

활성 과황산염을 이용한 슬러지 가용화

문상재^a, 남세용^{b†}

Sludge solubilization using sono-activated persulfate

Sang-Jae Moon^a, Se-Yong Nam^{b†}

(Received: Sep. 10, 2021 / Revised: Sep. 16, 2021/ Accepted: Sep. 16, 2021)

ABSTRACT: In order to investigate the degree of solubilization of sewage sludge using sono-activated persulfate(UV/PP), VSS reduction rate, solubilization rate and extracellular polymeric substances were measured. Ultrasonic(US) and alkali · ultrasonic method using sodium hydroxide(US/SH) were compared. Under the persulfate · ultrasonic conditions, the VSS reduction rate and the solubilization rate increased to 27.6% and 58.9%, respectively. TB-EPS as Carbohydrate and Protein were extracted by 770 mg/L and 2,162 mg/L. Compared to the other methods, US and US/SH, the VSS reduction rate and solubilization rate were higher. And also, according to the TB-EPS values, cell wall destruction was more efficient.

Keywords: ultrasonic treatment, activated persulfate, sludge solubilization, extracellular polymeric substances

초 록: 초음파로 활성화된 과황산염을 이용한 슬러지의 가용화 정도를 확인하기 위하여 VSS 감량화율, 가용화율 및 체외고분자물질을 주요 지표로 측정하여 초음파 및 수산화나트륨을 이용한 알칼리 · 초음파 방법과 비교하였다. 과황산염 · 초음파 조건에서 VSS 감량화율은 27.6%, 가용화율은 58.9%로 증가하였고, TB-EPS as Carbohydrate와 Protein은 각각 770 mg/L, 2,162 mg/L 용출되었다. 초음파 및 알칼리 · 초음파 방법에 비하여 VSS감량화율 및 가용화율이 높았으며, TB-EPS지표로 볼 때 세포의 파괴 및 용출에서도 과황산염 · 초음파 조건에서 더 효율적이었다.

주제어: 초음파, 활성 과황산염, 슬러지 가용화, 체외고분자물질

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

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

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

1. 서론

수처리 과정의 부산물인 슬러지는 2019년 기준으로 40,546 m³/d 발생되고 있다.¹⁾ 발생된 슬러지는 소각, 육상매립 등으로 처리되고 있으나 2차 오염을 유발시키고 있어 슬러지의 감량화 및 에너지원으로 이용하기 위한 기술 연구가 계속 되어져왔다.²⁾ 그러나 미생물의 세포벽은 쉽게 파괴되지 않아 시간이 많이 소요되게 된다.³⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위해 지금까지 연구된 주요 처리방법으로는 초음파, 고온, 효소, 산·알칼리, 오존, 기계적 처리와 같은 단일처리와 단일처리들의 병합처리에 대하여 가용화 연구가 되어왔다.⁴⁾ 가용화(Solubilization)란 플러를 해체하여 입자의 크기를 감소시키고 비표면적을 늘려 반응속도를 높이면서 세포내부의 성분들을 용출시키기 위하여 세포벽을 파괴시켜 생분해도가 높은 기질로 전환시키는 것을 말한다. 초음파(Ultrasonic, US)를 이용한 가용화는 플러 및 세포벽을 파괴하는 효율적인 처리방법으로 알려져 있다.^{5,7)}

가용화정도를 확인하는 지표로 슬러지 가용화율과 VSS(Volatile Suspended Solids) 감량화율이 대표적으로 사용되어왔다. 이러한 지표는 유기물이 용존성 상태로 전환됨을 알 수 있으나 미생물의 세포벽 파괴가 이루어져 용출되었음을 판단할 수 있는 근거로서는 부족함이 있다.³⁾ 세포벽을 파괴하기 위하여 NaOH, KOH, Ca(OH)₂ 등과 초음파를 병행하여 알칼리조건에서 OH 라디칼을 생성하는 가용화 연구가 계속 되어져왔다.⁶⁾ 체외고분자물질(Extracellular polymeric substances, EPS)은 미생물이 신진대사를 하는 과정에서 생산하는 물질로 주로 단백질과 탄수화물로 이루어있으며, LB-EPS(Loosely Bound-EPS)와 TB-EPS(Tightly Bound-EPS)로 구성되어있다. 여기서 세포벽이 파괴되어 분해가 이루어질 경우 TB-EPS를 구성하고 있는 단백질과 탄수화물 등이 용출되게 된다.^{7,11)}

