

## 차아염소산과 철염을 이용한 하수슬러지의 탈수효과

성일화†

가천의과학대학교 보건환경시스템학과  
(2008. 12. 30. 접수/2009. 1. 15. 수정/2009. 1. 30. 채택)

# The Effect of the Use of Sodium Hypochlorite and Iron Salts on Sewage Sludge Dewaterability

Il-Wha Sung†

Department of Sanitary & Environmental System Engineering, Gachon University of Medicine and Science  
(Received December 30, 2008/Revised January 15, 2009/Accepted January 30, 2009)

### ABSTRACT

This study investigated improvement to sludge dewaterability and coagulation for sewage treatment plant sludge by using sodium hypochlorite solution (NaOCl), ferric sulfate  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$  and zeolite. The specific resistance to filtration (SRF), chloride, pH and turbidity were used to evaluate the sludge dewatering behaviors. The results of study were as follows : By varying the amount of NaOCl added the optimum result in terms of enhancement for pretreatment occurred when 34 mg/l of NaOCl was injected. When the total solids concentration of the sludge was 10,000 mg/l, the optimum ferric sulfate dosage for the sludge dewaterability was 150 mg/l and the corresponding SRF was  $1.7 \times 10^7 \text{ sec}^2/\text{g}$ . It was observed that injecting zeolite into sludge was effective in improving the dewaterability of sludge.

**Keywords:** dewaterability, sewage sludge, sodium hypochlorite solution, zeolite

## I. 서 론

하수종말처리장은 1976년 서울특별시의 청계천하수처리장 준공으로 하수처리 시설을 가동한 이후 급속한 도시화, 산업화의 과정에서 발생하는 다량의 하수를 처리하기 위하여 꾸준히 건설되어 2007년 환경부 하수도 통계에 의하면 2006년말을 기준으로 344개소의 하수종말처리장이 국내에서 가동되고 있다. 이들 처리장에서 발생하는 슬러지는 274만톤/일로서 슬러지의 처리는 해양투기가 73.4%, 육상매립 1.6%, 재활용 12.2%, 소각 11.2%, 기타 1.5%의 비율로 이중 가장 많은 부분을 차지하고 있는 해양투기는 런던 덩핑조약 등 해양투기에 대한 규제가 2012년부터 도입되면 슬러지에 대한 처분문제가 중요한 환경현안이 되고 있다.<sup>1,4)</sup>

하수슬러지는 높은 유기물을 함유하고 75~85% 정도

의 함수율을 갖는 특성으로 슬러지의 발생량을 근본적으로 줄이기 위하여는 함수율을 낮추는 감량화방법과 탈수케이크를 퇴비나 경량골재, 복토재로 재활용하여야 하는 과제를 또한 갖고 있다.

하수슬러지의 탈수능을 향상 시키는 화학적 처리방법으로서 오존처리는 슬러지의 가용화를 통해 고형물의 감량화와 세포분해에 의한 고액분리성이 향상됨에 따라 감량화와 안정화에 효과가 있고,<sup>4,5)</sup> 과산화수소는 유기물질의 함량을 줄임으로서 탈수성을 증가시키며,<sup>8,9)</sup> 하수슬러지에 초음파처리<sup>2,14)</sup>를 함으로써 탈수성을 향상시키는 등의 방법이 있다. 그 외에 열<sup>6)</sup>을 이용하여 슬러지의 특성변화를 유도하거나 전기분해<sup>15)</sup>를 통하여 슬러지감량을 하는 방법 등이 있지만 오존은 별도의 발생장치가 있어야 하고, 전기분해는 전분적인 운전기술이 필요로 한다. 따라서 조작이 간편한 차아염소산이온의 살균력과 유기물산화를 이용하여 하수슬러지의 탈수능을 높이는 연구도 필요시 되고 있다.<sup>15)</sup>

불석이라고도 불리는 제올라이트는 Na, K, Ca, Mg, Sr 및 Ba 등의 양이온을 소량 함유하는 (Si, Al)<sub>4</sub> 사면체의 모든 산소들이 또 다른 사면체에 의해서 공유

†Corresponding author : Department of Sanitary & Environmental System Engineering, Gachon University of Medicine and Science  
Tel: 82-32-820-4262, Fax: 82-32-820-4261  
E-mail : iwsung@gachon.ac.kr

