

## 하수슬러지 가용화와 체외고분자물질(EPS)간의 관계

전병철<sup>a</sup>, 남세용<sup>b†</sup>

### The relation between sewage sludge solubilization and extracellular polymeric substances

Byeong-Cheol Jeon<sup>a</sup>, Se-Yong Nam<sup>b†</sup>

(Received: Nov. 20, 2019 / Revised: Dec. 8, 2019 / Accepted: Dec. 9, 2019)

**ABSTRACT:** In order to investigate the relation between sewage sludge solubilization and extracellular polymeric substances(EPS) during alkaline-ultrasonic pretreatment, SCOD/TCOD ratio, solubilization rate, VSS/TS ratio, VSS reduction rate, LB-EPS(Loosely-Bound EPS) and TB-EPS(Tightly-Bound EPS) were measured. At the condition of TS 1.0% and pH 12, solubilization rate increased by 27.7%, LB-EPS as Carbohydrate and Protein increased by 14.6 and 13.3 mg/L/g TS, respectively. Withal, VSS decreased by 26.7% and TB-EPS as Carbohydrate and Protein were extracted by 15.7 and 21.9 mg/L/g TS, respectively. Consequently, the concentrations of organic matter and LB-EPS increased and the trends appeared similarly. In addition, the concentrations trend of decreasing solid matter and extracted TB-EPS also appeared similarly.

**Keywords:** sewage sludge, sludge solubilization, extracellular polymeric substances

**초 록:** 본 연구는 알칼리·초음파 전처리를 통한 하수슬러지의 가용화 정도를 확인하기 위해 슬러지 가용화율과 VSS 감량화율을 측정하였다. 또한 슬러지 가용화와 EPS간의 관계를 확인하기 위해 LB-EPS(Loosely-Bound EPS), TB-EPS(Tightly-Bound EPS)를 측정하였다. 실험 결과, TS 1.0%, pH 12 조건에서 슬러지 가용화율은 27.7% 증가하였고, LB-EPS as Carbohydrate와 Protein은 각각 14.6, 13.3 mg/L/g TS가 증가하여 가용화에 따른 유기물의 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 또한 VSS는 26.7% 감량되었고, TB-EPS as Carbohydrate와 Protein은 각각 15.7, 21.9 mg/L/g TS 용출되어 가용화에 따른 고형물의 변화 역시 유사한 경향을 나타내었다.

**주제어:** 하수슬러지, 슬러지 가용화, 체외고분자물질

<sup>a</sup> (주)도화엔지니어링 O&M사업부 대리(Assistant manager, Department of Operation&Maintenance, DOHWA Engineering, Seoul 06178, Korea)

<sup>b</sup> 국립한경대학교 토목안전환경공학과 교수(Professor, Department of Civil, Safety and Environmental Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea)

† Corresponding author(e-mail: namsy@hknu.ac.kr)

## 1. 서론

공공하수처리시설은 대부분 생물학적·고도처리 공법으로 하수를 처리하고 있으며, 최종부산물로 잉여슬러지가 발생된다. 잉여슬러지는 다량의 유기물과 부산물들로 구성되어 있어, 바이오매스자원으로 잠재성을 가지고 있으나, 유입된 하수의 성상 및 처리과정에 따라 부패성, 병원성, 중금속 등의 유해물질 또한 함유할 수 있기 때문에 적절한 처리를 하지 않고 재활용 할 경우 추가적인 오염을 발생시킬 수 있어, 바이오매스로써의 자원화는 많이 이루어지고 있지 않은 실정이다.<sup>1,2,3,4)</sup>

