

전기분해에 의한 하수슬러지 가용 효과 연구

이지선¹, 장인성^{2*}, 이철구³, 정선용³

¹호서대학교 대학원 BK21 반도체디스플레이공학과, ²호서대학교 환경공학과, ³금강엔지니어링(주)

Study on solubilization of sewage sludge using electrolysis techniques

Ji-Sun Lee¹, In-Soung Chang^{2*}, Chul-Ku Lee³ and Seun-Young Joung³

¹Dept. of Semiconductor & Display Engineering, Graduate School of BK21, Hoseo University,

²Dept. of Environmental Engineering, Hoseo University,

³KumKang Environmental Engineering Co.

요약 지속적인 하수처리장 증설에 따른 하수 슬러지 발생량이 증가하고 있으나, 런던협약 발효에 의해 2012년부터 해양투기가 금지되어서 효과적인 슬러지 감량화 및 처분에 대한 기술 수요가 꾸준히 제기되고 있다. 따라서 본 연구에서는 슬러지 처분법의 대안으로 전기분해를 활용한 슬러지 가용화 연구를 수행하였다. 전극은 티타늄 (Titanium)에 이리듐 (Iridium)을 코팅한 불용성 전극을 사용하여 직류전원 공급장치 (DC power supply)를 이용하였다. 전압은 20V로 고정하여 폐슬러지 가용화 실험을 수행하였다. 전기분해에 의해 처리된 슬러지의 여액을 분석한 결과 Soluble COD, TN, TP가 각각 151%, 22%, 6% 가량 증가하였다. 또한, 슬러지의 플록 크기가 전기분해 후에 0.1 ~ 1.0 μ m 영역에 있는 입자들이 다량 증가하였다. 이상의 결과는 전기분해에 의하여 미생물 세포가 파괴되어 세포 내 유기물질이 세포 밖으로 용출됨으로써 미생물이 이용 가능한 상태로 전환되었음을 의미한다. 이는 고도처리 공정에서 슬러지 발생 저감과 함께 전기분해에 의해 가용화된 슬러지를 반송시킴으로써 외부 탄소원으로 활용할 수 있는 장점이 있다.

Abstract Although sludge production has been increased due to the number of the wastewater treatment plants expanded, needs of the techniques for the sludge reduction and disposal has been issued importantly because the sludge dumping to ocean is prohibited from 2012 by the London Dumping Convention. Therefore, the sludge solubilization using electrolysis as an alternative techniques for the sludge disposal was carried out in this study. Iridium coated titanium based insoluble electrodes were used and 20 volt was applied to the electrolysis reactor using DC power supply. Supernatants of the treated sludge was monitored: The soluble COD, TN, TP of it was increased to 151%, 22% and 6% respectively. And the sludge floc size distribution was changed, that is, the flocs ranged from 0.1 to 1.0 μ m were increased. All of these results indicate that the cells were lysed and the internal matters bursted out of the cell after electrolysis. As well as the reduction of the sludge production, the soluble organic matters from the cells could be used as an external carbon sources in the advanced wastewater treatment plants.

Key Words : Sewage sludge, Solubilization, Electrolysis

1. 서론

하-폐수 발생량의 증가에 따라 슬러지 발생량이 증가

하고 있으며, 2008년 환경부 자료에 의하면 2007년 7,631 ton/day에서 2011년 10,259 ton/day의 하수 슬러지가 발생할 것으로 예상하고 있다. 현재 하수처리장에서 발생하

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업과 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 (KRF-2009-0073610) 지원을 받아 수행된 연구결과임

*교신저자 : 장인성 (cis@hoseo.ac.kr)

접수일 10년 12월 06일

수정일 (1차 11년 01월 17일, 2차 11년 02월 07일)

