

생물학적 슬러리 반응조를 이용한 PAHs 오염 퇴적오니의 처리
Treatment of PAHs contaminated sediments using a slurry reactor

배범한 · 이성재* · 박규홍* · 조경숙** · 정연규***

경원대학교 토목환경공학과
* 중앙대학교 토목공학과
** 이화여자대학교 환경공학과
*** 연세대학교 도시공학과
(e-mail : bhbae@mail.kyungwon.ac.kr)

ABSTRACT

A lab-scale slurry reactor was developed for the treatment of contaminated sediments with polycyclic aromatic hydrocarbons (naphthalene, phenanthrene). In this system, range from 85 to 95% of PAHs with 2~3 rings were degraded within 11days. Higher naphthalene degradation(94.05%) over phenanthrene degradation(87.07%) was probably due its higher solubility. Both compounds were not detected in aqueous phase after 7days and only 26.8% of naphthalene and 49.1% of phenanthrene were biodegraded. Removal TPH(Total Petroleum Hydrocarbon) concentration in solid after 11days of treatment was 46%.

Key words : Slurry Reactor, PAHs, TPH

I. 서론

슬러리 반응조를 이용한 오염된 토양, 슬러지 및 퇴적오니의 생물학적 정화기술은 유기성 오염물의 분해 및 독성제거를 위하여 미생물의 생물학적 작용을 이용하는데, 물질전달율의 향상과 오염원-미생물의 접촉증가로 오염원을 신속하게 분해할 수 있어 경제적 및 기술적 측면에서 유리하다.⁽¹⁾ 본 연구에서의 오염대상물질인 PAHs는 2개 이상의 벤젠 고리로 이루어져 있는데 암 또는 돌연변이를 유발하는 등 유해성이 있는 것으로 알려져 있으며, 미국 EPA에서는 129개의 priority pollutions중 16개의 PAHs를 지정하고 있다.⁽²⁾ PAHs는 유기물이 탈 때 언제든지 형성될 수 있는 물질로서 자연적인 화재등에 의해서도 발생된다. 본 연구에서는 정립된 분석방법론에 따라 PAHs

로 오염된 토양을 정화하기 위한 생물학적 슬러리 반응조의 적용가능성을 연구하여 pilot-scale로의 정화사업 수행 및 토양환경 복원공법의 설계시에 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

본 연구에 사용된 퇴적오니는 인천시 남동공단 유수지의 퇴적오니를 채취하여 사용하였다. 그러나, 유수지 퇴적오니의 오염이 매우 심하여 팔당호 퇴적오니와 1:1 비율로 혼합하여 사용하였다. PAHs의 농도를 증가시키기 위하여 습식 체거름법으로 0.177mm의 체를 통과시킨 후, naphthalene과 phenanthrene 일정농도를 투여하여 3일 동안 교반한 뒤 사용하였다. 그림 1과 같이 슬러리 반응조는 총 용량 55L, 작업용량 36L로 1cm 두께 투명아크릴 재질의 직사각형으로 제작하였고, 반응조에 주입되는 공기량은 compressor와 유량계를 이용하여 일정하게 조절하였다. 또한, 반응조내 상향류와 하향류의 원활한 흐름을 위해 직경 10cm의 프로펠러를 상부와 하부에 각각 설치하였으며, foaming 현상을 방지하기 위해 직경 15cm의 프로펠러를 상단에 부착하였다. 교반속도는 충전슬러리가 반응조내에서 균일성을 유지할 수 있고, 침전물이 형성되지 않도록 조정하였으며, 폭기량은 2L/min이었다. 식종미생물은 하수처리장 포기조 반응슬러지를 사용하여 퇴적오니내 유기물 및 PAHs에 순응시켰다. 모든 실험공정은 실험실내 상온($20\pm 5^{\circ}\text{C}$)에서 수행되었고, 반응조의 운전기간은 39일 이었다. 오염토양내 PAHs 및 TPH 분석은 EPA Method SW 846⁽³⁾을 기본으로 일부 수정하여 이용하였는데, 고형물 시료내의 PAHs 측정은 Soxhlet Extractor, Chromatographic column, Kuderna-Danish Concentrator등을 사용하여 추출, 농축, 정제, 재농축의 순서로 전처리한 후, 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 장착되어있는 가스크로마토그래피(GC)를 이용하여 분석하였다. 분석에 사용된 column은 내경 0.53mm, 고정상 두께 0.5 μm , 길이 30m의 사양을 가진 RTX-5 capillary column을 이용하였으며, GC는 splitless 상태에서 승온 프로그램으로 운전되었고, 오븐온도는 초기온도 40 $^{\circ}\text{C}$ (6분)에서 최종온도 300 $^{\circ}\text{C}$ (5분)까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 상승률로 프로그래밍 되었으며, 주입구 온도 및 검출기온도는 모두 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정되었다. 액상 시료내의 PAHs 측정은 시료 2mL을 15,000rpm에서 원심분리 시킨 뒤 상정액을 hexanes으로 추출한 후 GC를 이용 분석하였으며, TPH는 고형물시료와 동일하게 추출, 농축, 정제, 재농축의 순서로 전처리 한 후 GC/MS를 이용 분석하였는데, 분석에 사용된 column은 내경 0.25mm, 고정상 두께 1.0 μm , 길이 30m의 사양을 가진 DB-5 capillary column을 사용하였다. GC/MS는 splitless 상태에서 승온 프로그램으로 운전되었는데, 오븐온도는 초기온도 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분간 유지한 후 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 100 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하고 다시 275 $^{\circ}\text{C}$ 까지 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

