

볼-밀 가용화 효과의 향상을 위한 하수슬러지 조건에 대한 연구

Sewage sludge conditions for promoting solubilization in the ball mill treatment

이명주¹ · 김태형¹ · 남양원² · 황선진^{1*}

Myoung Joo Lee¹ · Tae Hyung Kim¹ · Yang Won Nam² · Sun Jin Hwang^{1*}

1 경희대학교 환경응용화학대학 및 환경연구센터, 2 (주)오에치케이

(2008년 8월 11일 접수; 2008년 9월11일 수정; 2008년 9월 17일 채택)

Abstract

Excess sludge and raw sludge were treated by ball mill in order to promote solubilization, and it was known that the level of solubilization was higher in excess sludge rather than raw sludge. About solid concentration, with the increase of TS, the amounts of solubilization was increased. And excess sludge was solubilized more effectively with the increase of ball mill treatment time. Especially, in case of excess sludge, within 5 min of ball mill treatment, 6 times of solubilization was achieved compared with raw sludge. The effect of bead size was also tested and 1 mm bead was most desirable when applied to the TS 4% of excess sludge. Particle size decrease by the ball mill treatment was more effective in raw sludge, nevertheless the level of solubilization was always higher in excess sludge. This means that the results of particle analysis could not be understood as a indicator for sludge solubilization.

Generally, excess sludge and raw sludge are mixed at the thicker in the STP, but considering a ball mill pretreatment as an alternative for sludge solubilization, it is desirable to treat not raw sludge but excess sludge alone in the aspect of solubilization yield and economical process.

Key words : ball mil treatment, sewage sludge, solubilization, excess sludge, raw sludge

주 제 어 : 볼-밀 처리, 하수슬러지, 가용화, 잉여슬러지, 생슬러지

1. 서론

2006년 현재 전국 328개소에 이르는 하수종말처리장으로부터 발생하는 하수슬러지의 양은 꾸준히 증가하여 하루 약 7,450톤씩이 발생하고 있다(환경부, 2007). 이렇게 발생된 하수슬러지는 매립이나 해양투기에 의존하여 처리하여

왔으나, 2003년 국내에서 직매립이 금지되었고, 런던협약에 의하여 해양투기 역시 조만간 금지될 예정이다. 이런 배경들로 인해 하수슬러지의 효율적인 처리방안을 마련하는 것은 매우 시급한 실정이며, 이와 관련한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 하수슬러지의 감량화를 위해 하수처리장에 적용되어 있는 혐기성 소화공정의 소화효율을 개선하기

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

위한 전처리 방법에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다.

혐기성소화는 소화조 내 체류시간이 약 20~30일 정도로 매우 길게 유지되어야 하므로 소화조의 용적이 커지는 단점이 있다. 그러나 다양한 전처리 방법을 사용하여 인위적인 가수분해를 진행할 경우, 체류시간을 크게 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 처리효율 역시 증가되어 슬러지 발생량을 저감시킬 수 있다.

현재까지 연구된 전처리 공정으로는 초음파처리, 오존처리, 알칼리 처리, 효소처리, 기계적 처리, 알칼리와 초음파의 병합처리 등 다양한 방법(Tiehm et al., 2001, Chiu et al., 1997, Miller et al., 2001)이 있으며, 각각 나름대로의 장단점을 갖고 있다. 이중 기계적 처리의 경우, 기계적인 파쇄를 통해 하수슬러지 구성성분 중 높은 비중을 차지하고 있는 미생물의 세포벽을 파괴하여 미생물 내부의 cell debris를 용출시킴으로써 생분해도를 향상시키는 방법이다. 기계적 처리는 물리적 처리방법으로 처리 후 독성물질 등의 부산물이 발생하지 않고, 짧은 시간에 높은 처리효율을 나타낼 수 있는 장점이 있다. 하수슬러지 가용화의 경우 미생물 파쇄에 의한 cell debris의 기질화가 중요인자로 작용함에 따라 기계적 처리 중 미생물 파쇄가 탁월한 볼-밀 처리법의 적용이 타당할 것으로 판단된다. 볼-밀 처리는 처리용량이 수 백 ml/h 부터 수 천 L/h 까지 매우 다양하여 현장 적용성이 높은 것으로 알려져 있다.