게재확정일 11년 02월 10일

는 유기성 슬러지의 대부분 해양투기에 의해 처분되고 나머지는 매립, 소각, 퇴비화 등으로 처분된다 [1]. 그러나 런던협약 '96 의정서' 발효에 의해 2012년부터 해양투기가 금지되고, 매립장 및 소각장의 신규건설은 님비(NIMBY)현상에 의해 제한받기 때문에 효과적인 슬러지 처분 및 가용화 방법이 요구되고 있다. 현재 초음파[2]나 열처리[3], 오존[4,5], 미생물 처리[6,7] 등 물리, 화학, 생물학적 처리방안이 연구되고 있으나 이러한 방법들은 에너지 과소비, 2차 오염물질 발생에 따른 처리비용 증가 등의 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 기존의 슬러지 처분 방법을 보완하고자 전기분해 (Electrolysis)를 활용하여 슬러지 가용화 (solubilization)를 시도함으로써 슬러지 발생량을 저감시킬 수 있는 대안을 제시하기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 활성슬러지 배양

본 실험에 사용된 활성슬러지는 슬러지 가용화 실험 전에 안정된 상태를 유지하기 위하여 3개월 동안 표 1에 나타난 조성의 인공폐수로 순응시켜 실험에 사용하였다.

[표 1] 인공폐수 조성

Composition	Concentration (mg/L)
glucose	1,500
pepton	450
yeast extract	1,200
(NH ₄) ₂ SO ₄	960
MgSO ₄ ·7H ₂ O	240
KH ₂ PO ₄	220
NaHCO ₃	300
CaCl ₂ ·2H ₂ O	24
MnSO ₄ ·4H ₂ O	30

활성슬러지의 배양은 8 L의 원통형 아크릴 반응조를 사용하여 SBR 공정으로 운전을 하였고 반응조의 용존산소 (DO, dissolved oxygen) 공급은 컴프레서 (compressor)를 통해 나오는 압축공기를 다공성 산기관 (porous diffuser)으로 전달하여 2.0 L/min으로 공급을 하였으며, 이때 산기관을 통해 나오는 공기의 순환에 의해 반응조의 교반 및 용존산소 전달이 잘 이루어지도록 하였다.

SRT (Sludge Retention Time)는 활성슬러지 반응조 안

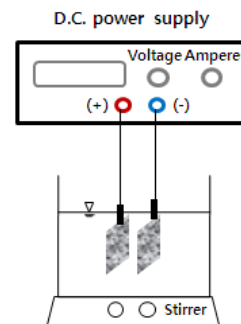
에서 직접 일정량의 잉여 슬러지 (MLSS)를 배출하여 정상상태에 도달하도록 하였으며 활성슬러지 반응조의 운전조건은 표 2에 나타내었다.

[표 2] 활성슬러지 반응조의 운전조건

Parameter	Unit	Values
F/M ratio	gCOD/gMLVSS	0.10 ~ 0.12
HRT	day	1
SRT	day	20
Aeration volume	zone L	6
Settling volume	zone L	4
Settling time	min	30
Air flow rate	L/min	2.0
pH	-	7.5 ± 0.5
Temperature	℃	20 ± 3
MLSS	mg/L	5000-6000

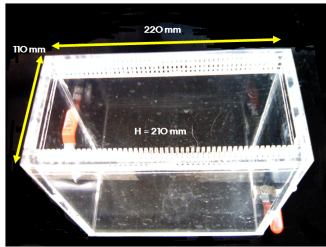
2.2 실험 장치

전기분해를 위한 시스템은 그림 1, 2, 3에 제시하였다. 그림 1에서는 전기분해 실험 장치를 제시하였고, 그림 2는 전기분해조의 사진 (top view)이다. 그림 3은 전기분해 장치에 사용된 전극의 모습을 찍은 사진이다. 그림 1의 전기분해 장치는 직류전원 공급장치 (DC Power Supply), 반응조, 전극으로 각각 구성되었다. 직류전원 공급장치는 최대전압 30 V, 최대전류 30 A까지 조절 가능하였다.

