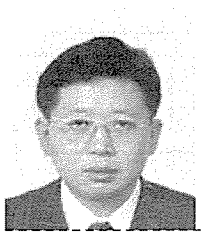
하수 슬러지의 재활용 기준 및 기술

1. 머리말



이원준 교수
여수대학교 건설환경공학부

하수슬러지의 발생은 하수처리시설의 증가 및 보급률의 증가와 더불어 지속적인 증가 추세를 보이고 있으며, 하수슬러지의 유효이용에 대한 요구가 계속적으로 증가되고 있으나 국내에서는 이에 대한 적절한 Guide line이 제시되지 않고 있다.

또한 선진국의 예에서도 국가마다 하수슬러지의 유효이용 방법이 다르고 기준도 다르며, 기존 하수슬러지의 조사 역시 중금속을 중심으로 한 기초적인 단계에 머물러 있는 것이 현실이다. 세계의 각 나라별 중금속의 기준 및 이에 대한 구체적인 내용은 전호에 이미 서술하였다.

한편 미국이나, 유럽의 경우를 살펴보면 하수슬러지의 토양시비에 의한 재활용이 전체 하수슬러지 발생량의 70%를 넘어서고 있다. 최근에는 하수슬러지의 토양시비에 의한 오염에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이에 따른 인간의 직 · 간접영향이 다양하게 연구되고 있다.

미국의 경우, 병원성 미생물에 의한 인간의 영향(Pathogene Risk)에 대한 것이 주된 관심으로 Biosolid Class A 및 Biosolid Class B로 적용 가능한 범위에 따라 하수슬러지의 재활용 기준을 정하고 있다.

예를 들면 Biosolid Class B에서 발견된 병원성 미생물은 다음 표와 같다고 보고 되고 있다. 그러나 전술한 바와 같이 미국의 경우 유기성 유해물질에 대한 구체적인 규제를 실시하고 있지 않으며, 이에 대한 구체적인 연구가 부족한 것이 사실이다. 이러한 이유는 분석의 복잡성 및 난해성에 따른 현실적인 문제와 분석을 위한 투자의 어려움 등을 들 수 있으며, 과거 이러한 규제가 제안된 적이 있었기 때문이다.

반면, 유럽의 경우 이와 같은 유기성 유해물질에 대한 규제가 시행되고 있으며, 특히 농약의 성분을 중심으로 연구가 진행되어 왔다. 이는 특히 농촌과 같은 면오염원으로부터 상당량의 농약이 하수처리장으로 유입되어 슬러지 중에 포함될 수 있는 문제점을 고려한 것이라 할 수 있다. 따라서 주된 규제 대상은 유기염소화합물 계통으로 PCB, 다이옥신 등과 같은 유독성 물질을 포함한다.

또한 이러한 물질의 대부분이 환경호르몬 물질(내분비계 교란물질, Endocrine Disrupters)로서 장기적으로 볼 때 우리에게 영향을 줄 수 있다는 면에서 매우 중요하다. 따라서 본 글에서는 환경호르몬 물질이 하수슬

러지의 발생과정 및 처리과정 중 어떠한 방식으로 이동되며, 결과적으로 슬러지에 잔존하는 슬러지가 처리과정 중 분해되는 과정은 어떠한지를 살펴보고, 또한 하수슬러지 재활용을 위하여 환경호르몬의 영향을 검토한다.

<표 1> Class B Biosolid에서 발견되는 병원성 미생물

Bacteria
Aeromonos, Bacillus, Brucella, Campylobacter, Citrobacter, Clostridium, Coxiella, Enterobacter, Erysipelothrix, Escherichia, Francisella, Klesiella, Legionella, Listeria, Mycobacterium, Proteus, Pseudomonas, Salmonella, Shigella, Serratia, Staphylococcus, Streptococcus, Yersinia, Vbrio
Virus
Astroviruses, Caliciviruses, Hepatitis Viruses, Enteroviruses, Norwalk viruses, Reoviruses, Rotaviruses
Protozoa
Balantidium, Cryptosporidium, Entamoeba, Giardia, Toxoplasma
Melminth Worms
Ascaris, Hymenolepis, Necator, Taenia, Trichuris, Toxocara