과황산염은 열, 알칼리, 전이 금속 및 전기 등에 의해 활성화되어 유기오염 물질의 분해 및 세포벽을 파괴할 수 있는 황산염 라디칼을 생성할 수 있는 산화제이다. 과황산염의 활성화에 대한 연구는 열원과 자외선을 주로 사용하여왔으며 활성 과황산염은 톨루엔류와 불소계 계면활성제 등의 분해에 대한 연구가

있었다.⁸⁾ 본 연구에서는 초음파처리와 NaOH, K₂S₂O₈을 적용하여 다양한 조건에서 비교 검토하여 초음파를 통하여 산화력이 있는 과황산염을 활성화시켜 슬러지의 가용화 정도를 알아보려고 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험 재료는 A시 공공하수처리시설(35,000 m³/d)에서 가동중인 생물학적처리시설에서 발생된 잉여슬러지를 대상으로 하였다. 채취한 시료는 바로 실험실로 옮겨 초순수로 세척하고 약 TS 1%로 농축하여 사용하였으며, 시료로 사용된 슬러지의 성상은 Table 1과 같다.

2.2. 실험 방법

초음파처리는 Ø20의 Hom, 주파수는 20 kHz, 조사강도는 700 W의 출력으로 US파쇄기(Sonosmasher, ULH-700S, Ulso Hitech, Korea)를 이용하였으며, 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 농축된 슬러지를 이용하여 초음파처리(US), 0.1 N NaOH(Sodium Hydroxide, SH)용액을 이용한 알칼리·초음파처리(US/SH), 0.1 N K₂S₂O₈

Table 1. Characteristics of the Sewage Sludge Used in This Study

Parameters	Sewage sludge	After sedimentation to TS 1%
pH	6.25	6.25
TCOD _C (mg/L)	8,040	10,050
SCOD _C (mg/L)	804	241
TS(mg/L)	7,950	11,089
VS(mg/L)	6,100	9,207
TSS(mg/L)	7,850	10,633
VSS(mg/L)	7,050	8,773
TN(mg/L)	356	160
TP(mg/L)	151	41
Soluble N(mg/L)	139	22
Soluble P(mg/L)	94	37
Carbohydrate(mg/L)	894	982
Protein(mg/L)	4,907	5,283

(Potassium Persulfate, PP)용액을 이용한 과황산염·초음파처리(US/PP) 세 가지 조건에 대하여 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90분 동안 초음파를 조사하고 각 조건별로 조사시간에 따른 고형물 및 유기물의 변화와 가용화 정도를 확인하기 위해 TCOD, TS, VS, TN, TP를 분석하였고, GF/C(diameter 47 mm, pore size 1.2 μm, Whatman)로 여과하여 SCOD, TSS, VSS, Soluble N, Soluble P를 분석하였다.

플럭의 해체로 증가하는 LB-EPS를 분석하기 위해 해당 시료를 30분 동안 3,200 rpm으로 원심분리를 한 이후 상등액을 GF/C로 여과하였고, 세포의 분해로 용출되는 TB-EPS의 농도를 확인하기 위해 여과한 상등액만큼 증류수를 보충하고 혼합 후 120°C에서 약 1시간 동안 가열하고, 상온에서 냉각하고 다시 원심분리를 한 이후 GF/C로 여과한 상등액에서 용출된 Carbohydrate는 Phenol-sulfuric acid method로, Protein은 Lowry method를 이용하여 분석하였다.^{7,9,11)}

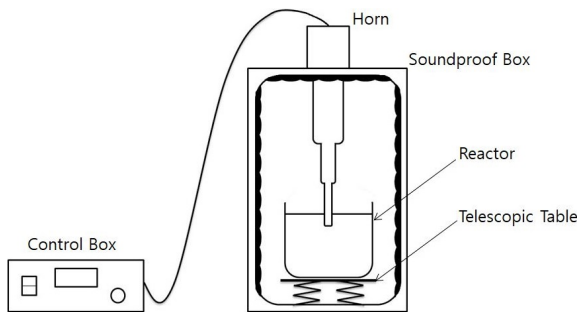


Fig. 1. Schematic diagram of ultrasonic device.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가용화에 따른 고형물의 변화

