



ORAL PRESENTATION

논문

하수슬러지 개량을 위한 CWOS와 황토의 혼합비율에 따른 최적조건의 도출

정유진, 주윤경, 성낙창

동아대학교 환경공학과

(2002년 6월 25일 접수, 2002년 6월 29일 채택)

A Deduction of Optimum Conditions as Mixing Ratio of CWOS and Loess for Sewage Sludge Conditioning

Yoo-Jin Jung, Yuen-Gyung Ju, Nak-Chang Sung

Dep. of Environmental Engineering, Dong-A University

ABSTRACT

This study was carried out to evaluated for dewaterability of sewage sludge using waste oystershell and loess. The Jar-Test and the Buchner funnel test were proceeded for the assessment of dewaterability of a thickened sludge and digested sludge. TTF(Time to Filter), SRF(Specific Resistance to Filtration) were adopted as the valuation indices of sludge dewaterability.

Dewatering conditioner which composed of both oystershell and loess is much dewaterable than the one composed of only oystershell. In the course of combining with oystershell and loess, the following fact was found that the dewaterability of the combination which have the higher ratio of oystershell than that of loess is superior.

The most suitable oystershell :loess ratio of dewatering conditioner is 9:1 in treating both thickened sludge and digested sludge.

Key Words : oystershell, loess, thickened sludge, digested sludge, dewatering

초록

본 연구에서는 폐굴껍질과 황토를 사용하여 하수슬러지를 탈수개량성을 평가하였다. 농축슬러지와 소화슬러지의 탈수 특성을 평가하기 위해 Jar Test와 Buchner Funnel Test를 실시하였다. TTF(Time to Filter), SRF(Specific Resistance to Filtration)를 슬러지 탈수 특성의 평가 지표로 하였다. 굴껍질과 황토를 혼합해 제조된 탈수개량제가 굴껍질 단독으로 만들어진 것보다 탈수성이 더 높았다. 굴껍질과 황토와 결합하는 과정에서, 굴껍질의 비율이 황토의 비율보다 더 높은 혼합비율에서의 탈수성이 높다는 사실을 발견하였다. 농축슬러지와 소화슬러지의 처리에서 탈수성이 가장 적합한 혼합은 굴껍질:황토의 비가 9:1이었다.

핵심용어 : 폐굴껍질, 황토, 농축슬러지, 소화슬러지, 탈수

1. 서 론

경제발전 및 생활의 향상은 생활하수의 증가를 가져왔고, 이에 따라 하천 및 강의 오염을 방지하기 위한 하수처리장의 증가는 필연적인 결과이다. 하수처리장의 증가와 함께 슬러지의 발생량도 증가하고 있으며, '96년 전국 79개소 하수처리장에서 발생한 슬러지량은 하수 발생량의 0.03%에 해당하는 연간 128만톤 발생하며, 이와 같은 추세라면 2001년에는 212만톤/년, 2006년에는 285만톤/년이 발생될 것으로 예상된다.¹⁾ 이의 처리는 앞으로 큰 환경문제로 대두될 것이다.

현재 하수슬러지의 대부분이 매립, 해양투기 등으로 처리되고 있으며 일부가 소각에 의한 처리를 하고 있다. 침전지에서 소화조로 반송되지 않고 폐기되는 슬러지 등은 농축조로 이송되어 안정화 및 탈수과정을 거쳐 매립 40.7%, 해양투기 52.1%, 재활용이 5.1%, 소각 2.1%, 기타 0.001%로 처분되어지고 있다.²⁾ 그러나, 2002년 기준으로 폐기물의 해양투기가 전면 금지됨과 동시에 최종 처분지인 매립장의 부지확보의 어려움 등의 문제점이 발생하게 되었다. 따라서 슬러지 처분에서는 슬러지내 수분을 제거시켜 슬러지량을 줄임으로써 슬러지 탈수율을 증가시켜 처리·처분의 부하를 경감시키는 것이 무엇보다 중요하다. 하·폐수처리장에서는 슬러지 발생량을 줄이기 위하여 탈수과정에서 고분자 응집제 및 응집보조제 등의 응집제를 사용하여 평균적으로 약 80% 전후의 함수율로써 배출되어진다. 이때 탈수과정에서 사용되는 화학응집제 및 보조제는 그 비용면에서 상당히 많은 부담을 안고 있는 실정이다. 따라서, 이러한 하수슬러지의 적정 처리·처분에 관한 연구가 필요한 실정이며, 그 대안의 제시가 필요할 것으로 생각된다.

