

하수슬러지 탈수성 개선을 위한 과산화수소 처리 및 제지슬러지 혼합탈수에 관한 연구

Enhancement of Sewage Sludge Dewaterability by H₂O₂-Oxidation and Mixing with Paper Sludge

황선진^{1,*} · 엄형춘² · 장현섭¹ · 장광언¹ · 권재현³

Sun-Jin Hwang^{1,*} · Hyoung-Choon Eom² · Hyun-Sup Jang¹ · Kwang-Un Jang¹ · Jae-Hyun Kwon³

1 경희대학교 환경응용화학대학 및 환경연구소센터

2 한국지질자원연구원

3 인제대학교 환경공학부

(2004년 6월 23일 접수 : 2004년 7월 15일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Industrial and municipal wastewater treatment plants produce large amounts of sludge cakes for final disposal. This problem is an inevitable drawback inherent to the activated sludge process. Both the reduction of the amount of sludge produced and improvement of its dewaterability are presently very important issue also in Korea. So many pre-treatment processes have been developed in order to improve sludge dewatering efficiency.

In this study the effects of hydrogen peroxide and paper sludge mixing processes were considered as reasonable alternatives to enhance sludge dewaterability. The CST of sludge was significantly decreased, and dewaterability improved by hydrogen peroxide oxidation treatment. The optimum dosage of hydrogen peroxide was proved to be 10mg/g-TS (when TS of sludge was 2%) with the conditions of pH 4 and only 1~2 minutes of reaction time.

The mixing of paper sludge with sewage sludge was turned out to be very effective in reduction of sludge cake; 30% of sludge cake reduction was accomplished. Optimum mixing ratio of paper sludge was about 30%(v/v). This process also could save 25% of polymer to be required.

These two alternatives are somewhat realistic, but it was concluded that paper sludge mixing process will be the best choice.

Key words: Sewage sludge, Paper sludge, Dewaterability, H₂O₂

주제어: 하수슬러지, 제지슬러지, 탈수성, 과산화수소

*Corresponding author Tel: +82-31-201-2497, FAX : +82-31-203-4589, E-mail: sjhwang@khu.ac.kr (Hwang, S.J.)

1. 서 론

활성슬러지 공정은 경제성과 처리의 안정성 및 범용성으로 인하여 도시하수 뿐만 아니라 산업폐수 처리에 널리 이용되고 있다(윤용수 외, 2002). 그러나, 여러가지 공정상의 문제와 함께 슬러지 플럭의 침강성 및 탈수성이 좋지 않다는 문제점을 가지고 있다(Eriksson 등, 1993).

하수슬러지의 발생량은 점점 증가 추세에 있으며, 2002년 현재 5,216톤/일이 발생하고 있다. 발생된 하수슬러지는 해양배출 73%, 매립 12%, 소각 7%, 재활용 7%의 비율로 각각 처리되고 있으며, 2003년 7월부터 직매립이 금지됨에 따라 매립에 의존하던 부분들에 대한 대책이 매우 시급한 현안으로 떠오르고 있다.

환경부에서는 기존의 매립처리 슬러지 중 매립금지 대상인 620톤/일에 대해서, 재활용(시멘트 연료화, 토지개량제) 163톤/일(26%), 소각 후 재활용(건축자재 원료) 145톤/일(23%), 해양배출 312톤/일(51%)의 계획을 세우고 있다(환경부, 2002). 그러나, 해양배출이 국제적인 문제(런던협약)로 제기되고 있는 현실을 감안할 때 장기적인 대안이 될 수는 없다. 따라서 해양배출 보다는 재활용과 소각에 대한 기술개발이 시급하며, 이러한 슬러지처리 시스템 개발에 있어서의 경제성을 고려해 볼 때, 슬러지 탈수성 개선을 통한 탈수케이크의 함수율 저감기술 개발은 매우 절실한 현안이라 할 수 있다.