<표2> 하수슬러지를 토양 시비하는 경우의 유해 유기물질의 규제농도

유해 유기물질의 종류	허용농도 (㎎/㎏)
할로겐 유기화합물의 총합 (AOX)	500
Linear alkylbenzene suphonates	2,600
Di(2-ethylhexyl phthalate)	100
NPE(certain nonphenol and nonylphenolethoxylates)	50
PAH	6
PCB	0.8
PCDD/PCDFs	0.1 (Toxic Equivalent)

2. 하수슬러지 중의 환경호르몬 물질

슬러지의 처리 (재활용을 포함) 과정은 다음과 같은 두가지로 요약될 수 있다.

1. 슬러지의 유해성을 감소시키며, 거부감을 줄인다.
2. 슬러지를 양적으로 감소시킨다.

첫 번째 서술한 유해성의 부분은 병원성에 의한 유해성으로 미국의 경우 Fecal coliform 및 Salmonella를 이용하여 유해성을 정의하고 있으며, 이에 대한 구체적인 기준은 전호에 구체적으로 서술하였다.

한편, 유럽의 경우 Escherichia coli를 이용하여 기준을 정하고 있으며, 일반적으로 처리된 슬러지의 경우 (미국의 Class B Biosolid) Escherichia 기준으로 2 $\log^{10}$의 제거효율을 요구하며, 고도로 처리된 슬러지의 경우 (미국의 Class A Biosolid) Escherichia 기준으로 6 $\log^{10}$의 제거효율을 요구한다.

미국과 유럽의 규제에 대한 직접적인 비교는 어려우나, 일반적으로 유럽의 규제 강도는 미국보다 약간 높은 수준이라고 볼 수 있다.

미국의 경우 하수슬러지의 이용은 농작물 등의 인간에게 직접적인 영향을 주는 부분보다는 Land Application이라는 처리적인 면이 강한 반면, 유럽의 경우는 하수슬러지가 농지에 직접 시비되어 Food Chain 등에 의하여 인간에게 영향을 주는 경우를 중심으로 규제가 정해 졌다고 할 수 있다.

따라서 유럽은 환경호르몬 등과 같은 유기성 유해물질에 많은 관심을 가지고 있으며, 우리나라와 같이 비교적 인구밀도가 높은 나라에서는 하수슬러지 이용방안이 농지활용 등과 같은 부분을 고려하여야 한다고 생각된다.

일반적으로 하수처리장에 유입되는 유기물 중 친수성이 낮은 (Hydrophobic) 유기물의 경우는 대부분이 슬러지로 포함된다고 알려져 있으며, PAH (Polyaromatic Hydrocarbon)의 경우가 대표적인 물질이라고 할 수 있다. 슬러지에 따라 PAH의 농도가 최고 2000 ㎎/㎏ (건조 중량기준) 까지 보고된 적이 있다.

일부 유기성 유해물질은 하수처리과정 중에 분해되어 친수성이 낮은 물질로 변환되기도 하며, 특히 Nonylphenol 및 Nonylphenol ethoxylate는 환경호르몬으로서 친수성이 낮아 특히 관심을 가져야 하는 물질이라 할 수 있다. 일반적으로 하수처리과정 중 활성슬러지 공정에서 상당부분 처리될 수 있으며, 미처리 되는 환경호르몬은 약 20%~90% 범위로 보고 되고 있다.

처리되는 Mechanism으로는 생물흡착 또는 미생물의 이용으로 공정의 효율 및 물질의 종류(친수성의 정도 및 미생물의 종류)에 따라 그 처리범위가 정해진다고 할 수 있다. 환경호르몬 물질은 처리하수슬러지에 포함된 환경호르몬 물질의 농도범위는 다음과 같이 조사되고 있다.

