

초음파/과산화칼슘(US/CaO₂)을 이용한 하수슬러지 가용화

한준혁^a, 남세용^{b†}

Sewage sludge solubilization using ultrasonic combined with calcium peroxide

Jun-Hyuk Han^a, Se-Yong Nam^{b†}

(Received: Nov. 12, 2021 / Revised: Dec. 9, 2021/ Accepted: Dec. 10, 2021)

ABSTRACT: In order to investigate the degree of sewage sludge solubilization using ultrasonic(US) combined with calcium peroxide(CaO₂), VSS reduction rate, solubilization rate, SCOD/VSS ratio, SCOD increasing rate, LB-EPS(Loosely-Bound EPS) and TB-EPS(Tightly-bound EPS) were measured. US was compared as a control. Solubilization rate increased by 23.4% under US and increased by 50.7% under US/CaO₂(0.05 g CaO₂/g VSS). and also, at the same conditions, VSS reduction rate increased by 7.1% and 17.7%, respectively. SCOD increasing rate from 10 to 90 minutes was 0.0151 min⁻¹ under US/CaO₂(0.02 g CaO₂/g VSS). TB-EPS decreased by 36.4% under US and decreased by 59.0% under US/CaO₂(0.05 g CaO₂/g VSS). TB-EPS decreased during first 10 minutes and then decreased slowly until 90 minutes. There was no significant difference in TB-EPS decrease according to the dosage of calcium peroxide.

Keywords: Calcium peroxide, sewage sludge, Solubilization, Extracellular polymeric substance

초 록: 초음파/과산화칼슘 처리(US/CaO₂)에 따른 하수슬러지의 가용화 정도를 확인하고자 과산화칼슘의 주입량(0.01, 0.02, 0.03, 0.04 및 0.05 g CaO₂/g VSS)에 따른 처리 효율을 비교하였다. 가용화의 주요 지표인 VSS 감량화율, 가용화율, SCOD/VSS, SCOD 증가속도 및 미생물의 세포벽이 파쇄되었는지 확인하기 위하여 LB-EPS와 TB-EPS를 측정하였다. 실험결과, US/CaO₂(0.05 g CaO₂/g VSS) 조건에서 가용화율은 50.7%로 US 처리(23.4%)보다 높은 효율을 나타내었으며, VSS 감량화율도 US/CaO₂(0.05 g CaO₂/g VSS) 조건에서 17.7%, US 조건에서는 7.1%로 가용화율과 유사한 경향을 나타내었다. 조사시간 10분부터 90분까지 SCOD의 증가속도는 US/CaO₂(0.02 g CaO₂/g VSS) 조건에서 0.0151 min⁻¹으로 가장 빠른 속도를 나타내었다. TB-EPS는 US/CaO₂(0.05 g CaO₂/g VSS)조건에서 59.0%, US 조건에서 36.4% 감소하였다. TB-EPS는 초기 10분동안 빠르게 감소하였으며, 이후부터 상대적으로 완만하게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 과산화칼슘의 주입량에 따른 TB-EPS의 감소량은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

주제어: 과산화칼슘, 하수슬러지, 가용화, 체외고분자물질

^a 국립한경대학교 건설환경공학부 석사과정(Master student, School of Civil & Environmental Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea)

^b 국립한경대학교 건설환경공학부 교수(Professor, School of Civil & Environmental Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea)

† Corresponding author(e-mail: namsy@hknu.ac.kr)

1. 서론

생물학적 고도처리로 운영되는 하수처리시설에서 2019년 기준 9,235 m³/d의 하수슬러지가 발생하고 있다.¹⁾ 슬러지는 해양 배출로 처리되어왔지만 런던협약으로 금지되면서 소각, 건조, 매립 등 여러 방법으로 처리되고 있다. 온실가스의 감축과 천연자원의 고갈 등으로 비용 대비 폐기물의 효과적인 처리와 재활용하기 위한 연구가 진행되어 왔으며 다량의 유기물로 이루어져 있는 하수슬러지의 자원화 연구가 진행되어져 왔다.²⁾