이에 본 연구에서는 기계적 가용화 처리법인 볼-밀을 이용처리에 있어서 대상 기질인 하수슬러지의 종류, 농도 등의 성상에 따른 가용화 정도를 평가하여, 투입기질인 하수슬러지의 볼-밀 가용화를 위한 최적조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법 및 재료

2.1. 대상시료

본 연구에서는 대상시료로서 B시 G 하수처리장의 잉여슬러지와 생슬러지를 이용하였으며, 그 기본특성은 Table 1과 같다. 슬러지의 TS는 잉여슬러지와 생슬러지 모두 2, 3, 4%로 각각 조정하였다. 초기 잉여슬러지의 VS는 약 77%임에 반해 생슬러지의 VS는 약 65%로 두 슬러지의 휘발성 유기물 함량에 큰 차이가 있었다. SCOD는 생슬러지가 잉여슬러

지 보다 다소 높았으며, pH, 알칼리도 등은 크게 차이가 없었다.

2.2. 볼-밀 가용화

본 연구에서는 attrition ball(bead) mill(Paste mixer, Daehwa, Korea)을 이용하여 기계적 가용화 처리를 실시하였으며, 사용된 볼-밀의 기본사양 및 운전조건은 electric power 3 kWh, 최대 교반속도 600 rpm, working volume 600 ml 및 bead percentage 70 %(v/v) 이었다. 또한, bead의 크기에 따른 처리효율을 평가하기 위하여 bead size가 1 mm, 0.65 mm인 두 종류의 zirconia bead를 사용하여 가용화를 실시하였다.

2.3. 가용화도 평가지표

기계적 처리에 의한 슬러지 전처리법이 연구되면서 전처리 효과를 평가하기 위한 지표로서 가용화(solubilization)에 대한 개념이 제안되었다. 본 연구에서는 Miller 등 (1998)에 의해 제시된 가용화도 평가방법(Degree of Solubilization: DS)을 이용하여 각 슬러지의 가용화도를 평가하였다. 이 값은 식(1)과 같이 가용화에 의해 증가시킬 수 있는 최대 SCOD 값(즉, SCOD_{Max})과 볼-밀 가용화 처리에 의해 증가된 SCOD의 비율로써 나타내었다.

$$DS_{COD}(\%) = \frac{SCOD_t - SCOD_0}{SCOD_{max} - SCOD_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, DS_{COD} : Degree of solubilization as COD

SCOD₀ : 초기 SCOD 값

SCOD_t : 볼-밀 가용화 처리 후의 SCOD

SCOD_{max} : 최대 SCOD 값

여기서 SCOD_{Max}는 하수슬러지가 가수분해 될 수 있는 최대 SCOD를 의미하며, 본 연구에서는 각 슬러지 시료에 80 meq/L의 NaOH를 첨가한 후 48시간 동안 반응시킨 후 증가된 SCOD의 양으로 나타내었다. 이 방법을 이용하여 평가한 결과, 잉여슬러지의 SCOD_{Max}는 TCOD의 약 78%로 나타났으며, 생슬러지의 SCOD_{Max}는 TCOD의 약 68%로 나타나, 잉여슬러지와 생슬러지의 SCOD_{Max}는 예상대로 다소 차이가 있는 것으로 나타났다. 이는 슬러지 성상에 의한 영향으로 판

Table 1. Characteristics of excess sludge and raw sludge used in this study

Sludge source	TS(%)	VS(% of TS)	TSS(g/L)	VSS(g/L)	TCOD(g/L)	SCOD(g/L)
Excess sludge	2	77	19.2	15.1	22.4	0.6
	3	76	29.3	23.2	34.7	0.9
	4	77	39.5	31.1	45.7	0.3
Raw sludge	2	65	18.7	12.9	23.8	2.2
	3	67	28.5	19.1	36.3	2.2
	4	64	37.9	22.6	48.4	2.4

