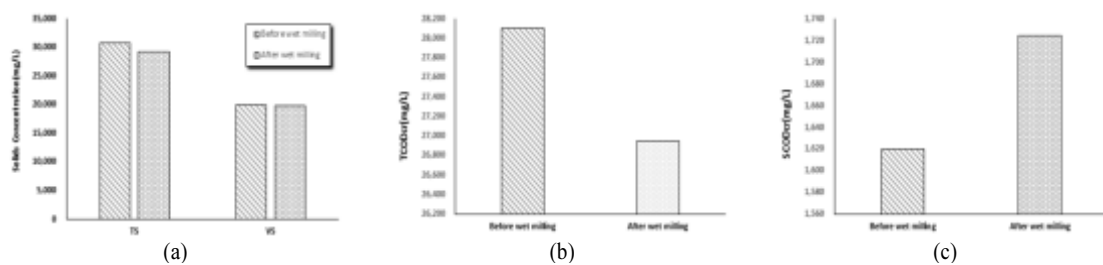


Fig. 2. Variation of solids and COD_{cr} in Digested Sludge.(a: TS&VS, b: TCOD_{cr}, c: SCOD_{cr})

Table 1. Characteristic of Digested Sludge in O-Si

Sample name	TS (mg/L)	VS (mg/L)	TCOD _{cr} (mg/L)	SCOD _{cr} (mg/L)
Digested Sludge without wet milling	29,440	19,560	25,300	1,626
Digested Sludge with wet milling	30,750	20,010	28,100	1,620

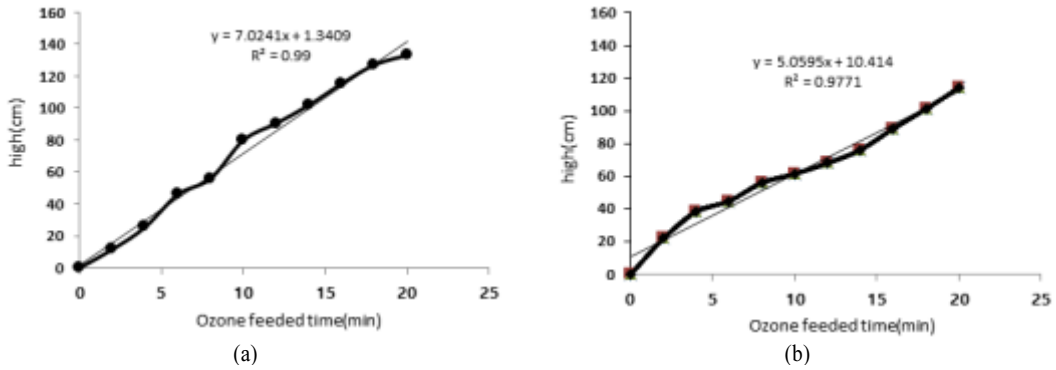


Fig. 3. Variation of generation scum by wet milling with/without after ozonation. (a: wet milling without after ozonation, b: wet milling with after ozonation)

로 나타났다. 이러한 경향을 미루어 습식분쇄 시 소화슬러지의 가용화가 일어나고 있음을 판단할 수 있다.

3.2. 소화슬러지의 습식분쇄 적용에 따른 오존 반응 시에 생성되는 스크의 변화

소화슬러지의 습식분쇄에 따른 회분식 반응조에서 20분간 오존반응 시 스크의 변화를 살펴보기 위하여 생성되는 스크의 높이를 2분 간격으로 측정하였다. 이 때, 습식분쇄에 따른 오존 반응시 생성되는 스크의 변화를 비교하기 위하여 습식분쇄를 한 경우와 그렇지 않은 경우로 각각 반응을 진행하였다. 그 결과, 소화슬러지를 오존 반응 시 습식분쇄를 전처리로 적용하지 않은 경우, 스크의 발생속도가 6.66 cm/min(Fig. 3a)이었으며, 습식분쇄를 전처리로 적용한 경우, 스크의 발생속도는 5.71 cm/min(Fig. 3b)로 나타났다. 즉, 습식분쇄를 전처리로 적용하여 오존 반응 시 스크의 생성속도가 14.3% 감소된 것임을 알 수 있다. 이는 홍 등(2015)⁹⁾의 연구에서 습식분쇄에 의한 비표면적의 23.3% 증대되는 결과에서 같이 본 연구에서도 소화슬러지를 대상으로 습식분쇄 적용에 따른 오존반응 시 직접 및 간접 산화가 비교적 빠르게 진행되어 슬러지 액 중에 존재하는 유기성 고형물이 스크으로 생성되는 것을 억제하는 것으로 판단된다.

