

하수슬러지의 물리화학적인 조건에 따른 탈수 특성

이창한 · 안갑환^{1*} · 송승구²

부산가톨릭대학교 환경공학과, ¹부산가톨릭대학교 환경행정학과, ²부산대학교 화학공학과

Dewatering Characteristics for Physico-chemical Properties with Sewage Sludge

Chang-Han Lee, Kab-Hwan Ahn^{1*}, and Seung-Koo Song²

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Pusan 609-757, Korea

¹Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Pusan 609-757, Korea

²Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract In this study, we found that dewatering properties were related with physico-chemical properties such as sludge concentration, pH, and zeta potential with sewage sludge. Ionic contents in digested sludge were in the order of Ca^{2+} (14.2 mg/g) > Mg^{2+} (1.9 mg/g) > Na^+ (1.4 mg/g) > K^+ (1.0 mg/g). Divalent ion more than monovalent have influenced on physico-chemical and dewatering properties. Floc size distribution in activated (AS) and digested sludge (DS) increased on lower pH range to be near isoelectric point and than specific resistance to filtration (SRF) decreased. A linear increase in SRF (5.25×10^{13} ~ 2.86×10^{14} m/kg in AS and 6.89×10^{14} ~ 1.09×10^{15} m/kg in DS) was observed throughout low concentration range of 1230~9960 mg/L in AS and 2700~5400 mg/L in DS.

Keywords: sewage sludge, zeta potential, SRF, floc, dewatering

서 론

국내의 하수슬러지 발생량은 1996년 129만톤/년에서 2007년에 274만톤/년으로 점차 증가하고 있다 [1,2]. 유기물 함량이 높은 하수슬러지는 부패 및 위생적인 측면에서 환경적인 위해성이 높아 폐기물관리법에서 “하수슬러지의 직매립을 금지하는 규정 (시행 : 2003년 7월 1일)”을 도입 [3] 하여 하수슬러지의 감량화 및 재이용을 유도하고 있다.

하수처리 공정에서 발생하는 하수슬러지는 1차 침전지에서 농축된 활성슬러지와 소화공정을 거친 혐기성 슬러지로서 구분된다. 하수슬러지는 농축, 소화 및 탈수공정을 거쳐 처리되고 있으며, 탈수공정은 하수의 성상 및 슬러지의 생물화학적 구조에 개량조건이 달라지므로 경제적인 운전이 쉽지 않다. 하수슬러지의 탈수효율은 원수 및 처리공정의 운전방법에 따라 플럭 크기 및 형태 [4], F/M비 [5], 체의

고분자물질량 [6] 등에 따라 영향을 받는다고 알려져 있다. Bruus 등 (1993) [7]은 미생물 농도, 침강속도, 슬러지 부피지수 (sludge volume index)과 같은 거시적인 요소보다 활성슬러지의 비표면적이 탈수효율과 직접적인 상관관계가 있다고 보고한 바 있다. Sorensen과 Wakeman (1996) [8]은 하수슬러지는 혐기성 보관시간에 따라 플럭 구조가 느슨해지고 사상성 미생물이 증가되어 슬러지 플럭의 밀도가 낮아져 침강성이 나빠지고 여과비저항이 증가한다고 하였다. 본 연구는 하수슬러지의 조성, 양이온 함량, 제타전위 및 pH의 변화에 따른 슬러지 탈수성을 비교하여 연관성을 제시하고자 한다.

재료 및 방법

활성슬러지 및 소화슬러지

활성슬러지는 부산광역시 S 하수처리장의 활성슬러지 공정에서 반송되는 슬러지와 소화조에서 배출되는 소화슬러

*Corresponding author

Tel: +82-51-510-0623, Fax: +82-51-510-0626

e-mail: khahn@cup.ac.kr

지를 채취하여 사용하였으며, 채취된 슬러지는 150 mesh의 채로서 협잡물을 제거한 후 사용하였다. 활성슬러지와 소화 슬러지는 보관시간에 따라 성상이 변화되기 때문에 시료 채취일로부터 2일 이내에 실험을 행하였다.

활성슬러지 농도는 시료를 채취하여 환경공정시험법에 제시된 실험방법에 따라 측정하였다. 슬러지 케익의 함수율은 탈수실험이 종료된 후 탈수케익을 습식무게와 105°C의 건조기에서 2시간 건조한 케익의 무게비로써 계산하였다.