슬러지 가용화(Solubilization)란 물리적·화학적·병합처리방법을 슬러지 전처리에 적용하여, 플럭을 해체하고, 슬러지 입자의 크기를 감소시키고, 반응비표면적을 증대시켜 반응속도를 높이며, 견고한 세포벽을 파괴시켜 세포 내의 기질 성분들을 용출시키고, 세포를 분해하여 생분해도가 높은 기질(Biodegradable substances)로 전환시키는 것을 말한다.<sup>5,6,7,8)</sup> 슬러지 가용화 정도를 확인하는 지표로 슬러지 가용화율(Solubilization rate)과 VSS 감량화율(VSS reduction rate)이 대표적으로 사용되어 왔다. 이러한 지표는 유기물이 용존성 유기물 상태로 전환됨을 알려주는 지표로써 활용이 가능하나, 슬러지 내의 세포벽 파괴 및 세포 분해가 이루어져 실질적으로 자원화가 가능함을 판단할 수 있는 지표로서는 무리가 있다.<sup>9,10,11,12)</sup>

체외고분자물질(Extracellular polymeric substances)을 이루는 구성물질은 대부분 단백질과 탄수화물 등으로 이루어져 있으며, 미생물이 신진대사를 하는 과정에서 생산하는 고분자화합물질이다. 주로 활성슬러지의 상호작용을 위한 매개체 역할과 세포 내부의 유해물질에 대한 보호막 역할, 보존력 등을 위해 존재하며, EPS와 사상균으로 활성슬러지 플럭이 구조화된다. EPS는 세포 밖에서 생성되어 미생물들과 플럭들 사이의 가교역할과 중금속, 오염물질 등의 유해물질을 흡착하기 위한 LB-EPS(Loosely Bound-EPS)와 세포 내의 세포벽 및 생물막을 구성하여 세포를 안정화시키고 보호하는 TB-EPS(Tightly Bound-EPS)로 구별할 수 있다. 하수슬러지의 세포벽이 파괴되고, 세포 분해가 이루어질 경우 세포벽 및 세포 내

에 함유되어 있던 TB-EPS와 RNA(Ribonucleic Acid) 등이 용출된다.<sup>10,12,13)</sup>

따라서 본 연구에서는 알칼리 조건 및 초음파 조사강도에 따라 잉여슬러지가 얼마나 가용화되는지를 알아보고, 슬러지 가용화에 따른 기존 지표인 유기물의 변화, 고형물의 변화와 EPS의 변화를 분석한 후, 비교하여 가용화 지표로서의 유사성을 알아보고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 재료 및 장치

실험재료는 S시 P공공하수처리시설(Q=47,000 m<sup>3</sup>/d)의 생물반응조에서 발생한 잉여슬러지를 채취하여 사용하였으며, 그 성상은 Table 1과 같다. 시료로 사용된 잉여슬러지의 VSS/TS 비는 76.9%, SCOD/TCOD 비는 0.7%로 유기성 고형물 함량은 높으나 상대적으로 용존성 유기물 함량이 낮은 시료임을 알 수 있다. 시료는 채취 후 실험실로 옮겨 초순수로 수회 세정한 후 사용하였다.

알칼리·초음파 병합처리를 위한 알칼리조건은 0.1N NaOH 용액을 이용하여 pH를 조절하였으며, 초음파처리는 Ø10의 Horn을 이용하여, 주파수는 20kHz, 조사강도는 0~700W의 출력이 가능한 초음파 파쇄기(Sonosmasher, ULH-700S, Ulso Hitech, Korea)를 이용하였다(Fig. 1).

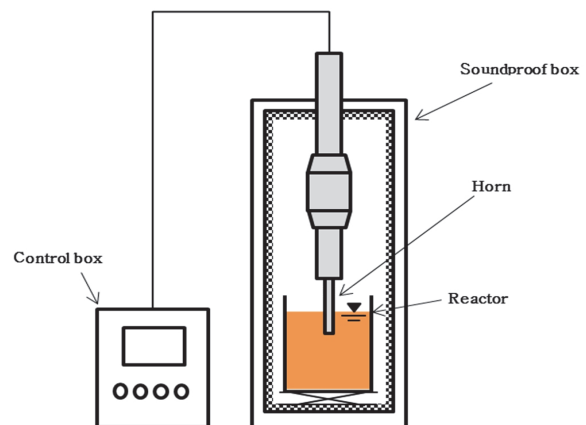


Fig. 1. Schematic diagram of ultrasonic processor.