되는 망상 규산염광물로서 구경이 2.3~7.5 Å이며 비중이 2.0~2.3을 갖는다.<sup>3)</sup> 또한 이온교환능이 높아 토질 및 수질 개량제에 이용 되고 있다. 우리나라에서 천연 제올라이트는 산업자원부 2006년 ‘광산물 수급현황’에 의하면, 포항, 경주지방에만 매장량이 29,613천톤(2004년 말 기준)에 이르며 10개 광산에서 전체 생산량은 160,000톤으로 주요 수요처는 토질개량제로 사용되고 있으나 농업용 수요 감퇴로 생산량이 점차 줄어 들고 있는 현실이다. 또한 제올라이트는 천연수지로서 CEC(cation exchange capacity meq/100 g)치에 따라 원석의 가격이 정해지며, 특히 암모늄이온에 대한 높은 선택성을 갖고 있으며, 처리 후 발생하는 물리·화학적, 생물학적 부작용이 거의 없는 것으로 알려져 있고 슬러지 최종 매립 시에는 토지개량제의 역할도 고려될 수 있다.

본 연구에서는 탈수능과 유기물분해에 소독의 효과까지 있고 취급이 간편한 차아염소산(NaOCl)으로 하수슬러지를 전처리하고, 황산 제2철과 응집보조제로서 선택적 흡착능과 이온교환 특성이 있는 제올라이트를 사용함으로써 응집과 탈수능을 동시에 높이고자 하였다.

## II. 연구 방법

### 1. 실험재료

본 연구에 사용된 시료는 인천시 S 하수처리장의 반송슬러지를 대상으로 실시하였고 시료의 특성은 Table 1과 같다. 슬러지의 탈수성을 측정하기 위한 비저항(Specific Resistance to Filtration, SRF) 실험을 Fig. 1과 같이 제작하였으며, Büchner funnel 내경은 7 cm이고 눈금실린더의 용량은 100 ml이며, 사용한 여과지는 Toyo 5C였다.

### 2. 실험 방법

응집실험을 위해 6개의 교반장치를 갖춘 Jar-Tester를 사용하였고, 사용된 시약은 차아염소산(NaOCl, 유효염

Table 1. Characteristics of Sewage Sludge

Parameter	Average
pH	6.6
Alkalinity (mg/l)	230
TS (mg/l)	10,400
VS (mg/l)	7,200
SS (mg/l)	10,100
VSS (mg/l)	8,200
Cl (mg/l)	150

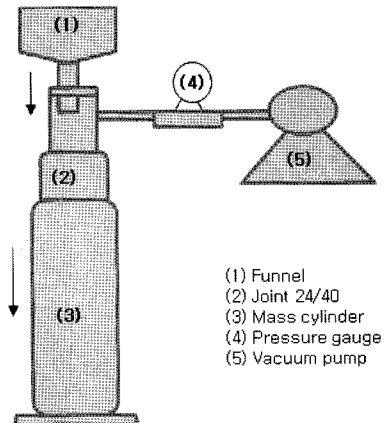


Fig. 1. SRF.

Table 2. Characteristics of zeolite

Item (wt.%)	
SiO <sub>2</sub>	69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0
CaO	1.4
MgO	1.3
K <sub>2</sub> O	2.5
Na <sub>2</sub> O	1.9
SO <sub>3</sub>	0.02
Ignite loss (1000°C, 2 hrs)	7.3

소 1.7%)과 황산제2철(Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)이었고, 응집보조제로서 사용한 zeolite는 경북 포항시에 소재하는 D사의 제품으로 화학조성은 Table 2와 같다. 응집실험은 150 rpm에서 급속교반 3분, 50 rpm에서 완속교반 15분간을 하였으며, SRF시험과 함께 여과후의 여액에서 pH, 탁도, Cl를 수질오염공정시험법<sup>10)</sup>으로 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 차아염소산(NaOCl) 주입량에 따른 탈수성 비교