슬러지의 여과비저항

슬러지의 탈수성은 액체가 고체입자층을 통과하는 여과 현상으로부터 유도된 여과비저항 (specific resistance to filtration)으로서 표현될 수 있다. 여과비저항은 일정한 점도를 가지는 여액이 케이크 층을 통과할 때 일정한 유속을 얻을 수 있는 압력차와 수치적으로 비례하는 값을 갖는다. 고체입자층을 통과하는 액상 유체의 흐름은 수정된 Darcy 식으로 표현될 수 있으며, 여과가 일어나면서 쌓이는 고체 층에 의한 저항을 고려하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{P_T A^2}{\mu(rCV + R_M A)} \quad (1)$$

식 (1)을 얻고 적분하면 다음과 같다. 여기에서 A는 여재층의 면적 (m²), P_T는 여과압력 (N/m², mmHg), R_M은 여재의 면적당 총 여과비저항 (m/kg), r은 활성슬러지의 여과비저항 (m/kg), t는 여과시간 (sec), V는 여액의 부피 (m³), μ는 여액의 점도 (kg/m·sec)

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu r C V}{2 P_T A^2} + \frac{\mu R_M}{P_T A} \quad (2)$$

식 (2)을 t/V와 V에 대한 y = bx + a의 일차식 형태로 나타내었을 때 기울기 b와 절편 a는 다음과 같다.

$$b = \frac{\mu r C}{2 P_T A^2} \quad (3)$$

$$a = \frac{\mu R_M}{P_T A} \quad (4)$$

식 (3)에서 기울기 b의 값을 구하면 여과비저항 r은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = \frac{2 P_T A^2 b}{\mu C} \quad (5)$$

슬러지의 여과비저항은 Buchner funnel test를 이용하여 Fig. 1과 같은 방법으로 측정하였다. 수류식 진공펌프를 이

용하여 700 mmHg에서 얻어진 자료를 t/V와 V에 대해 도시한 후 그 기울기로부터 식 (5)를 이용하여 여과비저항을 계산하였다.

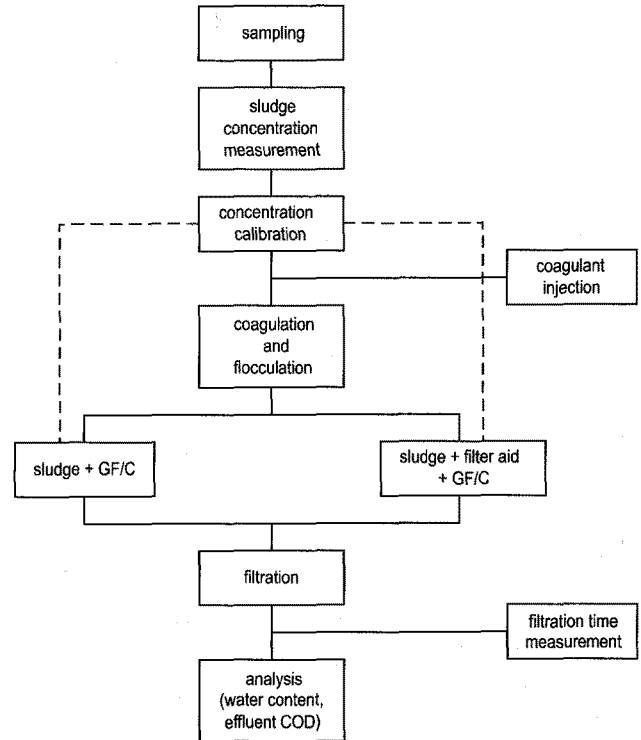


Fig. 1. Schematic diagram of specific resistance to filtration experiment.

제타전위 측정

채취된 슬러지를 탈이온수로서 40배로 희석하여 활성슬러지의 농도를 약 50 mg/L로 조절하고 활성슬러지 부유용액을 초음파 세척기에서 2분간 세척한 후 제타전위측정기 [Zeta Plus, Brookhaven]를 이용하여 제타전위를 측정하였다.

금속이온 분석법

수용액 중 금속이온은 원자흡광분광광도기 (AAS, PERKIN ELMER-3300)와 유도결합플라즈마 방출분광분석기 [ICP-AES : ACTIVA JY HORIVA]를 사용하여 분석하였다.

