

ARTICLE

초음파를 이용한 유가공 슬러지의 가용화

문상재¹ · 전병철¹ · 최진택² · 남세용^{1*}

¹한경대학교 토목안전환경공학과, ²서울우유협동조합

Solubilization of Dairy Sludge using Ultrasonic Pretreatment

Sang Jae Moon¹, Byeong Cheol Jeon¹, Jin Taek Choi², and Se Yong Nam^{1*}

¹Dept. of Civil, Safety and Environmental Engineering, Hankyong National University, Anseong, Korea

²Seoul Dairy Cooperative, Seoul, Korea



Received: December 4, 2017
Revised: December 11, 2017
Accepted: December 14, 2017

*Corresponding author :

Se Yong Nam

Dept. of Civil, Safety and Environmental Engineering, Hankyong National University, Anseong, Korea.

Tel : +82-31-670-5177,

Fax : +82-31-670-5170,

E-mail : namsy@hknu.ac.kr

Copyright © 2017 Korean Society of Milk Science and Biotechnology.

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.

Abstract

The effects of ultrasonic (1.2~1.7 kJ/g TS) pretreatment on the solubilization of dairy and livestock sludge were separately evaluated to investigate the possibility of recycling dairy sludge as a potential source of organic carbon. Compared to other industrial wastewater and sewage sludge, dairy sludge has higher organic matter content and no toxic materials. The solubilization rates of dairy and livestock sludge, at a specific energy input of 1.7 kJ/g TS, were 14.5% and 10.6%, respectively. After the 90-minute ultrasonic treatment, the soluble COD (chemical oxygen demand) increased about 7.1 times that of the initial SCOD, at an increase rate of 0.022 m⁻¹. In comparison, the increase in soluble nitrogen, which was ~3.4 times that of the initial soluble nitrogen concentration, was much smaller than the increase in SCOD; thus, the C/N ratio increased from 4.0 to 8.7.

Keywords

dairy sludge, ultrasonic pretreatment, solubilization

서론

유가공업체에서는 낙농목장에서 생산한 원유를 탱크로리 차량을 이용하여 수집 및 생산 공장으로 수송이 이루어지며, 수송된 원유는 공장에서는 각종 유제품으로 가공 생산된다. 단위 생산 공정이 끝난 이후 탱크로리, 저장탱크, 배관 등에 남아있는 우유 및 이물질을 제거하기 위한 세척작업이 이루어지는데, 보다 안전하고 위생적인 유가공품 생산 공정 관리를 위하여 세척작업은 매우 중요하다(Chung 등, 2015). 세척작업에서 발생한 유가공폐수는 처리장에서 물리화학적, 생물학적 처리방법을 통해 처리되며, 이때 유가공 폐수처리 슬러지가 발생된다. 유가공 슬러지는 기타 산업폐수 슬러지에 비해 중금속 등 유해한 성분을 함유하지 않고, 높은 유기물 함량으로 재활용의 가능성을 충분히 가지고 있다. 또한 현재 많은 유가공업체에서는 경영활동에서 자원과 에너지를 절약하고 효율적으로 이용하며, 온실가스 배출과 폐기물 및 폐수발생량을 최소화하면서 사회적, 윤리적 책임을 다하고, 저탄소 녹색성장 추진을 위한 친환경 경영을 실천하기 위해 환경 전반에 대한 효율적인 관리 시스템을 구축하기 위하여 많은 노력을 기울이고 있다.

유기성 폐기물의 육상처리를 위한 적정 기술은 해양투기 전면금지의 예고 이후 지금까지 십여 년간에 걸쳐 급속한 발전이 이루어지고 있다. 특히 유기물 함량이 높은 폐수처리 슬러지의 경우 고체화, 연료화, 퇴비화 등의 재활용시설이 대폭 증가되며, 매립장의 복토재, 연료, 시멘트 원료, 퇴비, 지렁이의 먹이 등 자원으로 적극 활용되고 있다. 또한 해상투기에 비해 처리비용이 증가하는 육상 재활용처리로 변경되며, 발생하는 슬러지의 감량화 방안 및 친환경적인 측면에서 에너지원으로서의 재이용하는 방안도 적절한 대안으로 주목 받고 있다. 그러나 슬러지를 구성하고 있는 미생물은 단단한 세포벽으로

