



소화탈리액 대상 오존 전처리와 Ultra Violet-Advanced Oxidation Process 연계 처리를 통한 유기물질 지표 개선

Improvement of Organic Substances Indicators by Linked Ultra Violet-Advanced Oxidation Process After Ozonation for Anaerobic Digested Wastewater

이재엽^{1,2} · 제스민아터^{1,2} · 김일호^{1,2*}
Jaiyeop Lee^{1,2} · Jesmin Akter^{1,2} · Ilho Kim^{1,2*}

¹한국건설기술연구원 환경연구본부

²과학기술연합대학원대학교 건설환경공학과

¹Department of Environmental Research, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

²Department of Construction Environment Engineering, University of Science & Technology

ABSTRACT

Bioreactors are devices used by sewage treatment plants to process sewage and which produce active sludge, and sediments separated by solid-liquid are treated in anaerobic digestion tanks. In anaerobic digestion tanks, the volume of active sludge deposits is reduced and biogas is produced. After dehydrating the digestive sludge generated after anaerobic digestion, anaerobic digested wastewater, which features a high concentration of organic matters, is generated. In this study, the decomposition of organic carbon and nitrogen was studied by advanced oxidation process. Ozone-microbubble

Received 18 May 2023, revised 21 August 2023, accepted 25 August 2023.

*Corresponding author: Ilho Kim (E-mail: ihkim@kict.re.kr; Fax: 82-31-910-0291, Tel. 82-31-910-0649)

1,2 이재엽 (수석연구원, 부교수) / Jaiyeop Lee (Senior Researcher, Associate Professor)

경기도 고양시 일산서구 고양대로 283, 10223

283, Goyang-daero, Ilsanseo-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do, 10223, Republic of Korea

대전광역시 유성구 가정로 217, 34113

217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Republic of Korea

1,2 제스민아터 (학생) / Jesmin Akter (Student)

경기도 고양시 일산서구 고양대로 283, 10223

283, Goyang-daero, Ilsanseo-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do, 10223, Republic of Korea

대전광역시 유성구 가정로 217, 34113

217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Republic of Korea

1,2 김일호 (연구위원, 교수) / Ilho Kim (Research Fellow, Professor)

경기도 고양시 일산서구 고양대로 283, 10223

283, Goyang-daero, Ilsanseo-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do, 10223, Republic of Korea

대전광역시 유성구 가정로 217, 34113

217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

pp. 253-259

pp. 261-269

pp. 271-279

pp. 281-288

flotation process was used for oxidation pretreatment. During ozonation, the TOC decreased by 11.6%. After ozone treatment, the TOC decreased and the removal rate reached 80.4% as a result of the Ultra Violet-Advanced Oxidation Process (UV-AOP). The results with regard to organic substances before and after treatment differed depending on the organic carbon index, such as CODMn, CODCr, and TOC. Those indexes did not change significantly in ozone treatment, but decreased significantly after the UV-AOP process as the linkage treatment, and were removed by up to 39.1%, 15.2%, and 80.4%, respectively. It was confirmed that biodegradability was improved according to the ratio of CODMn to TOC. As for the nitrogen component, the ammonia nitrogen component showed a level of 3.2×10^2 mg/L or more, and the content was maintained at 80% even after treatment. Since most of the contaminants are removed from the treated water and its transparency is high, this water can be utilized as a resource that contains high concentrations of nitrogen.