슬러지에 포함된 C, H, N 및 S 함량은 원소분석기 [Elemental Analyser System]를 이용하여 분석하였다.

슬러지 플럭의 입도 분포

슬러지 플럭의 입도 분포는 채취된 활성슬러지와 소화 슬러지의 농도를 각각 1000 mg/L로 조절하여 pH 및 이온 강도를 조절하지 않은 상태에서 입도분석기 (HELOS H1088)를 사용하여 측정되었다.

결과 및 고찰

슬러지의 원소 및 금속이온 분포

활성슬러지와 소화슬러지의 4대 원소 함량과 함수율을 Table 1에 나타내었다. 활성슬러지와 소화슬러지의 함수율은 약 80%를 나타내었다. 소화슬러지에 존재하는 K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , 그리고 K^+ 및 그 외의 양이온의 함량을 Table 2에 나타내었다. 슬러지와 여액에 존재하는 양이온의 함량은 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , 및 K^+ 가 각각 98.45%와 99.97%로 타 양이온의 값 1.55%와 0.03%에 비하여 아주 높게 나타났다. 슬러지 케익에 포함된 양이온은 Ca^{2+} (14.2 mg/g) > Mg^{2+} (1.9 mg/g) > Na^+ (1.4 mg/g) > K^+ (1.0 mg/g)의 순으로 존재하였으며 2가 양이온인 Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 이 케익에 90%이상 존재하였지만, 여액에는 1가 양이온인 Na^+ 와 K^+ 가 케익보다는 여액 속에 많이 분포하는 것으로 나타났다. 이 결과로부터 활성슬러지와 소화슬러지는 Na^+ 와 K^+ 이온보다는 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 이온이 플럭 특성 및 탈수성에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단되었다. Urbain 등 (1993) [9]은 16종류의 활성슬러지에 포함된 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 함유량은 각각 1.62~72.03 mg/L와 1.26~5.63 mg/L이며, 2가 양이온이 슬러지 플럭의 응집에 영향을 준다고 하였다. 또한, Higgins와 Novak (1997) [10]은 슬러지에서 함유된 1가 양이온과 2가 양이온의 비가 슬러지의 침강성에 영향을 준다고 하였다.

슬러지의 제타전위 및 입도 분포

Fig. 2는 pH에 따른 활성슬러지와 소화슬러지 플럭의 제타전위를 나타내었다. 활성슬러지의 제타전위는 pH 6.3~10.0에서는 -14.3~-9.65 mV로 음전하를 띠며, pH가 3.0으로 낮아지면 순전하가 0 mV가 되는 등전점에 도달하지만, 소화슬러지의 제타전위는 pH 6.9~10.5에서는 -27.69~-18.81 mV를 띠며, pH 2.4~4.1의 산성에서도 제타전위 -6.92~-9.65 mV로서 등전점에 도달하지 않았다. pH 3.0~4.0부근에서 활성슬러지 플럭은 거의 등전점에 도달하기

때문에 플록 상호간의 정전기적 반발력이 급격하게 감소하여 응집현상이 발생하였다. 소화슬러지는 등전점에는 도달하지 않았으나 pH의 감소에 따라 제타전위가 감소하였으며 pH 4.0 부근에서 응집현상이 발생하였다. Drozd과 Schwartzbrod (1996) [11]는 *Cryptosporidium parvum*의 표면 특성이 pH 12에서 2.5로 감소하였을 때 제타전위는 -30 mV에서 0 mV로서 등전점에 도달하여 미생물 상호간의 응집현상이 발생한다고 보고하였다.

일반적인 pH가 6에서 7사이인 활성슬러지와 소화슬러지 플럭의 입도 분포를 Fig. 3의 (a)와 (b)에 나타내었다. 입도분포는 슬러지를 원심분리한 후 증류수에 재부유시켜 측정하였다. 활성슬러지 플럭은 8 μ m와 50 μ m 부근에서 피크를 가지는 2봉 분포 (bimodal distribution)의 입경을 나타내었고, 소화슬러지 플럭은 30 μ m 부근에서 피크를 가지는 1봉 분포 (monomodal)를 나타내었다. 두 슬러지의 부피 평균경은 각각, 46.8과 30.3 μ m로서 활성슬러지가 소화슬러지보다 크게 나타났다. 제타전위가 등전점에 가까운 활성슬러지가 소화슬러지에 비해 플럭 평균입경이 크게 나타났다.