한편 굴껍질은 남해안 일원에 70~80%가 집중되어 다량 발생하며, 이의 주성분은 탈수개량제로서 적용 가능한 알카리성 금속이온인 Ca(37.8%)이며, 생석회(CaO) 성분으로서는 55.4(Wt%)함유하고 있다. 그리고 굴껍질은 900°C에서 소성시키게 되면 CaO가 76.3(Wt%)까지 증가되어져 석회순도가 높아짐으로써 석회류의 화학약품을 대체시킬 가능성이 높은 재료이다. 지금까지는 각종 총전제, 종이 코팅제, 안료, 화장품 및 의약품 등의 원료로 사용되고 있으며, CaCO₃의 제조에도 사용되고 있다. 일본에서는 굴껍질을 연약지반 개량제, 샌드파일재로서 활용하고자 하는 연구가 진행 중에 있고 폐굴껍질을 가공 처리하여

생석회나 소석회로써 하·폐수처리장의 응집제, 산성폐수의 중화제 및 중금속 흡착제 등으로 이용하거나 토양개량제 등 식물의 영양원으로 이용할 수 있을 것으로 연구·개발되어지고 있다.³⁾⁴⁾⁵⁾

황토는 지구상 흙의 약 10%에 해당할 만큼 보유량이 많으며, 그 중에서 우리 땅에는 양질의 황토가 약 15%이고, 황토질이 약 20%에 이른다. 황토는 별집형 구조로서 탄산칼슘에 의해 느슨하게 고결되어 있어서 공극율이 50~55%에 이른다. SiO₂(45.3%), Al₂O₃(22.1%) 그리고 FeO₃(12.7%)등의 첨토계 화합물이 주성분이며, 지금까지는 pH상승, 수온상승을 위해 사용되어지며, 현재 조류방제용으로 주로 사용되어지고 있다.⁶⁾

따라서, 본 연구는 하수슬러지가 가지고 있는 가장 큰 문제점인 함수율을 감소시켜 처리·처분량 감소시키고자 하며, 기존 탈수개량제의 2차 환경오염 등과 같은 문제점을 감안하여 소성된 폐굴껍질과 황토의 혼합 비율에 따른 하수슬러지의 탈수특성을 검토하고 및 적정주입량을 결정하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 하수슬러지

본 실험에 사용된 하수슬러지는 B시 J하수종말처리장의 농축조에서 채취한 농축슬러지와 소화조에서 채취한 소화슬러지를 사용하였다. 하수슬러지(농축 및 소화슬러지)의 일반적 특성에 대하여 [Table 1]에 나타내었다.

2.1.2 폐굴껍질

본 실험에 사용된 폐굴껍질(Waste oyster shell)은 남해안 일대에서 수거하여 흙과 같은 불순물이 떨어질 정도로 중류수로 1회 세척하고 충분히 자연 건조시켰다. 자연 건조

[Table 1] General characteristics of sewage sludge

Items	Contents	
	Thickened Sludge	Digested Sludge
pH	7.1~7.3	7.2~7.6
Water Contents(%)	93.8~94.0	93.8~94.2
TS(%)	6.0~6.2	5.8~6.2

된 폐굴껍질은 2시간동안 900°C에서 소성시킨 후 Ball mill로 분쇄하여 200mesh 체로 선별하였다. 선별한 폐굴껍질은 흡습하지 않도록 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

2.1.3 황토

본 실험에 사용된 황토(Loess)는 Ball mill로 분쇄하여 200mesh 체로 선별하였다. 선별된 황토는 Dry oven에서 105°C에서 24시간 증발·건조시킨 후 수분이 흡습하지 않도록 데시케이터에 보관하면서 사용하였다.⁷⁾

2.1.4 탈수개량제

본 실험에 사용한 탈수개량제는 폐굴껍질 및 황토를 일정비율로 혼합한 시료와 증류수를 1 : 4(g : mL)의 비율로 다시 혼합하여 5~8시간동안 혼합·가열하면서 수화반응을 시켰다. 수화된 탈수개량제는 105°C에서 2시간동안 건조시킨 후 수분이 흡습하지 않도록 데시케이터에 보관하면서 실험에 사용하였다. 폐굴껍질과 황토의 성분은 (Table 2)와 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 폐굴껍질의 소성 및 수화반응

자연 건조된 폐굴껍질을 900°C 전기로에 넣고 2시간 동안 소성반응을 시켰다. 소성된 폐굴껍질(CWOS :