Key words: Ultra Violet-Advanced Oxidation Process, UV-AOP, Ozonation, Anaerobic digested wastewater, Organic substances indicator

주제어: 자외선 고도산화공정, 오존처리, 혐기성 소화폐수, 유기물질 지표

1. 서 론

하수처리장에서 발생하는 활성슬러지 침전물은 혐기성 소화 공정에서 바이오가스를 생산하는 원료로 사용되며 소화슬러지가 부산물로 배출된다. 소화슬러지의 고형 성분을 탈수하면 고농도 유기성 폐액, 즉, 소화탈리액이 발생한다 (Sahm, 1984). 소화슬러지 탈리액 내에는 유기물질 뿐 아니라 질소 화합물의 양도 상당하다. Chemical Oxygen Demand Chromium(COD_{Cr}) 기준 180~280 mg/L, 총질소는 약 350 mg/L 정도로 보고된다. 반면 질산성 질소의 함량은 2.96%로 대부분은 암모니아성 질소였다 (Akter et al., 2022).

소화 탈리액의 오존 처리는 성상을 변화하게 한다. 부유성 고형물(Suspended Solids, SS)이나 색도는 탁월하게 개선되나 용존성 유기물질의 양은 오히려 증가하기도 한다. 이는 난분해성 유기물질이 오존에 의해 부분적으로 분해가 되면서 분석 범위에 포함되는 것으로 보인다 (Lee et al., 2011). 오존의 용해 방법은 주로 이젝터를 사용하지만 최근에는 미세기포를 이용하여 주입한다. 미세기포는 압력 손실이 발생하지만 이젝터를 사용하는 방법보다 단시간에 용해율이 높고 기포 주변에 하전이 발생하여 응집-부상 효과를 기대할 수 있다 (Kim and Lee, 2022). 한편 오존 처리는 다른 고도산화처리와 함께 사용하면서 처리 효과를 높일 수 있다. 대상 폐액의 농도가 높거나 난분해성 물질을 포함하고 있을 때 Ultraviolet(UV) 조사 단독 또는 과산화수소(hydrogen peroxide)를 함께 주입한 방법을 함께 사용한다.

소화 탈리액과 같이 고농도의 유기성 폐수는 동시 처리보다는 복합 공정 기반의 연계 처리가 높은 효과를 나타내는 것으로 보고된다. Lee et al. 은 축산폐수 소화탈리액을 대상으로 오존 미세기포 방법으로 색도와 COD_{Cr}의 변화를 관찰한 결과를 보고하였다 (Lee et al., 2011). 해당 논문은 축산폐수 소화탈리액을 1/10로 희석하였다. 색도는 처리 효과가 높아서 35분 동안 90% 이상이 제거되었다. 색도 지표인 UV 400 nm는 용존 유기물에 간접적인 영향을 받으므로 고농도 폐수인 시료의 결과에도 기여했을 것으로 보인다. COD_{Cr}의 초기 농도는 930 mg/L였으며 오존 처리 후 80분 동안 24%가 제거된 것으로 보고되었다. Ultra Violet-Advanced Oxidation Process(UV-AOP)를 동시에 적용한 방법은 오존 단독 처리보다 COD_{Cr} 제거율이 상승하여 33~56%였다. 반면 오존으로 먼저 처리한 후에 UV-AOP로 순서대로 처리한 경우 제거율은 52~91%로 더욱 상승하였다. 즉, 두 가지의 산화 기작을 동시에 적용하는 것보다 순서대로 적용하는 것이 효율적인 것으로 보고되었다.

한편 하수 슬러지 내 유기성 질소는 혐기성 소화조에서 암모니아성 질소 (NH₃-N)로 전환된다 (Kayhanian, 1999; Nakashimada et al., 2008). 혐기성 소화조 폐액의 높은 암모니아성 질소 함량은 스트루바이트 결정 (Struvite crystallization) 방법으로 인과 함께 질소를 회수하는 방법이 알려져 있다 (Park et al., 2020). 해당 공정에서 암모니아성 질소의 제거율은 pH에 따라 다르지만 13.4~22.9% 수준으로 인산염 인이 84.6~



90.7%가 제거되는 것에 비해 낮다. 따라서 제거보다는 고농도의 암모니아성 질소 함유 폐수에 대한 자원 회수의 관점에서 접근할 필요가 있다.