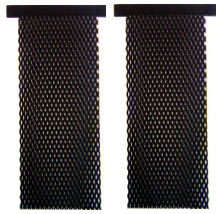


[그림 1] 전기분해 실험 장치

그림 2와 같이 반응조의 크기는 220 mm(W) x 110 mm(L) x 210 mm(H)이고 실용적 3 L 이다. 반응조의 상부에는 전극을 침지시켜 고정될 수 있도록 2 mm 간격의 홈을 만들어 제작하였다.



[그림 2] 전기분해조의 사진 (top view)

[그림 3] Ti/IrO₂ 전극

전극 재료로는 티타늄 (Ti, Titanium)에 이리듐 (Ir, Iridium)을 코팅하여 전극으로 사용하였으며 형태는 mesh형으로 제작, 사용하였다. 전극 크기는 90 mm(W) x 170 mm(L) x 1 mm(H)이다.

실험에 사용된 운전조건은 다음과 같다. 전압은 20 V로 고정하고, 전기분해 실험이 진행되면서 변화하는 전류는 직류전원 공급장치를 통하여 5분마다 모니터링하였다. 전극 사이 간격은 18 mm, 처리 시간은 20 min으로 하였다. 전극은 양극과 음극 모두 Ti/IrO₂의 mesh형을 이용하여 총 전극 개수는 양극과 음극 각각 5개로 실험하였다.

2.3 분석 항목 및 방법

본 연구에서는 활성슬러지를 전기 분해함으로써 슬러지의 성상 변화를 파악하기 위하여 전기전도도, pH, 온도, 입자크기분포, TN, TP, COD, SS, VSS 등을 분석하였다. 전기분해에 의하여 처리된 활성슬러지는 GF/C 여과지로 여과한 여액을 사용하였다. 각 항목에 따른 분석방법 및 장치는 아래의 표 3에 나타내었다 [8]. 전기전도도와 pH는 Conductivity meter와 pH meter를 사용하였으며, Particle size distribution는 Laser scattering method (Mastersizer S Ver.2.19)를 이용하였다. 그 외의 모든 항목은 Standard Method (APHA, 1995)에 준하여 측정하였다.

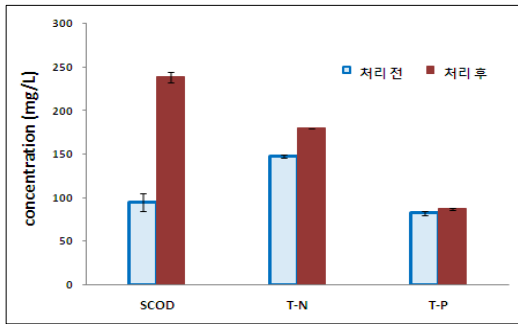
[표 3] 분석방법 및 장치

Item	Methods and Apparatus
Conductivity	Conductivity meter (Hach HQ14d)
pH	pH meter (Orion model 720A)
Particle size distribution	Laser scattering (Mastersizer S Ver.2.19)
TN	Persulfate method, Standard Method
TP	Vanadomolybdophosphoric acid method, Standard Method,
COD _{cr}	Open reflux, Standard Method
MLSS	Gravimetric method, Standard Method
MLVSS	Gravimetric method, Standard Method

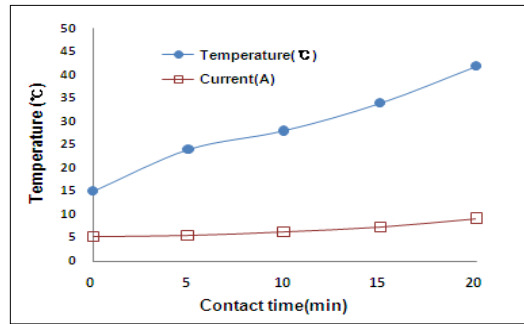
3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 전기분해에 의한 활성 슬러지의 가용화 효율을 알아보았다. 그림 4는 전기분해 전, 후의 활성슬러지의 SCOD, TN, TP 농도 변화를 나타내었다. SCOD는 95 mg/L에서 239 mg/L로 가용화 효율이 151 % 증가하였고 TN은 48 mg/L에서 180 mg/L로, TP는 82 mg/L에서 87mg/L로 각각 22 %와 6 % 증가하였다. 이는 전기분해에 따라 미생물 세포벽이 파괴되면서 세포 내의 물질이 용출되었기 때문으로 판단된다. 전기분해는 직접 및 간접 산화 반응으로 나타낼 수 있다. 오염물이 양극판에 접경하고 양성전자교환에 의해 파괴되는 직접 양극산화와 전기분해 시에 생성된 하이포아염소산 (Hypochlorous acid)과 같은 강한 산화물이 오염물을 파괴시키는 간접산화가 있다. 즉, 활성 슬러지 내에는 다량의 염소가 존재한다. 그러므로 염소의 양극산화가 빠르게 진행되기 때문에 이를 전기분해하면 간접산화 효과가 발생하게 된다[9].

