

# 잉여슬러지 가용화를 위한 마이크로버블 오존 이용에 관한 연구

## A Study on the Solubilisation of Excess Sludge using Microbubble Ozone

이순화 · 정계주 · 권진하 · 이세한<sup>†</sup>  
 Shun-Hwa Lee · Kye-Ju Jung · Jin-Ha Kwon · Se-Han Lee<sup>†</sup>

영남대학교 건설환경공학부  
 Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

(2010년 3월 18일 접수, 2010년 4월 6일 채택)

**ABSTRACT** : This study was conducted with the experiment of solubilisation of excess sludge by microbubble ozone process. To improve ozone contact efficiency, microbubble ozones which its diameter were the average 30  $\mu\text{m}$ , microbubble size less than 40  $\mu\text{m}$  occupied about over 90% of all. In treating sludge using microbubble ozones, in case microbubble ozones are injected at microbubble ozone dosage of 0.34 g  $\text{O}_3/\text{g}$  SS or less regardless of sludge concentration, microbubble ozone consumption rate was found to be 100% with no emission of waste ozones. In treating sludges by each concentration, in case the initial SS concentration of sludge is set to 6,447 mg/L, 5,557 mg/L, 3,180 mg/L, 1,092 mg/L and 515 mg/L, the amount of removed SS tended to increase with increase in initial SS concentration for the same microbubble ozone dosage, and treatment of sludge with high initial SS concentration was effective in raising the oxidation efficiency of microbubble ozones. On the other hand, as a result of reviewing acid, alkali and microbubble ozone treatment as composite treatment of sludge, use of acid treatment for the pre-treatment of microbubble ozone was more effective than alkali treatment, and in case of treatment at microbubble ozone dosage 0.05g  $\text{O}_3/\text{g}$  SS with the concentration of sulfuric acid infused in the sludge, the amount of removed SS, 153.9 g, was 1.9 times more than 81.2 g the amount of single treatment of microbubble ozone.

**Key Words** : Solubilisation, Microbubble, Excess sludge, Ozone, Acidic treatment

**요약** : 본 연구에서는 오존을 이용한 잉여슬러지의 가용화 실험을 실시하였다. 오존의 접촉효율을 높이기 위해 마이크로버블화된 오존(이하 마이크로버블 오존이라 함)을 이용하였으며, 생성된 마이크로버블 오존의 사이즈는 평균 직경 30  $\mu\text{m}$  정도였고, 40  $\mu\text{m}$  이하가 전체의 약 90% 정도를 나타내었다. 마이크로버블 오존을 이용한 슬러지 처리에 있어서는 슬러지 농도에 상관없이 오존주입율을 0.34 g  $\text{O}_3/\text{g}$  SS 이하로 주입할 경우, 폐오존의 발생 없이 오존소모율이 100%인 것으로 조사되었다. 각 농도별 슬러지 처리에 있어서 슬러지의 초기 SS 농도를 6,447 mg/L, 5,557 mg/L, 3,180 mg/L, 1,092 mg/L 및 515 mg/L로 하였을 경우, 동일한 오존주입율에 있어서 초기 SS의 농도가 증가할수록 제거되는 SS량이 증가하는 경향을 나타내어, 오존의 산화효율을 높이기 위해서는 초기 SS의 농도가 높은 슬러지를 처리하는 것이 효과적이었다. 한편, 슬러지의 복합 처리로서 산과 알칼리 그리고 오존처리를 검토한 결과, 오존의 전처리로서 산처리를 이용하는 것이 알칼리처리에 비해 효과적이며, 슬러지에 주입하는 황산의 농도를 0.01 N로 하고, 오존주입율 0.05 g  $\text{O}_3/\text{g}$  SS로 처리한 경우, 제거된 SS의 양은 153.9 g으로 오존단독처리시 81.2 g에 비해 1.9배의 많은 양이 제거되었다.

**주제어** : 가용화, 마이크로버블, 잉여슬러지, 오존, 산처리

### 1. 서론

활성슬러지 시스템에 있어서 잉여슬러지의 처리와 처분은 하수처리장 전체 운영비용의 25~60%를 차지해 엄청난 비용을 요구하는 것으로 보고되고 있다.<sup>1~5)</sup> 그리고 생활 하수처리 시설의 경우 슬러지 처리와 처분에 운전비용의 절반 이상을 소요하고 있다.<sup>6)</sup> 잉여슬러지의 가용화에 의한 재순환 프로세스가 결합된 활성슬러지 가용화 시스템에서 잉여슬러지

의 무방류 시스템을 만든 개념은 복잡한 미생물의 성장과정을 이해하면서 개발되어져 왔으며,<sup>7)</sup> 슬러지의 처리를 위해 압착파쇄(mill), 초음파, 가열, 알칼리처리 그리고 오존산화와 같은 방법 등이 개발되어지고 있다.<sup>1,5,8)</sup>

슬러지의 오존 처리는 가장 높은 슬러지의 파괴능력을 가지는 것으로 경제적으로 유용한 기술의 하나로 알려져 오고 있다.<sup>3,8)</sup> 더욱이 오존 산화된 슬러지는 생물학적인 질소제거에 있어서 많은 비용을 절감할 수 있는 외부탄소원으로 이