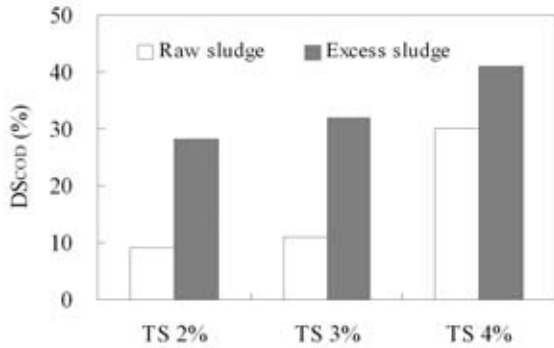


Fig. 1. Results of sludge analysis before and after ball mill treatment.

단되며, 가용화될 수 있는 미생물이 더 많이 포함된 잉여슬러지가 상대적으로 SCOD_{Max}가 높게 나타난 것으로 판단된다.

2.4. 각 항목의 분석방법

슬러지의 가용화도를 평가하기 위한 지표인 COD와 슬러지의 T-N 농도는 Spectro-photometer(HS-3100, Humas, Korea)를 사용하여 분석하였으며, TS, VS, TSS, VSS는 Standard method 및 폐기물 공정시험법에 따라 분석하였다.

슬러지 입경은 볼-밀 처리 전과 후의 입도변화로 평가하였으며, 입도분석은 Mastersizer (Malvern Instrument, Version 2.19, England)를 사용하여 평균 입경(D₅₀) 개념을 도입하여 측정 및 평가하였다. 즉, 가용화 처리에 의해 D₅₀ 값이 작아졌다는 것은 볼-밀 처리에 의해 전반적인 입자 크기의 분포가 작아졌음을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TS에 따른 가용화도

Fig. 1은 잉여슬러지와 생슬러지의 TS 별로 볼-밀 처리(1 mm bead, 30분)를 실시한 후의 가용화 수준을 전술한 DS_{SCOD}를 이용하여 나타낸 결과이다. 잉여슬러지와 생슬러지 모두 TS가 증가함에 따라 DS_{SCOD}가 증가하였으며, 특히 TS 2, 3%의 경우에는 생슬러지 보다 잉여슬러지의 DS_{SCOD}(약 30%)가 생슬러지 보다 3배 가량 높았다. 그러나 잉여슬러지에서 40% 초반 수준의 가장 높은 DS_{SCOD} 값을 보인 TS 4%의 경우에는 생슬러지의 DS_{SCOD}도 크게 증가하여 상대적으로 두 슬러지 간의 차이가 많이 줄어들었다.

이러한 경향은 볼-밀 처리에 따른 SCOD 증가량 결과에서도 확연히 나타나, 잉여슬러지의 SCOD 증가분은 TS 2, 3, 4%에서 각각 4.6, 8.2, 14.3 g/L인 반면, 생슬러지는 각각 1.2, 2.5, 9.0 g/L로 나타났다. 이는 잉여슬러지가 생슬러지에 비해 가용화 처리의 효과가 TS 2%의 경우에는 약 3.8배,

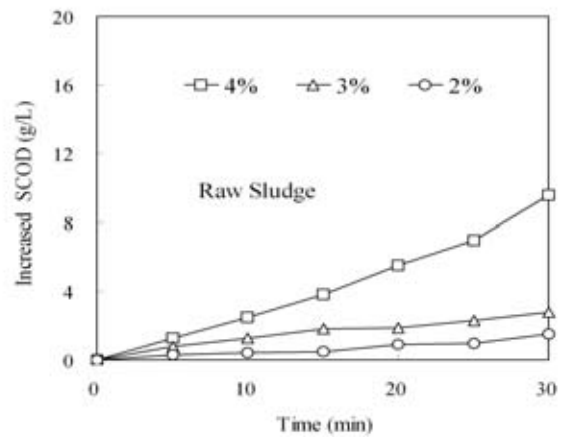
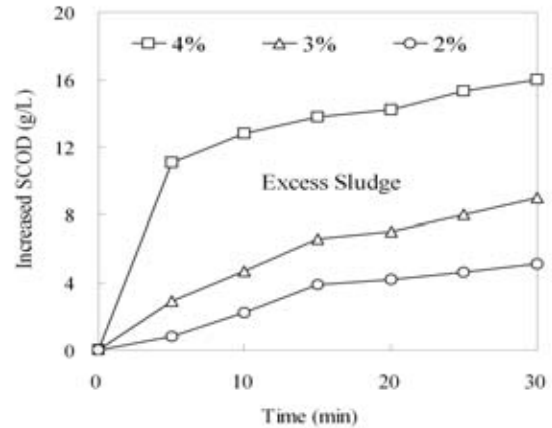