2.2. 실험 및 분석

대상 시료는 TS 농도 및 pH에 따른 고형물 및 유기물의 변화와 가용화 정도를 분석하고, 플러이 해체된 후 증가하는 LB-EPS, 세포가 분해된 후 용출되는 TB-EPS의 농도를 확인하기 위해 세정된 슬러지를 중력침전시켜 TS 농도를 1.0, 1.5%로 맞추어 사용하였다.

적정 TS로 맞춰진 슬러지는 2L 반응조에서 초기 pH 9, 12의 알칼리조건으로 맞추는 후 실온에서 연속적으로 20 kHz의 주파수, 700W의 조사강도로 0, 1, 3, 5, 10, 30, 60분간 초음파가 조사되어 알칼리·초음파 처리를 하였다. 알칼리·초음파 처리된 슬러지는 채취하여 4°C로 냉장보관 후 실온에서 분석하였다.

알칼리·초음파 처리 후 채취된 슬러지 시료는 GF/C(diameter 47 nm, pore size 1.2 μm, Whatman)로 여과

하여 Standard method(APHA, 2005)에 준하여 TCOD, SCOD, TS, TSS, VSS, TN, TP를 분석하였으며<sup>14)</sup>, Carbohydrate는 Phenol-sulfuric acid method로, Protein은 Lowry method를 이용하여 분석하였다. EPS 분석을 위하여 LB-EPS는 원심분리 후 상등액을 여과하여 채취하였고, TB-EPS의 용출을 위해 NaCl을 이용한 Thermal extraction method를 적용하였다.<sup>12)</sup>

3. 결과 및 고찰

3.1. 가용화에 따른 유기물 및 고형물 변화

알칼리·초음파처리에 의한 유기물의 변화를 알아보기 위해 SCOD/TCOD 분율 및 슬러지 가용화율을 분석하였으며(Table 2, Fig. 2(a)), 고형물의 변화

Table 1. Characteristics of the Sewage Sludge Used in This Study

Parameters	Before gravity sedimentation	After gravity sedimentation to TS 1.0%	After gravity sedimentation to TS 1.5%
pH	6.6	6.6	6.6
TCOD(mg/L)	5,460	9,080	13,160
SCOD(mg/L)	38	66	96
TS(mg/L)	6,680	10,820	15,680
TSS(mg/L)	6,430	10,550	15,080
VSS(mg/L)	4,940	8,320	12,080
TN(mg/L)	364	446	622
TP(mg/L)	144	209	306
Carbohydrate(mg/L)	169	281	406
Protein(mg/L)	242	402	575
Filtered-Carbohydrate(mg/L)	13	17	23
Filtered-Protein(mg/L)	33	56	76

Table 2. Variation of VSS Reduction Rate and SCOD/TCOD Ratio During Sludge Disintegration

Parameters	TS (%)	pH	Disintegration time(min)						
			0	1	3	5	10	30	60
SCOD/TCOD ratio(%)	1.0	9	0.7	1.6	4.6	9.8	18.3	21.4	23.6
	1.5	9	0.7	1.7	3.9	9.6	17.0	20.4	22.4
	1.0	12	0.7	2.0	5.3	12.4	20.3	25.2	28.8
	1.5	12	0.7	1.9	4.3	10.3	17.2	21.7	25.1
VSS reduction rate(%)	1.0	9	0.0	1.9	5.3	11.7	17.9	21.3	22.5
	1.5	9	0.0	1.7	5.5	8.8	11.9	13.2	14.7
	1.0	12	0.0	3.2	7.9	15.3	21.3	24.5	26.7
	1.5	12	0.0	2.1	6.5	9.1	17.1	21.2	24.4