<sup>†</sup>Corresponding author : E-mail : alsh@yu.ac.kr Tel : 053-813-0811 Fax : 053-813-0811

용할 수 있다. 오존에 의한 슬러지의 파괴는 플러파괴, 입자성 물질의 용존성으로의 전환 그리고 무기화가 순차적으로 일어나는 것으로 잘 알려져 있으며,<sup>9,10)</sup> 오존과 활성슬러지가 결합된 시스템에서는 유기슬러지의 100% 감량이 가능한 것으로 보고되고 있다.<sup>3)</sup>

오존처리가 결합된 활성슬러지 시스템에 대한 잉여슬러지 배출 없는 실규모의 플랜트 운전의 가능성은 실험을 통해 검증되어 왔다.<sup>11,12)</sup> 잉여슬러지 발생의 최소화는 오존 처리된 잉여슬러지를 생물반응조로 재순환시킴으로써 이루어질 수 있다. 이러한 시스템을 운전하기 위한 많은 유용한 파라미터들 중 슬러지의 오존처리비율이 현장에서 가장 중요한 인자가 될 수 있다. Yasui와 Shibata<sup>11)</sup>에 의하면, 잉여슬러지의 무배출을 위해서는 오존처리로 슬러지를 다시 순환 시키는 비율이 적어도 3회 이상인 것으로 보고하고 있다.<sup>1)</sup>

한편 더욱 적은 양의 잉여슬러지의 발생을 위해 더 많은 양의 오존을 주입이 필요한 것이 사실이다. 그러나 오직 오존의 양만을 너무 많이 주입하는 것은 운전비용의 증가를 유도하게 되고 또한 잔존하는 오존이 생물반응조의 활성슬러지에 악영향을 미칠 수 있다. 많은 양의 오존을 주입하는 경우 상대적으로 많은 양의 폐오존(미반응 오존)이 발생하게 된다. 즉, 오존처리에 있어서 부적절한 오존처리는 높은 운전비용의 증가와 함께 저하된 시스템 성능으로 나타날 수 있다.

지금까지의 오존을 이용한 슬러지 가용화에 대한 연구는 주로 오존주입량을 기준으로 가용화된 슬러지의 성상변화 및 가용화를 특성과 오존을 접촉효율을 높이는 방법 등을 연구해 왔다. 실제 활성슬러지와 연계 시스템에 있어서는 인발하는 잉여슬러지의 성상 변화가 많기 때문에 오존의 단독 처리보다는 산처리 혹은 알칼리처리와 결합된 복합처리를 많이 이용하고 있다. 이러한 경우 pH의 상승이나 저하가 수반되게 되므로 가용화된 슬러지를 생물반응조로 재순환시킬 경우의 영향을 고려할 필요가 있다.

따라서, 본 연구에서는 오존을 이용한 잉여슬러지의 가용화 시스템에 있어서 오존의 접촉효율을 높이기 위해 오존을 마이크로버블화 하여 오존의 접촉효율을 높여, 마이크로버블을 이용한 오존을 이용하여 슬러지처리를 평가하고, 오존의 전처리로서 산처리 혹은 알칼리처리를 병행하여 오존에 의한 슬러지 가용화 효율 변화를 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 장치

#### 2.1.1. 잉여슬러지

가용화 실험에 사용된 잉여슬러지는 G시 하수사업소에 설치된 15 m<sup>3</sup>/day 규모의 혐기-무산소-호기(A2O)공정으로 구성된 파일럿 플랜트에서 발생하는 잉여슬러지를 대상으로 하였으며, 잉여슬러지의 성상을 Table 1에 나타내었다. 잉여슬러지는 실험에 목적에 따라 농축 또는 희석하여 사용하였다.

#### 2.1.2. 슬러지 가용화 장치

슬러지 감량화 및 가용화를 위한 오존처리공정의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 오존접촉조는 아크릴 제질의 원통형 구조로 하부는 콘형태의 구조로 되어 있고, 직경 35 cm, 높이 100 cm로 유효용적은 100 L이다. 잉여슬러지는 가압펌프(Nikuni, Japan)에 의해 오존용해탱크로 가압 주입되게 하였으며, 이때 펌프의 가압압력은 2.5 kgf/cm<sup>2</sup>였다. 가압펌프를 이용하여 슬러지를 오존용해탱크로 가압 주입함과 동시에 오존발생기(OZAT CFS-1, Ozonia)에서 발생된 오존가스를 가압펌프의 전단에 공급하여 자연 흡입되게 하였다. 오존용해탱크로 공급된 슬러지와 오존은 가압펌프의 압력만큼 가압된 상태에서 접촉되게 하였다.

오존용해탱크에서 혼합용해된 슬러지와 오존 혼합액을 마이크로버블 모듈에서 전단력을 이용하여 마이크로버블화 시

Table 1. Average characteristics of excess sludge

Parameter	Unit	Value
TSS	mg/L	3640±410
VSS	mg/L	2844±150
TCOD <sub>Mn</sub>	mg/L	1240±280
SCOD <sub>Mn</sub>	mg/L	25±12
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	1.32±0.13
NO <sub>2</sub> -N	mg/L	0.20±0.08
NO <sub>3</sub> -N	mg/L	11.3±2.26

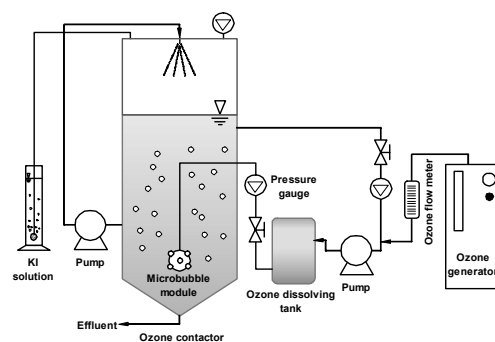


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up for excess sludge solubilisation.

