

오존을 이용한 도시하수슬러지의 처리

윤 용 수
단국대학교 화학공학과

Treatment of Municipal Sewage Sludge by Ozonization

Yong-Soo Yoon
Department of Chemical Engineering, Dankook University

Abstract

This study was performed to determine the possibility of sludge treatment by ozone for reducing the sludge production in sewage treatment

To evaluate the characteristics of the release of organic matters and nutrient from sludge degradation by ozone, SCOD, SBOD/TCOD, T-N and T-P were analyzed. From the results, we concluded that the concentration of soluble organic matters(SCOD) was increased with reaction time. Also, The concentration of T-N and T-P were increased with time like as organic matters.

Quantities of released SCOD, SBOD, T-N and T-P by ozonization were 0.038 g, 0.058 g, 0.011 g, 0.012 g per g MLSS, respectively.

Keyword : sewage sludge, ozonization, SBOD/TCOD, T-N, T-P

I. 서 론

생활수준의 향상으로 환경문제에 대한 관심이 높아지면서 환경 질적 개선에 관한 요구에 따른 주요 하천의 수질오염 방지를 위한 하수처리장이 증설됨으로서 하수슬러지의 발생량 또한 증가될 것으로 예상된다. 국내의 하수슬러지의 연간 발생량은 1,574천 톤으로 사업장 폐기물 발생량의 38,815천 톤 중에 약 4.1 %를 차지하고 있으며, 슬러지류 발생량 5,852천 톤의 26.9 %를 차지하고 있다¹⁾.

일반적으로 표준 활성슬러지 공정에서 생성슬러지와 잉여슬러지량은 전체 유입하수량의 약 1 % 정

도 발생하며, 슬러지 중 40~90 %를 차지하는 유기물은 극히 불안정하여 부패하기 쉽고 부패 시 악취발생은 물론 인체와 생물에 유해한 물질이 발생될 수 있으며 위생상의 문제를 유발시킬 수 있다. 또한 고농도의 함수율로 인해 최종 처리장으로서의 운반에 많은 비용이 소요되고 보다 넓은 폐기장소를 필요로 한다.

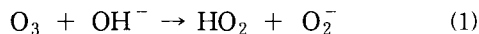
이러한 슬러지는 발생량 대부분이 단순매립 처분되고 있으나 매립지의 부족과 해양 매립 금지 등 각종 규제의 강화에 따라 큰 사회 문제로 부각되고 있다. 일부에서는 소각을 검토하고 있으나, 국내 하수슬러지의 높은 수분함량과 낮은 유기물 함량, 발열량 미확보 등에 의해 그 한계를 드러내

고 있으며, 퇴비화 방법도 유도하고 있으나 장기간의 처리시간과 큰 장치, 넓은 부지면적 요구, 슬러지 내 중금속 함유 등의 단점 및 제한요인을 갖고 있다. 최근에는 오존의 산화작용을 이용한 슬러지 저감효과를 얻을 수 있는 오존처리방법이 새로운 연구로써 시도되고 있다²⁾.

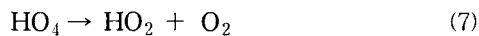
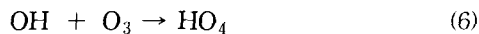
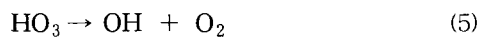
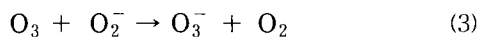
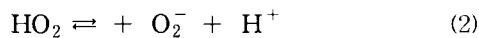
오존은 지구상의 물질 중 불소 다음으로 강한 산화제로서, 오염물과 접촉하여 산화시키고 잔류물을 남기지 않는다. 폐수의 유·무기물을 제거하여 BOD, COD 농도의 저감과 탈색·탈취에 유용하게 사용되며, 강력한 살균과 탈취력을 가지고 있고 또한 중금속, 잔류농약, 내분비 장애물질 등을 제거한다^{3,4)}.

