

환경독성

Bioventing 공법에서 TPH 제거에 대한 특징

김영임* · 이국의** · 이용희*** · 이동환*** · 김대환****

*(주)한신환경, **동의과학대학 의무행정과

동의대학교 기초과학연구소 및 화학과, *동의의료원 기획과

〈초록〉

Bioventing efficiency was compared in a continuous and an intermittent(6hr injection and 6hr rest) air injection mode. Two lab-scale columns which packed with 5kg of soil artificially contaminated by diesel oil were operated. The columns were maintained at the $25^{\circ}\text{C}\pm 2.5$ in order to minimize the effect of exterior temperature variation. The flow rate of air injection mode were maintained constantly at the flow rate of 10ml/min. The moisture of the columns was stably maintained at 60~80% of field capacity. The nutrient compounds were added to make C : N : P ratio as 100 : 10 : 1. The continuous and intermittent injection modes showed 67.56% and 69.63% reduction of initial TPH concentration during 90 days, respectively. The loss of diesel oil by volatilization in the continuous and intermittent injection modes were about 5% and 1%, respectively.

1. 서론

지금까지 우리나라에서는 환경오염을 주로 수질 및 대기오염 부분에만 대처해 왔는데 최근에서야 토양오염에 대해서도 많은 관심을 기울이고 있다. 토양오염은 환경에 대한 그 영향이 느리게 나타나는 특성 때문에 주유소, 지하 유류저장소 및 군부대로부터 유출되는 각종 유류가 토양에 흡착되거나 비수용성 액체상태로 남아 토양과 지하수에 장기적인 오염원이 되고 있다. 이러한 유류오염물 중에서도 토양오염의 주된 원인이 되고 있는 디젤(diesel)은 휘발성과 용해도가 낮은 것에 비해 생분해도가 높기 때문에 생물학적 처리법이 많이 이용된다. 생물학적으로 오염토양을 정화시키는 방법은 자연상태에서 진행되는 생분해과정을 이용하는 것으로 산소를 별도로 공급하거나 결핍영양분을 제공, 또는 오염물질의 분해에 적절한 미생물을 제공해서 인위적으로 처리속도를 증진시키는 방법이다. 오염토양 생물학적 복원기술

(bioremediation)은 미생물을 이용해서 유해성 유기물을 미생물체(biomass), 이산화탄소 또는 물로 무해화 처리한 것이기 때문에 물리화학적 처리에 비하여 경제적인 점과 2차오염이 없는 환경 친화적인 방법이라는 이유로해서 선진국에서 많이 사용되고 있으며, 이러한 생물학적 정화기술의 연구개발이 현재 활발하게 진행되고 있다. 그래서 퇴비화(composting)나 토양경작법(landfarming)에 대한 연구들이 많이 진행되고 있다. 그러나 이러한 공법들은 모두 오염토양을 굴착하여 처리하는 지상(ex-situ) 기술로서 토양을 굴착하는 데에 많은 토공비가 소요될 뿐만 아니라 넓은 부지의 오염토양이나 건축 구조물들이 들어서 있는 주 요소에 적용하는 데에는 한계가 있다. 그러므로 오염부지를 굴착하지 않고 처리하기 위한 지중(in-situ) 기술들에 의한 정화가 필요하다. 본 연구에서는 비휘발성 유류물질인 디젤을 지중에서 비교적 빠른 시간에 효과적으로 처리할 수 있는 대안기술을 개발하기 위해 bioventing공법을 이용해서 venting mode(모드)에 대한 비교를 수행했다. 그리하여 경제적이고 효율적인 모드를 제시하여 실제 유류오염지역에 대한 적용성에 대한 기초자료로 삼고자 한다.

2. 재료 및 방법

사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 그리고 운전조건은 Table 1과 같이 했다. 이때 연속식의 측정간격은 15일 간격, 간헐식은 30일 간격으로 측정하였으며, 사용된 실험토양의 특성은 Table 2와 같으며, Table 3은 질소 및 인 성분의 기타 영양원이 존재하는 지를 알아본 것이다. 그리고 Table 4에 나타낸 GC 운전조건으로 추출시료를 분석했다.