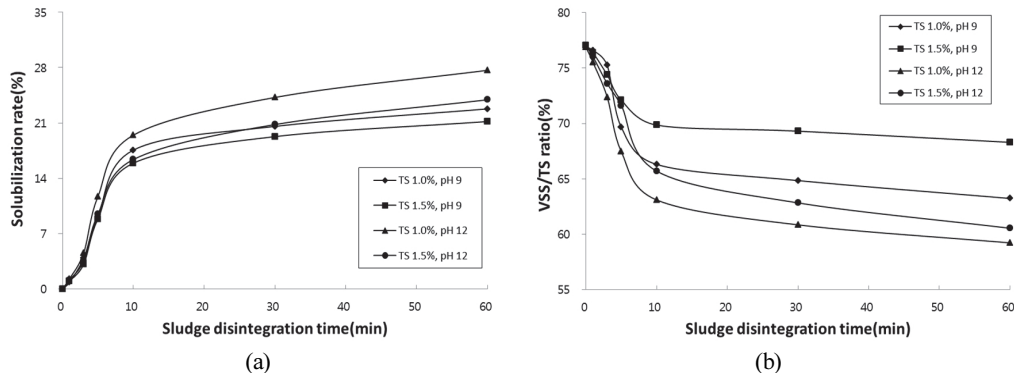


Fig. 2. Variation of solubilization rate(a) and VSS/TS ratio(b) during sludge disintegration.

를 알아보기 위해 VSS 감량화율 및 VSS/TS 비를 분석하였다(Table 2, Fig. 2(b)). VSS 감량화율은 식(1)을 이용하여 계산하였으며, 슬러지 가용화율은 식(2)를 이용하여 계산하였다.

$$VSS\ reduction\ rate(\%) = \frac{VSS_0 - VSS_{after}}{VSS_0} \times 100 \quad (1)$$

- $VSS_0$  = Initial concentration of VSS(mg/L)
- $VSS_{after}$  = VSS concentration after solubilization(mg/L)

$$Solubilization(\%) = \frac{SCOD_{after} - SCOD_0}{TCOD_0 - SCOD_0} \times 100 \quad (2)$$

- $SCOD_{after}$  = SCOD concentration after solubilization(mg/L)
- $SCOD_0$  = Initial concentration of soluble COD(mg/L)
- $TCOD_0$  = Initial concentration of total COD(mg/L)

모든 실험조건에서 알칼리·초음파처리 후 유기물의 변화는 SCOD/TCOD 분율 및 슬러지 가용화율이 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 고형물의 경우, VSS 감량화율은 증가하였고 VSS/TS 분율은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 유기물의 경우 슬러지 가용화 시간이 길어질수록, TS의 농도가 낮을수록, pH의 농도가 높을수록 변화의 폭이 커지는 경향을 나타내었다. 60분 간 알칼리·초음파 처리 후 TS 1.0%, pH 12인 조건에서 가장 많이 증가하여, SCOD/TCOD 분율은 28.1%, 슬러지 가용화율은 27.7% 증가하였다. 고형물의 변화 역시 유기물의 변화와 유사하게 슬러지 가용화 시간이 길어질수록, TS의 농도가 낮

을수록, pH의 농도가 높을수록 변화의 폭이 커지는 경향을 나타내었다. 60분 간 알칼리·초음파 처리 후 TS 1.0%, pH 12인 조건에서 VSS 감량화율은 26.7% 증가하였으며, VSS/TS 분율은 17.7% 감소되었다. Kim 등<sup>5)</sup>의 연구결과에서도 pH가 높을수록 슬러지 가용화율이 높아지는 경향을 나타내었으며, pH 13인 조건에서 가장 높은 슬러지 가용화율을 나타내었으며, pH 12, 초음파 조사강도가 7,500kJ/kg TS의 조건에서 59.8%의 슬러지 가용화율을 나타내었다.