오존의 분해속도는 OH^- 에 의하여 오존이 스스로 분해될 수 있는 특성으로 인해 pH에 크게 영향을 받으며⁵⁾, 오존은 오염물질이 없는 수용액 상태에서도 OH^- 에 의하여 분해가 되기 시작하여 중간생성물질로 $\cdot\text{HO}_2$ 과 $\cdot\text{O}_2^-$ 을 형성하고, 다시 오존 분자와 반응하여 O_3 의 중간경로를 거쳐 $\text{OH}\cdot$ 을 생성하게 된다^{6,7)}. 오존의 자기분해 메커니즘은 다음과 같다.

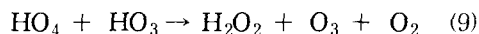
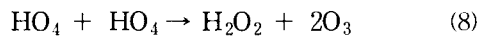
i) Initiation



ii) Propagation



iii) Termination



오존의 슬러지 분해반응 경로는 자체 오존분자에 의하여 분해될 수 있는 직접경로와 $\text{OH}\cdot$ 에 의하여 분해되는 간접경로로 구분되며, 일반적으로

두 반응경로는 동시에 진행된다^{8,9,10)}. 그러므로 오존을 응용할 경우 오존분자와 반응성이 강한 물질이 많이 존재한다면 직접 경로에 의하여 진행될 수 있도록 하고, 오염물질과 오존의 반응이 상대적으로 낮은 경우는 간접 경로의 특성을 살려 $\text{OH}\cdot$ 의 생성을 증가시킬 수 있도록 조건을 조성하는 것이 효율적이다¹¹⁾.

본 연구는 하수처리장의 2차 침전조에서 발생하는 농축활성슬러지를 대상으로 하여 오존반응시켜 슬러지 분해 및 가용화 특성에 대해서 고찰하였으며, 슬러지 처리에 있어서 오존의 이용가능성을 검토하고자 하였다.

II. 실험 방법

1. 시료 및 실험장치

본 실험에서 사용된 농축활성슬러지는 생활하수를 대상으로 표준 활성오니법에 의해 처리하는 서울시 A 하수처리장의 회중 침전지에서 폭기조로 반송되는 반송슬러지를 사용하였다. 슬러지의 변성가능성을 고려하여 슬러지 채취 후 6시간 이내에 모든 실험과 그에 따른 시료분석을 수행하였다. 실험 대상 슬러지의 평균 MLSS는 6,907 mg/L이었으며, pH는 6.9로 중성이었다.

본 실험에서 사용한 오존처리 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 크게 오존반응기와 발생장치로 나눌 수 있다. 오존 반응기는 30 L의 유효부피를 갖는 직경 30 cm 원통형 아크릴로 자체 제작하였으며, 반응기 내에 균일한 오존 접촉을 위해 내부

Table 1. Mean characteristics of raw activate sludge

Components	Concentration
pH	6.9
BOD ₅	3,527 (mg/L)
SBOD ₅	36.8 (mg/L)
TCOD _{Mn}	2,110 (mg/L)
SCOD _{Mn}	13.0 (mg/L)
T-N	15.8 (mg/L)
T-P	14.0 (mg/L)

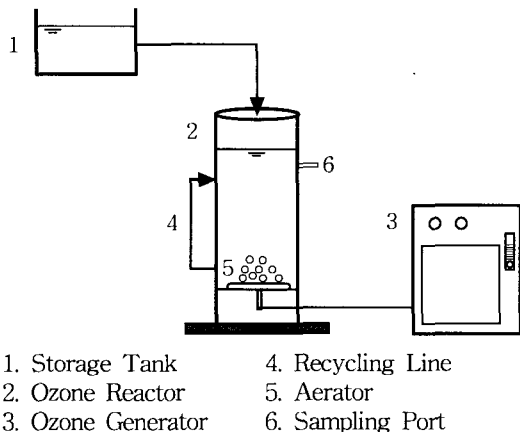


Fig. 1. Schematic diagram of ozonization reactor.

순환이 가능하도록 하였다. 오존 발생장치는 공기를 주입하여 무성방전식으로 오존을 발생시켰으며 2.8 wt%의 오존농도가 되도록 조절한 후 산기관을 통하여 반응기 내부로 분산 주입하였다.