일반적으로 하수슬러지의 분해효율을 높이기 위한 중요한 요소는 추가적인 분해에 필요한 유기물로서 일반적으로 초기 침전지에서 발생되는 슬러지의 경우 많은 유기물이 존재하지만, 최종 침전지에서 발생되는 슬러지의 경우 유기물의 대부분이 미생물과 관계되어 있어 분해가 용이하지 않다.

하수슬러지의 처리과정을 전처리공정, 안정화공정, 후처리공정으로 나누어 환경호르몬의 이동 및 분해에 대하여 살펴본다.

<표 3> 하수슬러지에 포함된 환경호르몬 물질의 농도범위 (건조중량기준)

환경호르몬 물질	농도범위(㎎/㎏)
Nonylphenol (NP)	100 ~ 2000
Nonylphenol ethoxylate(NPEO)	10 ~ 200
Phthalates	0.1 ~ 200
PAH	0.1 ~ 100
Organo-SnBisphenol-A	1 ~ 20
Bisphenol A	0.1 ~ 20
total PCB	0.01 ~ 10
DDT/DDE	0.01 ~ 0.5
PCDD/Fs	0.0001 ~ 0.1
PCB77	0.000001 ~ 0.001

2.1 하수슬러지의 처리과정과 환경호르몬

발생된 하수슬러지의 처리와 관련된 첫 번째 과정은 농축이며, 이 공정에서는 발생된 하수슬러지로부터 수분을 제거한다. 농축공정에서 환경호르몬 물질의 하수슬러지의 전이는 octane-water 계수와 관계된다.

농축된 하수슬러지는 소화시키기 전에 Conditioning을 하는 경우가 있으며, 이는 잉여 슬러지의 대부분이 미생물로 구성되어 분해가 어려운데 Conditioning을 해 일차적으로 세포를 파괴시켜 소화를 돕는다.

전처리 과정으로 초음파를 이용하는 경우 Total COD 중의 약 90% 정도를 Soluble COD로 전환시켰으며, 이러한 유기물질의 이용효율 증가는 후속 공정에 해당되는 혐기성 소화 공정에서 환경호르몬의 분해율을 증가시키는 긍정적인 영향을 나타낸다. 그러나 전체적으로 Soluble COD의 증가는 환경호르몬의 생물의 이용성을 증가시켜 슬러지 중의 환경호르몬 농도를 감소시키는 효과를 나타내나, 분리액 중의 환경호르몬 농도를 증가시키고 이러한 분리액이 하수처리공정으로 환원되는 경우 처리시설내의 환경호르몬 물질의 축적을 가속화시킬 수 있다는 문제점이 있다.

한편, 슬러지를 60℃~180℃ 정도로 가열하는 열처리 방법이 있는데, 이는 세포벽을 파괴하여 생물의 이용율을 증가시키는 방법이다. 실제 실험을 통해 슬러지를 70℃ 정도로 30분간 가열한 경우, 일부 휘발성이 있는 물질을 제외하고는 대부분의 환경호르몬의 경우 열적 분해는 관찰되지 않았다.

일반적으로 슬러지의 안정화 공정으로 또한 메탄가스의 발생 및 유효이용이라는 면에서 널리 이용되고 있는 슬러지의 혐기성 소화 공정은 슬러지 중의 병원성 미생물의 감소 및 환경호르몬 물질의 분해라는 면에서 매우 중요하다.

이 공정은 혐기성 박테리아에 의하여 메탄이 생성되는 공정으로 환원적 분위기를 가진다. 즉 이 공정에서 Halogen화 유기화합물을 환원적으로 Dehalogenation 시키며, Nitroreduction 반응을 수반한다.

Dehalogenation 반응은 Halogen화 유기화합물 중의 Halogen분자가 전자로 교체되어 Halide 이온으로 배출되는 반응으로, 대표적인 Halogen화 유기화합물은 농약이나 제초제로 널리 사용되는 유기염소화합물이 이에 속한다.

결과적으로 Hydrogenolysis에 의하여 Halogen 분자가 수소로 대체되거나, Vicinal 환원에 의하여 탄소와 탄소사이에 이중결합이 형성된다.