유기물과 고형물의 변화는 0~10분간 가용화한 구간에서 급격한 변화를 보였으며, 10~60분 구간에서는 완만한 변화를 나타내었다. 0~30분 구간에서 TS 농도가 낮은 조건에서 더 높은 감량화율을 나타내는 경향을 나타내었으며, 30~60분 구간에서는 pH가 높은 조건에서 더 높은 경향을 나타내었다. 이는 잉여슬러지가 가용화 될 때 2단계 가용화 반응이 이루어지기 때문이다. 1단계 가용화는 적은 양의 물리·화학적 힘에도 가용화가 가능한 단계이며, 주로 잉여슬러지의 플록 구조가 해체되고 파쇄가 되는 단계이다. 2단계 가용화 반응은 많은 양의 물리·화학적 힘에도 가용화가 되기 어려운 단계이며, 세포벽이 파괴되고 세포 분해가 되는 단계이다. 가용화가 진행되는 초기 0~10분의 구간에서는 1단계가 활발히 진행되어 빠른 속도로 진행되었으며, TS 농도가 낮은 시료는 반응비표면적이 넓어 상대적으로 TS 농도가 높은 시료보다 빠르게 유기물 변화와 고형물 변화가 진행되었다. 그러나 반응 10~60분의 구

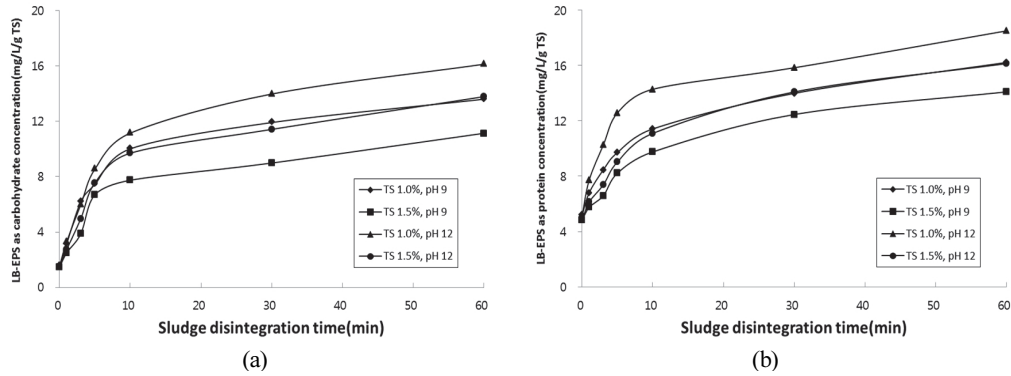


Fig. 3. Variation of LB-EPS as carbohydrate(a) and protein(b) concentration during sludge disintegration.

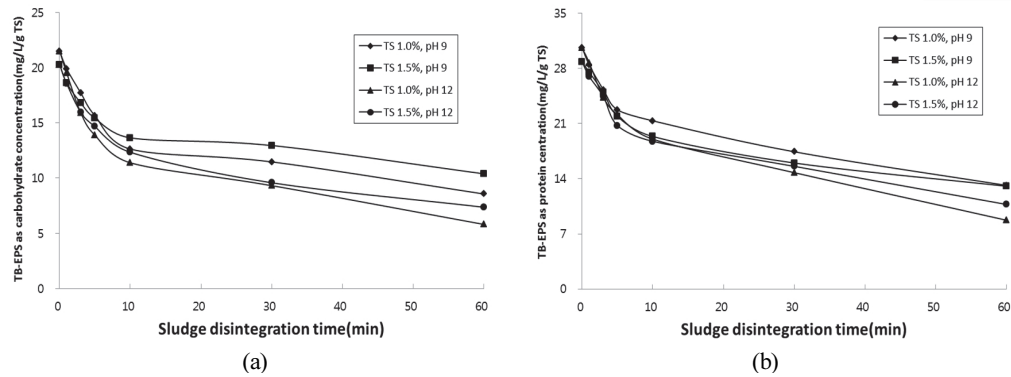


Fig. 4. Variation of TB-EPS as carbohydrate(a) and protein(b) concentration during sludge disintegration.