하수슬러지는 여러가지 유기물질과 무기물질로 구성되어 있다. 슬러지내 유기물질의 함량이 높으면 탈수성이 악화된다고 알려져 있는데(Dulin 등, 1989), 과산화수소는 촉매물질(Fe^{2+})에 의해 강력한 산화력을 지닌 OH 라디칼을 생성하여 슬러지에 함유된 유기물을 산화시켜 슬러지의 탈수성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

그리고 슬러지 탈수성은 쉽게 분해되는 용해성 물질들에 의해서 악화되며, 슬러지에 포함된 섬유질 성분들에 의해 향상될 수 있다는 보고가 있다(Eckenfelder 등, 1994). 따라서, 대부분이 cellulose fiber(약 60%)로 구성된 제지슬러지를 하수슬러지와 혼합하였을 경우, cellulose fiber가 하수슬러지 입자간

의 가교역할을 할 것으로 예상되며, 이는 하수슬러지의 응집 및 탈수성 향상을 가져올 것으로 기대된다.

이에 본 연구에서는 하수슬러지 탈수성 개선 방안으로 과산화수소에 의한 산화처리 및 제지슬러지 혼합탈수에 대한 검토를 통해 현장적용이 가능한 대안을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료

본 연구에서의 대상시료는 경기도 A시 하수처리장의 것인데, 유입되는 생활계 하수와 공장계 하수를 각각 독립적으로 처리하고 있으며, 처리된 하수슬러지는 농축과정을 거쳐 혼합된 후 벨트-프레스에 의해 탈수된다.

본 연구에서는 혼합전의 생활계와 공장계 농축슬러지를 각각 채취하여 실험을 진행하였다. TS는 공장계가 3.2%, 생활계가 2.7%이었으며, VS/TS는 공장계와 생활계가 각각 49.4%, 59.5%이었다. 그리고 pH는 공장계가 7.1, 생활계가 7.6으로 중성영역으로 측정되었으며, 공장계와 생활계 하수슬러지가 혼합탈수된 탈수케이크의 함수율은 약 81%이었다.

2.2. 과산화수소 산화처리

TS 2%로 조정된 공장계와 생활계 하수슬러지 100ml에 황산을 주입하여 과산화수소의 산화력이 가장 뛰어난 pH 3.5로 맞춘 후, 과산화수소(30%)를 50mg/g-TS까지 단계적으로 증가시켜 가며 주입하였다.

탈수성 평가를 위하여 탈수성의 간접지표로 많이 사용되는 CST(capillary suction time)값과 침강성을 측정하였다. CST 측정장치(Triton Electronics Co.)는 Fig. 1과 같은 구조로 되어 있으며, 슬러지 시료가 모세관 현상에 의하여 여지를 통과하는 시간을 측정하는 원리이다. 모든 CST 값은 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다. 또한 과산화수소 주입 후로부터의 반응시간과 pH 변화에 따른 CST 값의 측정을 통하여 과산화수소에 의한 산화처리에서의 최적 반응시간과 pH를 도출하였다.

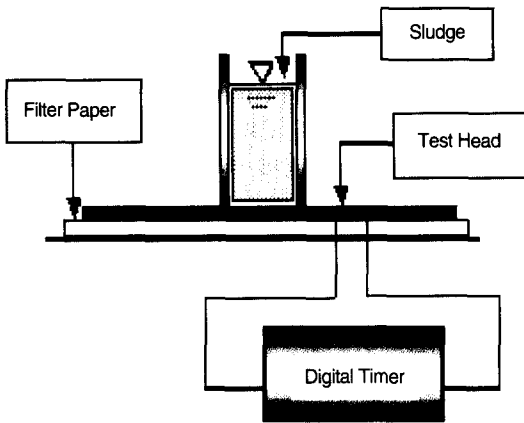


Fig. 1. Schematic diagram of CST.

2.3. 침강성 테스트

일반적으로 슬러지의 침강성 테스트를 위하여 슬러지 1l를 30분간 침강시킨 후 SVI를 측정하나, 본 연구에서는 TS 0.5%로 조정된 각각의 시료 200ml를 250ml 메스실린더를 사용하여 2시간 동안 침강시키면서 계면높이를 측정하였다.