(Table 2) Characteristics of calcined waste oyster shell and loess

Components	Values(Wt%)		
	Calcined waste oyster shell	Loess	Mixed Conditioner
SiO ₂	-	45.3	8.1
Al ₂ O ₃	0.8	22.1	12.6
Fe ₂ O ₃	0.2	12.8	1.5
MnO	-	0.4	0.1
MgO	0.7	1.3	0.6
CaO	76.3	2.7	53.2
Na ₂ O	0.8	0.7	0.8
K ₂ O	0.1	1.1	0.4
TiO ₂	0.01	1.3	0.2
P ₂ O ₅	0.3	0.1	0.2
Total	79.21	87.8	77.7

Calcined Waste Oyster Shell)을 방냉시킨 후 Ball mill로 분쇄하여 200mesh 체로 선별하였다. 또한, 수화반응은 900°C 전기로에서 2시간동안 소성시킨 폐굴껍질을 1:4(g:mL)의 비율로 다시 증류수와 5~8hr동안 가열하면서 반응을 시키게 되면 Ca(OH)₂형태로 전환되어진다.

2.2.2 시료의 혼합비율

본 실험에 사용된 시료의 혼합비율은 (Table 3)과 같다.

(Table 3) Mixing ratio of sample

Smple	Ratio
CWOS	-
CWOS : Loess	6 : 4
CWOS : Loess	7 : 3
CWOS : Loess	8 : 2
CWOS : Loess	9 : 1

2.2.3 Jar Test

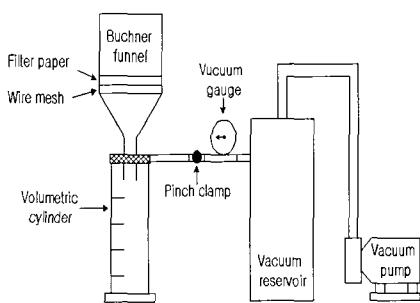
1L Beaker에 하수 소화슬러지와 폐굴껍질 및 황토를 채운 후 탈수특성을 증진시키기 위하여 교반하였으며, 교반 시간은 약 130rpm에서 30sec의 급속 교반 후 약 30rpm에서 5min간 완속 교반을 실시하였다.

2.2.4 Standard Buchner Funnel Tester

Jar Test를 마친 시료에 대해 탈수 특성을 측정하기 위해 Standard Buchner Funnel Test⁸⁾를 통한 TTF(Time to Filter)와 여과비저항(SRF : Specific Resistance to Filtration) 등을 실험하였다. 판넬에 직경 110mm, pore size 6μm인 Advantec사의 No. 2 여지를 사용하여 여과지로 봉입하고 판넬에 미리 조제된 시료 200mL를 붓고 여액량 20mL 간격으로 여과시간(t)을 측정하고 1~5분 동안에 여액량(V)이 1mL 이하까지 떨어지거나 슬러지 케이크에 균열이 생길 때까지 여액의 부피(V)와 시간(t)을 기록하였다.

또한, t/V 와 V를 Plotting 하여 기울기 값을 구하여 비저항계수를 산출하였다. 그리고, 슬러지 케이크의 고형물량은 슬러지 케이크의 균열이 생길 때 슬러지 케이크의 무게와 건조기에서 18hr 동안 105±1°C에서 건조시킨 후 무게차를 이용하여 산출하였다.^{9,10)}

본 실험에 사용된 장치의 개략도를 (Fig. 1)에 나타내었다.



[Fig. 1] Standard Buchner Funnel Tester

3. 실험결과 및 고찰

3.1 농축슬러지

3.1.1 CWOS의 주입비율

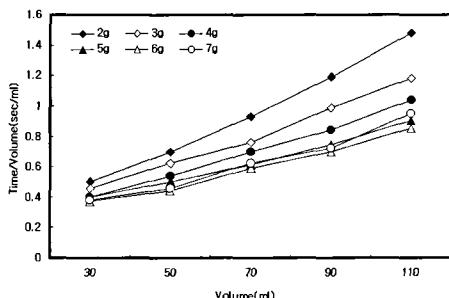
[Fig. 2]와 [Fig. 3]에 CWOS의 주입량에 따른 여과특성에 대한 영향을 각각 나타내었다. 소성된 폐굴껍질(CWOS)을 이용하여 제조된 분말 2~7g을 각각 농축슬러지

지 200ml에 대하여 주입하였을 때, CWOS의 주입량이 6g일 때 TTF와 비저항계수가 각각 79sec와 $2.7 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$ 로 탈수성이 가장 우수했다. 6g 이상을 주입했을 때는 오히려 탈수성이 나빠지는 결과를 나타냈다. Brunetti¹⁰⁾에 의하면 대부분의 박테리아의 표면은 음으로 하전되어 있기 때문에 굴껍질에 다량 함유된 Ca^{2+} 이온 등이 박테리아군을 뭉치게 할 수 있다고 하였다.