간에서는 1단계 반응은 대부분 끝나고, 2단계 반응이 주로 진행되는 과정이기 때문에 pH가 높은 시료에서 더욱 높은 유기물 변화와 고형물 변화가 진행되었다. 이는 pH가 높은 상태에서 세포벽 파괴와 세포 분해가 더욱 잘 이루어지기 때문인 것으로 사료된다.<sup>5,6,8)</sup>

### 3.2. 가용화에 따른 EPS의 변화

알칼리·초음파 처리에 의한 슬러지 가용화 중 유기물과 고형물의 EPS와의 관계를 알아보기 위해 EPS를 분석하였다. EPS는 각각 LB-EPS와 TB-EPS로 구분하여 Carbohydrate와 Protein을 분석하였다.

LB-EPS를 분석한 결과, 유기물 농도와 유사하게 모든 조건에서 슬러지 가용화 시간이 길어질수록, TS 농도가 낮을수록, pH가 높을수록 LB-EPS의 농도 변화가 커지는 것을 알 수 있었다. 60분 간 알칼리·초음파 처리 후 TS 1.0%, pH 12인 조건에서 LB-EPS

농도가 가장 높아졌으며, LB-EPS as Carbohydrate는 14.6 mg/L/g TS, LB-EPS as Protein은 13.3 mg/L/g TS로 나타났다(Fig. 3). LB-EPS는 잉여슬러지 플럭 구조가 해체되고, 활성슬러지 주변을 구성하고 있는 EPS가 해체될 때 LB-EPS로 나타난다.<sup>12)</sup> 결과적으로 LB-EPS 분석을 통하여 잉여슬러지는 슬러지 가용화를 통해 플럭 구조의 해체와 파쇄가 일어났음을 알 수 있으며, 이로 인해 유기물 농도가 증가하고, 고형물 농도가 감소하였음을 확인할 수 있었다.

TB-EPS를 분석한 결과, 모든 실험조건에서 고형물의 변화와 유사한 경향으로 TB-EPS가 용출되었으며, 슬러지 가용화 시간이 길어질수록, TS 농도가 낮을수록, pH가 높을수록 TB-EPS가 급격하게 용출되는 것으로 나타났다. TS 1.0%, pH 12인 조건에서 60분 간 알칼리·초음파 처리 후 TB-EPS as Carbohydrate는 15.7 mg/L/g TS, LB-EPS as Protein은 21.9 mg/L/g TS로 가장 많이 용출되었다(Fig. 4). Cho 등<sup>12)</sup>의 연구결

과에서도 TB-EPS as Carbohydrate와 Protein은 초음파 가용화 시간이 길수록 용출이 더 많이 되는 것을 알 수 있었다. TB-EPS는 세포벽을 구성하고, 세포벽 내에 함유되어 있는 성분으로, TB-EPS가 용출되었다는 것은 가용화가 진행됨에 따라 세포벽이 파괴되어 세포벽을 구성하고 있던 TB-EPS와 세포벽 내에 함유되어 있는 성분이 용출된 것을 알 수 있다.<sup>12,13)</sup>

#### 4. 결론

잉여슬러지의 알칼리·초음파 병합처리 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 도출해낼 수 있었다.