Fig. 2. Increased SCOD variations of excess sludge and raw sludge according to the ball mill pretreatment time.

TS 3%는 약 3.3배, 그리고 TS 4%는 약 1.6배가 우수함을 의미한다.

잉여슬러지의 가용화도가 생슬러지 보다 더 높게 나타난 결과에 대한 이유로는 슬러지내 미생물량의 차이를 들 수 있을 것이다. 볼-밀 처리기작이 미생물 세포가 bead와 bead 사이에서 전단응력에 의해 파괴되는 과정이기 때문이다. 이는 초기 VS 측정결과, 잉여슬러지는 77%였으나 생슬러지는 65%로 잉여슬러지의 휘발성 유기물이 더 많다는 사실로부터 설명될 수 있다.

Miller (2001)도 stirred ball mill을 사용하여 잉여슬러지를 기계적으로 처리하였을 때, 가용화도가 5~40% 증가한다고 보고하였다. Tiehm 등 (2001)은 채택한 가용화도의 정의가 본 연구와 다소 다르기는 하나, 가용화도가 10% 증가할 경우 혐기성소화에 의한 VS 제거율은 약 20% 증가한다고 보고하였다. 그러므로 본 연구결과 증가된 가용화도는 혐기성소화 효율을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 전처리 시간에 따른 가용화도

Fig. 2는 TS 2, 3, 4%인 잉여슬러지와 생슬러지의 볼-밀

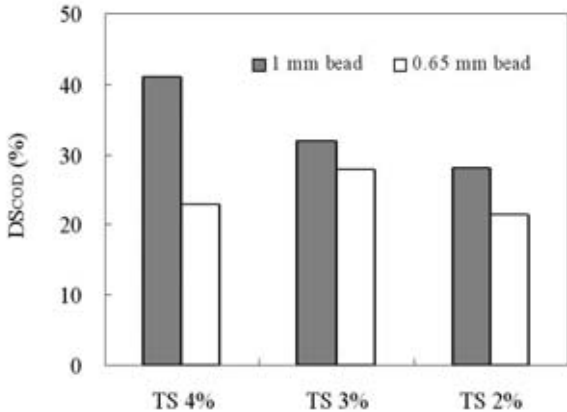


Fig. 3. Effects of bead size on excess sludge solubilization.

처리(1 mm bead)에 따라 증가된 SCOD 변화를 5분 간격으로 30분에 걸쳐 평가한 결과이다. 볼-밀 처리시간에 따른 가용화율은 잉여슬러지가 생슬러지에 비해 상당히 높은 값을 나타냈으며, 특히 4% 잉여슬러지의 경우는 초기 5분간 처리 시 12 g/L에 가까운 높은 SCOD 증가율을 나타낸 반면, 생슬러지는 2 g/L 이하에 머물러 약 6배의 차이를 나타내었다. 볼-밀의 용량, 기계적 마모나 bead로부터의 발열 등의 이유 때문에 현실적으로 볼-밀 처리를 장시간 수행하는 것이 어려운 점을 고려할 때, 처리시간 5분에서의 결과는 특히 의미가 있다고 할 수 있다.

이로써 Fig. 1 및 Fig. 2의 결과로부터 볼-밀을 이용하여 슬러지를 가용화할 경우, 생슬러지와 잉여슬러지가 농축조 등에서 혼합되기 전에 잉여슬러지만을 선택적으로 처리하는 것이 볼-밀의 용량을 최소화 할 수 있어 경제적이고, 효율도 증가한다는 사실이 확인되었다.