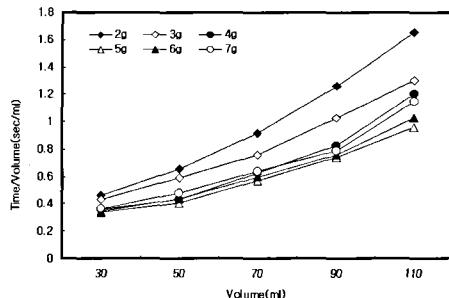
3.1.2 수화된 CWOS의 주입비율

[Fig. 4]과 [Fig. 5]에 각각 소성·수화된 폐굴껍질(hydrated CWOS)에 대한 TTF와 비저항계수 실험의 결과를 나타내었다. 소성·수화된 폐굴껍질 분말 2~7g을 단계적으로 농축슬러지 200ml에 대하여 주입하였을 때 5g에서 탈수성이 가장 우수한 것으로 나타났으며, TTF는 78sec, 비저항계수는 $2.5 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$ 이었다. 이는 CWOS 보다 나은 탈수성을 보이고 있으며, 소석회와도 더욱 유사한 결과를 나타내었다.

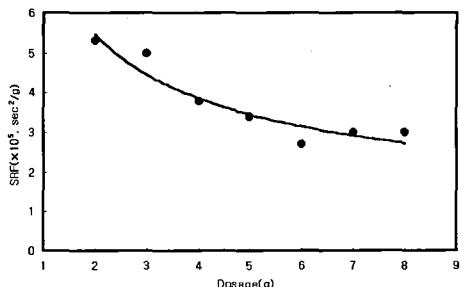
3.1.3 CWOS와 황토의 혼합비율



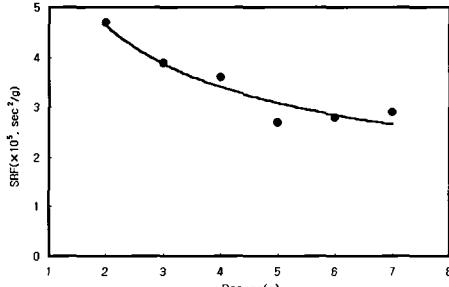
[Fig. 2] Dewatering effect of CWOS dosage on TTF of thickened sludge



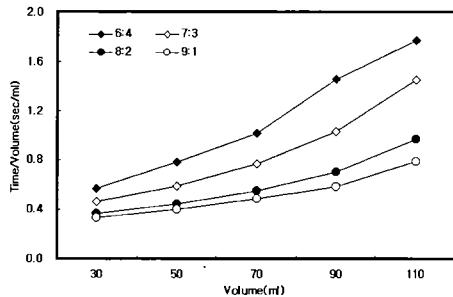
[Fig. 4] Dewatering effect by hydrated CWOS dosage on TTF of thickened sludge



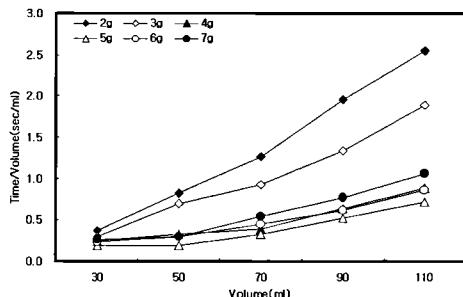
[Fig. 3] Dewatering effect by CWOS dosage on SRF of thickened sludge



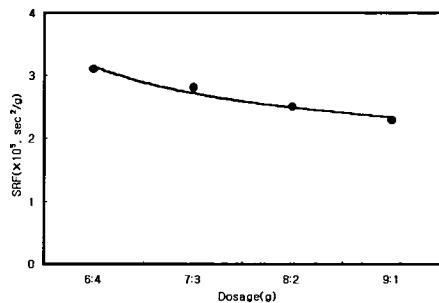
[Fig. 5] Dewatering effect by hydrated CWOS dosage on SRF of thickened sludge