본 연구에서는 오존 처리한 이후의 소화탈리액을 UV-AOP 공정으로 연계 처리한 결과를 도출하여 검토하였다. 실험에 사용된 공정은 오존 반응조와 UV 유닛이 함께 있지 않고 분리되어 오존과 UV-AOP가 순차적으로 처리될 수 있도록 하였다. 기존에는 축산 폐수의 혐기소화 배출수를 1/10배 희석하여 처리하였으며 (Lee et al., 2011) 본 연구에서 사용된 하수슬러지 혐기소화 배출수 원액의 농도와 비슷하였다. 따라서 본 처리 공정에서는 폐수 원액을 희석하지 않고 처리하였다. Chemical oxygen demand manganese (COD_{Mn}) 등 기존의 유기물질 지표 뿐 아니라 2021년부터 국내 공공하·폐수 처리시설에 도입되기 시작한 Total Organic Carbon(TOC)의 관점에서도 분석하였다. 또한 탈리액에 고농도로 존재하는 NH₃-N 함량을 처리 전후에 조사하여 자원 회수 여부에 대해서도 검토하였다.

2. 연구방법

2.1 시료 및 분석

대상 원수는 국내 하수처리장 혐기성 소화조에서 발생하는 슬러지를 탈수기에서 압착한 후에 발생하는 폐수를 샘플링하였다. 분석항목은 COD_{Mn}과 COD_{Cr}, Total Organic Carbon(TOC), NH₃-N, Total Nitrogen (T-N) 등으로 국립환경과학원고시 수질오염공정시험기준(Korean Administrative Rules, 2022)을 따랐으며 방법은 다음 Table 1과 같다.

Table 1. Water quality index and analysis methodology

Water quality index	Methodology
COD _{Mn}	Titrimetric Method-Acidic Permanganate
COD _{Cr}	Titrimetric Method-Dicromate
TOC	High Temperature Combustion Method
NH ₃ -N	UV/Visible Spectrometry
T-N	UV/Visible Spectrometry-Oxidation Method

2.2 고도산화공정

소화탈리액을 처리하기 위한 공정은 오존 공정 이후에 UV-AOP 공정으로 이어진다. 오존 미세기포 공정과 UV-AOP 연계 공정의 개략적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 오존처리에서 오존 가스는 미세기포 노즐을 이용하여 주입된다. 원수 역시 노즐로 유입되며 오존 가스와 혼합되며 감압 효과에 의해 미세기포가 생성된다. 생성된 미세기포는 공급라인을 통해 오존 반응조로 이동한다. 반응조에서 체류 시간과 기포 주변의 하전 및 부상 효과로 인해 현탁 고형물이 제거되는 효과 있을 것으로 기대되었다. 반응기의 용량은 20 L였으며 오존 주입량은 10 g/hr이었다. 오존가스와 액체의 공급유량은 각각 1 LPM, 10 LPM으로 기액비는 1:10이었다.

UV-AOP 연계 처리에는 오존 공정에서 처리된 처리수가 유입된다. UV lamp는 254 nm 파장의 저압 UV 램프가 사용되었으며 과산화수소를 농도 50 mg/L가 되도록 주입되었다. UV 램프의 세기는 24 mW/cm²이었다. 오존 반응조에서 20분 이후의 처리수를 UV 램프 챔버에서 Hydraulic Retention Time(HRT) 30분이 되