슬러지 가용화에 따른 고형물의 변화를 확인하기 위해 TS, VS, TSS, VSS 및 VSS 감량화율을 분석하였다. VSS의 감량화율은 식 (1)을 이용하여 계산하였다 (Table 2).^{10,11)}

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

VSS_{after} = 초음파 전처리 후 휘발성 부유고형물(mg/L)

VSS_o = 초기 용존성 휘발성 부유고형물(mg/L)

US 조건에서 TS 6.4% VS 6.0%, US/SH 조건의 경우 TS 10.7% VS 5.5%, US/PP 조건의 경우 TS 29.7%, VS 19.6% 감소하였다. 90분 동안 VSS 감량화율은 US 조건에서 22.9%, US/SH 조건에서 25.5%, US/PP 조건에서 27.6%로 증가하였다. 모든 조건에서 휘발성 고형물의 분율과 VSS 감량화율의 증가로 가용화의 정도를 확인할 수 있었으며, 초음파의 강도를 높이거나 조사시간에 따라 가용화량이 증가될 것으로 사료된다.^{5,6,11)}

3.2. 가용화에 따른 SCOD 및 C/N비 변화

SCOD는 반응시간 90분 후 US 조건에서는 초기 241 mg/L에서 2,814 mg/L로, US/SH 조건에서는 5,427 mg/L로, US/PP 조건에서는 6,633 mg/L로 농도가 증가하였다. 각 조건에서 SCOD농도의 증가를 식 (2)를 통해 계산하여 가용화율로 나타내었다.¹¹⁾

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

Parameters	Time (min)								
	0	5	10	20	30	45	60	90	
VSS reduction rate(%)	US	-	6.5	12.2	18.9	21.4	22.6	23.1	22.9
	US/SH	-	5.4	12.9	20.5	22.9	25.1	25.0	25.5
	US/PP	-	4.1	11.9	21.6	24.3	26.4	27.2	27.6
Solubilization(%)	US	-	4.3	9.4	13.9	17.0	21.1	23.2	26.2
	US/SH	-	8.4	11.1	19.6	27.0	36.3	42.0	47.8
	US/PP	-	8.0	12.6	21.5	30.7	43.7	51.3	58.9

*US: Ultrasonic; SH: Sodium Hydroxide; PP: Potassium Persulfate

$$\text{Solubilization}(\%) = \frac{\text{SCOD}_{\text{after}} - \text{SCOD}_0}{\text{TCOD}_0 - \text{SCOD}_0} \times 100 \quad (2)$$

SCOD_{after} = 초음파 전처리 후 용존성 화학적 산소 요구량(mg/L)

SCOD₀ = 초기 용존성 화학적 산소요구량(mg/L)

TCOD₀ = 초기 총 화학적 산소요구량(mg/L)

가용화율은 US, US/SH, US/PP 조건에서 반응시간 90분 후 26.2%, 47.8% 및 58.9% 증가하는 것으로 나타났다. US 조건에 비하여 US/SH, US/PP 조건에서 가용화율이 높게 나타났는데 이는 초음파가 조사될수록 US/SH, US/PP 조건에서 OH라디칼 및 과황산 라디칼의 계속되는 형성으로 인해 고형물의 가용화로 SCOD 성분이 증가된 것으로 보인다.^{5,8)} 가용화가 진행되는 동안 soluble N의 농도는 US 조건의 시료가 21.3 mg/L에서 73.4 mg/L로, US/SH 조건에서는 22.2 mg/L에서 105.2 mg/L로, US/PP 조건에서는 26.9 mg/L에서 117.4 mg/L로 증가하였다. 이를 C/N(SCOD/soluble N) 비로 표현하면 각 조건별로 11.3에서 38.3, 10.9에서 51.6, 9.0에서 56.5로 증가하여 SCOD의 증가량이 soluble N에 비하여 높아 C/N비가 높게 나타났으며 이에 슬러지 가용화를 이용하여 대체탄소원으로 활용이 가능할 것으로 사료된다. SCOD에 따른 C/N비의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