슬러지는 미생물, 무기물질 및 체외고분자물질(Extracellular polymeric substances, EPS)간의 결합으로 플러크 형태를 이루고 있다. EPS는 미생물이 물질대사를 하는 과정에서 생산되는 물질로 미생물과 플러크 사이의 LB-EPS(Loosely Bound-EPS)와 세포벽을 구성하는 TB-EPS(Tightly Bound-EPS)로 나눌 수 있다. 슬러지내에 탄수화물과 단백질의 약 80%는 EPS안에 존재하며 생분해성이 낮기에 세포벽을 구성하는 TB-EPS가 파괴되면 미생물을 구성하고 있는 물질이 용출된다.³⁻⁵⁾ 슬러지내에 탄수화물과 단백질의 약 80%는 EPS안에 존재하며 생분해성이 낮기에 세포벽을 구성하는 TB-EPS가 파괴되면 유기물질이 용출된다.³⁻⁵⁾ 슬러지 가용화는 물리적(초음파, 열처리, 오존 등), 화학적(산, 알칼리 등) 및 병합처리방법으로 EPS를 해체하여 반응속도를 높이고 세포벽을 파괴하여 생분해도가 높은 기질로 전환시키는 것을 말한다.⁶⁾

과산화칼슘은 고체 과산화물로 물에 용해되면 Ca(OH)₂ 및 H₂O₂ 등을 천천히 유리시켜 자유 라디칼을 생성할 수 있는 산화제로 과산화칼슘을 이용하여 슬러지 탈수효율 개선, 메탄 생성 효율 향상 및 난분해성 물질의 분해에 대한 연구가 진행되어져 왔다.^{7,8)} 초음파를 이용한 가용화는 순간적으로 발생하는 캐비테이션과 고온에 의해 세포벽을 파괴할 수 있는 효과적인 방법으로 알려져 있다.⁹⁾ 또한 초음파에서 생성된 고온과 고압은 과산화칼슘의 분해를 가속화하고 자유 라디칼을 더 많이 생성할 수 있다.⁷⁾ 본 연구에서는 초음파 처리(Ultrasonic, US)와 과산화칼슘 정량에 따른 초음파/과산화칼슘(US/CaO₂) 처리를 비교 검토하여 하수슬러지의 가용화 정도를 알아보하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

A공공하수처리장(Q=35,000 m³/d)의 잉여 슬러지를 채수하였으며, 실험실로 바로 옮겨 초순수로 수회 세척한 후 TS를 약 1%로 농축하여 사용하였다(Table 1).

2.2. 실험 방법

슬러지 가용화는 US 처리와 US/CaO₂ 처리로 나누어 수행하였고, US/CaO₂의 약품 주입량은 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 및 0.05 g CaO₂/g VSS를 주입하였다. 시료는 500mL로 실험하였으며, 조사강도는 700W, horn은 Ø20인 초음파 파쇄기(Sonosmasher, ULH-700S, Ulssco Hitech, Korea)를 이용하여 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 분간 처리하였다(Fig. 1).

시료는 원심분리기를 사용하여 3,200 rpm에서 30분 동안 분리 후 상등액을 GF/C(diameter 47 mm, pore size 1.2 µm, Whatman)로 여과하여 분석에 이용하였다. 시료는 수질오염공정시험기준에 의거하여 TCOD, SCOD, TS, TSS, VSS, TN, TP, Soluble TN, Soluble TP를 분석하였다. VSS 감량화율, 가용화율 및 SCOD 증가속도는 식(1), (2)와 (3)을 이용하여 분석하였다.^{6,10,12)}

Table 1. Characteristics of Sewage Sludge used in Experiments

Parameters	Raw sludge	Sedimentation to TS 1%
TCODcr(mg/L)	7,638	11,256
SCODcr(mg/L)	603	241
TS(mg/L)	7,800	10,200
VS(mg/L)	6,900	8,840
TSS(mg/L)	7,450	10,400
VSS(mg/L)	6,350	7,800
TN(mg/L)	459	172
TP(mg/L)	197	86
Soluble N(mg/L)	125	28
Soluble P(mg/L)	89	37
Carbohydrate(mg/L)	639	714
Protein(mg/L)	2,990	3,766
pH	6.34	6.34

