

개량된 이탄과 유기성 슬러지를 이용한 유류오염토양 분해제 개발

김수홍¹ · 이창한² · 서정호*

울산과학기술대학 환경생활화학학과, ¹(주)에스지알테크, ²부산가톨릭대학교 환경공학과

Development of Degradation Agent for Oil Contaminated Soil using Modified Peat Moss and Organic Sludge

Soo Hong Kim¹, Chang Han Lee², and Jung Ho Suh*

Department of Environmental & Life Chemistry, Ulsan College, Ulsan 680-749, Korea

¹SGR TECH Corp., Ulsan TP, Ulsan 681-802, Korea

²Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Pusan 609-757, Korea

Abstract Oil degradation agent was developed with organic sludge and modified peat moss (MPM) to recover oil contaminated soil. Waste sludge discharged from wastewater treatment plant of chemical plant in Ulsan National Industrial Park was used as organic sludge, and MPM was purchased. Organic sludge was adequate to use as growth medium for microorganism, the surface of MPM had porous structure which could enhance the cultivation condition of oil degradation microorganisms. Water contents and TPH variation with time were observed to investigate the degradation capacity of developed degradation agent. Water contents were rapidly decreased with higher contents of MPM, however, in case of TPH, high MPM content decreased the degradation capacity. Therefore, it was recommended that the content of MPM was controlled to below 10% in degradation agent as mixing organic sludge with MPM.

Keywords: degradation agent, organic sludge, modified peat moss, water content, TPH

서 론

유류는 휘발성이 큰 가솔린 (C₄~C₁₀)과 끓는점이 160~250°C정도인 등유 (C₉~C₁₃) 및 끓는점이 200~370°C정도인 경유 (C₁₀~C₂₈)로 구분할 수 있으며, 이들을 총칭하여 TPH (Total Petroleum Hydrocarbon, 석유계 총탄화수소)라 한다. 일반적으로 TPH는 주로 경유 (diesel)를 의미하며 BTEXs (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene) 보다는 휘발성이 떨어지며 생분해도 (Biodegradability)가 낮은 특성을 가지고 있다. 또한 TPH에 의한 오염은 대표적으로 디젤유 (diesel

oils)에 의한 오염으로 예측할 수 있으며, 따라서 실제 디젤유의 분석도 TPH의 분포도를 이용하는 경우가 많다.

유류오염토양의 처리기술은 일반적으로 생물학적 분해법, 토양경작법, 바이오파일법 등과 같은 생물학적 처리방법과 토양세척법, 토양증기추출법, 용제추출법 등과 같은 물리·화학적 처리법으로 나뉘지만 [1], 보다 효과적인 유류오염토양의 처리를 위해 특정 유류분해 미생물을 사용하여 분해능을 증가시키거나 [2,3], 강산화제를 이용하여 유류오염토양을 세척하기도 한다 [4].

수처리공정에 대표적으로 사용되는 표준활성슬러지 처리시 발생하는 유기성 슬러지는 수분함량이 95% 미만이거나 고형물 함량이 5% 이상인 것으로, 다량의 미생물이 존재하므로 생분해성이 높고 탈수능도 비교적 좋은 것으로 알려져 있다 [5]. 그러나 울산과 같은 대규모 석유화학단지

*Corresponding author

Tel: +82-52-279-3177, Fax: +82-52-279-3183

e-mail: josuh@mail.uc.ac.kr

에서 폐수처리의 부산물로 발생하는 유기성 슬러지는 거의 재활용되지 못하고 대부분은 해양투기 (93.1%)를 통해 처리되고 있으며, 잔량은 많은 비용을 들여 안정화 또는 감량화 처리한 후 매립·소각 등의 방법으로 최종 처분되고 있다. 유기성 슬러지의 대부분을 처리하고 있는 해양투기의 경우 런던협약 '96 의정서 발효에 대비한 해양오염방지법 개정을 통해 유기성 슬러지의 해양 배출기준이 대폭 강화되었을 뿐만 아니라, 2008년 2월부터 슬러지 발생량의 21% 해양배출금지 (제1기준 초과), 2011년 2월부터 슬러지 발생량의 79% 해양배출금지 (제2기준 초과), 2012년 1월부터는 유기성슬러지의 해양배출이 전면 금지됨에 따라 유기성 슬러지의 처리방법 다변화 및 대책방안 수립이 불가피한 실정이다. 따라서 유기성 슬러지를 재활용하기 위한 다양한 기술이 개발되고 있으나 [6-9] 아직까지 실용화되어 상용화된 기술은 많지 않은 실정이다.