켰다. 마이크로버블 모듈의 분사노즐 구경은 5 mm로 고농도 슬러지에 대해서도 막힘 현상이 없고, 전단력에 의한 마이크로버블 생성으로 압력손실이 낮은 특징이 있다. 마이크로버블 모듈의 재질은 내오존성의 불소수지로 제작되었다.

오존접촉의 상부에는 거품발생을 억제하기 위해 스프레이 노즐을 장착하였으며, 미반응 오존량을 측정하기 위해 가용화중에 발생하는 가스 전량을 2 w/v%의 KI(99.5% 요오드화칼륨, 삼전화학) 용액으로 포집하여 측정하였다.

## 2.2. 실험 및 분석

### 2.2.1. 마이크로버블 사이즈 측정

마이크로버블 모듈에 의해 발생된 기포의 사이즈를 측정하기 위해 수조에 격벽을 설치하여 마이크로버블 모듈의 분사력이 기포의 부상에 영향을 주지 않도록 하였다. 수조내의 격벽을 통과하여 이동한 기포를 최대 500배 배율의 CCD Microscope (Moritex, Japan)를 사용하여 촬영하였다. 촬영된 영상으로부터 기포의 직경 및 부상속도를 측정하였다.

### 2.2.2. 잉여슬러지 가용화

오존접촉조에 100 L의 슬러지를 채우고 가압펌프에 의해 슬러지를 순환시키면서 오존을 공급하였다. 슬러지의 순환량은 30 L/min으로 하였고, 오존가스의 공급량은 3 L/min으로 슬러지 공급량의 10 v/v%로 하였다. 오존의 기체상 농도는 예비실험을 통해 최적 오존농도를 결정하였다. 슬러지의 초기농도 조정은 오존접촉조에 슬러지를 채우고 일정시간 방치 후 농축을 위해서는 상부의 상등액을 인발하여 농도를 조정하였고, 희석시에는 하부의 농축된 슬러지를 하부로 인발하여 농도를 조정하였다.

슬러지의 가용화율은 TCOD에서 SCOD로의 전환율을 기준으로 평가하는 경우가 많으나, 본 실험에 있어서는 SS 제거량을 기준으로 평가하였다. 가용화율 평가에 있어서 파쇄기나 초음파와 같은 경우에는 SS의 감량보다는 슬러지의 셀을 파괴되어 SCOD가 증가하므로 SCOD의 증가분에 대해 평가하는 방법이 타당할 수 있으나,<sup>13,14)</sup> 오존처리의 경우에는 SCOD의 증가와 함께 증가된 SCOD가 무기화되어 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 전환되므로 가용화와 함께 감량효과가 동시에 일어난다.<sup>5,13)</sup> 따라서 본 실험의 가용화율은 SS를 기준으로 계산하였다.

### 2.2.3. 산처리 및 알칼리처리

오존의 단독처리보다는 산처리 혹은 알칼리처리와의 복합처리에 의해 오존의 소모량을 줄이고, 산화력을 보다 높이기

위해 오존의 전처리로서 산처리 및 알칼리처리를 실시하였다. 산처리는 오존접촉조에 슬러지를 100 L 채우고, 여기에 황산(95%, 삼전화학)을 이용하여 10배 희석 후 오존접촉조에 직접 주입하였다. 알칼리처리는 수산화나트륨(삼전화학)을 증류수에 녹여 5 N로 제조 후 오존접촉조에 직접 주입하여 농도를 조정하였다. 또한 일반실험항목과 분석은 공해공정실험법에 의하여 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 마이크로버블 사이즈

수중에서 기포는 밀도차에 의해 어느 정도의 상승속도를 갖게 된다. 기포의 체류시간은 용해효율에 크게 영향을 미치게 되며, 기포의 입자가 작으면 작을수록 수중에서의 체류시간은 길어지며 그 만큼 용해효율은 증가하게 된다. 입자의 운동 방정식은 기포의 경우, 관성력=부력-중력-저항력(마찰력)으로 나타나며 식 1과 같이 정의 된다.

$$V_p \cdot \rho_p \cdot \frac{dv}{dt} = V_p \cdot \rho_w \cdot g - V_p \cdot \rho_p \cdot g - \frac{1}{2} C_D \cdot A_p \cdot \rho_p \cdot v^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

식 1에서 기포의 직경을  $d_p$  라 하면,

$$\frac{\pi d_p^3}{6} \cdot \rho_p \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{\pi d_p^3}{6} \cdot \rho_w \cdot g - \frac{\pi d_p^3}{6} \cdot \rho_p \cdot g - \frac{1}{2} C_D \cdot \frac{\pi d_p^2}{4} \cdot \rho_p \cdot v^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