이루어져 쉽게 파괴되지 않으며, 슬러지의 생분해율이 낮으며, 소화 시 긴 체류시간이 요구되므로 전처리 없이는 에너지원으로 쉽게 사용할 수 없는 상황이다. 세포벽을 파괴하여 세포 구성 물질들의 가수 분해를 촉진시킴으로 슬러지의 가용화 효율을 향상시키기 위해 지금까지 연구된 주요 전처리 방법으로는 초음파처리(Tiehm 등, 2001), 고온처리(Li 등, 1992), 효소처리(Thomas 등, 1993), 산-알칼리처리(Lin 등, 1998), 오존처리(Weemaes 등, 2000), 염소처리(Saby 등, 2002), 기계적 처리(Koop 등, 1997) 등과 같은 단일처리와 단일처리들의 조합을 통한 병합처리 등이 소개되고 있다(Kwon 등, 2003). 초음파를 슬러지에 조사할 경우 음파에너지의 전달방향으로 진동에너지가 전달되어 슬러지는 공동화 현상이 발생하고 이에 따라 슬러지는 미세하게 분쇄되고, 이 과정에서 표면에 흡착되어있는 간극수까지 미세물 세포로부터 방출된다. 수중입자가 초음파에 의하여 분쇄되면 입자의 표면적은 증대되고 증대된 표면에 다시 입자가 결합되고 다시 분쇄되는 과정을 반복하여 슬러지입자는 더욱 미세하게 분쇄되며(Appels 등, 2008), 용해성 유기물질이 미세물 세포로부터 용출되고 슬러지 가용화 효율이 향상된다(Onyech 등, 2002). 현재 유기공 슬러지 가용화를 위한 연구진행은 국내외에서 아직까지 활발히 이루어지지 않고 있는 실정이다. 본 연구는 초음파를 이용하여 폐수의 처리효율 향상, 슬러지 감량화를 통한 비용절감, 처리장 운영 효율 증대 및 업체의 친환경 경영을 위하여, 처리장 내 유기공 슬러지의 가용화 기술의 도입 가능성을 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에서는 사용된 슬러지는 경기도 A시에 위치한 S유업체 집유장 내 폐수처리시설의 반송슬러지를 대상으로 실험을 수행하였다. 슬러지의 초기 농도 및 성상은 Table 1에 정리하였다. 유기공 슬러지와 별도로 경기도 H시에 위치한 축산폐수처리시설의 축산 슬러지를 이용하여 별도실험을 수행하여 결과를 비교하였다. 초음파 장치(So-

Table 1. Characteristics of dairy and livestock sludge used in experiments

Parameters	Concentration (mg/L)	
	Dairy	Livestock
TS	10,690	19,750
VS	3,740	2,670
TSS	10,440	16,900
VSS	2,060	1,260
TCOD _{cr}	8,000	17,700
SCOD _{cr}	160	370
Soluble N	40	97
Soluble P	8.5	37.5
pH	6.2	7.0

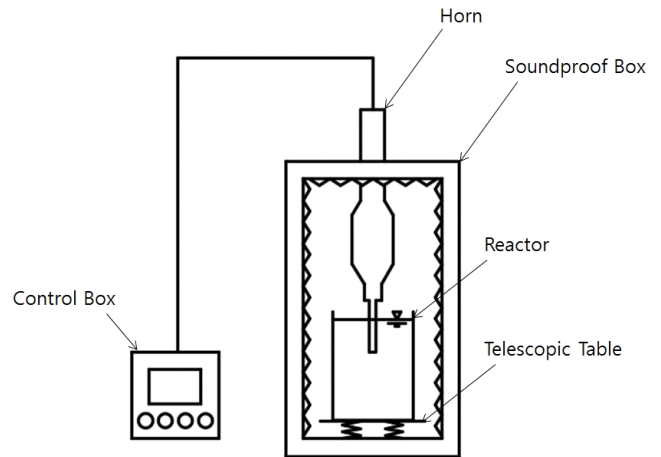


Fig. 1. Schematic diagram of ultrasonic device.