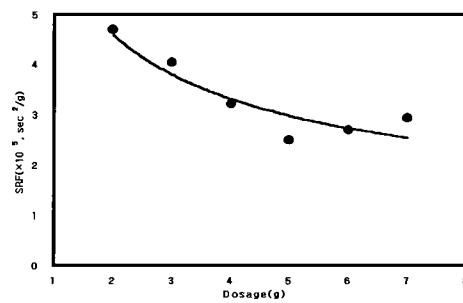
[Fig. 6] Dewatering effect by mixing ratio on TTF of thickened sludge



[Fig. 8] Dewatering effect by CWOS dosage on TTF of digested sludge



[Fig. 7] Dewatering effect by mixing ratio on SRF of thickened sludge



[Fig. 9] Dewatering effect by CWOS dosage on SRF of digested sludge

[Fig. 6]과 [Fig. 7]은 각각 혼합비율에 따른 TTF와 비저항계수를 나타낸 것이다. 소성·수화된 폐굴껍질에 대한 실험결과 탈수성이 가장 우수한 주입량인 5g에 대하여 CWOS와 황토를 각각 6:4, 7:3, 8:2 그리고 9:1 비율로 혼합하여 수화반응을 시켰다. 황토보다는 폐굴껍질의 비중이 큰 9:1의 혼합비율에서 가장 우수한 탈수성을 보였으며, TTF와 비저항계수는 각각 66sec와 $2.3 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$ 로, 소석회와 가장 유사한 결과로서 가장 우수한 탈수성을 보였다.

3.2 소화슬러지

3.2.1 CWOS의 주입비율

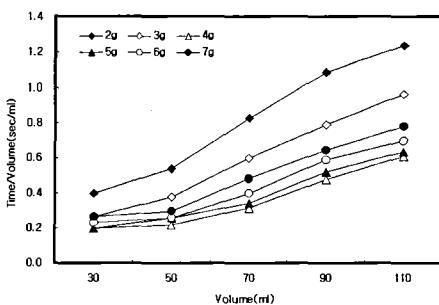
[Fig. 8]과 [Fig. 9]는 CWOS 분말을 이용하여 2~7g을 각각 소화슬러지 200ml에 대하여 주입하였을 때의 탈수 특성을 나타내고 있다. 주입량이 5g일 때 탈수성이 가장 우수했으며 그때의 TTF와 비저항계수는 61sec와 $2.22 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$ 였다.

3.2.2 수화된 CWOS의 주입비율

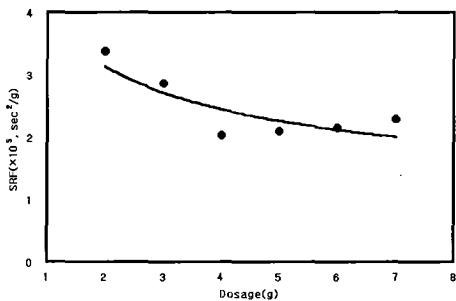
[Fig. 10]과 [Fig. 11]에 각각 소성·수화된 폐굴껍질에 대한 TTF와 비저항계수 실험의 결과를 나타내었다. 소성·수화된 폐굴껍질 분말 2~7g을 단계적으로 소화슬러지 200ml에 대하여 주입하였을 때 4g에서 탈수성이 가장 우수하였으며, 이때 TTF는 53sec, 비저항계수는 $2.03 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$ 으로, CWOS보다 탈수성이 우수하며, 소석회와도 더욱 유사한 탈수성을 보였다.

3.2.3 CWOS와 황토의 혼합비율

[Fig. 12]와 [Fig. 13]에 CWOS와 황토의 혼합비율에 따른 탈수성을 나타내었다. 소성·수화된 폐굴껍질에 대하여 4g을 주입하였을 때 탈수성이 가장 우수하였으며, 이에 대하여 혼합비율을 적용하였다. CWOS와 황토를 각각 6:4, 7:3, 8:2 그리고 9:1 비율에 맞춰 혼합·수화반응후 탈수성을 평가한 결과, 소화슬러지 역시 황토보다는 폐굴껍질의 비중이 큰 9:1의 혼합비율에서 가장 우수한 탈수성을 보였으며, 이때의 TTF와 비저항계수는 각각 47sec와 $1.99 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$ 로 소석회와 거의 유사한 결과를 보였다.