2.4. 제지슬러지 혼합탈수

혼합에 사용된 제지슬러지는 대전의 H-제지에서 배출되는 제지슬러지를 사용하였다. 각각 TS-2%로 조정된 공장계 하수슬러지와 제지슬러지를 사용하여 제지슬러지의 혼합비율을 증가시키면서 하수슬러지와와의 혼합을 실시하였다. 혼합시료 100ml에 0.2% 양이온계 고분자 응집제(BESFLOC, Kolon Co.)를 3ml씩 주입(3mg/g-TS)하고 동일한 속도로 10분간 교반시켰다. 이렇게 만들어진 혼합시료의 CST를 측정하여 간접적인 탈수성을 평가하였으며, 자체 제작한 간이 filter press(Fig. 2 참조)를 사용하여 5kg/cm²에서 5분간 탈수한 후 105°C에서 2시간 건조하여 탈수된 슬러지 케이크의 함수율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 과산화수소 산화처리

Fig. 3은 과산화수소 산화처리(10mg-H₂O₂/g-TS)에 있어서의 적정 pH 범위를 도출하기 위한 실험결과로, pH 3.5~4의 범위에서 가장 낮은 CST값을 보

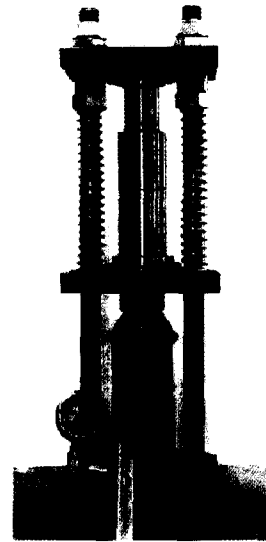


Fig. 2. Filter press for Lab. test.

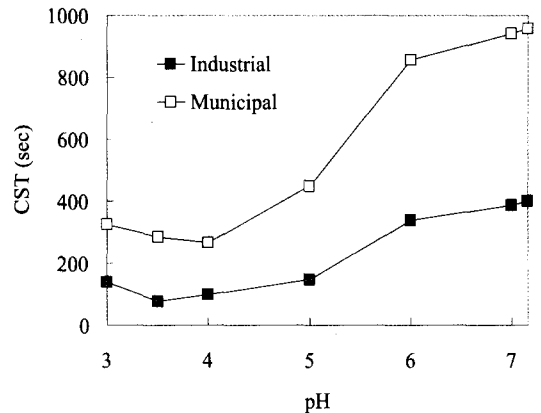


Fig. 3. Effects of pH on CST when sewage sludge was treated by 10mg-H₂O₂/g-TS of H₂O₂.

여주고 있으며, 이는 과산화수소 산화반응은 낮은 pH 즉, 산성조건에서 이루어지는 것이 유리하여, 적정 pH는 3~5라는 선행연구 결과(Henri, 1996)와 일치하는 경향을 나타내고 있다.

이러한 결과에 대한 원인으로 슬러지 내에 존재하는 금속성분이 산처리에 의한 낮은 pH 영역에서 슬러지 중으로 용출되어 과산화수소에 의한 산화반응을 촉진시킨다는 사실(Eckenfelder 등, 1994)로부터, 본 연구에서는 대상지인 경기도 A시 하수처리장의 슬러지내 중금속 성분을 분석하였다.

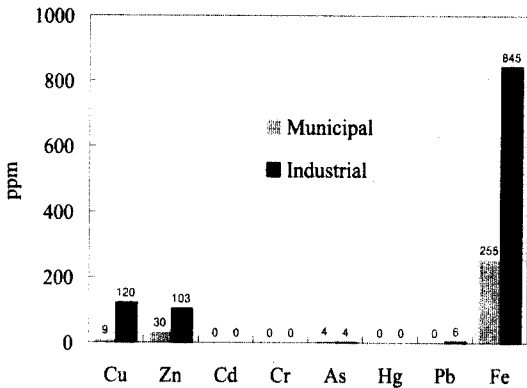


Fig. 4. Heavy metal concentrations of municipal and industrial sludge.

그 결과, Fig. 4에 나타낸 바와 같이 생활계와 공장계 모두 Fe, Cu, Zn이 다량 포함되어 있었으며, 특히 공장계 하수슬러지의 중금속 농도가 상대적으로 매우 높게 나타났다. 또한, Fe, Cu, Zn 중에서도 철의 함량이 대단히 높아 공장계의 경우, 철의 농도는 850 mg/L에 달했다.

이러한 생활계와 공장계 하수슬러지중의 중금속량의 분포상의 차이는 Fig. 3의 결과에 직접적으로 반영되어 CST 값에 크게 기여한 것으로 판단된다.