3.3. 소화슬러지의 습식분쇄 적용에 따른 오존반응 시 가용화 효율변화

소화슬러지를 대상으로 습식분쇄 적용에 따른 회분식 반응조 내에서 20분간 오존 가용화를 진행하는 동안 고형물의 성상과 COD_{cr}의 변화를 관찰하여 가용화의 효율변화를 알아보려고 하였다.

고형물의 성상변화는 소화슬러지를 대상으로 VS/TS의 변화를 살펴보았다. 그 결과, 오존반응만을 한 경우 반응 종료 후 VS/TS가 0.3% 증대되었고, 습식분쇄 적용에 따른 오존반응 종료 후 VS/TS의 변화는 오존반응 전에 비하여 2.4% 증대되었다(Fig. 4a, b). 이는 홍 등(2015)⁸⁾과 박 등(1992)¹⁰⁾에서 같이 소화슬러지의 유기성 고형물의 입경 감소로 비표면적이 증대되어 용존 오존의 직접 또는 OH라디칼에 의한 간접 반응 시 접촉효율의 증대로 VS/TS의 비율이 높아지는 것으로 판단된다.

습식분쇄 오존반응 시 가용화의 효율 변화를 확인하기 위하여 COD_{cr}를 측정하였다. 그 결과, 오존반응만을 한 경우 반응 종료 후 SCOD_{cr}/TCOD_{cr}는 38.0%가 증가되었으며, 습식분쇄를 적용하여 오존반응 후 SCOD_{cr}/TCOD_{cr}는 60.8%가 증가하였다. 이는 소화슬러지를 대상으로 습식분쇄 적용에 따른 오존반응 시 고형물의 변화에서 같이 입경 감소에 따른 비표면적의 증대로 용존 오존과 접촉 효율이 높아져 ICOD_{cr}에서 SCOD_{cr}로 전환되는 효율이 22.8% 높아지는 것으로 판단된다.