본 연구는 유기성 슬러지의 효과적인 재이용을 위해, 산업공장에서 발생하는 유기성 슬러지와 개량 이탄 (modified peat moss, MPM)을 이용하여 유류로 오염된 토양을 복원시키는 유류분해 미생물제제를 개발하는 것으로, 유기성 슬러지와 MPM의 혼합비율에 따른 오염저감 효과를 고찰하였다.

재료 및 방법

유기성 슬러지

본 연구에서 유류오염토양을 제거하기 위하여 사용된 유기성 슬러지는 울산·미포 및 온산 국가산업단지에 소재한 화학공장의 폐수처리공정에서 발생한 슬러지와 부산과 울산에 소재한 하수종말처리장에서 발생하는 유기성 슬러지를 주로 사용하였다.

MPM (modified peat moss, 개량 이탄)

MPM은 수초, 이끼류와 같은 수생식물이 퇴적되어 생화학적으로 탄화된 자연분해 산물인 이탄을 불순물 처리와 건조 및 기타 첨가제 주입 공정을 거쳐 친유성을 지닌 물질로 개량한 것을 지칭한다. 본 연구에서는 유기성 슬러지의 흡수율을 저감시키고 혼합성 및 취급성을 개선하기 위한 팽화제로서 상업적으로 시판되고 있는 MPM을 구입 사용하였다.

유류 분해 실험

유기성 슬러지와 MPM의 최적 혼합비율을 결정하고 유류의 분해정도를 알아보기 위해, 유류와 유기성슬러지 및 MPM을 혼합하여 시간에 따른 유류분해 실험을 수행하였다. 유기성 슬러지 1 kg을 기준으로 MPM을 중량비 기준으로 0, 5, 10, 25%의 비율로 혼합하였으며, 0%는 유기성 슬러지만을 넣은 경우로 기준값으로 사용하였다. 25°C에서 유류 (경유),

유기성 슬러지 및 MPM을 일정비율로 혼합한 후 흡수율과 TPH를 시간에 따라 분석하였다. 자세한 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Experimental conditions of oil degradation with organic sludge and MPM

| | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| Mixing ratios (MPM/organic sludge) | 0 (only sludge), 5, 10, 25% (w/w) |
| Temperature | 25°C, incubator |
| Number of tilling (air supply) | 2 times/day |
| carbon source | diesel oil (10,000 mg/kg) |
| sampling period | each 2 days |
| experimental period | 7 days |
| analytical items | water content, TPH |

분석방법

현장 시료의 채취와 보관 및 시료의 고정 등은 수질오염공정시험기준 [10]에 따랐으며, TS (Total Solids), VS (Volatile Solids), 흡수율, COD, T-N 및 T-P 등 시료의 물리화학적 특성은 Standard Methods [11]에 따라 분석하였다. 유기성 슬러지에 함유된 탄수화물은 총탄수화물 정량법 (Phenol-Sulfuric Acid Method)으로 [12], 단백질은 Lowry법 [13]으로 측정하였으며, 유류오염 정도를 나타내는 TPH의 농도는 gas chromatography (GC-FID)를 사용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

유기성 슬러지의 물리·화학적 분석 결과

유기성 슬러지를 이용한 기능성 생물자원의 생산 및 활용에 있어서 유기성 슬러지가 가지고 있는 물리·화학적 특성 및 함유된 유해물질의 종류와 양에 대한 정보는 대단히 중요하다. 일반적으로 유기성 슬러지는 생물학적 폐수처리 과정에서 발생하는 잉여슬러지로서 대부분 미생물로 구성되기 때문에 탄수화물, 단백질 등의 유기물과 더불어 질소, 인 등의 영양물질, 각종 미량무기원소 및 생체활성물질을 다량 함유하고 있다. 본 연구에 사용된 유기성 슬러지 시료의 물리화학적 특성을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이, 사용된 유기성 슬러지의 흡수율은 73~85% 정도를 나타내었으며, TS는 11~26%로 발생한 사업장에 따라 다소 차이를 보이는 것을 알 수 있었다.