여기서,  $v$  = terminal velocity, m/sec

$\rho_p$  = mass density of particle, kg/m<sup>3</sup>

$\rho_w$  = mass density of fluid, kg/m<sup>3</sup>

$g$  = acceleration due to gravitation, 9.81 m/sec<sup>2</sup>

$d_p$  = diameter of particle, m

$V_p$  = volume of particle, m<sup>3</sup>

$A_p$  = sectional area of particle, m<sup>2</sup>

$C_D$  = dimensionless drag coefficient

그리고, 항력계수  $C_D$ 는 다음과 같이 정의 된다.

$$1 > \text{Re} : C_D = \frac{24}{\text{Re}} = \frac{24\mu}{v\rho_p d_p}$$

$$1 < \text{Re} < 1,000 : C_D = \frac{24}{\text{Re}} + \frac{3}{\text{Re}^{0.5}} + 0.34 \text{ or } = \frac{18.5}{\text{Re}^{0.5}}$$

$$\text{Re} > 1,000 : C_D = 0.34 \text{ to } 0.40$$

여기서, Re=Reynolds number

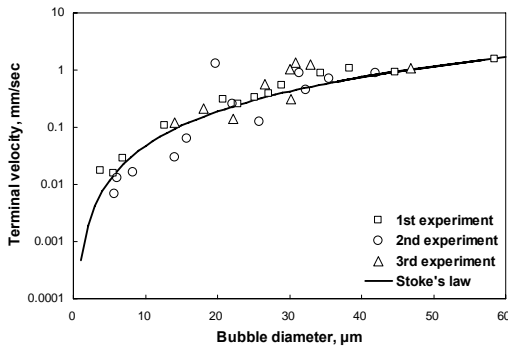


Fig. 2. Relationship between microbubble size and terminal velocity.

여기서, 발생된 기포입자는 층류에서 부상한다고 가정하면, 식 2의 좌변은 “0”이 된다. 따라서 기포의 운동방정식을 이용하고 기포의 여러 가지 직경에 대한 점성저항, 관성저항을 고려하여 종단속도에 이를 때까지의 시간 등을 구하여, 실험에서 얻어진 값과 비교하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

3회에 걸친 실험 측정값과 계산값은 잘 일치하였다. 이 결과에 의하면, 평균 직경은 약 30  $\mu\text{m}$  정도였고, 40  $\mu\text{m}$  이하가 전체의 약 90% 정도를 차지하였다.

### 3.2. 잉여슬러지 가용화

오존의 기체상 주입농도를 결정하기 위해 기체용 오존 농도를 각각 30, 60, 100, 150, 200  $\text{g O}_3/\text{Nm}^3$ 으로 변화시켜 SS 및 COD 농도 변화를 조사하였다. 오존에 의한 산화는  $\text{CT}(\text{농도} \times \text{시간})$ 값에 의존하는 것으로 알려져 있으나, 실험 결과 동일량의 오존주입율에 대해 오존의 기체상 농도가 150  $\text{g O}_3/\text{Nm}^3$ 에서 가장 높은 가용화효율을 나타내었다. 따라서 본 실험에서는 기체상 오존 주입농도를 150  $\text{g O}_3/\text{Nm}^3$ 로 고정하여 실험을 실시하였다.

초기 SS의 농도는 다음의 5단계로 구분하여 실시하였으며, 농도는 6,447 mg/L, 5,557 mg/L, 3,180 mg/L, 1,092 mg/L 및 515 mg/L로 하였다.

Fig. 3에 오존 주입율에 따른 SS의 농도 변화를 나타내었다. SS 초기 농도가 6,447 mg/L의 경우, 반응시작 1시간 후 SS의 농도가 4,774 mg/L로 감소하였고, SS의 농도가 515 mg/L인 경우에는 반응시작 1시간 후 112 mg/L을 나타내었다. 단위 SS에 대한 오존 주입량이 동일하고, 주입 오존의 전량이 슬러지 산화에 소모되었다고 가정한다면, 오존 주입율 0.1  $\text{g O}_3/\text{g SS}$ 에서, 초기 SS 농도 6,447 mg/L의 경우, 4,658 mg/L로 감소하여 1,789 mg/L의 농도 감소가 일어난 반면, 초기 SS의 농도가 3,180 mg/L의 경우, 2,075 mg/L

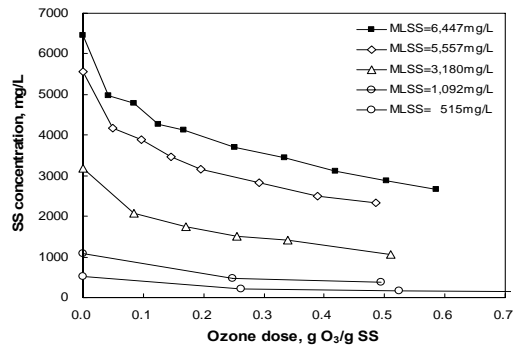


Fig. 3. Variation of SS concentration with different ozone dose.