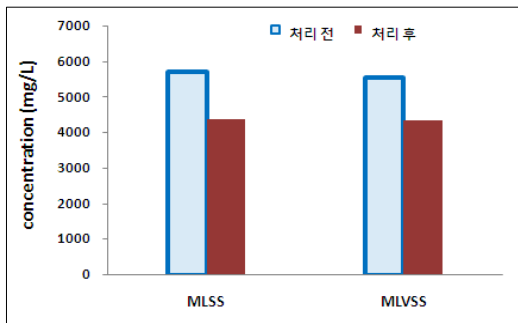
이러한 결과는 그림 5와 6에 나타난 MLSS, MLVSS, MLVSS/MLSS 비율의 변화를 통해서도 확인할 수 있다. MLSS는 5,746 mg/L에서 4,387 mg/L로 감소하였고, MLVSS도 5,558 mg/L에서 4,367 mg/L로 감소하였다. 즉 세포가 가용화됨에 따라 슬러지의 MLSS, MLVSS는 감소한 반면에 세포 내의 유기성 물질이 모용액 (bulk solution)으로 용출됨에 따라 MLVSS/MLSS 비율은 0.967에서 0.995로 다소 증가한 결과로 해석할 수 있다.



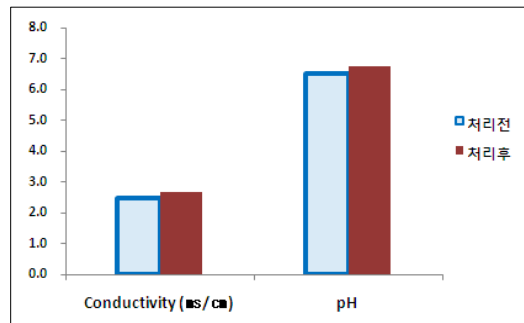
[그림 4] 전기분해 전, 후의 SCOD, TN, TP 농도 (volt : 20V, treatment time 20min)



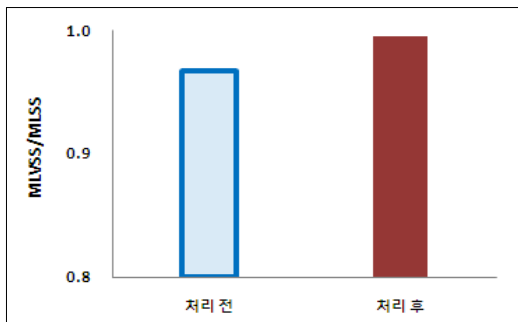
[그림 7] 전기분해 전, 후의 온도와 전류 변화 (volt : 20V, treatment time 20min)



[그림 5] 전기분해 전, 후의 MLSS, MLVSS 농도 (volt : 20V, treatment time 20min)



[그림 8] 전기분해 전, 후의 전기전도도와 pH 변화 (volt : 20V, treatment time 20min)



[그림 6] 전기분해 전, 후의 MLVSS/MLSS 비율 (volt : 20V, treatment time 20min)

다음 그림 7, 8은 전기분해 처리 전, 후의 온도, 전류, 전기전도도와 pH의 변화를 그래프로 표현하였다.