3. 결과 및 고찰

1. Venting 모드에 따른 TPH 농도변화 - Figure 2에서는 수분함량이 수분보유능력의 60%, C:N:P비가 100:10:1이며 사질토양에 간헐 venting 모드가 TPH분해에 미치는 영향을 보여주고 있다. 반응 90일 동안 연속식과 비교하여 간헐식 모드가 TPH분해에 매우 효과적이었다. 초기농도 7345mg/kg에서 반응 90일째에는 2230mg/kg으로 제거율은 69.63%이었다. 반면 연속식 조건에서는 반응 90일째 농도가 2291mg/kg이며 제거율은 간헐식에 비하여 상대적으로 낮은 67.56%이었다. 이와 같이 간헐적 주입이 연속식보다 빠른 TPH분해를 보인 것은 공기가 주입되지 않은 시간으로 인한 정치식 pile system에서의 혐기적 상태가 영향을 미친 것으로 생각된다. Table 5는 오염된 토양에서 venting 모드 변화에 따른 TPH 분해제거 속도를 반응차수 1차로 나타내었을 때의 분해속도상수와 반감기를 비교하여 나타낸 것이다. 반응일수 동안 TPH 분해를 1차반응으로 가정하였을 때 간헐식 조건에서의 상관계수(R2)가 연속식 조건에 비해 상대적으로 높은 99%이었다. TPH제거율과 분해속도상수를 종합적으로 비교하여 보았을 때 간헐주입이 연속주입에 비하여 더 효율적인 공정인 것으로 생각된다. 따라서 하루에 12시간씩(6hr injection/6hr rest)를 주입한 간헐식 venting 모드를 적용하여도 bioventing 모드에 따른 blower/pump의 에너지 및

운전비용을 저감시킬 수 있을 것으로 생각된다.

2. Venting 모드에 따른 노르말알칸(n-alkane)과 이소프레노이드(isoprenoid)의 반응속도 상수의 비교 - Figure 3은 영양염류가 첨가되었으며, 공기량 10 ml/min의 주입조건에서 연속식과 간헐식 모드를 비교하기 위해 반응 90일 동안 공기주입 모드에 따른 노르말알칸류와 이소프레노이드의 비에 대한 변화를 살펴본 것으로 연속식과 간헐식의 둘 다의 경우, 디젤 내 TPH의 구성성분인 노르말알칸류와 이소프레노이드의 농도변화를 동력학적 모델중 오염물질의 분해해석에 편한 동력학 1차반응으로 가정해서 비선형회귀분석법으로 계산한 1차 분해속도상수를 비교하여 나타낸 것이다. 연속식에서는 개별성분의 1차분해속도상수의 상관관계값(R^2)이 n-C₁₀에서 n-C₁₇까지 98%이상을 보였으나 n-C₁₇이상에서는 상관관계 값이 85~90%를 보여주었다. 반면 간헐식에서는 상관관계값이 평균 95%이상을 보였다. 이상 두 venting 모드를 분해속도상수로 비교하였을 때 간헐식의 분해속도상수 값(k)이 연속식에 비하여 상대적으로 높음을 나타냈다.

- 3-5. TPH제거에 대한 제거, 분해, 휘발의 상관관계 - Figure 4는 영양염류가 첨가된 연속유량 10 ml/min과 간헐식 venting 모드에서 얻은 TPH제거량을 휘발과 분해의 비율로 나타낸 것으로 공기유량 10 ml/min로 연속주입한 경우와 10 ml/min으로 6hr의 주기로 간헐적 주입을 한 것이다. 이때 실험일수는 90일로 연속식의 경우도 90일까지의 데이터를 기준한 것이다. TPH 총제거량은 연속식과 간헐식 각각 67.56%, 69.63%로 간헐식이 다소 높았다. 생분해로 여겨지는 분해율은 연속식의 경우 62.43%, 간헐식은 69.2%로 간헐식이 연속식보다 6.8%높았으며, 특히 휘발에 의해 저감되는 양은 간헐식이 연속식보다 4.3%적었다. 그리고 연속식의 휘발량이 많았는데 이는 주입 공기량의 증가에 의해 휘발되는 volatile organic compounds(VOCs)의 양이 증가했기 때문이라 생각된다. 간헐식 주입보다 연속식 주입이 휘발에 의해서 TPH의 제거가 증가된 것이다. 이는 주입되는 공기유량이 반응기 내에서 연속식보다 간헐식에 더 오래 체류하므로 인하여 유류를 분해하는 미생물과의 접촉이 많아서 생분해라고 여겨지는 비율이 다소 상승한 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 효과적인 venting 모드를 개발하기 위해 bioventing 공법을 연속식, 간헐식으로 나누어서 운전한 후, 그 결과를 비교했다. 반응 90일동안 두 venting 모드 별로 TPH 분해를 1차반응으로 가정하여 상관계수(R^2)를 비교해 본 결과, 간헐식 조건이 연속식에 비하여 상대적으로 높은 99%였기에 간헐식 조건에서 TPH분해가 1차 반응인 것으로 생각된다. 또한 간헐식과 연속식에서 90일 동안의 TPH제거율이 각각 69.63%, 67.56%을 나타냈다. 두 venting 모드의 분해속도상수를 비교해보면 간헐식이 연속식에 비해서 상대적으로 높았다. venting 모드에 따른 TPH분해 및 휘발의 관계에서도 연속식 조건에서는 5%의 휘발이 나타났고 간헐식 조건에서는 휘발에 의한 제거가 1%로 낮았지만 생분해도는 높았다.