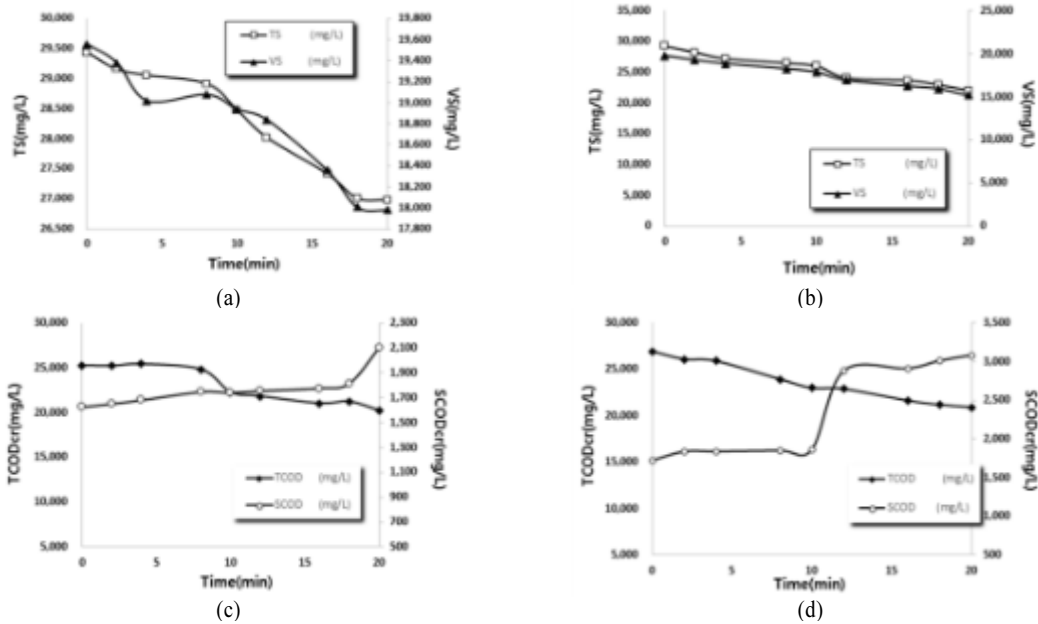


Fig. 4. Variation of solids and COD_{cr} in Digested Sludge with/without wet milling by ozonation. (a: TS&VS without wet milling, b: TS&VS with wet milling, c: TCOD_{cr}&SCOD_{cr} without wet milling, d: TCOD_{cr}&SCOD_{cr} with wet milling)

4. 결론

본 연구는 소화슬러지를 대상으로 습식분쇄의 적용에 따른 슬러지 성상의 변화와 소화슬러지를 습식분쇄하여 회분식 오존 반응의 전처리로 적용시 스크 생성과 가용화에 미치는 영향을 알아보고자 하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 소화슬러지를 대상으로 습식분쇄를 이용한 경우만으로 고형물 성상 중 VS/TS가 약 4.4 %, SCOD_{cr}/TCOD_{cr}이 9.4%가 증대되는 것으로 가용화가 일어남을 알 수 있다.
2. 소화슬러지를 대상으로 습식분쇄를 적용한 경우 오존반응을 한 경우가 오존반응만을 한 경우에 비하여 스크의 생성속도가 14.3% 감소되는 것으로 나타났다.
3. 소화슬러지를 대상으로 습식분쇄를 적용에 따른 오존반응 시 VS/TS는 2.1% 증대되었으며, SCOD_{cr}/TCOD_{cr}은 22.8%증대되는 것으로 나타났다.

본 연구결과는 소화슬러지를 대상으로 습식분쇄를 적용한 경우, 홍 등(2015)의 연구에서 슬러지의 고형분 입자 비표면적이 약 23.3% 증가된다는 결과와 같

이 반응조 내에서 용존 오존에 의한 직접 및 OH라디칼에 의한 간접반응에 의한 유기성 고형물과 접촉 효율이 높아져 가용화 효율 및 스크 제거율도 높아지는 것으로 판단되며, 본 연구를 통해 소화슬러지의 회분식 오존반응 시 습식분쇄의 전처리 효과를 통해 후속 공정인 혐기성 소화의 효율을 증대시킬 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. Ministry of Environment, 2010~2014 Statistics of Sewage. (2015).
2. Ministry of Environment, 2030 Leverage plan to Reduction and Biogas Production. (2012).
3. Pere, J., et al., "Characterization and dewatering of activated sludge from the pulp and paper industry", Water Science and Technology, 28(1), pp. 193~201. (1993).
4. Weemaes, M., et al., "Anaerobic digestion of ozonized biosolids", Water Research, 34(8), pp. 2,330~2,336. (2000).

5. Yasui, H. and Shibata, M., "An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process", *Water Science and Technology*, 30(9), pp. 11~20. (1994).
6. Onyeche, T. I., et al., "Ultrasonic cell disruption of stabilised sludge with subsequent anaerobic digestion", *Ultrasonics*, 40, pp. 31~35. (2002).
7. Appels, L., et al., "Influence of microwave pre-treatment on sludge solubilization and pilot scale semi-continuous anaerobic digestion", *Bioresource Technology*, 128, pp. 598~603. (2013).
8. Lee, Y.D., Cho, E.I., Hong, S.M., Ko, I.B., "Study on reduction effect of sewage sludge by ozone treatment with/without alkali addition", *Journal of Korea Science and Technology*, 14(3), pp. 19~26. (2006).
9. Hong, S. M., et al., "The Effect of wet milling on Ozonation Efficiency of Digested Sludge", *Journal of Korea Society of Waste Management*, 32(8), pp. 751~755. (2015).
10. C. J., Park, et al., "Effect of suspended solids particle on mass transfer in vertical slurry flow", *Journal of Korean Chemical Engineering Research*, 30(4), pp. 450~4563. (1992).