2. 실험방법 및 분석

실험은 농축활성슬러지 25 L을 반응기에 취하고 12 g/h의 오존을 산기관에 의해 슬러지와 접촉시켜 30분간 반응시켰다. 시료는 5분 간격으로 채취한 후 원심분리기로 상등액을 분리하고, G/F 여과지를 이용하여 여과한 다음 생물학적 산소요구량(BOD), 화학적 산소요구량(COD), 부유물질(SS), 총질소(T-N), 총인(T-P)을 공정시험법에 준하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. SCOD의 변화

Fig. 2는 오존 접촉시간에 따른 SCOD의 농도 변화를 나타낸 것으로, 초기 MLSS농도가 4,467

Table 2. Analysis Items and Methods

Items	Methods and Instruments
pH	pH meter(Orion Co. 920A)
COD _{Mn}	KS M 0100
BOD ₅	KS M 0100
T-N	UV absorption method
T-P	UV absorption method
SS	KS M 0100

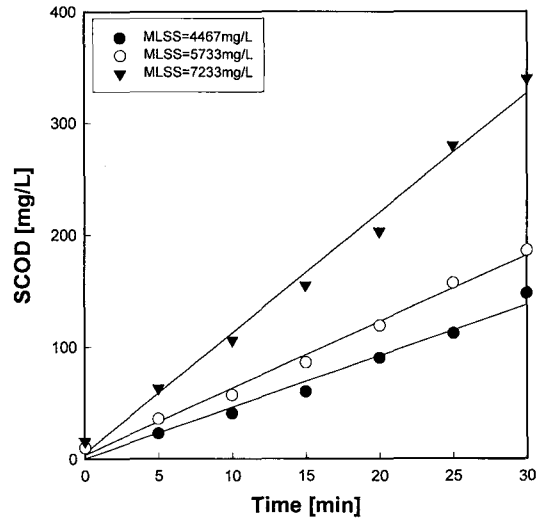


Fig. 2. Variations of SCOD with ozonization time.

mg/L인 농축슬러지를 30분간 오존 접촉반응을 시킨 경우 SCOD은 10 mg/L에서 148 mg/L로 증가하였고, 초기 MLSS농도가 7,233 mg/L인 농축슬러지는 16 mg/L에서 340 mg/L로 크게 증가하였다. 이는 오존처리에 의하여 많은 양의 미생물 세포벽이 파괴되어 미생물이 구성하는 COD 원인물질이 세포벽 밖으로 용출된 것으로 사료되며, 오존처리가 슬러지 가용화와 무기화에 효과적으로 작용하였음을 확인할 수 있었다. 그러나 관찰되는 오존에 의한 슬러지의 무기화는 무시할 정도로 작으며, 이는 슬러지의 특성과 상태에 따라 다소 차이가 있다²⁾.

2. SBOD/TCOD의 변화

오존에 의한 슬러지의 가용화에 따른 생분해성의 특징을 살펴보기 위해서 생분해성의 평가인자인 SBOD/TCOD비와 반응시간의 관계를 고찰한 결과, Fig. 3과 같이 나타났다. MLSS 농도가 4,467 mg/L, 5,733 mg/L 그리고 7,233 mg/L인 농축슬러지의 초기 SBOD/TCOD 비는 각각 0.024, 0.013 그리고 0.024로써 매우 낮았으나 반응시간 30분 후에는 각각 0.22, 0.21, 그리고 0.15로 크게 나타났다. MLSS의 농도가 4,467 mg/L일 때 SBOD/TCOD 비의 변화를 살펴보면 다른 MLSS의 농도에 비해 그 증가폭이 접촉시간 5, 10, 15,

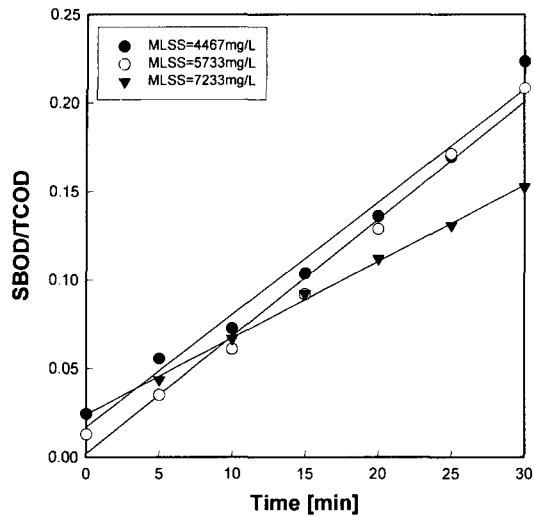


Fig. 3. Variations of SBOD/TCOD with ozonization time.