따라서 pH 외에 이러한 슬러지 중의 금속성 촉매 물질들에 의해 과산화수소 산화반응이 매우 활발하게 일어난다는 사실이 확인되었다.

Fig. 5는 과산화수소 주입량 변화에 따른 CST의 변화를 나타내고 있다. 원슬러지(control)의 CST 값은 공장계가 209, 생활계가 590이므로 공장계가 생활계 보다 3배 가까이 탈수성이 좋다는 간접적인 평가가 가능하다. pH 3.5로 조정된 시료에 과산화수소를 주입함에 따라 CST 값이 급격히 감소한 결과로부터 탈수성이 크게 향상됨을 알 수 있었으며, 11mg/g-TS 이상 주입시에는 CST의 변화가 거의 없는 것으로 보아 적정 주입량은 10mg/g-TS 정도인 것으로 판단되었다.

Fig. 6은 공장계 슬러지에 대하여 과산화수소 주입량의 증가가 슬러지 침강성에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 과산화수소 주입량이 증가할수록 침강성이 확연히 증가하는 것을 알 수 있으며, 10시간 이후부터는 침강이 거의 완료되는 결과를 보이고 있다. 특

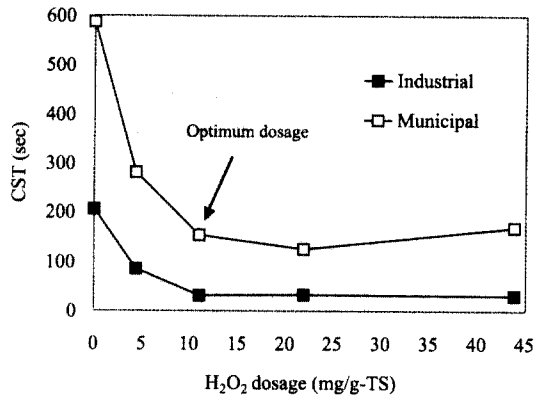


Fig. 5. Effects of H₂O₂ dosages on CST under the optimum pH (= 3.5).

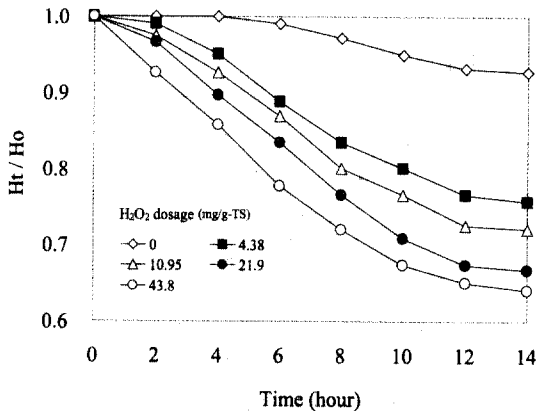


Fig. 6. Effects of H₂O₂ dosage on the settling of industrial sludge.

히, 위의 Fig. 5에서 언급된 적정 주입량인 10mg/g-TS에 대하여도 control과 비교하여 약 2배 정도 침강성이 탁월하게 개선된다는 사실을 알 수 있었다.

과산화수소 산화처리를 현장에 적용하기 위해서는 산화반응을 위한 반응조가 추가되어야 하는데, 반응조 설계에 있어 적정 반응시간의 도출은 반응조 크기를 결정하는데 매우 중요한 인자가 된다.

Fig. 7은 이러한 이유에서 과산화수소 처리를 위한 최적 반응시간을 알아보기 위하여 최적 pH와 과산화수소 주입량에서의 반응시간에 따른 CST 변화를 측정된 결과이다. 과산화수소 주입 후 1분까지는 급격한 CST의 감소를 보이다가 그 이후부터는 거의 변화가 없는 것으로 보아, 1~2분만에 반응이 거의 완료되는 것으로 판단되며, 과산화수소처리에 있어 반응