하수처리장에서 발생하는 잉여슬러지에 차아염소산을 적용할 경우 차아염소산이온에 의한 유기물의 산화에 의해 미생물의 분해가 일어나므로 결과적으로 슬러지의 감량화와 안정화에 기여됨을 보기 위하여 차아염소산 주입량을 0, 6.8, 13.6, 20.4, 27.2, 34.0, 40.8, 68, 102, 136, 170, 204 mg/l을 조절하여 상등액에서 탁도의 제거효율과 pH변화를 측정하였다. 농도의 간격이 일정하지 않은 것은 차아염소산의 유효염소를 측정하여 계산하였기 때문이며, 그에 대한 결과를 Fig. 2에

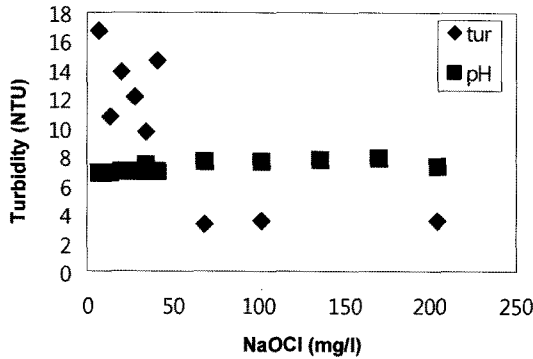


Fig. 2. Effects of sodium hypochlorite dosage on turbidity and pH.

나타내었다. 상등액에서의 혼탁도는 차아염소산의 농도 주입을 6.8 mg/l을 기준으로 볼 때 16.7 NTU이었는데, 34.0 mg/l 주입에서는 9.7 NTU로 약 40%의 탁도 제거율이 있었고 68 mg/l 주입에서는 3.3 NTU로 약 80%가 제거되는 투명도를 나타내었다. 그러나 차아염소산은 유기물을 산화시키는 장점이 있지만 적정량 이상의 과량 사용은 처리 후의 여액에서의 염소이온으로 잔존하게 되므로 차아염소산 34 mg/l 주입시 처리후의 염소이온 농도는 352 mg/l이었으며, TS의 제거율은 17%이었으며, 슬러지에 대한 차아염소산의 량은 0.3 g NaOCl/g TS이었다.

하수슬러지에 오존을 이용한 감량화<sup>4)</sup>에서는 잉여슬러지 7.5 gTS/에서 TSS의 제거율은 37%로 오존소모량 0.33 g O<sub>3</sub>/g SS인 것에 비해 TS제거율은 낮았다.

주입량에 따른 상등액의 pH는 차아염소산 주입농도 6.8 mg/l에서 pH 6.87이었고 주입량이 증가할수록 조금씩 증가하여 주입량 204 mg/l에서 pH 7.3으로 중성을 유지하였다. 이는 차아염소산의 주입이 pH에 크게 변화를 주지 않으므로 반응 후의 pH조절에 따른 추가 주입약품의 절약을 가져올 수 있는 장점으로 보여진다.

**2. 응집제와 제올라이트에 따른 탈수성 비교**

황산제2철의 주입은 차아염소산처리의 탁도 실험결과를 참고하여 하수슬러지에 차아염소산 34 mg/l을 주입한 후 이어서 주입을 없는 것을 대조군으로 하여 황산제2철 용액에 대한 탈수성의 비교를 Fig. 3에 나타내었다.

슬러지 탈수율은 여과속도로서 나타낸 것으로 황산제2철의 주입량이 50 mg/l과 100 mg/l에서는 황산제2철의 주입량이 0 mg/l인 대조군과 큰 차이를 보이지 않았지만 주입량이 150 mg/l, 200 mg/l 및 250 mg/l에서는 큰 변화를 보여 여과속도가 50 ml/여액에 주입량

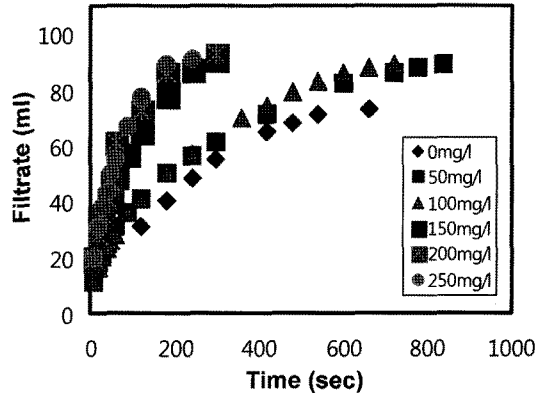


Fig. 3. Effects of iron salts on dewatering.