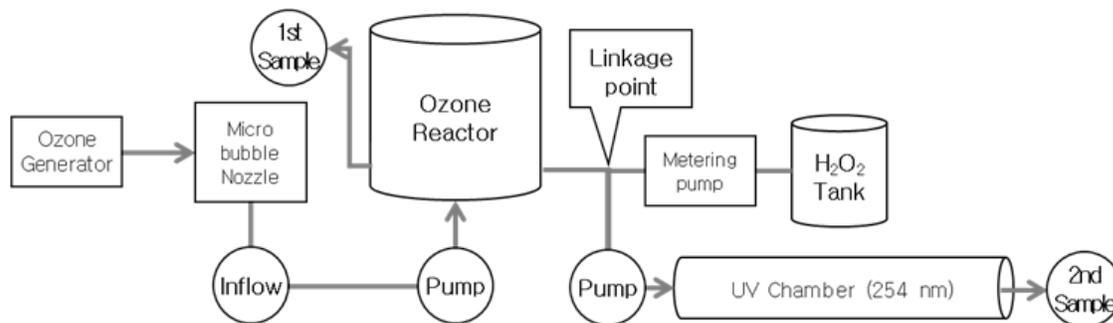


Fig. 1. The scheme of Ozone flotation and UV-AOP process.

도록 운전하였다.

오존처리의 샘플링은 오존 반응조 아래 부분에서 채수하였으며 (1st Sample), UV-AOP 연계 처리는 UV 챔버에서 배출되는 곳에서 채수하였다 (2nd Sample). 샘플링 간격은 5분이었으며 잔류 오존 및 과산화수소의 분석 영향을 제거하기 위해 티오황산나트륨을 주입하였다.

3. 결 과

3.1 원수의 성상

대상 소화탈리액의 수질 성상은 Table 2와 같았다. COD_{Mn} 등의 유기물 지표가 매우 높으며 특히 COD_{Cr}의 농도 및 TOC의 농도가 높았다. COD_{Mn}과 COD_{Cr}의

Table 2. The water quality of raw wastewater (mg/L)

COD _{Mn}	138.0 ± 0.82
COD _{Cr}	455.0 ± 28.4
TOC	357.2 ± 34.4
NH ₃ -N	383.3 ± 11.2
T-N	526.8 ± 48.5

수치의 차이가 큰 이유는 각 방법에서 산화제로서 사용되는 과망간산칼륨(KMnO₄)과 중크롬산칼륨(K₂Cr₂O₇)의 산화력 차이 때문인 것으로 보인다. 과망간산칼륨 이온의 깃스에너지는 -447.3 kJ/mol인 반면, 중크롬산칼륨 이온은 -1301.2 kJ/mol로 3배에 가까운 차이가 난다. 통상 COD_{Cr}은 COD_{Mn}에 비해 난분해성의 유기물질까지 분해할 수 있는 것으로 알려져 있다. 대상 원수인 소화탈리액은 난분해성 유기물질이 다량으로 함유되어 있어 COD 측정 결과는 산화제의 산화능에 따라 다를 수 밖에 없다. 이러한 이유로 COD_{Mn}과 COD_{Cr}의 차이가 크게 나타난 것으로 보인다.

질소 성분 중에서는 암모니아성 질소가 총 질소의 72.8%로 질소 성분의 대부분을 차지하는 것으로 조사되었다. 이전의 연구에서도 암모니아성 질소는 78.0%로 비슷한 함량이었다.

3.2 유기물질 지표별 처리 변화

3.2.1 COD_{Mn}

오존-미세기포 처리 후 UV-AOP 연계 처리하여 샘플링한 시료의 COD_{Mn}의 결과는 Fig. 2와 같았다. 오존-미세기포 및 UV-AOP는 각각 두 곳의 샘플링 지점에서 5분마다 채수하여 분석하였다. 오존 공정에서