nosmasher, ULH-700S, Ulsso hitech, Korea)는 크게 반응기와 초음파 장치로 이루어지며, 반응기는 2L 비커를 이용하였고, 초음파 장치는 20 kHz 주파수의 초음파를 350~700 W의 조사강도를 공급할 수 있도록 제작되었다. 초음파 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

2. 실험 및 분석방법

유기공 슬러지 및 축산 슬러지를 초기용량 1.5 L가 되도록 반응기에 분취하고 초음파장치를 이용하여 20 kHz 주파수의 초음파를 각각 500 W, 700 W의 조사강도로 90분간 연속으로 공급하며 슬러지를 순환, 전처리하였다. 30분 간격으로 50 mL의 시료를 채취하여 GF/C여과지(diameter 47 mm, pore size 1.2 μm, Whatman)로 여과한 후 얻어진 여과액을 분석에 이용하였다. 채취한 시료는 분석 전까지 4℃에서 냉장 보관하였다. 슬러지의 초기 농도 및 성상을 분석하기 위하여 초음파 처리 이전의 슬러지와 초음파 처리시간에 따라 3회 채취한 슬러지에 대하여 각각 TS, VS, TSS, VSS, TCOD_{cr}, SCOD_{cr}, soluble N, soluble P, pH를 분석하였으며, 분석방법은 Standard Methods에 준하여 실시하였다.

초음파를 이용한 슬러지의 가용화 정도는 식 (1)을 이용하여 가용화율(solubilization, %)을 산정하였다(Kim 등, 2010). 여기서 SCOD_{after}는 전처리 후 슬러지의 용존성 화학적 산소요구량을 나타낸다. 아울러 초음파 조사시간에 따른 SCOD 증가량을 1차 반응으로 가정하여 적분하면 직선식을 얻을 수 있었고, 기울기 값을 비교하여 SCOD의 증가 속도를 해석하였다.

$$\text{Solubilization}(\%) = \frac{\text{SCOD}_{\text{after}} - \text{SCOD}_0}{\text{TCOD}_0 - \text{SCOD}_0} \times 100 \quad (1)$$

SCOD_{after} = 초음파 전처리 후 용존성 화학적 산소요구량(mg/L)

SCOD₀ = 초기 용존성 화학적 산소요구량(mg/L)

TCOD₀ = 초기 총 화학적 산소요구량(mg/L)

결과 및 고찰

1. 초음파 전처리에 따른 고형물 변화

20 kHz의 주파수 및 500 W, 700 W 조사강도로 90분간 초음파 처리한 유가공 슬러지와 축산 슬러지의 TS 및 VS 농도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 유가공 슬러지의 경우 700 W로 90분간 초음파 처리한 경우 TS가 약 28% 감소하였으며, VS의 경우 약 60% 감소하였다. 500 W로 90분간 초음파 처리한 경우, 고형물 감소율은 TS 약 14%, VS 약 34%로 700 W의 조사강도로 처리한 경우가 500 W의 경우보다 약 2배 정도의 높은 감소율을 보이는 것으로 나타났다. 축산 슬러지의 경우 700 W로 90분간 초음파 처리 시 TS 약 13%, VS 약 14% 감소율을 나타냈으며, 500 W로 90분간 처리 시는 TS 약 7%, VS 약 11% 감소하였다. 두 슬러지 모두 초음파 전처리 후 TS와 VS의 농도가 감소하였는데 더 높은 조사강도에서 큰 고형물 농도 감소를 보였으며 이는 초음파 처리에 의해 슬러지 및 고형물이 초음파에 의한 공동화 현상에 의해 가용화되어 감소한 것으로 보이며, 조사강도가 강할수록 유가공 슬러지의 경우 더 크게 감소하는 경향을 보였다. 유가공 슬러지의 VS의 경우 공동화 현상에 의한 가용화가 더