유기성 슬러지는 미생물 세포를 유지하는데 필요한 탄소, 질소, 인, 황 등의 필수 성분과 단백질, 핵산 등의 물질로 구성되어 있다. 유기성 슬러지에 함유된 유기물의 C, O, H 및 N의 비는 일반적으로 45~55%, 22~28%, 5~7% 및 8~13%이며, 이 값은 생물의 생장에 필요한 성분비와 거의 같다 [14]. 본 연구에서 사용된 유기성 슬러지 시료에 함유된 탄수화물과 단백질 함량은 각각 47~82 g/kg, 62~143 g/kg 범위에 있었으며, TKN 함량은 30~61 g/kg이었으며, TP 함량

Table 2. Physicochemical characteristics of organic sludges

(unit : g/kg dry solid)

| Types of sludges | Water content (%) | TS(%) | VS/TS ratio | COD | Total Carbohydrate | Total Protein | TKN | TP | pH |
|------------------|-------------------|-------|-------------|-----|--------------------|---------------|------|------|-----|
| A | 82.8 | 17.2 | 0.84 | 418 | 50.4 | 112.2 | 50.7 | 20.4 | 7.5 |
| B | 73.1 | 26.9 | 0.79 | 310 | 47.7 | 98.7 | 61.1 | 11.8 | 7.1 |
| C | 84.3 | 15.7 | 0.55 | 355 | 68.1 | 150.3 | 43.6 | 15.1 | 7.3 |
| D | 89.9 | 11.1 | 0.74 | 261 | 66.9 | 62.0 | 37.7 | 25.6 | 6.9 |
| E | 84.7 | 15.3 | 0.78 | 420 | 81.5 | 75.8 | 45.5 | 25.7 | 7.0 |
| F | 81.5 | 18.5 | 0.57 | 406 | 80.5 | 89.4 | 41.9 | 18.8 | 7.5 |
| G | 74.6 | 25.4 | 0.67 | 467 | 58.6 | 128.1 | 32.3 | 28.9 | 6.5 |
| H | 82.3 | 17.7 | 0.56 | 491 | 51.0 | 142.5 | 30.9 | 27.8 | 6.7 |

Table 3. Analytical results of organic sludge

| Item | Pb | Cu | Cd | Cr ⁶⁺ | As | Hg | CN | Org-P | TCE | PCE | Oil |
|----------|------|-----|-----|------------------|-----|--------|-----|-------|-----|-----|-------|
| Criteria | 3.0 | 3.0 | 0.3 | 1.5 | 1.5 | 0.0005 | 1.0 | 1.0 | 0.3 | 0.1 | 5% |
| Results | 0.04 | ND | ND | 0.14 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.17% |

ND : not detected.

은 11~28 g/kg으로 나타났다. 이상과 같은 유기성 슬러지의 물리·화학적 조성 분석 결과, 유기성 슬러지에는 미생물 생장에 필요한 필수 영양분을 거의 갖추고 있으며, 유류에 오염된 토양을 분해하기 위한 기능성 미생물의 배양을 위한 배지로 충분히 활용될 수 있음을 알게 되었다.

지정폐기물성분 분석 결과

유기성 슬러지를 재활용하기 위해서는 일반폐기물로 분류되어 배출되어야 하며, 만약 지정폐기물로 분류될 때는 재활용하는데 많은 제약이 따르게 된다. 따라서 본 연구에서는 실험에 사용된 유기성 슬러지 중 가장 많은 유기성 슬러지를 배출하는 A 업체의 슬러지에 대해 지정폐기물 성분 함량 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3의 결과에서 보면, 지정폐기물 11개 항목 모두 기준치를 넘는 항목이 없으므로 일반폐기물로 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

MPM 분석결과

유기성 슬러지와 혼합하여 유류 분해제로 사용할 수 있도록 하기 위한 팽화제로 MPM을 사용하기 위하여, 구입한 MPM의 물리·화학적 분석과 성분 분석을 실시하였다.