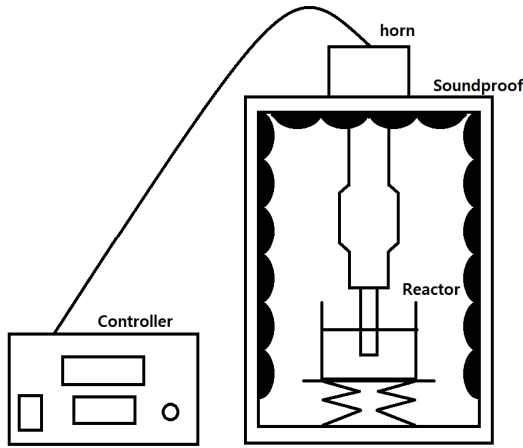


Fig. 1. Schematic diagram of ultrasonic device.

$$\text{VSS reduction rate(\%)} = \frac{VSS_0 - VSS_{after}}{VSS_0} \times 100 \quad (1)$$

- VSS₀ = 초기 휘발성 부유고형물(mg/L)
- VSS_{after} = 가용화 후 휘발성 부유고형물(mg/L)

$$\text{Solubilization rate(\%)} = \frac{SCOD_{after} - SCOD_0}{TCOD_0 - SCOD_0} \times 100 \quad (2)$$

- SCOD_{after} = 가용화 후 용존성 화학적 산소요구량 (mg/L)
- SCOD₀ = 초기 용존성 화학적 산소요구량(mg/L)
- TCOD₀ = 초기 총 화학적 산소요구량(mg/L)

$$\text{SCOD increasing rate(\text{min}^{-1})} = \ln\left(\frac{SCOD_t}{SCOD_0}\right) \quad (3)$$

- SCOD_t = t시간 가용화 후 용존성 화학적 산소요구량 (mg/L)
- SCOD₀ = 초기 용존성 화학적 산소요구량(mg/L)

LB-EPS를 측정하기 위하여 원심분리기에서 3,200 rpm, 30분 동안 분리 후 GF/C로 상등액을 여과하여 분석하였다. 원심분리된 고형물에 여과한 상등액만큼 증류수를 채워 혼합한 후 120°C에서 60분 동안 가열하고 방냉 후 상등액을 GF/C로 걸러 TB-EPS의 양을 측정하였다. LB-EPS와 TB-EPS는 Carbohydrate와 Protein

의 양을 평가지표로 활용하였고 Carbohydrate는 phenol-sulfuric acid method로, Protein은 Lowry method로 분석하였다.^{4),6),11)}

3. 결과 및 고찰

3.1. 고형물의 변화

US/CaO₂ 처리에 따른 슬러지의 변화를 확인하기 위해 TS, VS, TSS, VSS, VSS 감량화율을 분석하였다. US 및 US/CaO₂ 처리에 따른 VSS 감량화율은 반응시간에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다(Table 2). 90분간 US/CaO₂로 처리한 시료의 VSS 감량화율은 0.05 g CaO₂/g VSS 조건에서 17.7%로 과산화칼슘의 주입량에 따라 증가하는 것으로 나타났다. VSS 감량화율의 증가에 따라 가용화율도 증가하는 경향을 나타내었다.