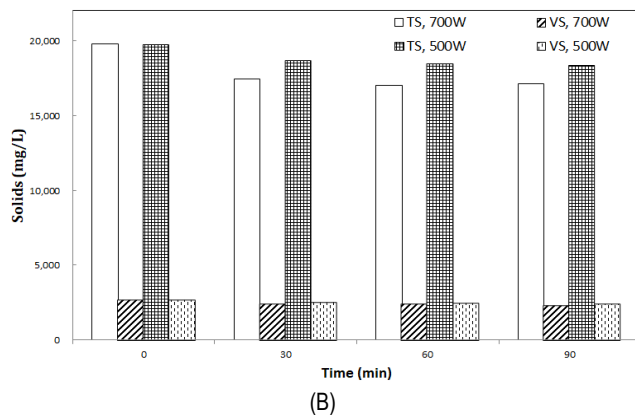
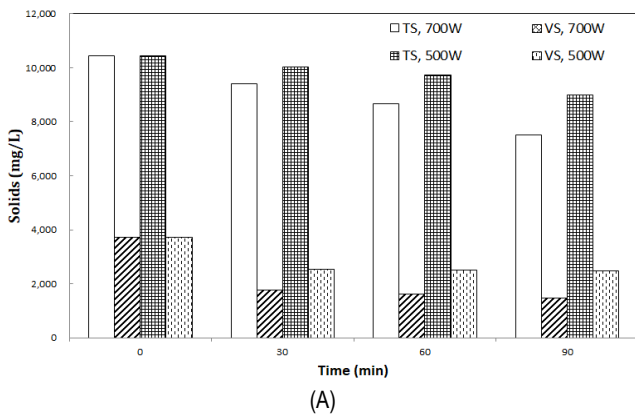


Fig. 2. Effect of ultrasonic power and sonification time on solid concentration in dairy(A) and livestock sludge(B).

많이 진행된 것으로 보이거나 축산 슬러지의 경우 가용화 진행이 적게 되어 VS 감소율이 저조한 것을 볼 수 있다. 이는 VS 성분의 가용화로 인한 SCOD 증가율이 적어질 수 있음을 의미한다. 두 슬러지 모두 초음파 처리 후 TSS와 VSS도 감소하는 경향을 보였으며 TSS의 경우 700 W에서 18%, 17%로 비슷하게 나타났다. 총 고형물에 대한 휘발성 고형물의 비율은 슬러지 내 세포잔존을 지표로 해석되기도 한다(Kwon 등, 2003).

2. 초음파 전처리에 따른 SCOD 변화 및 슬러지 가용화율

20 kHz의 주파수 및 500 W, 700 W의 초음파 조사강도로 30, 60, 90분간 초음파 처리한 유가공 슬러지와 축산 슬러지의 SCOD 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 700 W로 처리한 유가공 슬러지의 SCOD의 경우 90분간 초음파 처리 후 약 160 mg/L에서 1,300 mg/L로 약 7.1배 농도가 증가하였으며, 500 W로 처리한 경우 160 mg/L에서 1,110 mg/L로 약 5.9배 증가하였다. 축산 슬러지의 SCOD의 경우 700 W로 90분간 초음파 처리 후 약 4.9배 증가하였으며, 500 W로 처리한 경우 약 4배로 증가하였다. 두 슬러지 모두 초음파 처리 후 SCOD 농도가 증가하는 경향을 보였으며, 고형물 변화와 마찬가지로 유가공 슬러지의 SCOD 증가율이 더 크게 나타났으며, 이는 슬러지 및 고형물이 공동화 현상에 의해 가용화되어 SCOD 성분으로 증가된 것으로 보인다. 축산 슬러지의 경우 VS성분의 가용화가 적게 되어 SCOD 성분의 증가도 적게 되었음을 확인 할 수 있다. 또한 Fig. 4와 같이 초음파로 처리한 슬러지의 SCOD 증가를 식 (1)에 의해 슬러지 가용화 율로 나타내면 초음파 조사강도가 강해질수록 슬러지 가용화율이 높아지는 것으로 나타났다. 또한 동일한 조사강도에서 슬러지 가용화 효율은 유가공 슬러지가 축산 슬러지에 비해 더 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 슬러지 가용화 시간의 변화량에 따른 SCOD 농도 변화량을 SCOD 증가속도로 계산하여 보고 이를 Fig. 5에 나타내었다. 700 W로 처리한 유가공 슬러지의 경우 0.022 min^{-1} 의 증가속도를 나타내었으