20, 25, 30분에 따라 초기 0.024에서 0.056, 0.073, 0.104, 0.136, 0.170, 0.224로 가장 크게 증가하였다. 이러한 증가는 고형 플러들의 가수분해나 용해성 세포화합물의 용출량의 증가로 인한 것으로써 Weemaes 등의 연구결과와 비교하여 높은 생분해도를 나타내었다¹²⁾. 이를 통해 고형물 형태로 존재하던 BOD 성분이 오존처리시간에 따라 용해성 형태로 전환되었음을 확인할 수 있었다.

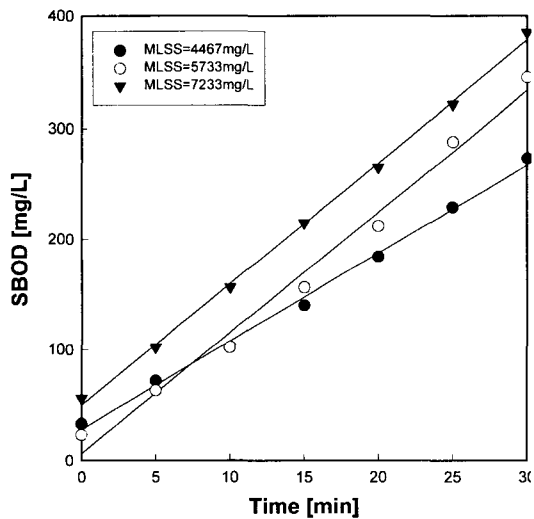


Fig. 4. Variations of SBOD with ozonization time.

3. SBOD의 변화

Fig. 4는 오존 접촉시간에 따른 SBOD의 변화로서 농축슬러지 중 MLSS농도가 낮은 경우에 속하는 4,467 mg/L의 경우, 오존 접촉시간에 따른 그 증가폭은 7,233 mg/L 이상의 경우에서와 비교하여 그 변화율은 별 차이가 없었다. 이는 초기 미생물의 농도가 높을수록 동일 오존투입량에 대하여 산화되는 미생물의 수가 많아짐으로 인한 결과로 볼 수 있다. 오존은 처리시간에 따라 SBOD의 농도가 비례하여 증가하였으며, 이는 SCOD와 동일한 경향을 나타내었다.

4. T-N의 변화

오존처리에 따른 T-N 농도의 변화는 농축슬러지의 MLSS 농도에 따라 다소의 차이는 있으나 접촉시간이 길어짐에 따라 앞서 언급된 SCOD나 SBOD와 같이 증가하는 경향을 나타냈다. Fig. 5에 나타난 것과 같이 T-N의 농도는 각각 12.3, 15.0 그리고 17.3 mg/L이었으며 오존 접촉 30분 후에는 56.3, 59.8, 63.3 mg/L로 각각 증가하였다. 이러한 T-N의 증가도 마찬가지로 강력한 산화제인 오존에 의해 파괴된 미생물 구성물질의 일부인 질소성분 용출에 의한 결과로 사료된다.

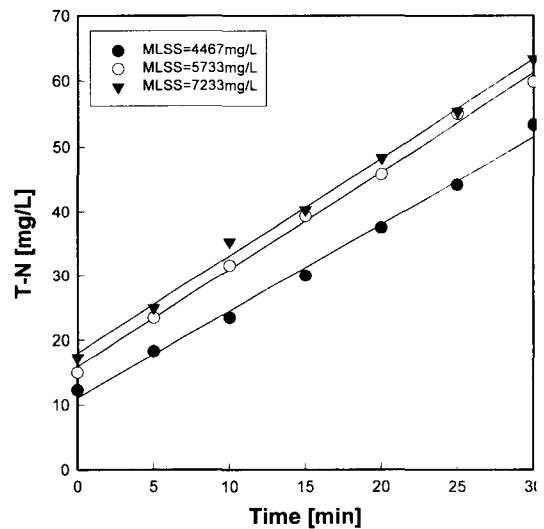


Fig. 5. Variations of T-N with ozonization time.