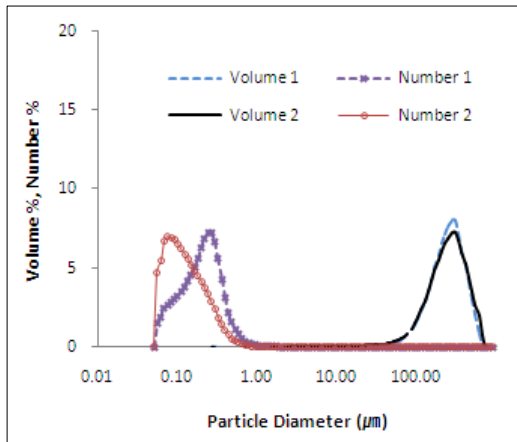
전기분해가 진행됨에 따라 온도가 상승함을 관찰할 수 있었고 동시에 전류도 초기 5 A에서 20분 후 9 A로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 슬러지가 가용화됨에 따라 세포내부의 물질이 용출되어 전도성물질이 증가하여 전류가 증가한 것으로 판단된다. 따라서 전기전도도는 2.47 mS/cm에서 2.65 mS/cm로 증가하였고, pH도 동시에 증가함을 관찰할 수 있었다.

전기 분해에 의하여 세포벽이 손상되고 세포내 물질이 용출되면서 변화된 활성슬러지의 입자크기 분포 변화를 측정하였다. 표 4는 전기분해 처리 전, 후의 입자의 평균 직경이다. 입자 크기는 전기분해 전, 후에 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 전기분해 전 입자 크기의 중간값 (median)이 230 μ m에서 처리 후 232 μ m로 예상과는 달리 처리 전, 후에 입자크기에 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 이는 입자의 부피로 측정된 값으로 큰 입자 몇 개가 전체의 대부분을 차지하는 오류로 인해 발생하는 현상으로 이해된다.

[표 4] 전기분해 전, 후 입자의 평균 직경 (Volume base)

Mean Diameters	처리 전	처리 후
D(v, 0.1)	100.91 μ m	95.86 μ m
D(v, 0.5)	230.42 μ m	232.10 μ m
D(v, 0.9)	403.88 μ m	431.45 μ m
D(4, 3)	241.74 μ m	248.43 μ m
D(3, 2)	48.60 μ m	37.60 μ m

따라서 입자의 개수에 의존한 통계처리를 통하여 크기 분포도를 재작성하여 이를 근거로 입자크기 분포도를 작성하여 그림 9에 제시하였다.



[그림 9] 처리 전, 후 부피 및 개수로 환산한 활성슬러지 입자크기분포: Volume 1 (처리 전의 부피환산분포도), Volume 2 (처리 후의 부피환산분포도), Number 1(처리전의 개수환산분포도), Number 2 (처리 후의 개수환산분포도)

그림에서 부피로 환산된 분포도 (Volume 1, 2)는 전기분해 전, 후에 큰 차이가 없지만 개수로 환산된 분포도 (Number1, 2)에서는 전기분해 전, 후에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 물리화학적 방법으로 슬러지를 처리하는 경우, 슬러지 입자의 크기가 작아지고 탈수능력이 증가하며 고형물질은 분해하면서 용존 유기물로 전환되었기 때문에 0.1 ~ 1 μ m 영역에 있는 입자들이 대폭 증가한 것을 확인할 수 있었다 [10,11].