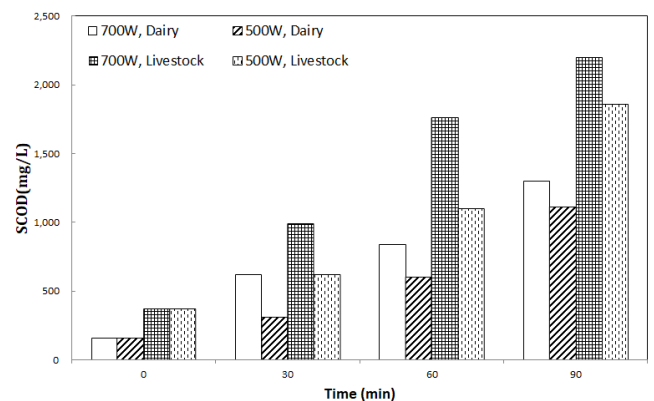


Fig. 3. Effect of ultrasonic power and sonification time on soluble COD.

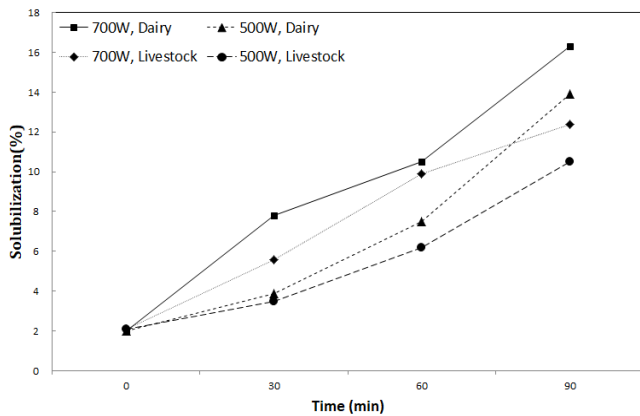


Fig. 4. Ultrasonic pretreatment effect on soluble COD solubilization.

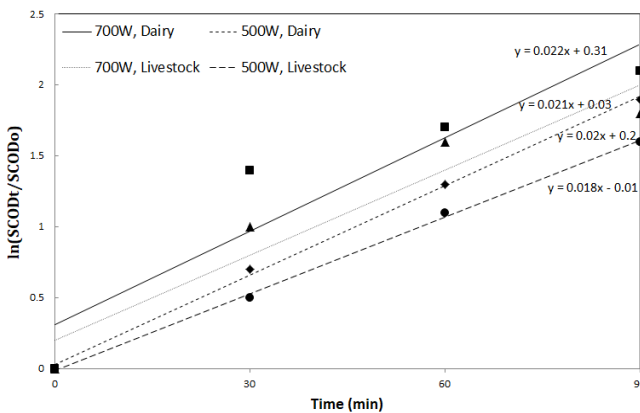


Fig. 5. Increasing rate of soluble COD on sonification power input.

며, 500 W의 경우 0.020 min^{-1} 의 증가속도를 나타냈다. 700 W로 처리한 축산 슬러지의 경우 0.021 min^{-1} 로 나타났으며, 500 W의 경우 0.018 min^{-1} 의 증가속도를 나타내었다. SCOD 증가속도 역시 유기공 슬러지가 축산 슬러지보다 동일한 조사강도에서 더 빠르게 나타났다.