로 감소하여 1,105 mg/L의 농도 감소가 일어났다. 초기 농도가 더욱 낮을 경우인 515 mg/L의 경우에는 오존 주입율 0.1  $\text{g O}_3/\text{g SS}$ 에서 약 371 mg/L로 예상되며 그 차이는 144 mg/L의 감소밖에 일어나지 않았다. 이상의 결과에서, 본 실험의 초기 농도 조건에서는 SS의 초기 농도가 증가할수록 농도 변화 폭은 훨씬 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4에는 오존 주입율에 따른 SS의 제거효율 변화를 나타내었다. SS 농도가 가장 높은 6,447 mg/L인 경우 오존주입율 0.25  $\text{g O}_3/\text{g SS}$ 에서 42.6%의 제거효율을 나타내었고, SS 농도가 가장 낮은 515 mg/L인 경우 오존주입율 0.26  $\text{g O}_3/\text{g SS}$ 에서 59.7%의 제거효율을 나타내어 제거율면에 있어서는 초기 SS의 농도가 낮을수록 높은 제거효율을 나타냈다. 그러나 초기 SS 농도 변화에 따른 SS 제거량 변화와 비교하면 SS 6,447 mg/L인 경우 오존 주입율 0.25  $\text{g O}_3/\text{g SS}$ 에서 137.4 g인 반면 SS 515 mg/L인 경우 오존 주입율 0.26  $\text{g O}_3/\text{g SS}$ 에서 15.4 g으로 약 9배의 SS 제거량 차이를 나타내었다.

Fig. 5에는 오존 주입율 0.25  $\text{g O}_3/\text{g SS}$ 에서 초기 SS 농도 변화에 따른 제거된 SS의 양을 비교하여 나타내었다. 이 결과에서 처리하고자 하는 SS 농도가 증가할수록 제거되는 SS의 양이 직선적으로 비례하여 증가하는 것을 확인할 수

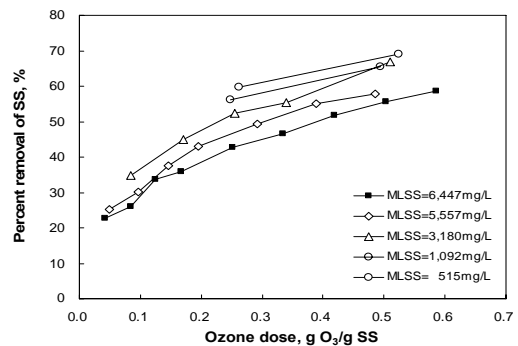


Fig. 4. Variation of SS removal percent with different ozone dose.

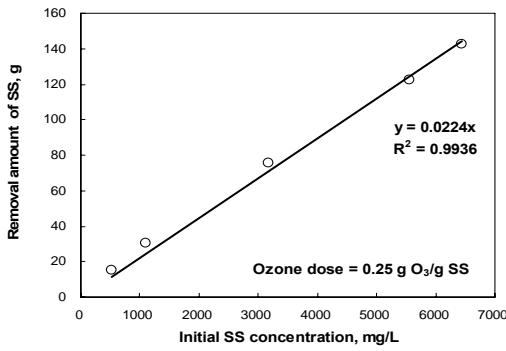


Fig. 5. Relationship between initial SS concentration and SS removal amount.

있었다. 처리 대상 SS의 농도가 1,000 mg/L 증가함에 따라 제거되는 SS의 양은 22.4 g 씩 증가된다는 것을 확인할 수 있다. 오존은 유기물 산화에도 소모가 되지만 자기분해도 급속히 일어나므로 산화 대상물질이 많이 존재하는 것이 오존의 불필요한 소모를 감소시킬 수 있다. 따라서 동일량의 오존을 주입하는 경우에는 초기 농도가 높은 SS를 처리하는 것이 보다 효율적인 오존처리 방법이 될 것으로 판단된다.

Fig. 6에 오존 주입율에 따른 COD<sub>Mn</sub>의 제거량 변화를 나타내었다. 초기 COD<sub>Mn</sub>이 1,680 mg/L의 경우, 오존 주입율 0.96 g O<sub>3</sub>/g COD<sub>Mn</sub>에서 15.0 g의 제거량을 나타내어, 17.9%의 제거효율을 나타내었고, 초기 COD<sub>Mn</sub> 156 mg/L의 경우, 오존 주입율 0.87 g O<sub>3</sub>/g COD<sub>Mn</sub>에서 1.8 g의 제거량이 나타내어, 23.1%의 제거효율을 나타내었다. 거의 동일한 오존 주입율에서 COD<sub>Mn</sub>의 제거량이 약 5배의 차이를 나타내었고, 제거효율은 농도가 낮은 쪽에서 2.2배 높은 제거효율을 나타내었다. COD<sub>Mn</sub>의 제거에 있어서도 초기 농도가 높을수록 제거되는 COD<sub>Mn</sub>의 양이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 7에는 오존 주입율에 따른 SCOD<sub>Mn</sub>/TCOD<sub>Mn</sub>의 변화를 나타내었다. 각 농도에 있어서 오존주입율이 증가하면서

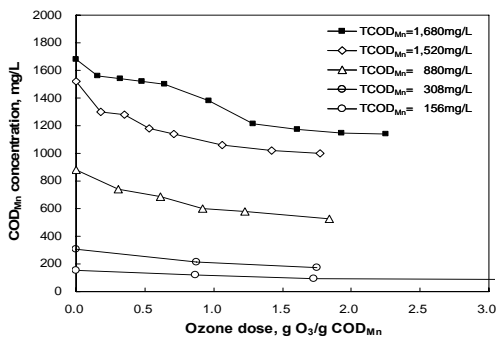


Fig. 6. Variation of CODMn concentration with different ozone dose.