3.3. 가용화에 따른 TB-EPS의 변화

EPS의 변화를 확인하기 위해 Carbohydrate 및 Protein의 농도 및 변화율을 분석하였다. TB-EPS는 90분의 총 변화량을 기준으로 반응이 활발히 진행된 초기 30분 동안의 변화량은 US 조건에서 46.4%, US/SH 조건에서 69.0%, US/PP 조건에서 83.3% 감소하는 것으로 나타났다. Protein 및 Carbohydrate 모두 가용화 시간 30분을 기준으로 급격하게 감소하였다가 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 3). 이는 슬러지의 TB-EPS 성분이 가용화에 의해 구조가 해체되고 분해되어 수중으로 용출된 것으로 알려져 있으며,¹¹⁾ 이번 실험에서도 가용화에 의해 TB-EPS의 구조가 해체되어 SCOD와 Soluble N의 농도가 증가하였고 이는 VSS감량화와 가용화율의 증가와 더불어 플러크 구조의 해체 및 세포벽의 파쇄에 영향이 있었다는 것을 의미하는 것으로 해석할 수 있다.

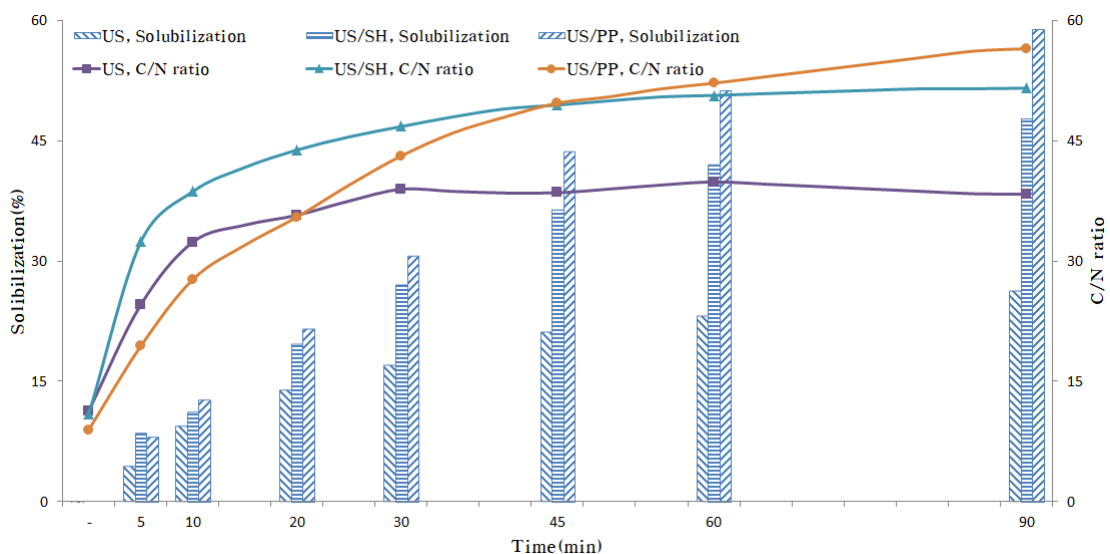


Fig. 2. Variation of solubilization and C/N ratio during sludge disintegration.