〈참고문헌〉

1. Hwang Eui-Young,(1999), Bioremediation of diesel-contaminated soil using simulated composting process. Konkuk University.
2. Margesin, R., Schinner F., (2000), Monitoring of bioremediation by soil biological activities, Chemosphere 40, 339-346.

Table 1. Operation conditions in continuous and intermittent mode.

| Operation mode | Operation condition | | | | |
|--------------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| | Initial TPH Concentration (mg/kg) | Temperature (°C) | Field Capacity (80%) | Nutrient (C : N · P) | Electron acceptor |
| Intermittent (10 ml/min) | 7,345 | | | | |
| | | 25 | 60-80 | 100.10:1 | Air |
| Continuous (10 ml/min) | 7,064 | | | | |

Table. 2 Characteristics of the experimental soil samples.

| Parameter | Sample soil |
|--------------------------|--------------------------------|
| Soil Texture | Sand (Sand: 94.5%, Salt: 5.5%) |
| Soil pH | 6.8±0.3 |
| Field Capacity (cm/m, %) | 15.5~16.5 |
| Soil Porosity(%) | 46.5~49.3 |
| Organic matter(%) | 2.16~2.38 |
| Particle Density(g/cc) | 2.13 |
| Bulk Density (g/cc) | 1.14 |
| N(g/kg) | 0.05g/kg |
| P(g/kg) | 0.26g/kg |

Table 3. Chemical composition of the soil by x-ray fluorescence spectrometer.

| Constituent | Value(%wt) | Constituent | Value(%wt) |
|--------------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| S ₂ O ₂ | 61.235 | TiO ₂ | 0.512 |
| Al ₂ O ₃ | 22.541 | Y ₂ O ₃ | D |
| Fe ₂ O ₃ | 4.124 | SrO ₂ | D |
| MnO | 0.123 | Y ₂ O ₃ | D |
| CaO | 0.745 | ZnO | D |
| MgO | 0.654 | ZrO ₂ | 0.12 |
| K ₂ O | 3.156 | Rb ₂ O | D |
| Na ₂ O | 3.654 | SUM | 99.98 |
| P ₂ O ₅ | 0.089 | L.O.I. | 3.026 |

Table 4. Conditions of a gas chromatography.

| Parameter | Value |
|-------------------------------------|---|
| Gas chromatography/Data system | HP5890 Series II /HP3365 |
| Injection/Detector port temperature | 300 °C/320 °C |
| Carrier gas/Carrier flow-rate | Helium/1.0ml/min constant flow |
| Column | 50m Length(5%PH ME Siloxane) 0.32mm I.D., 0.17 μ m film thickness |
| Temperature | 50 °C initial temperature; 5min hold at initial temperature 5 °C/min ramp to 320 °C final temperature; 10min hold at final temperature |
| Detector | Flame ionization detection(FID) |

Table 5. Comparison of residual TPH degradation kinetic parameters calculated on the first order kinetic equation at various air flow managements.

| Condition | | First order | | |
|------------------------|-----------|-------------|----------------|-----------------|
| Venting mode | flow rate | k(1/day) | R ² | Half-life (day) |
| Continuous injection | 10 ml/min | 0.0117 | 0.97 | 59 |
| Intermittent injection | 10 ml/min | 0.013 | 0.99 | 53 |

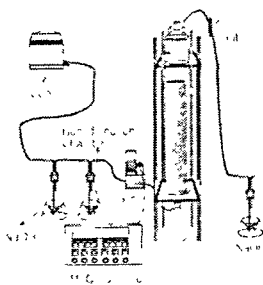


Figure 1 Schematic diagram of lab-scale bioventing system.

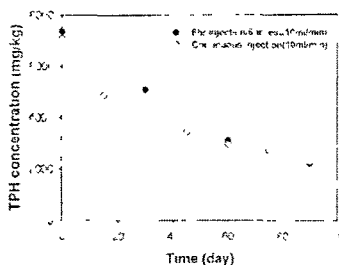


Figure 2 Variation of residual TPH concentration in intermittent injection and continuous injection experiments at 10ml/min.

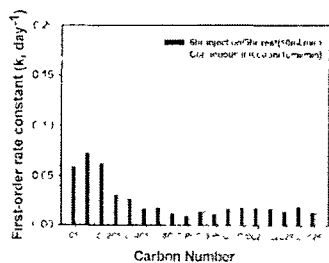


Figure 3. Comparison of the first-order rate constants for n-alkanes and isoprenoids computed by nonlinear regression. Values are the means of three replicates.

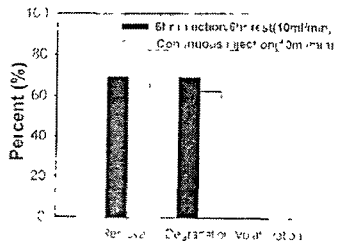


Figure 4 Correlation among removal, degradation, and volatilization of TPH in bioventing columns with adding nutrients. comparison of intermittent injection and continuous injection experiments at 10ml/min.