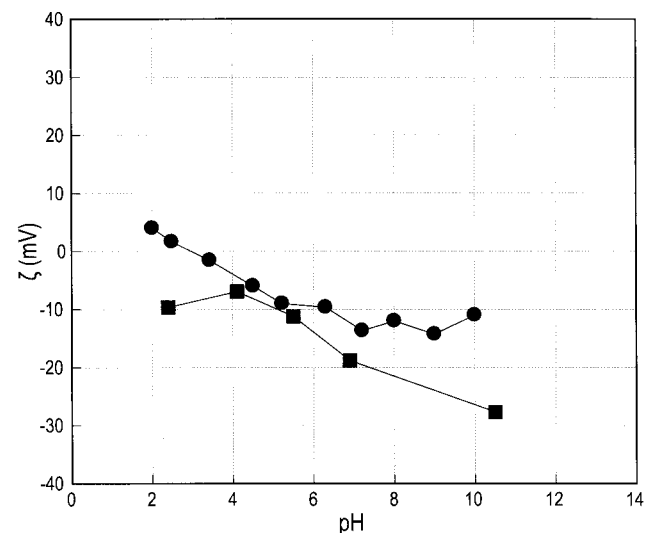


Fig. 2. Zeta potential as a function of pH for activated and digested sludge. ● : activated sludge, ■ : digested sludge.

Table 1. Elemental contents in activated and digested sludge

Species	Content	Elemental content (mg/g)				C/N ratio	Water content (%)
		Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur		
Activated sludge		265.40	43.95	38.85	51.12	6.82	78.34
Digested sludge		216.19	30.45	35.89	5.98	6.02	80.14

Table 2. Cation contents of digested sludge

Species	Contents	(unit : mg/g)										
		Ca	Mg	Na	K	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Digested sludge cake		14.150	1.884	1.422	1.027	0.002	0.001	0.003	0.005	0.023	0.001	0.250
Digested sludge filtrate		0.608	0.080	3.091	1.785	-	-	-	-	0.001	0.003	-

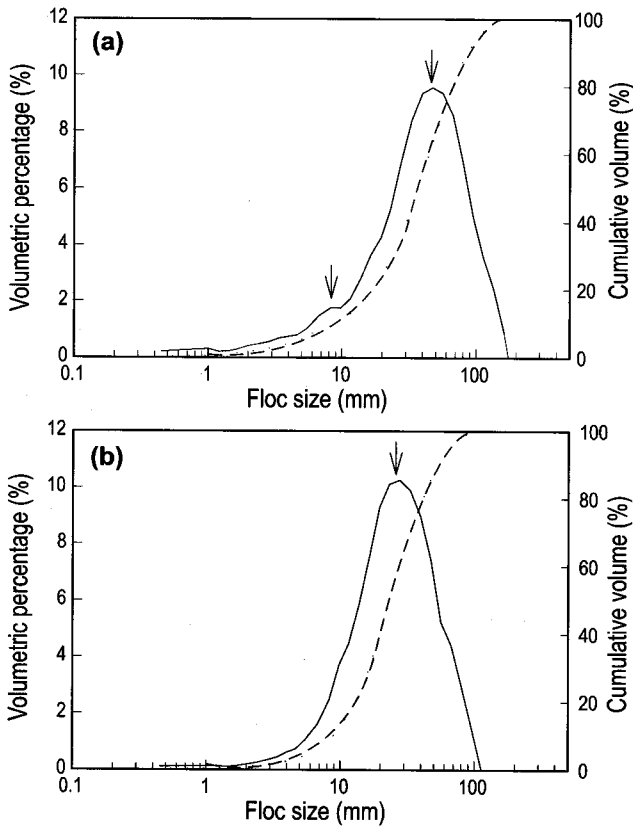


Fig. 3. Floc size distributions of activated (a) and digested (b) sludge. — : volumetric percentage, - - : cumulative percentage.