3. 초음파 전처리에 따른 질소 및 C/N 비 변화

20 kHz의 주파수 및 500 W, 700 W의 초음파 조사강도로 90분간 초음파 처리에 따른 질소 및 C/N(SCOD/soluble N) 비의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 700 W로 처리한 유기공 슬러지의 soluble N의 경우 90분간 초음파 처리에 따라 40 mg/L에서 174 mg/L까지 약 3.4배 증가한 것으로 측정되었으며, 500 W의 경우 40 mg/L에서 127 mg/L까지 약 2.2배 증가한 것으로 측정되었다. 700 W로 처리한 축산 슬러지의 경우 soluble N 농도가 97 mg/L에서 388 mg/L로 약 3배 증가하였으며, 500 W의 경우 97 mg/L에서 291 mg/L로 약 2배 증가한 것으로 측정되었다. 유기공 슬러지와 축산 슬러지 모두 초음파 처리 후 soluble N의 농도가 상승하였는데 이를

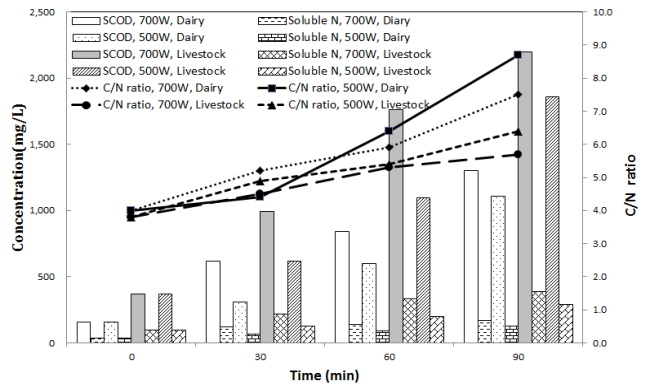


Fig. 6. Ultrasonic pretreatment effect on soluble nitrogen and C/N ratio.

유기물 증가량과 비교하여 C/N 비 지표로 표현하면, 700 W, 500 W로 90분간 초음파 처리조건에서 유기공 슬러지의 경우 각각 7.5, 8.7로 나타났고, 축산 슬러지의 경우 각각 5.7, 6.4로 나타났다. 유기공 슬러지의 경우 축산 슬러지에 비해 증가하는 soluble N 대비 SCOD의 증가량이 많아 C/N비가 더 높게 나타난 것을 알 수 있으며, 따라서 슬러지 가용화를 통한 외부탄소원으로 이용 시 유기공 슬러지가 유리할 것으로 사료된다.

요 약

본 연구는 유기공 슬러지의 경우 하수 슬러지, 기타 산업폐수 슬러지에 비해 중금속 등 유해한 성분을 함유하지 않고, 높은 유기물 함량으로 슬러지 가용화를 통한 재활용의 가능성을 충분히 가지고 있으나 활발히 연구가 되지 않고 있어 초음파 전처리를 이용하여 재활용 가능성을 실험하였다.

1. 유기공 슬러지와 축산 슬러지를 20 kHz의 주파수와 700 W, 500 W의 조사강도, 조사시간 90분간 초음파 처리하여 고형물 변화를 비교한 결과, 유기공 슬러지의 TS와 VS 제거율이 28%, 14% 감소하였으며, 축산 슬러지는 13%, 7% 감소하였다.
2. SCOD 변화는 동일한 조건의 초음파 처리 시 유기공 슬러지의 경우 7.1배, 5.9배의 증가율을 보였으며, 축산 슬러지의 경우 4.9배, 4.0배로 나타났다. 슬러지 가용화 효율은 유기공 슬러지의 14.5%, 12.1%의 가용화 효율을 보였으며, 축산 슬러지의 경우 10.6%, 8.6%로 나타났다. SCOD 증가속도 또한 유기공 슬러지의 경우 0.022 min^{-1} , 0.020 min^{-1} , 축산슬러지의 경우 0.021 min^{-1} , 0.018 min^{-1} 의 증가속도를 나타내었다.
3. Soluble N 농도의 변화는 유기공 슬러지의 경우 90분간 초음파 처리 후 3.4배, 2.2배 증가한 것으로 측정되었으며, 축산 슬러지의 90분간 초음파 처리 후 3배, 2배 증가한 것으로 나타났다. C/N 비의 경우 유기공 슬러지가 7.5, 8.7을 나타냈고, 축산 슬러지는 5.7,

Table 2. Summary of experimental results of sludge solubilization due to ultrasonification