Dehalogenation 반응은 슬러지의 연령이 증가될수록, Halogen화의 정도가 많을수록 증가된다고 보고하고 있다.

그러나 환경호르몬 물질로서 매우 중요하며, 일반적으로 슬러지 중에 가장 높은 농도로 존재하는 Nonylphenol 및 nonylphenol exothylate의 경우 혐기성 소화슬러지의 농도가 소화전 슬러지보다 높게 나타나는 경우가 관찰되었다. 이는 Alkylphenol polyethoxylate의 분해의 결과로 Ethoxlate계 물질의 농도가 낮아지며, 분해의 결과 합성되는 Nonylphenol의 경우 Ethoxlate계 물질에 비하여 친

수성이 낮아 대부분이 슬러지로 이전되는 경향이 있기 때문이다. 이러한 결과, 혐기성 소화의 분해결과로 독성이 높은 물질의 농도가 상승하고, 이러한 물질이 미생물 내의 축적을 보여주고 있다.

또한 하수처리과정에서 생성되는 Nonlyphenol의 약 96% 정도까지 혐기성소화 슬러지 공정에 의한 것으로 장기적인 Nonlyphenol의 하수슬러지의 축적은 이와 관계되는 물질의 유입을 조절하거나 혐기성소화 공정을 재고하는 노력이 필요하다고 본다.

한편 PAH의 경우 혐기성 소화과정에서는 미생물에 의하여 분해되는 정도가 극히 미약하고, 친수성이 낮은 관계로 대부분이 슬러지에 포함되어 배출된다.

2.2 슬러지의 탈수공정 및 처리공정에서의 환경호르몬

슬러지의 탈수 공정에는 탈수의 효율 증가를 위하여 염화철, 황산알루미늄, PAC을 비롯한 여러 가지 Polyeletrolyte 등을 탈수보조제로 투입하며, 이러한 탈수보조제가 슬러지 중의 환경호르몬 물질에 어떠한 영향을 미친다라는 확실한 보고는 거의 없었다.

그러나 일부에서는 이러한 탈수보조제가 환경호르몬의 물에 대한 용해도를 높여 슬러지 중의 환경호르몬 농도를 감소시킬 수 있다는 추론을 하고 있다.

한편 슬러지 건조공정은 대부분의 경우 환경호르몬이 열적 안정성이 뛰어나기 때문에 분해가 이루어지지 않으며, 일부 휘발성이 강한 물질만이 슬러지로부터 수분과 함께 탈착된다. 그러나 비교적 온도가 높은 직접건조의 경우, nonylphenol이 일부 분해되는 경우도 있다.

일반적으로 슬러지를 처리하여 Biosolid를 생산하는 가장 일반적인 사용방법으로는 퇴비화, Lime안정화, 열적처리가 있으며, 이러한 처리에 의한 환경호르몬의 변화는 매우 중요하다.

열처리의 경우 슬러지의 건조 효과 및 슬러지 중의 미생물을 분해가용이한 형태로 변환시키며, 환경호르몬의 친수성이 증가되는 경향을 보여준다. 따라서 탈수공정 이전에 열처리를 하는 경우 슬러지 중의 환경호르몬 농도를 낮추는 효과가 있으며, 침출액 중의 환경호르몬 농도가 높아진다.

먼저 퇴비화의 경우 처리전 PAH의 약 73% 정도가 분해되었으며, 벤젠고리를 5개 또는 6개 가지는 PAH는 분해되지 않고 안정적이며, 대부분 환경호르몬의 분해는 최초 2주안에 관찰되고 이후에는 거의 분해가 진행되지 않는다고 보고 되고 있다.