으로 승온한 후 5분간 유지하였으며, 주입구 온도는 280℃, transfer line 온도는 250℃로 각각 설정되었다. 상기 모든 실험공정에 있어서 QC/QA를 위하여 분석에 사용된 시약은 pesticide grade 혹은 이와 동일한 등급을 이용하였고, 초자 기구는 Pyrex glass 제품을 사용, 실험공정하에 발생할 수 있는 모든 오염원으로부터 방지하여 분석의 신뢰도를 높였다.

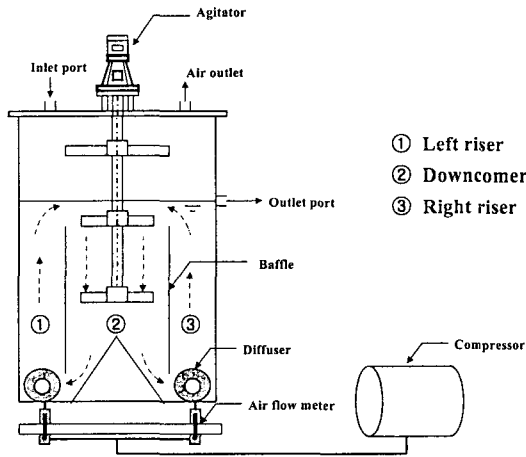


그림 1. 슬러리 반응조 모식도

표 1. 슬러리 반응조 운전조건

Parameter	condition
Temp.(℃)	25±5
Mixing speed(rpm)	200
Aeration rate(L/min)	2.0
pH	7.2
Dissolved Oxygen(mg/L)	>2.0
Total Solid(%)	10
Nutrient addition	
phosphate buffer solution	○
mineral salts medium	○
Microorganism addition	○

III. 결과 및 고찰

생물학적 슬러리 반응조의 운전을 통해 그림 2와 같이 PAHs로 오염시킨 토양을 11일 이내에 naphthalene은 94.05%, phenanthrene은 87.07%로 처리할 수 있었으며, 분해속도는 ring 2개인 naphthalene이 ring 3개인 phenanthrene보다 빨랐다. 이는, naphthalene의 용해도가 phenanthrene에 비해 매우 높기 때문인 것으로 생각된다. PAHs중 액상내 naphthalene과 phenanthrene의 시간에 따른 농도변화를 보면 그림 3과 같이 7일 이후 모두 검출되지 않았으며, 각 PAHs 용해도(naphthalene : 32mg/L, phenanthrene : 1.18mg/L)⁽⁴⁾ 보다 낮게 유지되었고, 초기에 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 이것은 초기에 PAHs가 액상으로 용해되다가 미생물의 섭취에 의해 그 농도가 감소한 후 steady state에 도달한 것으로 보인다. 슬러리 반응조내 오염원의 분해를 위한 물질수지(mass balance)는 초기오염농도와 시간경과에 따라 고형물에 흡착(sorption)된 오염원 농도변화, 그리고 기초실험을 통한 휘발(volatilization)정도를 측정하여 파악하였는데, 생분해도(biodegradation)는 이 차이에 의해 계산되었다. 그 결과 naphthalene은 휘발도(50.5%)>생분해도(26.8%)>고형물흡착(22.7%) 순의 크기로 나타났으며, phenanthrene은 생분해도(49.1%)>고형물흡착(29.5%)>휘발도(21.4%)의 순을