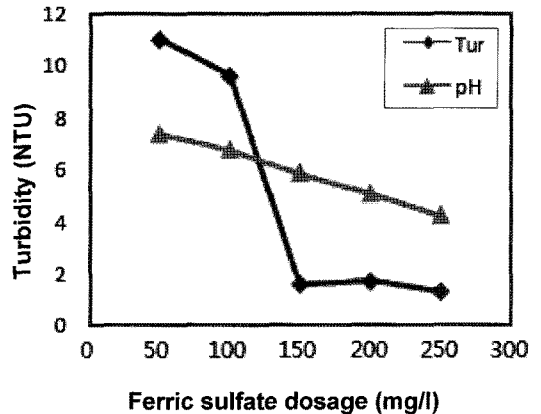


Fig. 4. Effects of iron salts on turbidity and pH.

50 mg/l에서 180초 걸리는 것이 주입량 150 mg/l에서는 60초로 빠르게 이루어졌다. 이와 같은 결과는 상등액의 탁도 제거율에서도 유사하게 나타났으며(Fig. 4) 황산제2철의 주입량 150 mg/l 이후에서 응집효과가 크게 구별되었다.

응집효과로서 상등액에서의 탁도제거율과 함께 측정 한 pH에서는 황산제2철 주입량 100 mg/l에서 상등액 pH 6.77, 150 mg/l에서 pH 5.87, 200 mg/l에서 pH 5.08, 250 mg/l에서는 pH 4.24로서 황산제2철사용으로 인해 낮아졌다. 낮은 pH는 탈수능을 높이기는 하지만 슬러지 케익의 최종 매립 시에 토양에 주는 영향을 감안하면 탈수 케익의 함수율도 낮추고 pH의 완충작용을 할 수 있는 보조제의 필요성이 대두됨으로 본 연구에서는 응집보조제로 제올라이트를 주입하게 되었다.

하수슬러지에 황산제2철용액과 제올라이트의 주입량 1 g(10 g zeolite/gTS)에서 4 g(40 g zeolite/gTS)까지의 응집효과로서 상등액에서의 탁도 변화는 Fig. 5에 나타

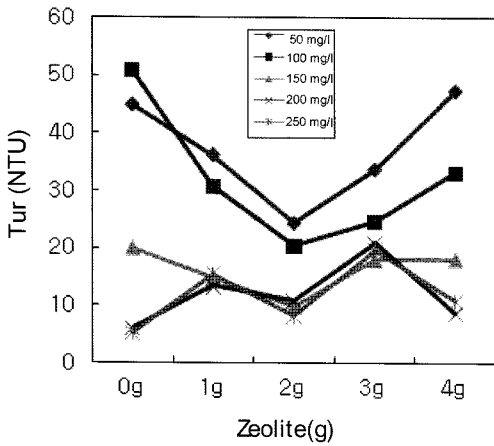


Fig. 5. Effects of iron salts dosage on turbidity at different dosage of zeolite.

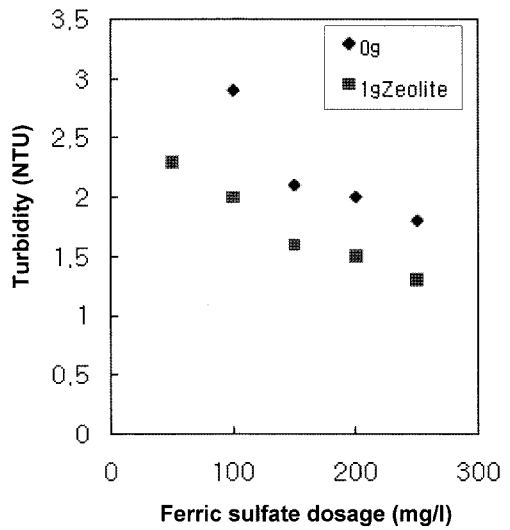


Fig. 7. Effect of turbidity on zeolite at different dosage of iron salts.