3.2. 유기물의 변화

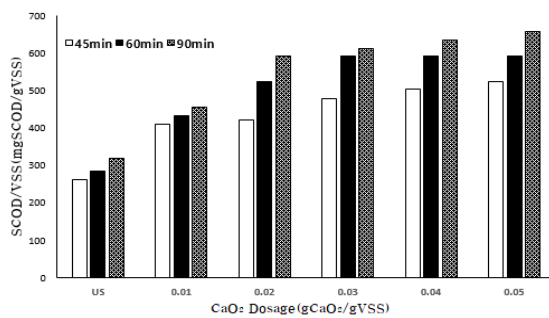
90분간 용출된 SCOD는 US 처리에서 2,814 mg/L로 증가하였다. US/CaO₂ 처리에서는 4,020 mg/L에서 5,829 mg/L까지 증가하였다. US/NaOH 처리시 90분 후 가용화율은 47.8%로 0.04 g CaO₂/g VSS 이상부터 더 높은 가용화율을 나타내었다.⁶⁾ 이를 VSS 대비 SCOD의 용출량으로 Fig. 2의 (a)와 같이 나타내었다. 90분간 US/CaO₂ 처리시 0.05 g CaO₂/g VSS의 SCOD/VSS 비율은 US 처리에 비해 2.07배로 가장 높게 나타났으며 0.01 g CaO₂/g VSS(1.43배), 0.02 g CaO₂/g VSS(1.86배), 0.03 g CaO₂/g VSS(1.93배) 및 0.04 g CaO₂/g VSS(2.00배)를 나타내었다. US/CaO₂ 처리가 US 처리에 비하여 가용화가 높게 나타났는데 초음파가 조사될수록 공동화현상과 더불어 과산화칼슘에서 분해된 OH라디칼과 유리된 H₂O₂로 생성된 자유 라디칼이 슬러지 가용화를 촉진시켜 SCOD가 증가된 것으로 사료된다.⁷⁾

10분을 기준으로 전후의 SCOD 증가량을 Fig. 2의 (b)와 같이 가용화 시간에 따른 SCOD 증가속도로 나타내었다.¹²⁾ US 및 US/CaO₂ 처리시 초기 10분 동안 SCOD의 증가속도는 0.1576에서 0.1993 min⁻¹이었고 R² 값은 0.8973에서 0.9737이었다. 이후 90분까지 SCOD

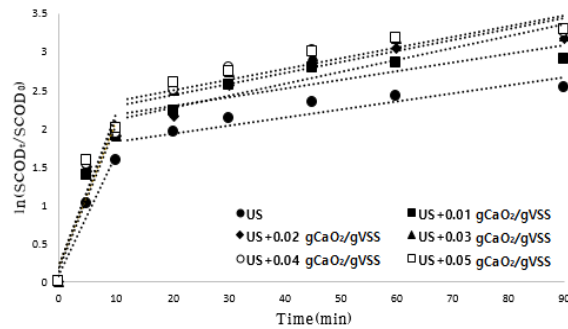
Table 2. Variation of VSS Reduction Rate and Solubilization Rate during Sludge Disintegration

Parameter	Method	CaO ₂ (g/g VSS)	Time(min)						
			5	10	20	30	45	60	90
VSS reduction rate(%)	US	-	2.8	3.6	3.6	4.1	5.3	6.5	7.1
		0.01	3.9	6.1	7.2	9.4	9.4	9.9	10.5
	US/CaO ₂	0.02	4.2	7.1	10.2	11.2	12.2	14.3	16.3
		0.03	4.3	8.4	9.6	11.6	13.7	14.7	16.8
		0.04	4.6	8.2	11.3	14.4	15.5	16.5	17.5
		0.05	4.6	8.3	11.5	13.5	15.6	16.7	17.7
Solubilization rate(%)	US	-	3.8	8.4	12.4	15.1	18.8	20.6	23.4
		0.01	6.6	12.4	16.8	24.1	30.7	32.5	34.3
	US/CaO ₂	0.02	7.7	12.4	15.7	24.1	31.6	39.8	45.3
		0.03	7.7	12.4	22.6	28.8	36.1	45.3	47.1
		0.04	7.8	12.9	22.6	30.3	38.4	45.3	48.9
		0.05	8.4	11.7	24.8	28.8	39.8	45.3	50.7

* US: Ultrasonic



(a)



(b)

Fig. 2. Effect of US and US/CaO₂ on sludge solubilization (a: SCOD/VSS ratio, b: SCOD increasing rate).