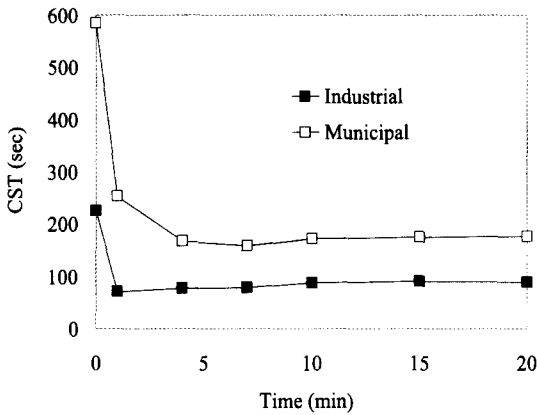


Fig. 7. Effects of H_2O_2 oxidation time on CST (pH 3.5 and 10mg/g-TS of H_2O_2 dosage).

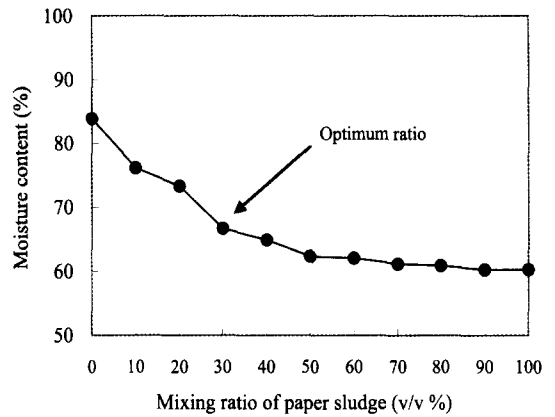


Fig. 9. Moisture contents of industrial sludge cake when mixed with paper sludge.

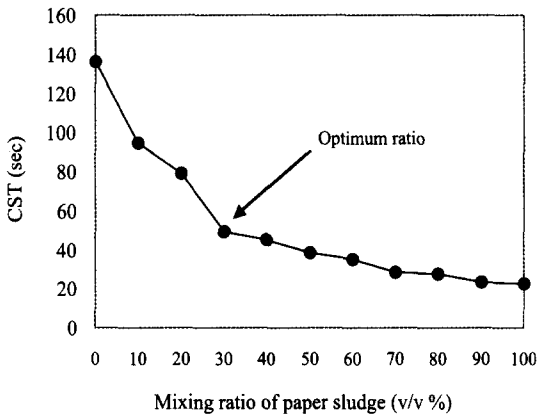


Fig. 8. CST curve and optimum ratio of paper sludge when mixed with industrial sludge.

시간이 이처럼 짧다는 사실은 현장적용에 있어 매우 유리하게 작용할 것으로 기대된다.

3.2. 제지슬러지 혼합탈수

Fig. 8과 Fig. 9는 제지슬러지의 혼합비율 증가에 따른 공장계 슬러지의 CST 및 탈수슬러지 함수율의 변화를 나타낸다.

제지슬러지 혼합비율이 증가함에 따라 CST 및 함수율이 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있는데, 이는 대부분이 cellulose fiber(약 60%)와 무기질(약 40%)로 구성되어 있는 제지슬러지가 하수슬러지와 혼합되어 하수슬러지 입자간의 가교작용을 통해 응집 및 탈수성을 향상시켰기 때문이라 판단된다.

제지슬러지 혼합탈수를 실제현장에 적용하는 상황을 염두에 둘 경우, 처리효과 이외의 현실적인 제지슬러지 발생량 및 혼합을 위한 운송비용 등을 고려하면, 제지슬러지의 적정 혼합비율은 30% 정도인 것으로 판단되며, 이때의 CST 및 함수율은 각각 45% 및 67%이었다.

또한, 30%의 제지슬러지를 혼합하여 탈수할 경우, 기존 탈수방식에서 응집제 주입량이 4mg/g-TS이고, 이때의 탈수슬러지 함수율이 80% 수준인 것에 비해, 응집제를 3mg/g-TS만 주입하였음에도 불구하고 67%라는 양호한 함수율의 탈수슬러지를 얻을 수 있었다.

이러한 결과로부터 제지슬러지 혼합탈수가 기존 탈수공정에 비해 응집제 사용량을 25% 정도 줄이는 동시에 저함수율의 탈수 케이크를 얻을 수 있다는 결론을 얻었다.

그러나 아직 제지슬러지 혼합탈수에 대한 응집 및 탈수 메카니즘에 대한 연구가 부족한 상태이며, 이러한 부분은 앞으로의 과제라고 할 수 있다.