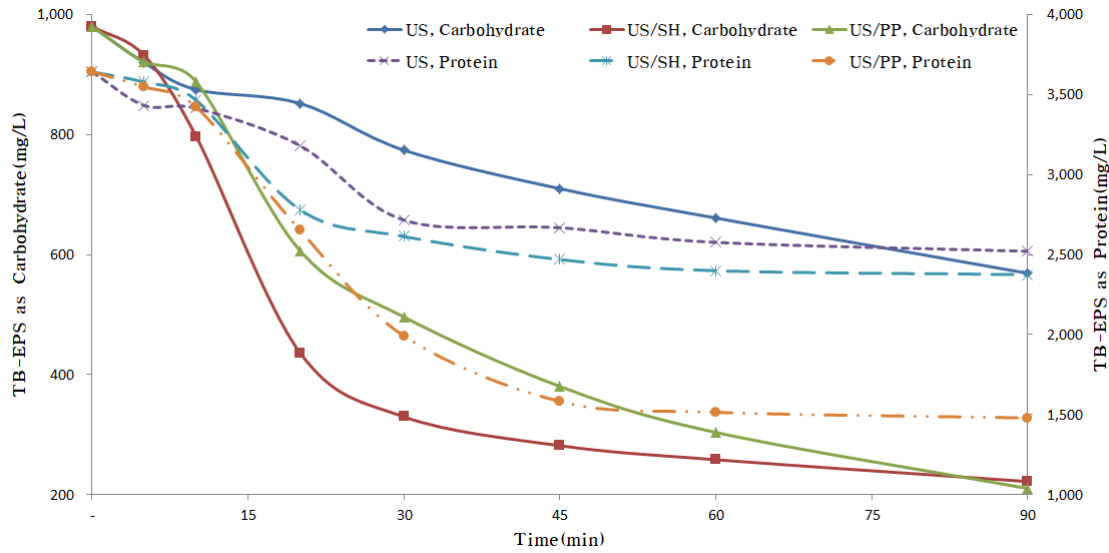


Fig. 3. Variation of TB-EPS as carbohydrate and protein concentration during sludge disintegration.

4. 결론

초음파에 의해 활성화된 과황산염의 슬러지 가용화 정도를 알아보기 위해 US, US/SH 및 US/PP 세 가지 조건에 대하여 실험하였다.

- 1) 가용화는 US 조건에 비하여 US/SH, US/PP 조건의 병합처리에서 높은 효율을 나타내었다. 90분 기준 VSS 감량화율과 가용화율이 US/SH 조건에서 각 25.5% 및 47.8%, US/PP 조건에서 각 27.6% 및 58.9%로 증가하였다.
- 2) TB-ESP의 경우 가용화 초기 30분 동안 반응이 활발히 진행되었으며 VSS 감량화율과 가용화율 증가와 대조적인 경향을 나타내었다. 총변화량을 기준으로 초기 30분 동안 US/SH 조건에서 69.0%, US/PP 조건에서 83.3% 감소를 나타내었다.
- 3) 위와 같이 VSS 감량화율, 가용화율, TB-EPS 등의 분석을 통해 초음파로 활성화된 과황산염을 이용한 슬러지 가용화 정도를 확인할 수 있었다. 최적 조건 도출 등 후속 연구들이 진행된다면 향후 활용성이 넓어질 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. 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).
4. Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M. and Neis, U., "Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization", Water Research, 35(8), pp. 2003~2009. (2001).
5. Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., Leblanc, P. J., Tyagi, R. D. and Surampalli, R. Y., "Ultrasonic pretreatment of sludge: A review", Ultrasonic sonochemistry, 18(1), pp. 1~18. (2011).
6. Tian, X., Wang, C., Trzcinski, A. P., Lin, L. and Ng, W. J., "Insights on the solubilization products

- after combined alkaline and ultrasonic pre-treatment of sewage sludge”, *Journal of Environmental Sciences*, 29(1), pp. 97~105. (2015).
7. Sheng, G. P., Yu, H. Q. and Li, X. Y., “Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review”, *Biotechnology advances*, 28(6), pp. 882~894. (2010).
 8. Lee, Y., Lee, S., Cui, M., Kim, J., Ma, J., Han, Z. and Khim, J., “Improving sono-activated persulfate oxidation using mechanical mixing in a 35-kHz ultrasonic reactor: Persulfate activation mechanism and its application”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 72, Article 105412. (2021).
 9. Chen, Z., Zhang, W., Wang, D., Ma, T., Bai, R. and Yu, D., “Enhancement of waste activated sludge dewaterability using calcium peroxide pre-oxidation and chemical re-flocculation”, *Water Research*, 103(15), pp. 170~181. (2016).
 10. Cao, S., Wang, L., Yan, W. and Zhou, Y., “Primary sludge as solid carbon source for biological denitrification: System optimization at micro-level”, *Environmental Research*, 191, Article 110160. (2020).
 11. 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).