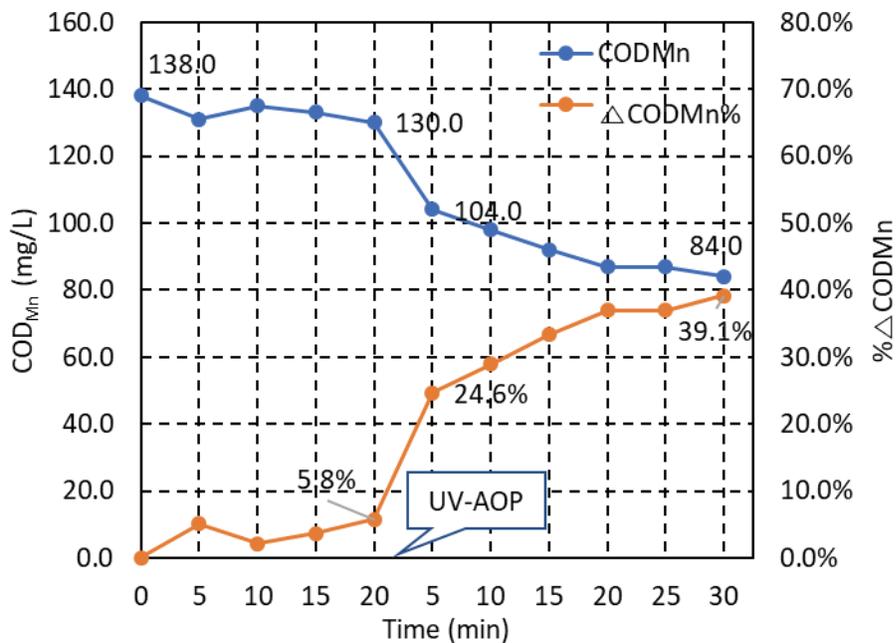


Fig. 2. Changes of COD_{Mn} in the process operation.



COD_{Mn}은 초기 138.0 mg에서 거의 처리가 되지 않아서 5.8%의 제거율에 그쳤다. 오존 공정 20분 이후 UV-AOP 공정을 적용한 시점부터 분해가 가속되어 39.1%까지 제거되었다.

이전 문헌에서 오존 처리 180분 후에 COD가 22% 제거되었으며 오존과 UV 및 과산화수소를 병용한 AOP에서는 56%까지 제거되었다 (Lee et al., 2011). 해당 연구에서는 80분 이후에는 오존 공급을 중단했지만 잔류 오존에 의해 처리효율이 높아졌다고 보고하고 있다. 반면 50분까지는 본 연구의 실험 결과와 비슷하였다.

3.2.2 TOC와 UV400

오존 처리 후 UV-AOP 연계 처리의 TOC 결과는 Fig. 3과 같았다. COD_{Mn}에서의 동일한 시료로 분석하였다. TOC는 초기 357.2 mg/L로 오존 전처리까지 11.6%로 큰 변화를 보이지 않았다가 UV-AOP 적용 이후에 크게 감소하여 80.4%까지 제거되었다.

Lee et. al (2011)은 오존 미세기포 및 UV-AOP 공정에 대해 오존 미세기포를 80분까지 공급하고 180분까지 반응시간을 지속하여 처리율을 91%까지 얻을 수 있었다. 축산폐수는 폐수발생이 일정하지 않을 수 있으나 하수처리장의 폐수와 슬러지는 유량이 많고 지속적으로 발생하므로 80분에서 180분의 처리시간은 적합하지 않다.

반면 본 연구에서 오존 처리와 UV 램프 유닛을 한 반응기에 설계하지 않고 분리해서 순차적으로 처리하였다. 즉, 오존 후단에 UV-AOP를 연계하여 처리하였다. 오존 20분, UV 처리 30분으로 총 50분에 TOC가

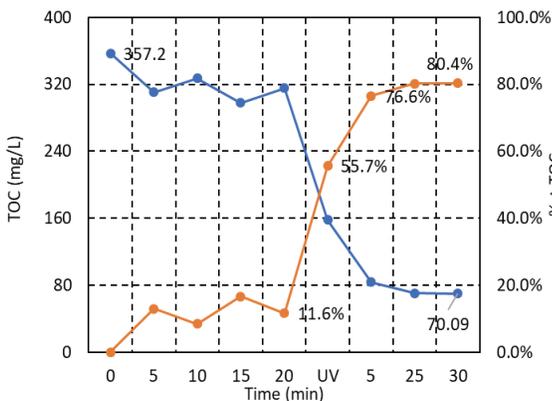


Fig. 3. Changes of TOC in the process operation.