최홍복 등 (1996)은 기계적 처리를 이용하여 잉여슬러지를 전처리한 경우 SCOD가 증가하였으며, 이로 인해 혐기성 소화시 가스발생량과 미생물의 활성이 증가하였다고 보고하였다.

특히, 소화시간 4일까지 가스발생량은 잉여슬러지를 전처리한 경우가 처리하지 않은 경우에 비해 9.5 배 높게 나타났으며, 소화시간이 길어질수록 가스 발생량의 차이는 감소하는 것으로 보고하였다. 그러므로 본 연구결과 역시 볼-밀 처리 후 증가된 SCOD로 인해 혐기성 소화시에 높은 소화 및 감량효과를 거둘 수 있을 것으로 기대된다.

3.3. Bead 크기에 따른 가용화

Bead 크기(0.65mm 및 1mm)에 따라 잉여슬러지를 30분간 가용화시킨 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 상대적으로 낮은 TS인 3%와 2%에서는 bead size에 의한 가용화율은 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 TS 4%인 경우에는 1 mm bead가 0.65mm bead 보다 가용화도가 약 1.8배 높게 나타났으며, 0.65mm bead의 경우 TS 3%에서 가장 높은 가용화율을

나타내었다. Finn 등 (1992)에 의하면 agitated ball mill을 사용하였을 경우, bead size가 0.3~0.8mm 일 때 미생물 세포벽의 파괴효율이 가장 높다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서 사용한 볼-밀 처리에서는 TS 4%에서 1 mm bead를 사용하는 것이 가용화율을 높이는데 더 효과적인 것으로 판단된다. 그러나 일반적으로 볼-밀 처리에 있어 bead size의 영향은 처리시간, 분쇄강도, 볼-밀의 종류에 따라 달라지는 것으로 알려져 있으므로 일반적으로 경향을 정의하기 어렵다고 할 수 있다 (Kopp et al., 1997).

3.4. 슬러지 종류별 가용화도

TS 4%인 슬러지를 볼-밀 처리한 결과를 정리하여 Table 2에 나타내었다. 용존성 T-N 농도는 잉여슬러지의 경우 볼-밀 처리 후 약 3.8배 증가하였으며, 생슬러지는 잉여슬러지보다 낮은 약 1.8배가 증가하였다. 용존성 T-N 농도가 증가한 사실은 세포벽이 파괴되면서 질소화합물이 용출되었기 때문일 것이다.

신경숙 등 (2003)은 잉여슬러지를 전자빔으로 처리한 결과, 용존성 단백질 농도가 처리하지 않은 경우에 비해 약 27 배 높게 나타났고, 농축슬러지의 경우에는 단백질 농도가 약 9배 증가하여 잉여슬러지에 비해 처리효율이 떨어진다는 사실을 보고하였다. Nah 등 (2000)은 기계적 전처리를 실시할 경우 미생물 세포벽의 파괴에 의해 암모니아 농도와 T-P 농도가 각각 20% 증가하나, SS 농도는 5% 감소한다고 보고하였다. 본 연구의 경우 TSS 농도는 생슬러지와 잉여슬러지 모두 약 10% 감소하여 Nah 등의 결과 보다 양호한 감량율을 나타내었다.

3.5. 볼-밀 처리에 따른 입도변화

잉여슬러지와 생슬러지의 볼-밀 처리 후 입도분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 볼-밀 처리 후 D50이 잉여슬러지는 37.9 μ m에서 12.7 μ m로, 생슬러지는 41.5 μ m에서 8.6 μ m로 각각 감소하였다. 또한 볼-밀 처리 후 입경이 0.5 μ m 이하인 입자의 비율이 잉여슬러지의 경우 0.4%에서 4%로 10배 증가하였으며, 생슬러지의 경우도 0.8%에서 6.2%로 약 8배 증가하