초기에 진행되던 환경호르몬의 분해가 진행되지 않는 이유는 일정부분의 환경호르몬이 다른 물질과 결합하여 존재하게 되는데 생물학적 이용성을 제한하거나, 미생물 막의 투과성이 외적인 Stress에 의하여 변화된 것이라고 설명하고 있다. 전체적으로 퇴비화에 의하여 환경호르몬이 분해되는 정확한 기구에 대하여는 불분명하나, 슬러지 중의 유기물의 형태 및 퇴비화 공정 중에 존재하는 미생물에 따라 분해의 정도가 상당히 달라진다는 것은 지금까지 연구결과의 상이함으로부터 추론할 수 있다.

Lime 안정화의 경우, 탈수처리 후 슬러지에 Lime (CaO)를 첨가하여 pH를 상승시키고, Lime과 물의 수화반응을 통해 발생되는 열에 의하여 슬러지의 온도를 상승시키는 처리방법으로 퇴양시비 후 Vector-Attraction을 방지할 수 있다는 장점이 있으나, 슬러지 부피의 증가 및 Ca 성분에 의하여 토양시비량의 제한이 있다는 단점으로 비교적 널리 적용되지 못한다. (유럽의 경우 전체의 4% 정도가 적용)

환경호르몬의 화학적 안정성 때문에 Lime 안정화에 의하여 슬러지 중의 환경호르몬의 분해는 기대하기 어려우며, 이에 대한 연구도 아직 부족하다. 실험실 규모의 연구로서 유기인의 분해실험을 실시한 경우가 있으며, 농약계 유기인인 Diazinon 및 malathion의 경우 Lime 안정화에 의하여 급속한 분해를 보였으나, parathion의 경우 거의 분해가 이루어지지 않았다.

한편 열처리의 경우 슬러지의 건조 효과 및 슬러지 중의 미생물을 분해가 용이한 형태로 변환시키며, 환경호르몬의 친수성이 증가되는 경향을 보여준다. 따라서 탈수공정 이전에 열처리를 하는 경우 슬러지 중의 환경호르몬 농도를 낮추는 효과가 있으며, 침출액 중의 환경호르몬 농도가 높아진다.

그리고 탈수후의 슬러지를 건식 열처리하는 경우, 환경호르몬의 휘발성이 증가되어 열적인 탈착이 일어나고, 열처리 후 Lime 안정화 처리를 병행하는 경우 상당 부분의 환경호르몬의 감소효과가 나타난다.

3. 결론

슬러지 중의 환경호르몬은 슬러지를 농지 등으로 재활용하는데 중요한 요소로서, 장기적인 영향이라는 면에서 간과할 수 없는 부분이다.

특히, 최근 유럽을 중심으로 진행되는 연구의 결과에 따르면, 슬러지 중의 환경호르몬의 문제는 혐기성 소화조와 관련이 깊으며, 이에 대한 대책으로 하수처리장의 유입수 조절이 필요하다. 독일의 경우 이미 이에 관련된 법안에 의하여 하수처리장 유입수 중의 Alkylphenol polyethoxylate의 농도를 제한하고 있으며, 이 결과 하수슬러지 중의 환경호르몬 문제가 많이 감소하였다.

현재 국내의 경우 하수슬러지 및 하수처리장에서의 환경호르몬에 대한 연구가 필요하며, 이를 통하여 향후 하수슬러지를 토양시비하는 기준을 정하는 것이 하수슬러지의 유효재활용에 중요한 점이라고 사료된다.

참고문헌

1. 이원준, 월간재활용, 1월, 2004
2. David, L. et al., Environ. Sci. Technol., 36, 27A, 2002
3. Shen, J, et al., Toxicology, 166, 71, 2001
4. Johnson, A. C., et al., Environ. Sci. Technol., 35, 4697, 2001
5. Klopffer, W. Chemosphere, 33, 1067, 1996
6. van Eekert, M. H., et al., Water Sci. Technol., 44, 49, 2001
7. Braga, J. M., et al., Rev. Environ. Contam. Toxicol., 164, 69, 2000
8. Hurley, J. P., et al., Environ. Sci. Technol., 29, 1867, 1995
9. Potter, C. L., et al., Environ. Sci. Technol., 33, 1717, 1999
10. McIntyre, A. E., et al., Environ. Technol. Lett., 2, 111, 1981