5. T-P의 변화

오존 접촉시간에 따른 T-P의 변화를 Fig. 6에 나타내었으며, T-P 또한 오존 접촉시간에 따라 점진적으로 증가하였다. 잉여슬러지의 MLSS 농도가 4,467 mg/L인 경우 접촉시간 5, 10, 15, 20, 25, 30분에 따라 초기 11.5 mg/L에서 21.5, 21.8, 38.5, 42.5, 48.2, 63.3 mg/L로 증가하였으며, MLSS 농도가 비교적 높은 7,233 mg/L인 경우는 초기 22.6 mg/L에서 33.5, 45.6, 54.6, 63.2, 73.5, 84.0mg/L로 높은 T-P의 농도를 나타냈다. 이러한 T-P의 증가는 초기 MLSS농도가 높을수록 더 높은 인이 용출되었는데, 이로서 주어진 오존 농도에서 효과적으로 미생물 세포벽 파괴가 이루어 졌음을 알 수 있었다.

6. 오존산화에 의한 처리효율

많은 연구자들은 생물학적 슬러지 소화공정에 있어 슬러지의 가수분해가 미치는 영향을 지적하였으며^{13,14)}, 본 연구의 결과 또한 오존처리가 슬러지 가용화에 효과적인 처리공정임을 확인할 수 있었다.

MLSS 1g의 농축슬러지에 대한 오존처리의 처리효율을 Fig. 7에 나타내었다. 슬러지의 초기 SCOD/MLSS 비는 0.002g COD/g MLSS로 낮은

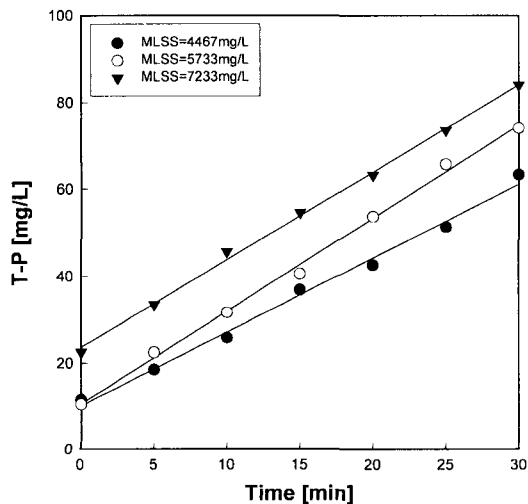


Fig. 6. Variations of T-P with ozonization time.

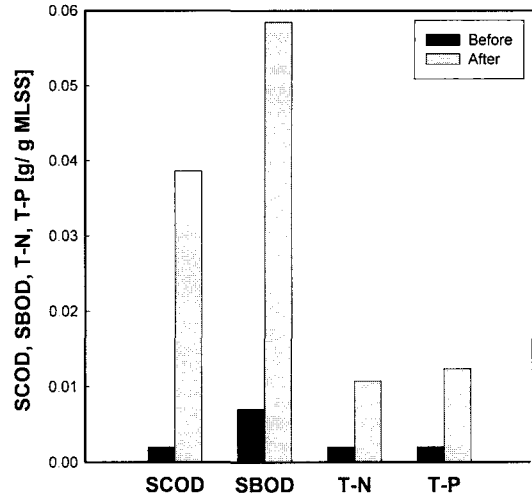


Fig. 7. Comparisons of SCOD, SBOD, T-N and T-P ratio with ozonization during 30 min.

수치를 보였으나 오존 반응시간 30분 후에는 0.0386g COD/g MLSS로 크게 증가하였으며, SBOD/MLSS비 역시 초기 0.007g BOD/g MLSS에서 0.0585g BOD/g MLSS로 8.3배 증가하였다. 또한, 초기 0.002g T-N/g MLSS은 반응시간 30분 동안의 오존처리에 의해 0.0107g T-N/g MLSS으로 나타났으며, 0.002g T-P/g MLSS비도 0.0123g T-P/g MLSS로 크게 증가하였다.