Sludge	Time (min)	Specific energy input (kJ/g TS)	Solubilization (%)	Increasing rate (min ⁻¹)
Dairy	30	1.7	5.9	0.0220 ($y=0.0220x+0.31$)
	60		8.7	
	90		14.5	
Dairy	30	1.2	1.9	0.0216 ($y=0.0216x+0.03$)
	60		5.6	
	90		12.1	
Live-stock	30	1.7	3.6	0.0197 ($y=0.0197x+0.20$)
	60		8	
	90		10.6	
Live-stock	30	1.2	1.4	0.0181 ($y=0.0181x+0.01$)
	60		4.2	
	90		8.6	

6.4로 나타났다. 유가공 슬러지의 경우 TS, VS 감량을 통한 슬러지 발생량을 감소시킬 수 있으며 SCOD의 증가량이 많아 C/N비가 더 높게 나타난 것을 알 수 있다. 따라서 유가공 슬러지의 가용화를 통한 외부탄소원으로의 활용 가능성을 확인하였고, 향후 전처리방법의 조합 및 최적 처리조건 도출 등 후속 연구의 필요성이 높다고 사료된다.

References

- APHA, AWWA and WEF. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Ed., USA.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J. and Dewil, R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Energy Comb. Sci.* 34:755-781.
- Chung, Y. H., Chung, D. H. and Baick, S. C. 2015. The formation and control of the biofilm in dairy industry: A review. *J. Milk Sci. Biotechnol.* 33:139-151.
- Kim, J. H., Yang, H. G., Lee, J. C., Park, H. S., Choi, G. G. and Park, D. W. 2011. A study of sewage sludge solubilization by alkali and ultrasonic pretreatment. *J. Energy Engineering.* 20:48-89.
- Kjm, D. H., Emma, J., Oh, S. E. and Shin, H. S. 2011. Combined pretreatment effect on sewage sludge disintegration. *Wat. Res.* 44:3093-3100.
- Kopp, J., Miller, J., Dichtl, N. and Schwedes, J. 1997. Anaerobic digestion and dewatering characteristics of mechanically disintegrated excess sludge. *Wat. Sci. Tech.* 36(11): 129-136.
- Kwon, J. H., Kim, B. J., Kim, M. K., Yeom, I. T. and Kim, H. S. 2003. Comparison of sewage sludge solubilization through different pretreatment methods. *J. Kor. Society of Water and Wastewater* 17(4):567-573.
- Li, Y. Y. and Noike, T. 1992. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatments. *Wat. Sci. Tech.* 26(3-4):857-866.
- Lin, J. G., Ma, Y. S. and Huang, C. C. 1998. Alkaline Hydrolysis of the sludge generated from high-strength, nitrogenous wastewater biological treatment process. *Bioresource Tech.* 65:35-42.
- Ministry of Environment. 2004. Standard Experimental Methods of Water Pollution.
- Nam, S. Y., Kim, J. H., and Kim, S. H. 2012. Enhanced dewaterability of sewage sludge by a natural inorganic conditioner. *J. Korean Society of Environmental Engineers.* 34:651-655.
- Onyeche, T. I., Schlafer, O., Bormann, H., Schroder, C. and Sievers, M. 2002. Ultrasonic cell disruption of stabilised sludge with subsequent anaerobic digestion. *Ultrasonics.* 40:31-35.
- Saby, S., Diafer, M. and Chen G-H. 2002. Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process. *Wat. Res.* 36:656-666.
- Seo, J. W., Han, J. S., Ahn, C. M., Min, D. H., Yoo, Y. S., Yoon, S. U., Lee, J. G., Lee, J. Y., and Kim, C. G. 2011. Study on characteristics of solubilization for sewage sludge using electronic field and ultrasonification. *J. Korean Society of Environmental Engineers.* 33:636-643.
- Thomas, L., Jungschaffer, G. and Sprsslre, B. 1993. Improved sludge dewatering by enzymatic treatment. *Wat. Sci. Tech.* 28(1):189-192.
- Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M. and Neis, U. 2001. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Wat. Res.* 35(8):2003-2009.
- Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F. and Verstraete W. 2000. Anaerobic digestion of ozonized biosolids. *Wat. Res.* 34(8):2330-2336.