이상에서 살펴 본 바와 같이 슬러지 가용화를 위한 전기분해 기술은 세포벽을 손상시켜 세포 내 물질을 용출 시키기에 매우 효과적인 기술임을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 전기분해에 의한 슬러지 가용화에 대한 연구를 수행하였다. 20 V의 전압을 가하여 20분 동안 활성슬러지를 처리하고 여액을 분석한 결과 MLSS, MLVSS 감소하였고, Soluble COD, TN, TP와 전기전도도, pH와 전류는 모두 증가하였다. 또한 입자크기 측정 결과 0.1 ~ 1.0 μ m 영역에 있는 입자가 대폭 증가함을 확인하였다. 결국 활성슬러지 미생물이 가용화되었음을 확인할 수 있었다. 이는 전기분해에 의해 발생하는 산소나 하이포염소산과 같은 산화제에 의한 산화 메커니즘에 의해 미생물의 세포벽이 파괴되면서 세포내 물질이 용출되었다고 판단된다. 이상의 결과는 국내 하·폐수의 낮은 C/N비 때문에 무산소조에 메탄올과 같은 외부 탄소원을 공급하는 대신에 별도의 탄소원 공급 없이 가용화된 슬러지를 반응시킴으로써 슬러지 저감에 따른 폐기 비용과 운전비용의 절감을 기대할 수 있어, 근본적인 슬러지 발생을 저감시킬 수 있는 대안으로 평가받을 수 있다.

참고문헌

- [1] 환경부, 하수도 통계, 2008.
- [2] 이채영 외, “하수슬러지의 초음파 전처리를 통한 가용화 및 혐기성 생분해도 향상”, 유기성자원학회 논문지, 제16권, 제3호, pp. 83-90, 2008.
- [3] A.G. Vlyssides et al, “Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion”, Bioresource Technology, 91, pp.201-206, 2004
- [4] 이창근 외, “오존을 이용한 하수슬러지의 감량화와 안정화”, 한국물환경학회 논문지, 제20권, 제3호, pp. 290-295, 2004.
- [5] Li-Bing Chu et al, “Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation”, Chemosphere, 72, pp. 205-212, 2008.
- [6] 양현상 외, “유산균 접종에 의한 하수 슬러지의 가용화”, 한국미생물생명공학회 논문지, 제36권, 제3호, pp. 233-239, 2008.
- [7] Peng Liang et al, “Excess sludge reduction in activated sludge process through predation of Acolosoma hemprichi”, Biochemical Engineering Journal, 28, pp. 117-122, 2006.
- [8] APHA, AWWA, WEF. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition, USA (1995)

- [9] 황응공, “전기분해에 의한 하수 슬러지 감량화와 고도처리 특성 연구”, 서울시립대학교 도시과학대학원 환경공학과 석사학위논문, 2005.
- [10] 이병헌 외, “전기분해를 이용한 하수 슬러지 감량”, 한국물환경학회 논문지, 제22권, 제2호, pp. 264-270, 2006.
- [11] 이창근 외, “오존을 이용한 하수슬러지의 감량화와 안정화”, 한국물환경학회 논문지, 제20권, 제3호, pp. 290-295, 2004.

이 지 선(Ji-Sun Lee)

[준회원]



- 2007년 2월 : 호서대학교 환경공학과 (공학사)
- 2009년 2월 ~ 현재 : 호서대학교 대학원 BK21 반도체/디스플레이공학과 석사과정

<관심분야>

용수처리, 폐수처리, MBR, 플라즈마 이용 수처리 기술

장 인 성(In-Soung Chang)

[정회원]



- 1990년 2월 : 서울대학교 공업화학과 (공학사)
- 1992년 2월 : 서울대학교 공업화학 (공학석사)
- 1996년 2월 : 서울대학교 공업화학 (공학박사)
- 1997년 2월 ~ 현재 : 호서대학교 환경공학과 교수

<관심분야>

수처리, 수질오염, 분리막 기술, MBR, 청정기술, 반도체 관련 공정기술 및 반도체산업 폐수처리

이 철 구(Chul-Ku Lee)

[정회원]



- 1998년 2월 : 건국대학교 환경공학과 (공학사)
- 2009년 2월 : 호서대학교 환경공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 ~ 현재 : 금강엔지니어링(주) 환경연구소 차장

<관심분야>

하,폐수처리, 오수처리 전기분해 이용 수처리 기술

정 선 용(Seun-Young Joung)

[정회원]



- 2006년 2월 : 호서대학교 환경공학과 (공학박사)
- 1997년 2월 ~ 현재 : 금강엔지니어링(주) 대표이사

<관심분야>

수처리, 수질오염, 환경오염 방지시설 설계, 시공