IV. 결 론

본 연구에서는 오존처리 시간에 따른 하수 슬러지의 특성변화를 관찰하여 슬러지 처리 공정에 있어 기초 자료로 이용하고자 하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 오존처리가 하수슬러지에 미치는 영향을 살펴보기 위해 용해성 유기물의 농도(SCOD, SBOD)를 측정할 결과, 유기물의 농도는 오존과의 반응시간에 따라 증가하였다. MLSS가 7,233mg/L인 농축슬러지의 SCOD는 반응시간 30분 동안에 초기 16mg/L에서 340mg/L로 크게 증가하였으며, SBOD도 SCOD와 동일한 경향을 나타냈다. 이는 오존처리가 슬러지 파괴 및 미생물을 붕괴시킴으로써 유기 탄소원을 용출시켰기 때문이다.

2. 오존처리가 하수슬러지의 T-N과 T-P의 농도에 미치는 영향을 살펴본 결과, SCOD 변화량과 동일하게 반응시간에 따라 T-N, T-P의 농도 또한 증가하였다. 이러한 결과는 오존에 의해 미생물의 세포벽이 파괴됨으로써 미생물내의 질소와 인이 용출되었기 때문이다.
3. 슬러지 생분해성을 판단할 수 있는 SBOD/TCOD 비는 MLSS 4,476mg/L 농축슬러지의 경우 초기 0.024에서 0.224로 크게 증가하였다.
4. SS 1 g에 대한 오존처리의 처리효율은 0.0386g COD/g MLSS, 0.0585g BOD/g MLSS, 0.0107g T-N/g MLSS, 그리고 0.0123g T-P/g MLSS으로 나타났다.

이와 같은 결과를 통해서 오존을 이용한 처리공정은 하수슬러지 처리의 전처리 단계로 적절히 활용될 시 슬러지 발생량의 감소가 기대된다. 향후 이를 토대로 슬러지처리 뿐만 아니라, 용출된 유기물을 이용한 슬러지 재이용을 위한 기초 자료로써 활용할 수 있을 것으로 사료된다

References

1. 환경부, 환경통계연감, 2000.
2. Yasui H. and Shibata M. : An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.30, No.9, 11-20, 1994.
3. Kool H. J. and Hrubec J. : The influence of an ozone, chlorine and chlorine dioxide treatment on mutagenic activity in (drinking) water, *Ozone Science & Engineering*, Vol.8, 217-234, 1986.
4. Moreman W. H., Bamelis D. R., Vergote P. M. and Van Holle P. M. : ozonization of activated sludge treated carbonization wastewater, *Water Research*, Vol.28, 1791-1798, 1994.
5. Hewes, C. G. and Davison, R. R. : Kinetic of ozone decomposition & reaction with organic in water, *AIChE Journal*, Vol.17, No.1, 141, 1971.
6. Blaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H. : The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Engineering*, Vol. 9, No. 4, 335-352, 1987.
7. Staehelin, J. and Hoigne, J. : Decomposition of ozone in water : rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Envir. Sci & Technol.*, Vol. 16, No. 10, 676-684, 1982.
8. Staehelin, J. and Hoigne, J. : Decomposition of ozone in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Envir. Sci & Technol.*, Vol.19, 1206-1213, 1985.
9. Colligenon A., Martin C., Martin N. and Laplanche, A. : Bulking reduced with the use of ozone—study of the mechanism of action versus bacteria, *Ozone Science and Engineering*, Vol.16, No.5, 385-402, 1994.
10. Criegée R. : Mechanismus der ozonolyse, *Angewandte Chemie.*, Vol.87, 765, 1975
11. Staehelin, J. and Hoigne, J. : Decomposition of ozone in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Envir. Sci & Technol.*, Vol. 19, 1206-1213, 1985.
12. Vesilind P. A., Hung W. and Martel C. J., J. *Cold Region Eng.*, Vol. 5, 783, 1991.
13. Easman J. E. and Ferguson J. F. : Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *J. WPCF*, Vol.53, 352-366, 1981.
14. Wang W., Hiraoka M., Takeda N., Sakai S., Goto N. and Okajima S., : Solubilization of sludge solids in thermal pretreatment for anaerobic digestion, *Proc. Environ. & Sani. Eng. Res.*, Vol.24, 41-52, 1988.