3.3. 현장 적용성 검토

Fig. 10과 Fig. 11은 과산화수소 처리와 제지슬러지 혼합탈수를 경기도 A시 하수처리장 현장에 적용하였을 경우에 예상되는 공정의 개요를 제시한 그림이다.

1) 과산화수소 처리공정

① 농축조

현재 A시 하수처리장에서 발생하고 있는 하수슬러

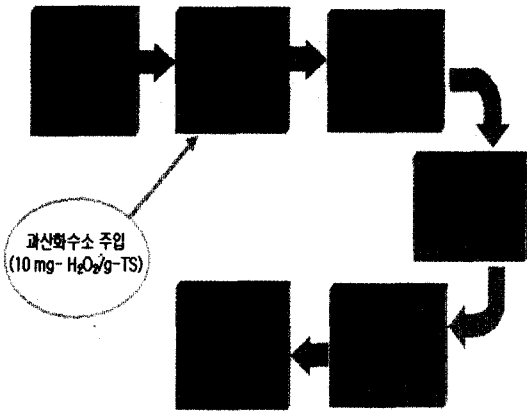


Fig. 10. Conceptual explanation of H₂O₂-oxidation process to produce lower water contents sludge cake.

지의 양은 약 930톤/일이며, 농축슬러지의 평균 고형물 농도(TS)는 약 3%(TS 기준 발생량:28톤/일)로 가정한다.

② 산화 반응조

농축조에서 바로 탈수기를 거쳐 탈수되던 기존의 탈수공정에 과산화수소 처리를 위한 산화반응조가 추가되어야 한다. 추가되어야 할 반응조 용량은 슬러지 유입량과 반응시간(3~5분 정도로 예상)을 고려할 때, 2~3m³ 정도가 되고, 반응조내의 pH는 H₂SO₄를 이용하여 pH 4로 유지하는 것으로 한다. 과산화수소 주입량은 유입 슬러지량 28톤/일에 대하여 280kg/일(10mg-H₂O₂/g-TS) 정도로 예상되어 경제성면에서는 다소 부담스럽다고 할 수 있다.

③ 중화 및 응집조

과산화수소 처리에서는 반응조를 pH 4로 유지하여야 하기 때문에 추가적인 중화처리 공정이 필요하다. 본 연구에서는 과산화수소 산화처리 후 슬러지를 중화시키기 위한 별도의 반응조를 설치하여 pH를 중성으로 조정한 뒤, 기존의 벨트 프레스를 이용하여 탈수하는 공정을 제안하였다. 이러한 공정을 거쳐 탈수된 슬러지는 기존 탈수케이크의 함수율인 80% 수준보다 대폭 낮아진 함수율의 탈수 슬러지를 얻을 수 있을 것으로 기대되며, 슬러지 최종처분(소각, 재활용 등)에 있어서도 경제성 면에서 매우 유리하게 작용할 것으로 판단된다.

그러나 과산화수소 산화처리의 현장 적용에 있어서는 비교적 고가인 과산화수소의 사용과 황산 및 중화

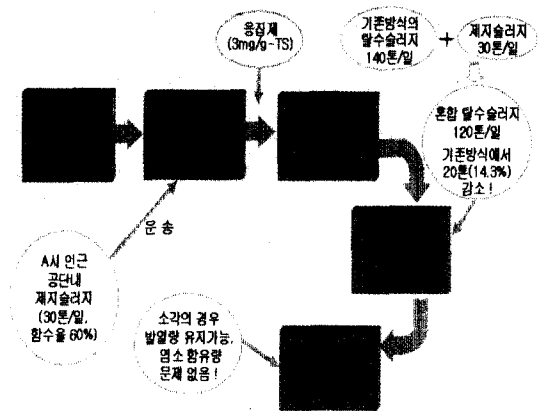


Fig. 11. Conceptual explanation of paper sludge mixing process to produce lower water contents sludge cake.

제 주입에 따른 비용증가가 예상되는 바, 현장 적용성은 다소 떨어진다고 할 수 있다.

2) 제지슬러지 혼합탈수 공정

① 농축조

과산화수소 처리공정과 같은 조건으로 가정한다.