의 증가속도는 0.0102에서 0.0151 min^{-1} 이었고 R^2 값은 0.7818에서 0.8815로 나타났다. 반응 10분 이후의 SCOD 증가속도는 0.02 g CaO₂/g VSS 조건에서 0.0151 min^{-1} 으로 가장 높게 나타났으며, 0.03 g CaO₂/g VSS (0.0139 min^{-1}), 0.04 g CaO₂/g VSS (0.0139 min^{-1}) 및 0.05 g CaO₂/g VSS (0.0135 min^{-1})로 나타났다. US/CaO₂ 처리가 US 처리에 비해 높은 가용화 효율을 보였으며 초기 10분까지 슬러지 내에 존재하는 LB-EPS가 분해되고 플러키가 해체되면서 SCOD가 증가한 후 세포벽을 이루는 TB-EPS가 분해되면서 용출속도가 상대적으로 감소한 것으로 사료된다.¹¹⁾

3.3. EPS의 변화

US 및 US/CaO₂ 처리로 슬러지 가용화에 따른 EPS의 변화를 알아보기 위해 LB-EPS와 TB-EPS의 농도 및 변화율을 분석하였다(Fig. 3).

LB-EPS는 가용화 시간이 길어질수록 과산화칼슘의 주입량이 많아질수록 농도 변화가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 90분간 슬러지 가용화시 LB-EPS의 용출량은 US 처리시 2,552 mg/L로 US/CaO₂ 처리는 3,120 mg/L에서 3,696 mg/L로 가용화율과 비슷한 경향으로 증가하였다. 세포벽을 구성하고 있는 TB-EPS가 슬러지 가용화로 인해 생분해도가 높은 기질로 변하면서 증가하는 것을 확인할 수 있었다.^{4,6)}

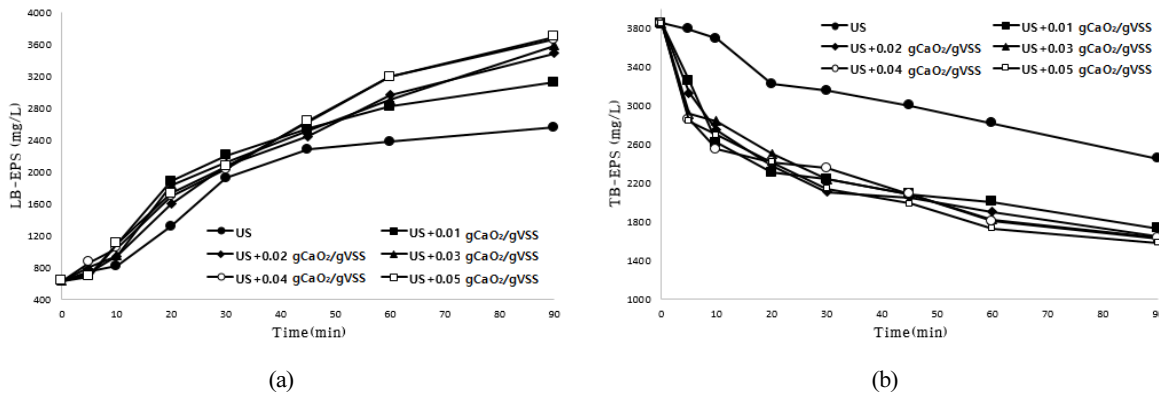


Fig. 3. Variation of LB-EPS and TB-EPS during sludge solubilization (a: LB-EPS, b: TB-EPS).

90분간 US 처리한 TB-EPS의 감소율은 36.4%이었고, US/CaO₂ 처리는 과산화칼슘 주입량에 따라 55.1%에서 59.0%까지 증가하는 결과를 나타내었다. TB-EPS는 SCOD 용출속도와 같이 초기 10분까지 반응속도가 증가한 후 상대적으로 완만하게 감소하는 경향을 나타냈으며, US/CaO₂ 처리가 US 처리에 비해 높은 TB-EPS 감소율을 나타내었다. 그러나 TB-EPS 감소율은 큰 차이를 보이지 않았으므로 과산화칼슘의 주입량과는 큰 관계가 있어 보이지 않는 것으로 사료된다.^{4,6)}

4. 결론

하수슬러지를 대상으로 US/CaO₂를 이용하여 슬러지 가용화 실험을 하였고, 다음과 같은 결론을 도출해낼 수 있었다.