Table 4에 MPM의 물리·화학적 분석 결과를 나타내었다. MPM은 대부분 유기화합물이며 부식산과 갈탄도 섞여 있는 것으로 나타났으며, 양이온 교환능도 상당히 있는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 MPM은 리그닌, 셀룰로오스, 휴믹산 및 무기영양원을 다량 함유하고 있는 다공성 물질로 알려져 있어 미생물 보존 및 산소수분 보유력이 높아 미생물이 성장할 수 있는 환경을 유지할 수 있을 것이라 생각된다. 본 연구에 사용된 MPM의 성분 함량 분석 결과를 Table 5에 나타내었으며, 표면 SEM (Scanning electron microscope) 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Table 5에서 보면, 유기물을 제외한 대부분은 SiO₂로 구성되어 있으며, Al 이나 Na 성분도 소량 함유되어 있으나 기타 중금속은 거의 함유하지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 MPM을 팽화제로 이용하여 유류 분해제를 제조하더라도 중금속 오염 문제 등은 야기되지 않을 것이라 판단된다. Fig. 1의 MPM 표면 사진을 보면, 흡착제나 탈취제로 많이 사용되는 활성탄과 유사한 다공구조를 가진 것을 알 수 있다. 일반적으로 미생물은 수용액 상 보다 고체표면에 약 10~1,000배 정도 많이 존재한다고 알려져 있다 [15]. 따라서 MPM은 유기성 슬러지를 사용하기 용이하게 하기위한 팽화제로 단순히 사용되는 것이 아니라, 유기성 슬러지내 유류분해 미생물의 서식환경을 좋게 만들고 유류와 미생물의 접촉시간을 늘여주는 역할도

Table 4. Physicochemical characteristics of MPM

| Item | Contents (dry weight base, %) |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| Organic compounds | 92~93 |
| Corrosive acid | 22.5 |
| Lignite coal | 37.05 |
| T-N | 1.05 |
| Change as CaO (mg/100 g) | 250 |
| Cation exchange capacity (mg/100 g) | 134 |
| pH(1:10 ; H ₂ O ; 20 °C) | 3.90 |

Table 5. Chemical compositions of MPM

| Component | Contents (%) | Component | Contents (%) |
|--------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------|
| SiO ₂ | 2.60 | P ₂ O ₅ | 0.03 |
| FeO ₃ | 0.03 | As ₂ O ₅ | 0.0006 |
| Al ₂ O ₃ | 0.25 | ZnO | 0.0003 |
| CaO | 0.05 | PbO | 0.0006 |
| MgO | 0.04 | CuO | 0.0002 |
| Na ₂ O | 0.30 | CrO ₃ | 0.0002 |
| K ₂ O | 0.04 | CdO | 0.0001 |

할 것으로 생각된다.