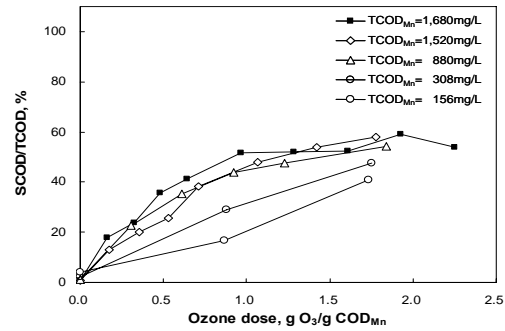


Fig. 7. Variation of SCOD<sub>Mn</sub>/TCOD<sub>Mn</sub> ratio with different ozone dose.

SCOD<sub>Mn</sub>/TCOD<sub>Mn</sub>의 변화비는 오존 반응 전에 각 농도에서 2% 미만이었으나 오존주입율이 증가하면서 SCOD<sub>Mn</sub>/TCOD<sub>Mn</sub> 비가 급속히 증가되어지는 것으로 조사되었다. 초기 TCOD<sub>Mn</sub>이 1,680 mg/L인 경우에는 오존주입율 1.9 g O<sub>3</sub>/g COD<sub>Mn</sub>에서 SCOD<sub>Mn</sub>/TCOD<sub>Mn</sub>의 비가 59.2%를 나타내었으나, 초기 TCOD<sub>Mn</sub>의 농도가 156 mg/L인 경우에는 오존주입율 1.7 g O<sub>3</sub>/g COD<sub>Mn</sub>에서 SCOD<sub>Mn</sub>/TCOD<sub>Mn</sub>의 비가 40.9%를 나타내었다. 초기 TCOD<sub>Mn</sub>의 농도가 낮을수록 TCOD<sub>Mn</sub>에서 SCOD<sub>Mn</sub>으로의 전환율이 낮아지는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 저농도 슬러지 처리에서 용존성 SCOD<sub>Mn</sub>의 전환율이 낮아지는 현상으로 판단하기 보다는 저농도에서는 전환된 SCOD<sub>Mn</sub>의 일부가 오존에 의해 무기화되어 상대적으로 낮은 SCOD<sub>Mn</sub>의 농도값으로 나타나기 때문으로 판단된다. 따라서 저농도 슬러지를 가용화시킬 경우 제거율 자체는 높아지지만 제거되어 무기화되는 슬러지의 총량은 감소하는 경향으로 나타난다.

### 3.3. 오존소모율

주입 오존량에 대한 오존 소모율의 평가는 주입오존량에 대한 폐오존 발생량을 기초로 하여 평가되었다. 이 등<sup>15)</sup>의 연구에서는 오존주입율 0.1 g O<sub>3</sub>/g SS에 대해 1차 슬러지의 경우 91.4%, 2차 슬러지는 83.4%, 혼합슬러지의 경우 84.5%의 오존 소모율이 나타난 것으로 보고하였다. 그리고 소화슬러지의 전처리로 오존을 이용한 실험에서 Weemaes 등<sup>16)</sup>은 오존의 기체상 농도가 증가할수록 폐오존 발생량이 증가하였으며, 오존농도 10, 35, 50 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>에서 오존흡수율이 각각 92, 86, 76%를 나타내었다고 보고하였다.

Fig. 8에 기체상 오존 주입농도를 150 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>으로 고정하고 주입 오존량에 대한 폐오존 발생량을 조사한 결과를 나타내었다. SS 515 mg/L인 슬러지에서 20분 이후 폐오존이 발생되었고, SS 1,092 mg/L에서 40분 이후에 미반응된 폐

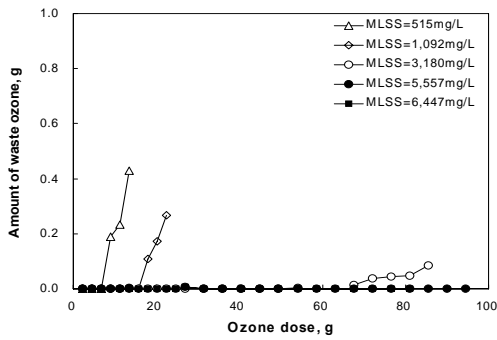


Fig. 8. Variation of waste ozone amount for ozone dose with different SS concentration.

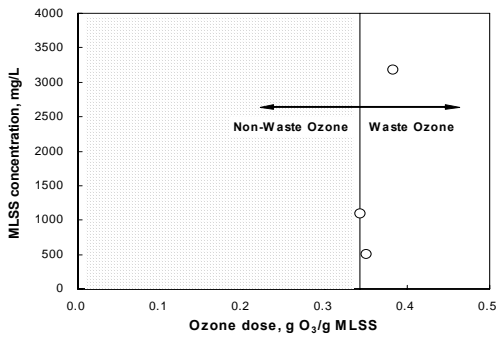


Fig. 9. Occurrence point of waste ozone for ozone dose with different SS concentration.