pH에 따른 탈수성

활성과 소화슬러지의 pH에 따른 여과비저항의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. pH 5~7의 영역에서는 활성슬러지의 여과비저항은 $1.35 \times 10^{14} \sim 1.81 \times 10^{14}$ m/kg의 범위이었으나 pH가 4이하로 감소되면 다량의 H^+ 이온이 공급되기 때문에 음전하를 띠고 있는 활성슬러지 플러 상호간의 응집 현상이 발생하여 여과비저항이 1.13×10^{14} m/kg으로 급격하게 감소되었다. 혐기성 슬러지의 pH에 따른 여과비저항의 변화는 호기성 슬러지와 거의 유사한 거동을 보였으며, pH가 5~7의 영역에서 여과비저항이 $3.10 \times 10^{14} \sim 3.84 \times 10^{14}$ m/kg값으로 호기성 슬러지의 값에 비해서 높게 나타났다. 또한 pH를 2~3으로 감소시키면 활성과 소화슬러지의 여과비저항은 각각 $1.19 \times 10^{13} \sim 1.21 \times 10^{13}$ m/kg와 $5.64 \times 10^{13} \sim 5.85 \times 10^{13}$ m/kg으로 감소되었다. 이는 제타전위와 입도분포의 영향에 의해 것으로서, 활성슬러지는 pH 3.0 부근에서 제타전위가 -0.35 mV정도로써 거의 등전점에 도달하고 소화슬러지는 제타전위가 -6.92~-9.65 mV로 감소하여 플러의 입도가 증가하였기 때문에 여과비저항이 감소된 것으로 판단되었다. 그러나 소화슬러지는 pH 2.4~4.1범위가 되더라도 제타전위가 등전점에 도달하지 않고 감소폭이 작아 여과비저항이 감소폭이 활성슬러지에 비해 낮았다.

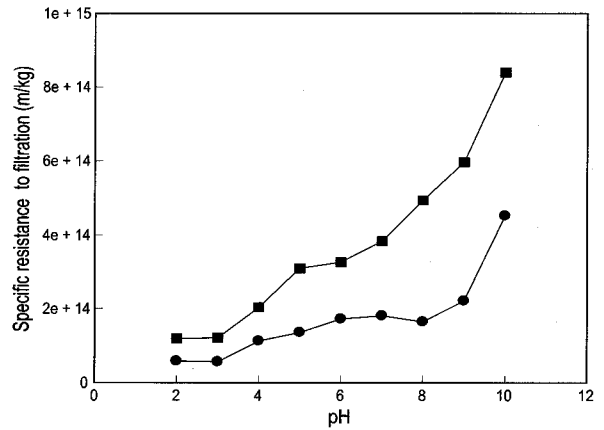


Fig. 4. Effect of pH on the specific resistance to filtration of the activated and the digested sludge. ● : activated sludge, ■ : digested sludge.

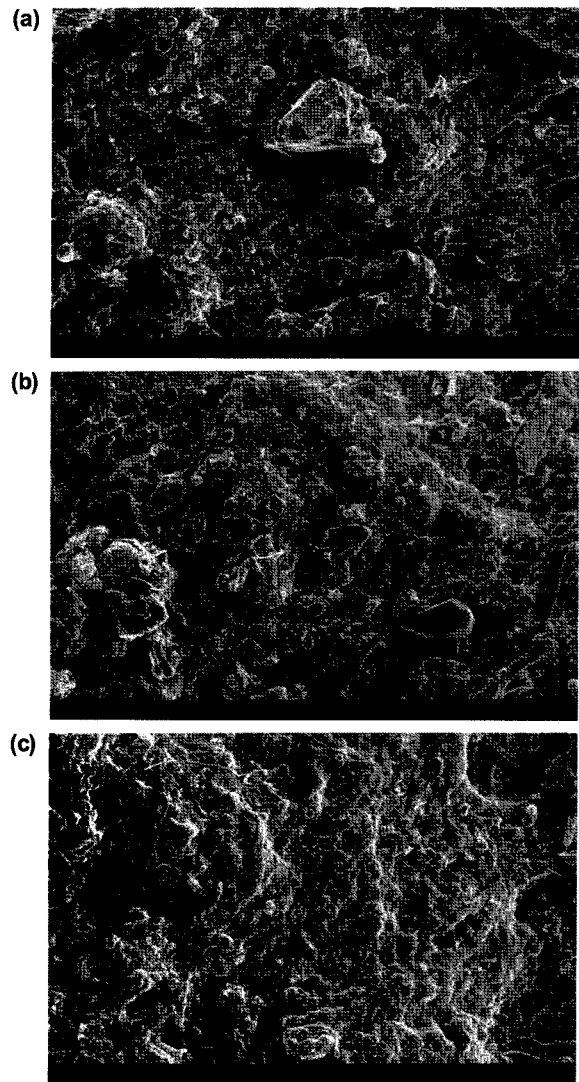


Fig. 5. SEM photographs of the surface of the digested sludge cake at pH 4 (a), pH 7 (b), and pH 10 (c) after vacuum filtration.