80.4%가 제거되었다. TOC는 유기물질을 완전산화하여 분석하는 방법이므로 COD에 비해 난분해성 물질을 포함하는 지표로서 적합하다고 할 수 있다.

오존 전처리 이후에 UV-AOP에서 유기물질의 제거 효율이 급격히 증가하는 것은 UV 조사 침투에 유리하도록 투과도가 상승하기 때문으로 보인다. 그림 4는 오존 처리 30분까지 원수의 색도를 나타내는 UV-Vis 400 nm 파장의 상대 흡광도를 비교한 것이다. 오존 처리 전 상대흡광도는 0.632에서 30분 후에는 0.501로 20.7% 감소하였고, 이를 통해 투과도가 개선되었음을 나타낸다.

이는 오존-UV 동시처리가 상대적으로 처리 효율이 낮은 이유이기도 하다. 오존-UV 역시 초기에는 원수가 혼탁하여 UV 투과도가 낮으며 산화 반응이 진행이 되기 시작하면서 원수의 투과도가 동시에 상승한다. 반면 초기에 오존 처리를 한 경우는 UV 투과도가

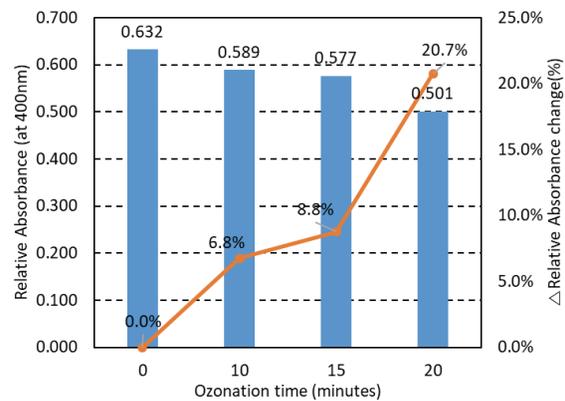


Fig. 4. Changes of UVA at 400 nm at ozonation process.

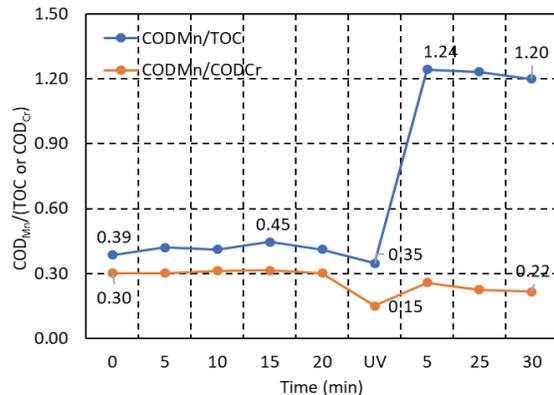


Fig. 5. Biodegradability changes in linkage process.