Table 2. Results of sludge analysis before and after ball mill treatment

Samples Parameters	Original Excess sludge	Treated Excess sludge	Original Raw sludge	Treated Raw sludge
SCOD (mg/L)	330	14,300	2,500	9,000
DD _{cod} (%)	0	40	0	30
Soluble T-N conc. (mg/L)	340	1,290	210	375
Alkalinity (mg as CaCO ₃ /L)	1,200	1,500	1,100	1,000
TSS (g/L)	39.5	35.1	37.9	34.0

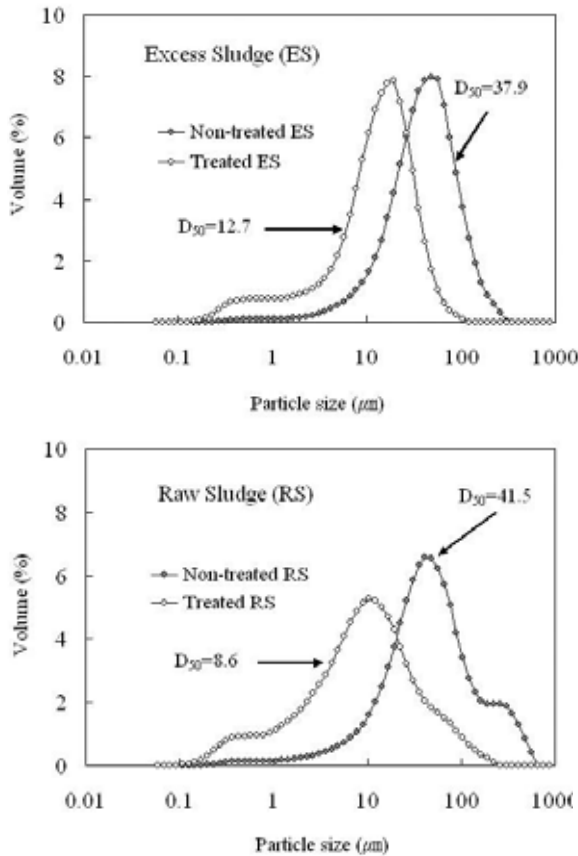


Fig. 4. Particle size distribution changes followed by ball mill treatment.

었다. 따라서, 일반적으로 미생물이 약 0.5~10 μm 의 입경을 가지고 있다는 점을 고려하면(Finn et al., 1992), 볼-밀 처리는 슬러지를 구성하고 있는 미생물의 세포벽 파괴에 매우 효과적이라는 해석이 가능하다고 할 수 있다.

한편, 볼-밀 처리 후 생슬러지의 평균 입경이 잉여슬러지에 비해 더 작았으며, 0.5 μm 이하인 입자의 비율도 높았으나, 가용화도의 경우 잉여슬러지가 생슬러지에 비해 약 1.6 배 높게 나타났다. 이러한 결과는 볼-밀 처리시 분쇄에 의한 입자 크기의 감소가 가용화도와 무관하다는 것을 의미하며, 미생물 세포벽의 파괴로 인한 cell debris의 용출 유무가 가용화도 증가에 직접적으로 크게 기여하는 것으로 판단된다.

4. 결론

하수슬러지를 가용화시켜 생물학적 감량화 및 혐기성 소화를 촉진시키기 위해 볼-밀 처리를 적용하여 그 영향을 평가한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

- 1) TS 2, 3, 4%의 잉여슬러지와 생슬러지를 볼-밀 처리 할 경우, 가용화도는 동일한 TS에서는 잉여슬러지가 생슬러지 보다 최대 3배까지 높게 나타났으며, 두 슬러지 모

두 TS가 증가할수록 가용화도 역시 증가하였다.