- 1) 슬러지의 가용화율은 과산화칼슘의 주입량이 많을수록 가용화 시간이 길어질수록 높아지는 경향을 나타내었다. 90분간 SCOD 용출량과 VSS 감량화율은 US 처리의 경우 각각 2,814 mg/L 및 7.1%이었고, US/CaO₂(0.05 g CaO₂/g VSS)의 경우 각각 5,829 mg/L 및 17.7%로 병합처리시 더 높게 나타났다. 이는 과산화칼슘이 OH라디칼 등 자유 라디칼을 생성하여 초음파 단일처리에 비해 병합처리에서 높은 효율을 나타낸 것으로 사료된다.
- 2) 과산화칼슘 주입에 따른 SCOD 증가속도는 초기 10분까지 크게 증가한 후 상대적으로 낮은 증가

속도를 나타내었다. 10분 이후 SCOD 증가속도는 US/CaO₂(0.02 g CaO₂/g VSS) 조건에서 0.0151 min⁻¹으로 가장 빠르게 나타났다.

- 3) LB-EPS는 가용화율과 유사하게 증가하는 경향을 나타냈으며, TB-EPS는 초기 10분 동안 빠르게 감소하였고, 이후 상대적으로 완만하게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 과산화칼슘의 주입량에 따른 TB-EPS의 감소율은 큰 차이가 없는 것으로 보아 주입량이 많아져도 가용화에 미치는 영향에는 한계가 있는 것으로 사료된다.

References

1. Korea resource recirculation information system, "Status of waste generation and treatment at business site discharge facilities", (2021).
2. Yoo, H. Y., Chung, D., Yoon, C. W., Kang, J. G., Park, K. H., Kim, K. H. and Shin, S. K., "Economic Evaluation for Recycling of Organic Waste", Journal of the Korea Organic Resource Recycling Association, 24(4), pp. 11~20. (2016).
3. Sheng, G. P., Yu, H. Q. and Li, X. Y., "Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological waste water treatment systems: A review", Biotechnology Advances, 28, pp. 882~894. (2010).
4. Jeon, B. C. and Nam, S. Y., "The relation between

- sewage sludge solubilization and extracellular polymeric substances”, *Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association*, 27(4), pp. 43~49. (2019).
5. Choi, J. H., Jeong, S. Y. and Kim, J. T., “Evaluation of Physical Shear Pre-treatment and Biogas Characteristics using Mixed Sludge”, *Journal of the Korea Organic Resource Recycling Association*, 35(4), pp. 362~369. (2019).
 6. Moon, S. J. and Nam, S. Y., “Sludge solubilization using sono-activated persulfate”, *Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association*, 29(3), pp. 35~40. (2021).
 7. Xu, Q., Huang, Q. S., Wei, W., Sun, J., Dai, X. and Ni, B. J., “Improving the treatment of waste activated sludge using calcium peroxide”, *Water Research* 187, p. 116440. (2020).
 8. Zhang, A., Wang, J. and Li, Y., “Performance of calcium peroxide for removal of endocrine-disrupting compounds in waste activated sludge and promotion of sludge solubilization”, *Water Research*, 71, pp. 125~139. (2015).
 9. Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., Tyagi, R. J. and Surampalli, R. Y., “Ultrasonic pretreatment of sludge: A review”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, pp. 1~18. (2011).
 10. National Institute of Environmental Research, “Water pollution process test standards”, (2021)
 11. Cho, S. K., Shin, H. S. and Kim, D. H., “Waste activated sludge hydrolysis during ultrasonication: Two-step disintegration”, *Bioresource Technology*, 121, pp. 480~483. (2012).
 12. Kim, J. H., Hong, G. Y., Lee, J. C., Park, H. S., Choi, G. G. and Pak D. W., “A Study of Sewage Sludge Solubilization by Alkali and Ultrasonic pretreatment”, *Journal of Energy Engineering*, 20(2), pp. 84~89. (2011).