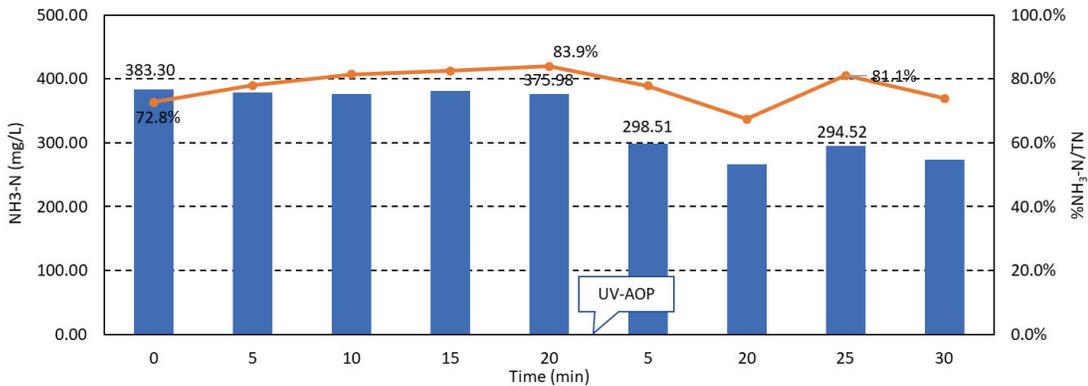


Fig. 6. Changes of ammonia contents and ratio in the process.

전처리에서 이미 상당 부분 개선이 되었고, 이후에 UV 조사의 투과도가 수월해져서 처리가 가속되는 것으로 보인다.

3.2.3 COD_{Mn} 상대비율

COD_{Mn}에 대해 상대 비율은 다음과 같았다. 해당 지표는 생분해도를 간접적으로 나타낸다. COD_{Cr}은 UV 처리까지 COD_{Mn}과 비슷한 처리 경향을 보이므로 생분해도가 크게 향상되지는 않았다 (Fig. 5). 반면 TOC는 UV 처리 이후에 크게 개선되어 COD_{Mn}의 상대 비율도 크게 증가한 것으로 보인다. COD_{Mn} 방법의 산화력은 COD_{Cr}이나 TOC보다 상대적으로 낮아서 생분해 정도를 나타낸다. TOC는 유기물을 완전 산화하는 연소법으로 측정하므로 COD_{Cr}과 같이 산화력에 의존하는 분석 방법보다 유기물 측정에 적합한 것으로 사료된다.

3.3 처리 후 질소성상 변화

오존 처리 후 UV-AOP 연계 처리의 암모니아성 질소 변화와 총질소 대비 함량의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. NH₃-N는 오존 처리 전후 383.3 mg/L에서 376.0 mg/L으로 크게 변화가 없었으나 UV-AOP 처리 이후 감소하였다. 그러나 T-N 대비 비율은 83.9%에서 81.1%로 큰 변화가 없었다.

오존-미세기포 방법에 의한 암모니아성 질소의 제거는 pH에 영향을 받는 것으로 보고되고 있다 (Khuntia et al., 2012). 본 실험에서 pH의 범위는 7.98~8.16으로 평균 8.07이었다. 해당 pH에서는 암모니아성 질소가 비이온 상태가 되므로 오존-미세기포 방법에

의한 제거 효율이 이온 상태보다 높다. 120분까지 반응을 진행하였을 때에는 처리효율이 80%에 달하지만 본 연구에 준하는 33분까지는 30% 전후의 제거율을 보여 거의 비슷한 경향을 보여주었다.

위의 결과는 소화탈리액의 오존 또는 UV-AOP 연계처리 후의 처리수가 고농도의 암모니아성 질소를 함유하며 그 성상이 크게 변하지 않았다는 것을 보여준다. 한편 오존 산화와 미세기포 공정을 거친 처리수는 투명도가 높아서 현장에서 취급이 원액보다 수월하다. 따라서 소화탈리액을 산화한 처리수가 암모니아를 회수하는 원재료로서 잠재적 가치를 가지고 있음을 시사한다.

4. 결론

혐기성 소화탈리액을 대상으로 고도산화공정을 적용한 결과, 오존 전처리에서는 처리 효율 관점에서 크게 감소되지 않았으나 후단에 UV-AOP를 적용하였을 때 처리가 가속되는 것으로 나타났다.