- 2) 볼-밀 처리시간의 증가에 따라 잉여슬러지와 생슬러지 모두 가용화도가 증가하였으며, 가용화 정도는 잉여슬러지가 생슬러지에 비해 높은 수준을 유지하였다. 특히, TS 4% 잉여슬러지는 5분간의 볼-밀 처리에 의해 생슬러지의 경우 보다 약 6배 높은 가용화도를 나타내었다. 이러한 결과는 고농도 잉여슬러지가 볼-밀 처리에 유리하다는 사실을 시사한다.
- 3) 잉여슬러지에 대한 볼-밀 bead의 크기가 가용화에 미치는 영향은 TS 2, 3%의 경우 그다지 크지 않았으나, TS 4%에서는 1 mm bead의 결과가 양호하였다.
- 4) 볼-밀 처리 후의 용존성 T-N은 잉여슬러지에서 약 3.8 배, 생슬러지에서 약 1.8배가 증가하였다. 이러한 용존성 T-N의 증가는 세포벽 파괴에 따른 질소화합물의 용출에 기인한 것으로 판단된다.
- 5) 볼-밀 처리에 따른 슬러지의 입경감소는 현저하게 나타났으며, 특히 생슬러지가 잉여슬러지 보다 그 효과가 크게 나타났다. 그러나 볼-밀 처리에 따른 가용화도의 증가는 생슬러지가 아닌 잉여슬러지에서 현저히 양호하게 나타나, 볼-밀 처리에 의한 슬러지의 입경감소는 가용화도와 거의 무관하였다.

본 연구결과 볼-밀 처리는 하수슬러지 가용화도를 증가시켜 생물학적 감량화 및 혐기성 소화공정의 효율증가를 위한 효과적인 대안이 될 수 있음을 확인하였다. 특히, 잉여슬러지와 생슬러지를 비교한 결과, 잉여슬러지의 처리효율이 생슬러지에 비해 크게 높은 것으로 나타나, 생슬러지의 발생량이 상대적으로 높은 우리나라 현실에서는 잉여슬러지만을 선별적으로 처리하는 것이 가용화 효율 및 경제성 측면에서 유리하다고 판단된다.

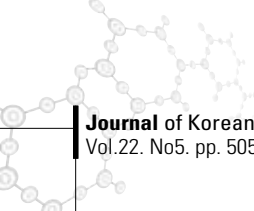


감사의 글

본 연구는 2006년도 서울지역환경기술개발센터 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 신경숙, 강호 (2003) 전자빔처리기에 따른 하수슬러지의 가수분해 및 혐기성소화 특성, *대한환경공학회지*, 25(3), pp.328-333.
2. 최홍복, 황경엽, 신웅배 (1996) 하수슬러지의 혐기성 소화개선을



- 위한 기계적 전처리, *대한환경공학회지*, 18(9), pp.1095-1102.
3. 환경부 (2007) *2006 하수도통계*
 4. Chiu, TC., Cahng, CN., Lim, JG., and Huang, SJ. (1997) Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion, *Wat. Sci. Tech.*, 38, pp.425-433.
 5. In Wook Nah, Yun Whan Kang, Kyung-Yub Hwang and Woon-Ki Song (2000) Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process, *Wat. Res.*, 34(8), pp.2362-2368.
 6. J.A. Mller (2001) Prospects and problems of sludge pre-treatment processes, *Wat. Sci. Tech.*, 44(10), pp.121-128.
 7. J. Mller, G. Lehne, J. Schwedes, S. Battenberg, R. Naveke, J. Kopp, N. Dichtl, A. Scheminski, R. Krull and D.C. Hempel (1998) Disintegration of sewage sludges and influence on anaerobic digestion, *Wat. Sci. Tech.*, 38(8/9), pp.425-433.
 8. Kopp J., Mller J., Dichtl N. and Schwedes J. (1997) Anaerobic digestion and dewatering characteristics of mechanically disintegrated excess sludge, *Wat. Sci. Tech.*, 36(11), pp.129-136.
 9. R.K. Finn, P. Prave, M. Schlingmann, W. Crueger, K. Esser, R. Thauer and T. Wagner (1992) *Biotechnology focus 3 : fundamentals, applications, information*, pp.186, 195-196, Munich : Hanser : New York : Oxford University Press, New York.
 10. Tiehm, Nickel K., Zellhorn M. and Neis U. (2001) Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization, *Wat. Res.*, 35(8), pp.2003-2009.