(Fig. 10) Dewatering effect by hydrated CWOS dosage on TTF of digested sludge



(Fig. 11) Dewatering effect by hydrated reacted CWOS dosage on SRF of digested sludge

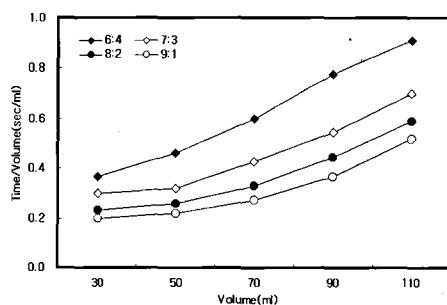
4. 결론

CWOS와 황토의 혼합비율에 따른 슬러지의 탈수실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

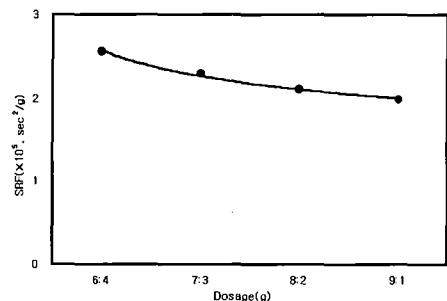
1. CWOS를 이용하여 슬러지의 탈수성을 평가한 결과, 농축슬러지에 대해서는 6g을 주입시 TTF가 79sec, SRF가 $2.7 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$ 였다. 소화슬러지에 대해서는 이보다 적은 5g을 주입하였을 때, TTF가 61sec, SRF가 $2.22 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$ 으로 가장 탈수성이 우수하였다.

2. CWOS를 수화반응시켜 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)성분으로 제조하여 농축슬러지와 소화슬러지 200ml에 대하여 탈수성을 실험한 결과, TTF와 비저항계수가 각각 5g 주입시 78sec과 $2.5 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$, 4g 주입시 53sec과 $2.03 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$ 으로 나타나 가장 탈수성이 우수하였다.

3. 수화시킨 CWOS를 이용하여 결정되어진 주입량(농축슬러지 5g, 소화슬러지 4g)에 대하여 6:4, 7:3, 8:2 그리고 9:1의 혼합비율을 적용하여 슬러지에 대한 탈수 실험을 한 결과, 농축슬러지와 소화슬러지 모두 황토보다는 CWOS의 함유율이 높은 9:1비율에 대하여 가장 우수한



(Fig. 12) Dewatering effect by mixing ratio on TTF of digested sludge



(Fig. 13) Dewatering effect by mixing ratio on SRF of digested sludge

결과를 보였으며, TTF와 비저항계수는 각각 66sec와 $2.3 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$, 그리고 49sec와 $1.99 \times 10^5 \text{ sec}^2/\text{g}$ 였다. 이는 폐굴껍질과 황토를 이용함으로 인한 탈수케이크의 발생량을 증대시키는 문제점은 없을 것으로 여겨진다.

참고문헌

- 한국환경산업연구소, “한국산업연감”, (2000)
- 환경관리연구소, “환경산업총람”, (2001)
- 김민수, “Oyster shell에 의한 중금속이온의 흡착특성에 관한 연구”, 전남대 석사학위 논문, (2001)
- 임진희, “폐굴껍질의 산성토양개량 및 인공산성우 처리 효과에 관한 연구”, 동아대 석사학위 논문, (1999)
- 박성현, “폐굴껍질과 Natural Zeolite를 이용한 2단 연속식 칼럼에 의한 하수처리장 방류수의 질소·인 제거”, 동아대 석사학위 논문, (2000)
- 김환기, 박찬수, 김호열, 정성운, 이창훈, 윤일중, “황토를 이용한 응집제 개발에 관한 연구”, 대한환경공

- 학회 '99추계학술연구발표회 논문집(1), (1999)
- 7. 정성운, "황토를 이용한 고농도 유기성 폐수의 응집 처리", 전북대 석사학위논문, (1999)
 - 8. Carl E. Adams, David L., Ford, W., Wesley Eckenfelder, "Development of Design and Operating Criteria for Wastewater Treatment", Enviro Press Inc., pp.383-400 (1981)
 - 9. Vesilind, P.A., "Treatment and Disposal of Wastewater Sludge. Revised ed." Ann Arbor Science (1971)
 - 10. Fayed M.E. and Otten L. "Handbook of Powder Science and Technology", Van Nostrand Reinhold Company Inc., pp.687-704 (1984)
 - 11. Brunetti, A., Boari, G., Passion, R. and Rozzi, A. "Physico-Chemical Factors Affecting Start up in UASB Digesters", Proceeding of Symposium on Anaerobic Wastewater Treatment, Noordwijkerhout, Netherlands, Vol.5, pp.317-334 (1983). 