1. 오존 전처리 이후 UV-AOP를 연계하여 처리한 결과, 오존 처리에서 COD, TOC 등 유기물 지표가 감소하지 않은데 비해 UV-AOP 과정에서 감소가 진행되었다. COD_{Mn}은 5.8%에서 39.1%까지, TOC는 11.6%에서 80.4%까지 제거되었다.
2. UV-AOP에서 처리가 진행되는 것은 오존 처리에서 UV 투과도가 개선되기 때문으로 보인다. 이전에는 오존처리와 UV-AOP 공정이 한 반응조에서 동시에 수행되었다. 따라서 UV 투과도가 낮



아 UV-AOP 공정의 효율이 낮았다. 반면 본 공정에서는 오존 처리 이후 UV-AOP가 순차적으로 처리되었다. 투과도를 나타내는 400 nm파장에서 상대흡광도가 20.7% 향상되었다. 즉, UV-AOP는 빛이 투과하는 여건이 확보되면 오존 이후의 처리수를 처리하는데 효과적으로 적용된 것으로 보인다.

- 유기물질 함유에 의한 생분해도는 COD_{Cr}과 TOC를 분모로 두었을 때 차이가 있었다. COD_{Cr}은 COD_{Mn}과 비슷한 처리 경향을 보여 생분해도도 크게 차이가 없었다. 반면 TOC는 COD에 비해 크게 개선되어 생분해도도 크게 향상되었다.
- 암모니아성 질소는 UV-AOP에 감소하였으나 T-N 대비 상대 비율로 보았을 때 오존 처리 직후 83.9%에서 81.1%로 크게 변화가 없었다. 오존 처리된 소화탈리액은 투명도가 개선되어 활용성이 개선될 것으로 기대된다.

혐기성 소화탈리액은 고농도의 유기물질을 포함하고 있어 처리가 용이하지 않으나 산화력과 침투성이 강한 오존으로 먼저 처리하여 UV 투과도를 확보하고 이후 UV-AOP 공정으로 처리하면 처리효율이 증가하는 것을 확인하였다. 처리수는 높은 암모니아성 질소를 함유하고 있으므로 자원회수의 원재료로서 가치를 산정하는 것이 바람직하다.

Acknowledgment

Authors are very grateful for the funds [project: 2021003040001] provided by the Korea Ministry of Environment.

References

- Akter, J., Lee, J.Y., Kim, W.J. and Kim, I.H. (2022). Changes in Organics and Nitrogen during Ozonation of Anaerobic Digester Effluent, *Water*, 14, 1425.
- Kayhanian, M. (1999). Ammonium inhibition in high solids biogasification: An overview and practical solutions, *Environ. Technol.*, 20, 355 - 365.
- Khuntia, S., Majumder, S.K. and Ghosh, P. (2013). Removal of ammonia from water by ozone microbubbles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(1), 318-326.
- Kim, I. and Lee, J. (2022). Comparison of ozonation removal for PPCPs in secondary treated sewage by microbubble generator and ejector, *Environ. Eng. Res.*, 27(2), 200163.
- Korean Administrative Rules, (2022). *Su j i r o y e o m g o n g j e o n g s i h e o m g i j u n*, Gukriphwangyeongwahagwongosi, je2022-12-ho.
- Lee, I.K., Lee, E.Y., Lee, H.J. and Lee, K.S. (2011). Removal of COD and color from anaerobic digestion effluent of livestock wastewater by advanced oxidation using microbubbled ozone, *Appl. Chem. Eng.*, 22(6), 617-622.
- Nakashimada, Y., Ohshima, Y., Minami, H., Yabu, H., Namba, Y. and Nishio, N. (2008). Ammonia - methane two-stage anaerobic digestion of dehydrated waste-activated sludge, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 79(6), 1061.
- Park, N.R., Chang, H.Y., Jang, Y.J., Lim, H.M., Jung, J.H. and Kim, W.J. (2020). Critical conditions of struvite growth and recovery using MgO in pilot scale crystallization plant, *Water Sci. Technol.*, 81(12), 2511 - 2521.
- Sahm, H. (1984). Anaerobic wastewater treatment. In: *Immobilized Biocatalysts Saccharomyces Yeasts Wastewater Treatment. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 29, 83.