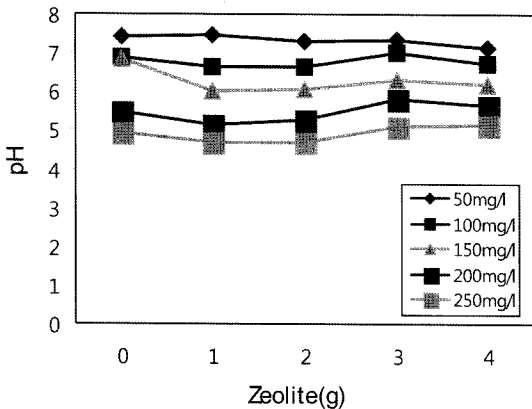


Fig. 6. Effects of iron salts dosage on pH at different dosage of zeolite.

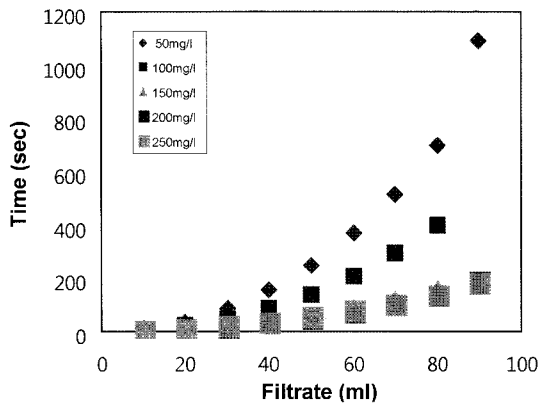


Fig. 8. Effect of sodium hypochlorite application on filtration at various iron salts dosage.

내었고 pH의 영향은 Fig. 6에 나타내었다. 탁도는 Fig. 5에서 보이듯이 황산제2철액의 주입량이 50 mg/l과 100 mg/l에 비해 150 mg/l 주입에서 탁질이 향상 되었으며, 제올라이트의 영향은 황산제2철 주입량 50 mg/l과 100 mg/l에서는 제올라이트를 주입량 2g (20g zeolite/g TS)에서 탁도의 제거율이 뚜렷하였으나 황산제2철 주입량 150 mg/l과 200 mg/l 및 250 mg/l에서는 경향이 나타나기는 하지만 제올라이트를 증가시켜도 크게 향상되지는 않았다. 따라서 제올라이트 2g (20g zeolite/g TS)을 적정량으로 보았다.

반면에 pH영향은 Fig. 6에서와 같이 제올라이트 주입량 증가에 따른 pH의 변화는 크게 나타나지 않았다.

3. 제올라이트 주입에 따른 탈수 효과

Fig. 7은 황산제2철의 주입량을 증가시키에 따른 상

등액에서의 탁도 제거효과를 나타낸 것으로 대조군(0g zeolite)에 비해 제올라이트를 주입한 것에서 탁도는 분명하게 차이가 나타났고 이는 제올라이트의 흡착능에 의한 것으로 판단된다.

하수슬러지 100 ml에 대하여 차아염소산 34 mg/l를 주입한 후 황산제2철액에 대한 탈수능의 효과는 Fig. 8에 나타내었다. 탈수능은 여액량을 얻는데 소요되는 시간을 나타내는 것으로 x축에 가까울수록 황산제2철액 50 mg/l보다는 250 mg/l에서 탈수가 잘 됨을 보여주고 있다.

이때의 기울기 값(b)과 비저항 값(R<sup>\*</sup>)을 정리한 것을 Table 3에 나타내었다.

비저항 값(R<sup>\*</sup>)은 여과재위에 형성된 케이크를 통과하

는 액체가 층류일 때 변형된 Poiseville 식<sup>9)</sup>에 의해 유도된 것이다.

$$R^* = \frac{2A^2Prb}{\eta C}$$

- A: 여과면적
- Pr: 여과재와 케이크사이의 총압력차
- $\eta$ : 액체의 밀도
- C: 여액의 단위용적당 형성되는 건조고형물량
- b: 기울기

이 b 값과 R\* 값이 작을수록 탈수가 잘 되는 것으로 황산 제2철 150 mg/l에서 1 g(10 g zeolite/g TS)의 제올라이트를 주입할 경우 비저항계수는  $1.5 \times 10^7 \text{ sec}^2/\text{g}$  이고 2 g(20 g/gTS)의 제올라이트를 주입할 경우 비저항계수는  $9.8 \times 10^6 \text{ sec}^2/\text{g}$ 로 작아진다.