② 혼합조

제지슬러지 혼합비율을 30%로 운전할 경우, 농축조에서 혼합조로 유입되는 함수율 97%의 하수슬러지 930톤(TS 기준 28톤/일)에 대하여 함수율 60%의 제지슬러지 30톤/일(TS 기준 12톤/일)을 혼합하여야 한다.

혼합조 체류시간을 10분으로 하였을 경우, 약 6.5m³ 정도의 용량이어야 하며, 제지슬러지와와의 혼합을 위해 기계식 교반장치가 필요할 것으로 판단된다. 충분한 혼합이 이루어진 후 탈수기로 주입되기 전 양은 응집제 120kg/일(3kg/톤-TS)이 주입되게 된다. (TS 기준으로 하수슬러지 28톤과 제지슬러지 12톤이 혼합되어 총 40톤이 처리되어야 하므로 응집제 120kg/일이 주입되어야 한다.)

③ 탈수기

슬러지 탈수는 기존의 벨트프레스를 이용하게 되고, 탈수된 슬러지의 함수율을 67%로 보면 120톤/일의 탈수슬러지가 발생하게 된다.

이상의 결과로부터 탈수슬러지 140톤/일(함수율 80%)이 발생하던 기존의 공정에 30톤/일(함수율 60%)의 제지 탈수슬러지가 혼합되어, 120톤/일의 슬러지 케이크를 발생시키므로 50톤/일(약 30%)의 슬

러지 케이크 발생량 저감이 달성된다고 평가될 수 있다.

또한, 제지슬러지의 혼합을 고려하지 않은 기존공정에서의 탈수슬러지 케이크 발생량인 140톤/일 보다 그 발생량이 20톤/일(약 14%)의 비율로 줄어들게 되어, 폐기물로서의 제지슬러지 처분 및 하수슬러지 처분의 경제성 확보를 위한 대안제인 지합수를 슬러지 케이크 생산의 면에서 매우 바람직한 공정이라 할 수 있다.

4. 결 론

하수슬러지 탈수성 개선방안으로 제시한 과산화수소 처리와 제지슬러지 혼합탈수에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 과산화수소 산화처리에 의해 간접 탈수성 지표인 CST와 침강성이 상당히 개선된다는 결과를 얻었으며, pH 4로의 조정 및 중화에 투입되는 약품비용 문제 등이 해결된다면 향후 슬러지 탈수성 개선에 크게 기여할 수 있는 대안이 될 수 있다는 가능성이 확인되었다.

2. 하수슬러지와 폐기물로서의 제지슬러지를 적정 비로 혼합하여 탈수한 결과, 하수슬러지만을 탈수하는 경우 보다 응집제 투입량을 크게 줄이면서도(25% 감량) 보다 낮은 함수율(67%)의 슬러지 케이크가 얻어질 수 있음이 확인되었다. 뿐만 아니라 제지슬러지를 혼합하는 경우의 슬러지 케이크 발생량이 더 적다

는 사실이 확인되었다.

3. 본 연구에서 제시한 과산화수소 산화처리와 제지슬러지 혼합탈수 모두 탈수성을 향상 시키는 결과를 보여주었지만, 현장 적용성, 경제성 등을 고려할 때, 제지슬러지 혼합탈수가 더욱 타당한 대안이라는 결론을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 안산환경기술개발센터의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 윤용수 외 (2002) 오존과 초음파에 의한 도시하수슬러지의 처리 특성, *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **13**, pp. 728-734.
- 환경부 (2002) 환경통계연감.
- Dulin B. E. and Knocke W. R. (1989) The impact of incorporated organic matter on the dewatering characteristics of aluminum hydroxide sludge, *J. AWWA*, pp. 74-79.
- Eckenfelder W. W. Jr. and Musterman J. L. (1994) Treatment and pretreatment requirements for industrial wastewaters in municipal activated sludge plants., *Wat. Sci. Tech.* **29**, pp.79-88.
- Eriksson L. and Alm B. (1993) Characterization of activated sludge and conditioning with cationic polyelectrolytes, *Wat. Sci. Tech.* **28**, pp. 203-212.
- Henri Roques(1996) *Chemical water treatment principles and practice*, VCH Publishers, Inc., pp. 504-516.