오존이 발생하였다. 그러나 발생된 폐오존량은 주입 오존량의 1% 미만이었으며, 이때 단위 슬러지량 당 오존주입율이 0.34 g O<sub>3</sub>/g SS로 충분한 반응이 진행된 상태이다. SS 농도가 높아짐에 따라 폐오존 발생량은 거의 없었으며, 고농도의 SS에서도 단위 슬러지량 당 오존주입율이 0.5 g O<sub>3</sub>/g SS 이전에는 폐오존이 발생되지 않았다.

Fig. 9에는 각 슬러지 농도에서 오존주입율에 따라 미반응 오존이 발생한 시점을 나타낸 결과이다. 초기 MLSS의 농도에 따라 약간의 차이는 있으나 오존주입율이 0.34 g O<sub>3</sub>/g SS에서부터 미반응 오존이 발생되고 있는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 발생된 폐오존의 농도와는 무관하고 발생된 시점만을 나타낸 결과이다.

이와 같이 오존산화시 오존을 마이크로버블화 하여 주입할 경우 폐오존 발생량을 최소화 하면서 오존 접촉효율을 극대화 할 수 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.4. 산/알칼리 전처리 효과

Fig. 10에는 산과 알칼리를 이용하여 전처리한 후 오존처리시 SS의 제거량을 비교하여 나타내었다. 실험시 SS의 초기 농도는 6,100 mg/L이었고, 오존의 주입율은 0.05 g

O<sub>3</sub>/g SS로 하였다. 산과 알칼리의 전처리는 산, 알칼리 각각 0.010, 0.025, 0.050 N의 농도로 주입하고, 오존을 이용하여 슬러지를 처리하였다. 전처리 없이 오존 단독으로 처리할 경우 SS 제거량이 81.2 g이었으나, 산처리에 따라 0.010 N 주입 후 오존처리시 153.9 g이 제거되었고, 0.025 N 주입 후 오존처리시 173.9 g이 제거되어 황산을 이용한 전처리에 의해 오존산화시 제거되는 SS의 양이 약 2배 정도 증가하였다. 그러나 알칼리 처리의 경우 0.010 N로 수산화나트륨을 주입한 후 오존처리시 88.4 g의 제거량을 나타내어, 알칼리 처리전의 제거량 81.2 g과 비교하면 10% 미만의 제거량 증가를 나타내었다.

오존의 반응에 있어서 pH 변화가 미치는 영향은 오존이 D형 반응인 직접반응을 하느냐 또는 R형 반응인 OH·라디칼 반응을 하느냐에 따라 달라질 수 있다. 그러나 오존의 반응에서 D형 반응과 R형 반응을 직접 제어하기란 어렵고 실제 반응에서는 이 두 반응이 공존해서 일어나기 때문에 직접반응과 간접반응을 구분하기 어렵다. 이러한 반응은 반응 대상 물질에 따라서 D형 반응과 R형 반응의 우세가 결정되어지므로 반응물의 성상 파악이 오존산화에 있어서 중요한 인자가 될 수 있다. 오존을 이용한 산화반응은 pH가 낮을 경우 산화반응이 증가될 수 있으며, pH가 높은 경우에도 산화가 촉진될 수 있다. 수중에 유기물의 농도가 낮을 경우에는 pH를 높여 R형 반응을 유도하여 보다 많은 OH·라디칼을 생성시키는 것이 오존의 산화력을 높이는 방법이 될 수 있다. 그러나 슬러지 처리와 같이 수중에 유기물의 농도가 높을 경우에는 많은 양의 오존을 소모시켜 가면서 OH·라디칼을 생성시키는 것 보다는 pH가 낮은 상태에서 오존의 분해를 억제시켜 오존에 의한 직접반응을 유도하는 것이 오존의 소모율을 감소시키고 슬러지의 제거량을 증가시키는 방법이 될 수 있다.

Cui 등<sup>17)</sup>의 연구에서도 오존을 이용한 슬러지 처리에 있어서 오존의 전처리로서 알칼리처리는 산처리에 비해 오존의

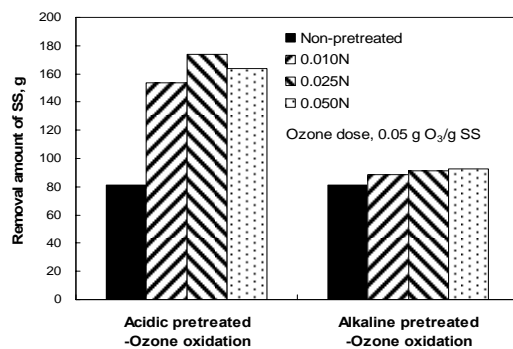


Fig. 10. Variation of SS removal amount after ozone oxidation with acidic or alkaline pretreatment.

소모율을 증가시키게 되므로 알칼리처리의 부적절함을 지적하고 있다.