Fig. 5는 pH에 따른 탈수 후 소화슬러지 케익의 표면을 5000배로 확대하여 촬영한 것이다 소화슬러지 케익의 표면은 슬러지 플러크와 응집제 등이 복잡한 구조를 이루고 있어 플러크와 플러크간의 경계를 구분하기는 쉽지 않았다. pH 4에서 슬러지 플러크의 제타전위가 거의 등전점에 도달하여 응집현상이 발생하였기 때문에 소화슬러지 케익은 탈수된 후 표면이 갈라지면서 약간의 공극이 발생하였음을 관찰할 수 있었다. 그러나 pH 7과 pH 10에서는 탈수 초기에 슬러지 케익층이 폐색되면서 케익층 상부가 슬러지 현탁액 상태로 존재하여 케익층이 갈라지지 않고 공극도 거의 관찰되지 않았다.

슬러지 농도에 따른 탈수성

슬러지 농도에 따른 여과비저항의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 활성슬러지는 1230~9960 mg/L의 농도범위에서 여과비저항이 5.25×10^{13} ~ 2.86×10^{14} m/kg의 범위로 거의 선형적인 증가를 보였다. 반면, 소화슬러지는 2700~5400 mg/L의 농도범위에서 여과비저항이 6.89×10^{14} ~ 1.09×10^{15} m/kg의 범위에서 선형적인 증가를 보였지만, 슬러지의 농도가 높은 11900~29000 mg/L 범위에서는 여과비저항이 1.66×10^{15} ~ 1.93×10^{15} m/kg 범위로 거의 일정하였다. 활성슬러지는 9960 mg/L의 농도까지는 농도와 여과비저항의 관계가 거의 선형적인 경향을 보였지만, 소화슬러지는 약 6000 mg/L의 농도까지 농도와 여과비저항이 선형적인 관계를 보였을 뿐 6000 mg/L 이상의 농도에서는 여과비저항이 더 이상 증가하지 않고 거의 일정한 경향을 나타내었다. 따라서 슬러지의 종류에 따라 차이를 보이지만 소화슬러지의 경우 6000 mg/L 이상의 농도가 되면 여과된 케익의 하부 층이 압축되면서 폐색 현상이 많이 발생하여 여과비저항이 더 이상 증가하지 않거나 불가능한 영역임을 알 수 있었다.

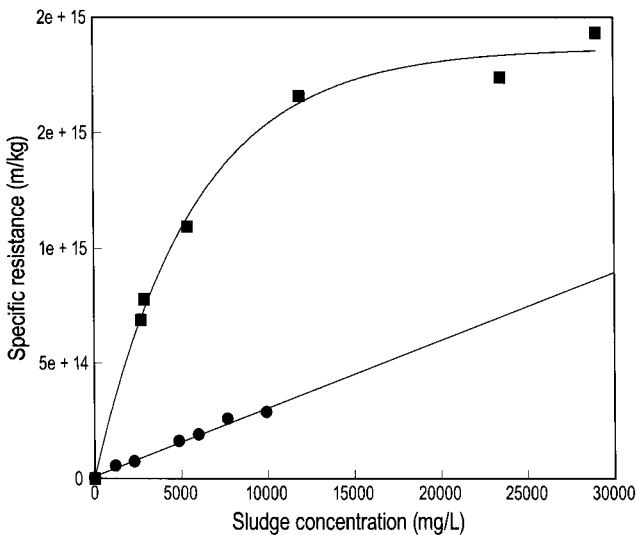


Fig. 6. Relationship between the specific resistance and sludge concentration. ● : activated sludge, ■ : digested sludge.