- 1) 슬러지의 가용화율은 TS 농도가 낮을수록, pH는 높을수록, 슬러지 가용화 시간이 길어질수록 높은 효율을 나타내었다. TS 1.0%, pH 12인 조건에서 SCOD/TCOD 분율은 28.1%, 슬러지 가용화율은 27.7% 증가하였으며, VSS는 26.7% 감량되고 VSS/TS 분율은 17.7% 감소하였다.
- 2) 체외고분자물질의 경우 LB-EPS는 Carbohydrate 기준 14.6 mg/L/g TS, Protein 기준 13.3 mg/L/g TS가 높아졌고, TB-EPS는 Carbohydrate 기준 15.7 mg/L/g TS, Protein 기준 21.9 mg/L/g TS가 용출되었다.
- 3) 이로써 슬러지 가용화의 척도로 사용해오던 유기물 및 고형물 관련 지표들과 LB-EPS 및 TB-EPS의 변화는 유사한 경향을 나타내고 있음을 확인하였고, 기존의 지표들로는 확인할 수 없었던 활성슬러지 플록의 해체, 세포벽의 파괴 등을 유추하는 간접지표로 EPS 분석을 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

#### References

1. Ministry of Environment, "Statistics of sewerage 2016". (2018).
2. Ahn, H. C. and Lee, Y. S., "A study on optimum conditions for molding sewage sludge", Journal of the Korea Organic Resource Recycling Association, 23(1), pp. 29~37. (2015).
3. Yoo, H. Y., Chung, D., Yoon, C. W. and Kang, J. G., "Economic Evaluation for recycling of Organic Waste", Journal of the Korea Organic Resource Recycling Association, 24(4), pp. 11~20. (2016).
4. Kim, H. M., Choi, J. Y., Yoon, S. P. and Kim, J. K., "A basic study on the recycling of dredged sewage sediment", Journal of the Korea Organic Resource Recycling Association, 26(3), pp. 33~37. (2018).
5. Kim, D. H., Jeong, E., Oh, S. E. and Shin, H. S., "Combined(alkaline+ultrasonic) pretreatment effect on sewage sludge disintegration", Water research, 44(10), pp. 3093~3100. (2010).
6. Sahinkaya, S. and Sevimli, M. F., "Effects and modelling of ultrasonic waste-activated sludge disintegration", Water and environment journal, 27, pp. 238~246. (2012).
7. Kampas, P., Parsons, S. A., Pearce, P., Ledoux, S., Vale, P., Churchley, J. and Cartmell, E., "Mechanical sludge disintegration for the production of carbon source for biological nutrient removal", Water research, 41, pp. 1734~1742. (2007).
8. Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., Leblanc, R. J., Tyagi, R. D. and Surampalli, R. Y., "Ultrasonic pretreatment of sludge: A review", Ultrasonic sonochemistry, 18(1), pp. 1~18. (2011).
9. He, J., Wan, T., Zhang, G. and Yang, J., "Ultrasonic reduction of excess sludge from activated sludge system: Energy efficiency improvement via operation optimization", Ultrasonics sonochemistry, 18(1), pp. 99~103. (2011).
10. Zhang, P., Zhang, G. and Wang, W., "Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation", Bioresource technology, 98(1), pp. 207~210. (2007).
11. Zheng, M., Liu, Y. C., Xu, K. N., Wang, C. W., He, H., Zhu, W. and Dong, Q., "Use of low frequency and density ultrasound to stimulate partial nitrification and simultaneous nitrification and denitrification", J. of KORRA, 27(4), 2019

- Bioresource technology, 146, pp. 537~542. (2013).
12. Cho, S. K., Shin, H. S. and Kim, D. H., "Waste activated sludge hydrolysis during ultrasonication: Two-step disintegration", *Bioresource technology*, 121, pp. 480~483. (2012).
13. Sheng, G. P., Yu, H. Q. and Li, X. Y., "Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review", *Biotechnology advances*, 28(6), pp. 882~894. (2010).
14. APHA, "Standard methods for the examination of water and wastewater", 21<sup>st</sup> Ed., American public health association, Washington DC, USA. (2005).