보였다. TPH의 경우 그림 4와 같이 초기에는 고형물에 흡착(adsorption)되었으며, 미생물에 의한 분해가 진행되면서 일부 탈착(desorption)되는 경향을 보였고, 11일 경과 후 TPH의 농도는 46% 감소되어 PAHs의 분해속도에 비해 느리게 나타났다. TPH의 1차 분해율을 적분한 선형회귀선에 대입하여 TPH의 분해율이 시간경과에 따른 TPH 농도에 대해 1차 함수임을 알 수 있었으며($R^2=0.92$), 그 결과 1차 분해속도상수(k) 및 반감기($t_{1/2}$)는 0.0553day^{-1} , 3.58days로 각각 산출되었다. 또한, 슬러리 반응조내 유기물의 특성을 파악하기 위하여 CODcr 농도를 고형물(solid)과 액상(aqueous)으로 나누어 측정하였는데, 그림 5와 같이 대부분 유기물이 액상보다는 고형물에 흡착됨을 알 수 있었으며, 시간경과에 따라 고형물과 액상 유기물은 큰 변화를 보이지 않았다.

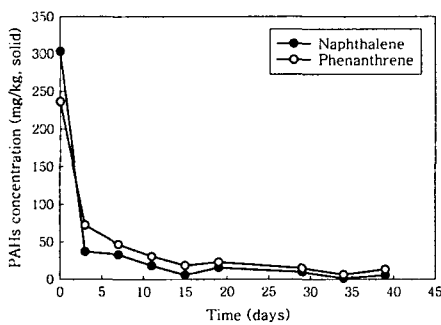


그림 2. 반응조내 고형물 PAHs의 변화

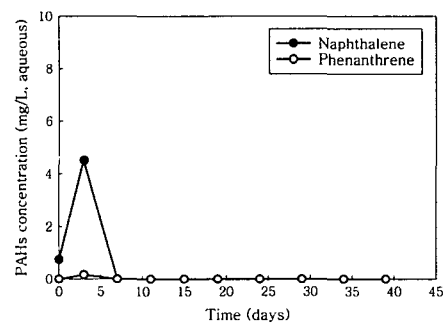


그림 3. 반응조내 액상 PAHs의 변화

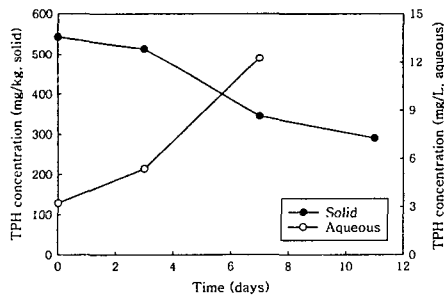


그림 4. 반응조내 TPH의 변화

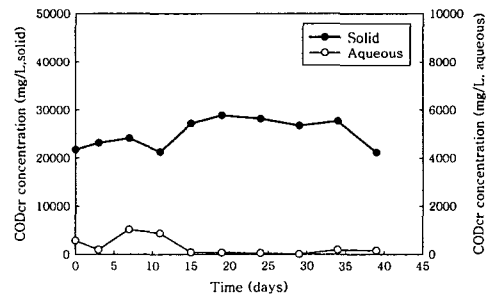


그림 5. 반응조내 CODcr의 변화

참 고 문 헌

- 1) U.S.Environmental Protection Agency, "Innovative Methods for Bioslurry

- Treatment” , Emerging Technology Summary, EPA/540/SR-96/505, August(1997).
- 2) Barbas. J. T., Sigman. M. E., and Dabestani. R., “Photochemical Oxidation of Phenanthrene Sorbed on Silica Gel” , Environ. Sci. Technol., Vol. 30, No. 5, pp. 1776~1780(1996).
 - 3) U.S.Environmental Protection Agency, “Test Method for Evaluating Solid Waste” , 3rd edition(1996).
 - 4) U.S.Environmental Protection Agency, “How Heat can Enhance In-situ Soil and Aquifer Remediation : Important Chemical Properties and Guidance on choosing the Appropriate Technique” , Ground Water Issue, EPA/540/S-97/502, April(1997).