한편, 슬러지를 오존으로 산화시킬 경우에는 다량의 거품이 발생하게 되며 pH가 높은 경우에는 보다 많은 거품이 발생하게 된다. 그러나 pH가 낮은 경우에는 거품의 발생이 억제되는 효과를 나타내게 된다. 따라서 산과 알칼리, 오존을 결합한 슬러지의 복합처리 공정에서는 오존의 전처리로 산처리를 하는 것이 오존의 효율을 극대화하고, 거품발생 제어와 같은 운전적인 요소에서는 유리한 장점이 있는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

오존을 마이크로버블화하여 잉여슬러지의 가용화 실험을 수행하고, 오존의 전처리로서 산과 알칼리처리를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 실험에 사용된 마이크로버블의 사이즈는 평균 직경 30 μm 정도였고, 40 μm 이하가 전체의 약 90% 정도를 나타내었다.

2) 마이크로버블 오존을 이용한 슬러지 처리에 있어서는 슬러지 농도에 상관없이 오존주입율을 0.34 g O<sub>3</sub>/g SS 이하로 주입할 경우, 폐오존의 발생없이 오존소모율이 100%인 것으로 조사되었다.

3) 슬러지의 초기 SS 농도를 6,447 mg/L, 5,557 mg/L, 3,180 mg/L, 1,092 mg/L 및 515 mg/L로 하였을 경우, 동일한 오존주입율에 있어서 초기 SS의 농도가 증가할수록 제거되는 SS량이 증가하는 경향을 나타내어, 오존의 산화효율을 높이기 위해서는 초기 SS의 농도가 높은 슬러지를 처리하는 것이 효과적이었다.

4) 오존의 전처리로서 산처리를 이용하는 것이 알칼리처리에 비해 효과적이었으며, 슬러지에 주입하는 황산의 농도를 0.01 N로 하고, 오존주입율 0.05 g O<sub>3</sub>/g SS로 처리한 경우, 제거된 SS의 양은 153.9 g으로 오존단독처리시 81.2 g에 비해 1.9배의 많은 양이 제거되었다.

**KSEE**

#### 참고문헌

1. Lee, J. W., Cha, H. Y., Park, K. Y., Song, K. G., and Ahn, K. H., "Operational strategies for an activated sludge process in

conjunction with ozone oxidation for zero excess sludge production during winter season," *Water Res.*, **39**, 1199~1204 (2005).

2. 안규홍, 차호영, "오존화 가스를 이용한 하수 슬러지의 분해·가용화 및 슬러지의 호기성 소화 특성," 대한환경공학회 '99추계학술연구발표회, pp. 5~6(1999).

3. Dziurla, M. A., Salhi, M., Leroy, P., Paul, E., Ginestet, Ph., and Block, J. C., "Variations of respiratory activity and glutathione in activated sludges exposed to low ozone doses," *Water Res.*, **39**, 2591~2598(2005).

4. Zhang, G., Zhang, P., Yang, J., Chen, Y., "Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system," *J. Hazard. Mater.*, **145**, 515~519(2007).

5. Chu, L. B., Yan, S. T., Xing, X. H., Yu, A. F., Sun, X. L., and Jurcik, B., "Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation," *Chemosphere*, **72**, 205~212(2008).

6. Song, K. G., Choung, Y. K., Ahn, K. H., Cho, J. W., and Yun, H. J., "Performance of membrane bioreactor system with sludge ozonation process for minimization of excess sludge production," *Desalination*, **157**, 353~359(2003).

7. Deleris, S., Paul, E., Audic, J. M., Roustan, M., and Debellefontaine, H., "Effect of ozonation on activated sludge solubilization and mineralization," *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 473~486(2000).

8. Manterola, G., Uriarte, I., and Sancho, L., "The effect of operational parameters of the process of sludge ozonation on the solubilisation of organic and nitrogenous compounds," *Water Res.*, **42**, 3191~3197(2008).

9. Ahn, K. H., Park, K. Y., Maeng, S. K., Hwang, J. H., Lee, J. W., Song, and K. G., Choi, S., "Ozonation of wastewater sludge for reduction and recycling," *Water Sci. & Technol.*, **46**, 71~77(2002a).

10. Ahn, K. H., Yeom, I. T., Park, K. Y., Maeng, S. K., Lee, Y. H., Song, K. G., and Hwang, J. H., "Reduction of sludge by ozone treatment and production of carbon source for denitrification," *Water Sci. & Technol.*, **46**, 121~125(2002b).

11. Yasui, H., Shibata, M., "An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process," *Water Sci. & Technol.*, **30**, 11~20(1994).

12. Yasui, H., Nakamura, K., Sakuma, S., Iwasaki, M., and Sakai, Y., "A full-scale operation of a novel activated sludge process

- 
- without excess sludge production," *Water Sci. & Technol.*, **34**, 395~404(1996).
13. Bougrier, C., Albasi, C., Delgenes, J. P., and Carrere, H., "Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability," *Chem. Eng. Proc.*, **45**, 711~719(2006).
14. Saktaywin, W., Tsuno, H., Hagare, H., Soyama, T., Weerapakkaron, J., "Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery," *Water Res.*, **39**, 902~910(2005).
15. 이창근, 황은주, 강성재, 빈정인, 이병현, "오존을 이용한 하수슬러지의 감량화와 안정화," *한국물환경학회지*, **20**, 290~295(2004).
16. Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F., and Verstraete, W., "Anaerobic digestion of ozonized biosolids," *Water Res.*, **34**, 2330~2336(2000).
17. Cui, R., Jahng, D., "Nitrogen control in AO process with recirculation of solubilized excess sludge," *Water Res.*, **38**, 1159~1172(2004).