결론

활성슬러지와 소화슬러지를 이용한 전처리 특성을 평가하기 위한 슬러지내의 금속이온 분포, 플러크의 입도 및 제타전위, 슬러지농도 및 pH의 변화에 따른 여과비저항을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 활성슬러지와 소화슬러지에 포함된 양이온은 다른 양이온에 비해 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 그리고 K^+ 이온의 함량이 높게 나타났으며, 소화슬러지 케익에 포함된 이온 함량은 Ca^{2+} (14.2 mg/g) > Mg^{2+} (1.9 mg/g) > Na^+ (1.4 mg/g) > K^+ (1.0 mg/g)의 순으로 1가 양이온인 Na^+ 와 K^+ 가 케익보다는 여액 속에 많이 분포하는 것으로 나타났다. 1가 양이온보다는 2가 양이온이 슬러지의 플러크 특성 및 탈수성에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.
- 2) 활성슬러지는 pH 3.0 부근에서 제타전위가 -0.35 mV 정도로서 거의 등전점에 도달하고 소화슬러지는 제타전위가 -6.92~-9.65 mV로 감소하여 플러크의 입도가 증가하였기 때문에 여과비저항이 감소된 것으로 판단되었다. 그러나 소화슬러지는 pH 2.4~4.1범위가 되더라도 제타전위가 등전점에 도달하지 않고 감소폭이 작아 여과비저항의 감소폭이 활성슬러지에 비해 낮았다.
- 3) 활성슬러지는 1230~9960 mg/L의 농도에서 여과비저항이 5.25×10^{13} ~ 2.86×10^{14} m/kg으로 거의 선형적인 증가를 보였으며, 소화슬러지는 2700~5400 mg/L의 농도에서 여과비저항이 6.89×10^{14} ~ 1.09×10^{15} m/kg로 선형적으로 증가하였지만, 11900~29000 mg/L의 농도에서는 1.66×10^{15} ~ 1.93×10^{15} m/kg로 거의 일정한 경향을 보였다. 슬러지의 종류에 따라 차이를 보이지만 소화슬러지의 경우 6000 mg/L 이상의 농도가 되면 여과된 케익의 하부 층이 압축되면서 폐색 현상이 많이 발생하여 여과비저항이 더 이상 증가하지 않거나 불가능한 영역임을 알 수 있었다.

감사

본 논문은 평생을 후학양성과 연구에만 전념하신 송승구 교수님의 명예로운 정년을 축하드리기 위해 작성되었으며, 그 간의 노고와 배려에 감사드립니다.

접수 : 2009년 11월 8일, 게재승인 : 2009년 12월 2일

REFERENCES

1. Sewage Sludge Production <http://www.me.go.kr/book/html/Wastes&Recycling/5-10.htm>.(2007).

2. Kim, K. S. (2007) The present state and improvement of sludge disposal from sewage treatment plants. *J. of Kor. Soc. of Envi. Eng.* 29: 8-16.
3. Ministry of Environment (2002) Environment Laws: Wastes & Recycling. Act No. 6627.
4. Karr, P. R. and T. Keinath (1978) Influence of particle size on sludge dewaterability. *J. of WPCF.* 50: 1911-1930.
5. Rasmussen, H., B. J. Hojgaard, K. Keiding, and P. H. Nielsen (1994) Observations on dewaterability and physical chemical and microbiological changes in anaerobically stored activated sludge from a nutrient removal plant. *Wat. Res.* 28: 417-425.
6. Liao, B. Q., D. G. Allen, I. G. Droppo, G. G. Leppard, and S. N. Liss (2001) Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability. *Wat. Res.* 35: 339-350.
7. Bruus, J. H., J. R. Christensen, and H. Rasmussen (1993) Anaerobic storage of activated sludge : effects on conditioning and dewatering performance. *Wat. Sci. Tech.* 28: 109-116.
8. Sorensen, B. L. and R. J. Wakeman (1996) Filtration characterization and specific surface area measurement of activated sludge by rhodamine B adsorption. *Wat. Res.* 30: 115-121.
9. Urbain, V., J. Manem, and J. C. Block (1993) Bioflocculation in activated sludge : an analytic approach. *Wat. Res.* 27: 829-838.
10. Higgins, M. J. and J. T. Novak (1997) The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludges : laboratory results. *Wat. Environ. Res.* 69: 215-224.
11. Drozd, C. and J. Schwartzbrod (1996) Hydrophobic and electrostatic cell surface properties of *Cryptosporidium parvum*. *Appl. Environ. Microbio.* 62: 1227-1232.