황<sup>9)</sup>의 하수슬러지의 탈수 개선을 위한 오존효과에서의 비저항계수는 대략  $19 \text{ sec}^2/\text{g}$ 로 본 연구에 비해 비저항값을 크게 나타낸 것은 비저항은 pH의 영향을 받아 pH 3~5일 때 탈수능이 좋으며 pH 9~11로 pH가 높아짐에 따라 비저항계수는 증가하는 경향이 있다고 하므로 황산제2철액이 낮은 pH를 만들어 냄으로써 비저항값을 낮게 하는 원인으로 생각된다. 조<sup>10)</sup>의 연구에서는 소화슬러지 100 ml에 대하여 연탄재조성이 SiO<sub>2</sub> 52~57, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30~35, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3~5, CaO 0~1.0, MgO 0~0.2, K<sub>2</sub>O 4~5, Na<sub>2</sub>O 0~1.0, Ignite loss 12~14 (wt%)로 제올라이트와 비슷한 조성인 연탄재를 10~15 g 주입하였을 때 비저항계수가  $2.1 \sim 8.2 \times 10^8 \text{ sec}^2/\text{g}$  이었다. 따라서 천연제올라이트는 표면적이  $11.8 \text{ m}^2/\text{g}$ , 92~96%의 공극율, 1.9~2.2 meq/g의 양이온교환능력이 있으므로 제올라이트를 적극 활용할 수 있는 요건이 될

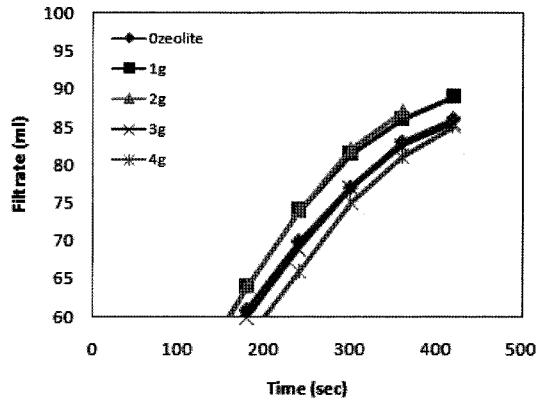


Fig. 9. Effects of zeolite dosage on filtration at the existence of 150 mg/l of ferric sulfate.

것이다.

Fig. 9는 황산제2철농도에 따른 제올라이트 주입율에 대한 슬러지 탈수능을 나타낸 것으로 하수슬러지에 대한 제올라이트 주입율은 1 g(10 g zeolite/gTS)~2 g(20 g zeolite/gTS)에서는 제올라이트를 주입하지 않은 것에 비해 탈수능이 증가하였다. 그러나 주입율 3 g(30 g zeolite/g TS)~4 g(40 g zeolite/gTS)에서는 오히려 탈수능이 감소되는 것으로 나타났다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 하수슬러지를 이용하여 슬러지 탈수와 응집력을 높이고자 유기물분해에 소독의 효과까지 있고 취급이 간편한 차아염소산(NaOCl)과 황산 제2철과 제올라이트를 사용함으로써 응집과 탈수능을 동시에 높이고자 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Table 3. Summary of b Value and R\* Value at different dosage of zeolite

zeolite (g)		0 g	1 g	2 g	3 g	4 g
50 mg/l	b	0.127	0.071	0.073	0.055	0.122
	R*(sec <sup>2</sup> /g)	$9.4 \times 10^7$	$3.2 \times 10^7$	$2.4 \times 10^7$	$1.3 \times 10^7$	$2.4 \times 10^7$
100 mg/l	b	0.064	0.062	0.039	0.049	0.075
	R*(sec <sup>2</sup> /g)	$4.4 \times 10^7$	$2.6 \times 10^7$	$1.2 \times 10^7$	$1.2 \times 10^7$	$1.4 \times 10^7$
150 mg/l	b	0.023	0.033	0.032	0.028	0.053
	R*(sec <sup>2</sup> /g)	$1.7 \times 10^7$	$1.5 \times 10^7$	$9.8 \times 10^6$	$5.9 \times 10^6$	$1.0 \times 10^7$
200 mg/l	b	0.021	0.026	0.026	0.027	0.045
	R*(sec <sup>2</sup> /g)	$1.6 \times 10^7$	$1.2 \times 10^7$	$8.0 \times 10^6$	$6.5 \times 10^6$	$8.7 \times 10^6$
250 mg/l	b	0.018	0.022	0.019	0.020	0.032
	R*(sec <sup>2</sup> /g)	$1.3 \times 10^7$	$9.3 \times 10^6$	$5.8 \times 10^6$	$4.7 \times 10^6$	$6.1 \times 10^6$

1. 하수슬러지를 차아염소산으로 처리할 경우, 탁도의 변화로서 처리효율을 파악하였고, 이때의 차아염소산 최적주입량은 34 mg/l로 나타났다.

2. 하수슬러지의 TS농도는 10,000 mg/l이었으며 응집제로 사용한 황산제2철에 대한 슬러지의 탈수성과 pH를 고려하여 최적 주입농도는 150 mg/l이었고, 비저항계수는  $1.7 \times 10^7 \text{ sec}^2/\text{g}$ 이었다.

3. 하수슬러지의 TS농도에 대한 비율로 표현되는 슬러지의 탈수율과 응집제 효율을 높이고자 함께 주입한 제올라이트는 2 g(20 g zeolite/g TS)일 때 탈수능에서 좋은 효과를 나타내었다.

### 참고문헌

- Sung, I. W. : Treatment efficiency of complex wastewater by Fenton's oxidation condition. *Journal of Environmental Health Sciences*, **32**(5), 446-450, 2006.
- Na, S. M., Park, J. H., Kim, Y. U. and Kim, J. H. : Enhanced dewaterability and physico-chemical characteristics of digested sewage sludge by ultrasonic treatment. *Journal of Korea Society of Waste Management*, **22**(7), 637-644, 2005.
- Son, D. H. : Development of processes for treatment of nitrogenous wastewaters by biological regeneration of zeolite, Ph.D. Dissertation, Graduate School, University of Seoul, 2002.
- Lee, C. G., Hwang, E. J., Kang, S. J., Bin, J. I. and Lee, B. H. : Reduction and stabilization of sewage sludge by ozonation. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **20**(3), 290-295, 2004.
- Hwang, S. Y., Shon, J. R. and Lee, Y. S. : The effect of ozone of the improvement of dehydration in treatment of sewage sludge measuring SRF. *Korean Journal of Environmental Health Society*, **19**(4), 44-50, 1993.
- Lee, J. E. : A study on thermal dewatering for improving the dewaterability of the municipal wastewater sludge. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **26**(5), 601-609, 2004.
- Chang, G. R., Liu, J. C. and Lee, D. J. : Co-conditioning and dewatering of chemical sludge and waste activated sludge. *Water Research*, **35**(3), 786-794, 2001.
- Nam, Y. W. and Park, T. U. : The characteristics of VFAs formation from dewatered sewage sludge by hydrogen peroxide. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **26**(6), 649-656, 2004.
- Kwon, J. H., Park, J. H. and Kwon, D. Y. : The improvement of sewage sludge dewaterability using  $\text{H}_2\text{O}_2$  and Iron salts, 2003 Academic Conference Journal of Korean Society on Water quality, pp. B55-B58, 2003.
- Ministry of Environment, Standard methods for water quality, 2007.
- Cho, Y. M. : Dewatering of digested sludge using briquette ash as a filter aid, Graduate School, Seoul City University, 1984.
- Li, X. M., Guo, L., Yang, Q., Zeng, G. M. and Liao, D. X. : Removal of carbon and nutrients from low strength domestic wastewater by expanded granular sludge bed- zeolite bed filtration(EGSB-ZBF)integrated treatment concept, *Process Biochemistry*, **42**, pp.1173-1179, 2007.
- APHA, AWWA and WEF : Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st, 2005.
- Oh, C., Kim, Y. U. and Kim, B. I. : Enhanced waterability of sewage sludge by ultrasonic treatment. *Journal of Korea Society of Waste Management* **19**(3), 927-932, 2002.
- Lee, B. H., Bang, M. H. and Kim, G. H. : Volume reduction of waste water sludge using electrolysis. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **22**(2), 264-270, 2006.