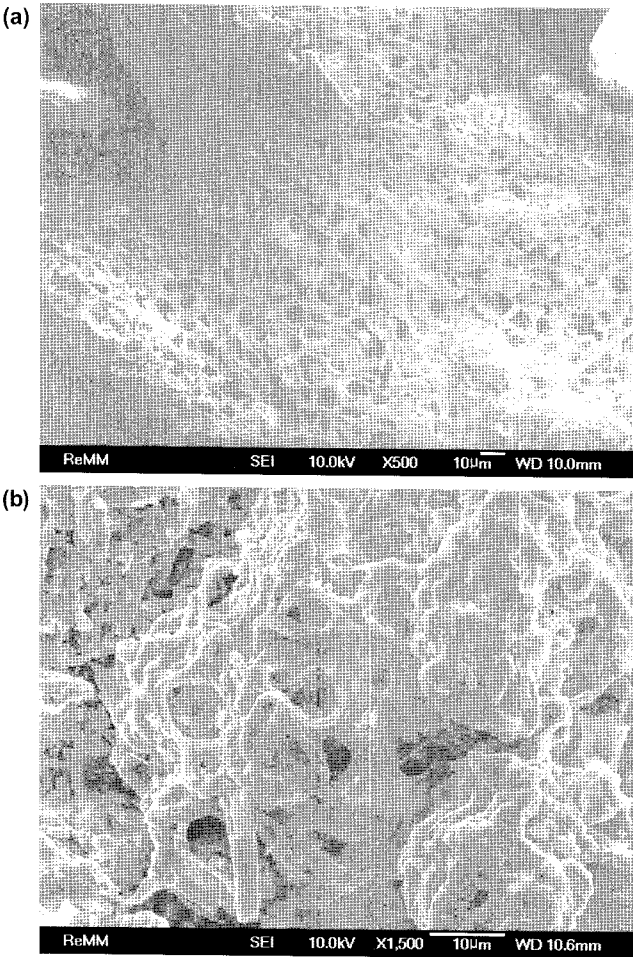


Fig. 1. Scanning electron microscopic image of MPM surface (a: x500, b: x1,500).

유류 분해시 함수율 변화

Fig. 2에 유류 분해시 MPM (팽화제) 혼합비율에 따른 시간별 함수율 변화를 나타내었다. 일반적으로 유류 분해시 분해 미생물 성장에 수분이 미치는 영향은 매우 크며, 최적의 함수율이 50~60%로 알려져 있다. 함수율이 70%이상 일 경우에는 산소가 공급이 원활하지 않고, 30%이하일 경우에는 수분이 부족하여 미생물 성장이 저해되는 것으로 알려져 있다 [16]. Fig. 2에 나타난 것처럼, 팽화제를 혼합하지 않은 대조군은 초기 71%에서 66.5%로 함수율의 변화가 거의 없었으며, 실험하는 사이 뭉침 현상이 빈번히 발생하였다. 그러나 팽화제를 5~25% 함유한 슬러지의 경우, 함수율이 급격히 떨어졌다. 특히 팽화제를 25% 함유한 슬러지의 경우 함수율이 초기 51%에서 29%까지 떨어져 오히려 미생물의 성장에 저해 요인이 될 정도를 나타내었다. 따라서 팽화제의 함유량이 높아도 함수율이 떨어져 미생물의 성장과 유류 분해 효과는 떨어질 것으로 판단되었다.

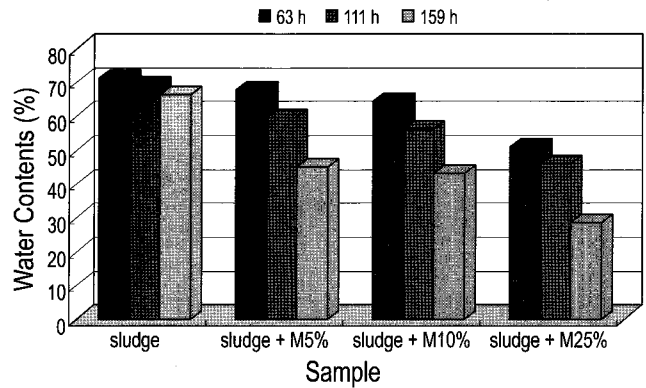


Fig. 2. Water contents changes with degradation time.

유류 분해시 TPH의 변화

Fig. 3에 팽화제를 혼합한 슬러지의 분해능을 알아보기 위하여 시간에 따른 유류의 TPH 농도 변화를 나타내었다. 시간이 경과할수록 TPH 농도는 감소하였으며 159 h (약 7일)이 경과한 후에는 대조군을 제외한 MPM의 혼합비율과 상관없이 토양환경보전법에서 규제하는 “나지역” 우려기준인 2,000 mg/kg 보다 낮게 나타났다. 특이한 것은 팽화제 함유량이 10%와 25%의 경우, 시간이 경과함에 따라 5% 함유한 경우보다 TPH 농도가 높게 나타나, 팽화제를 많이 혼합하여도 유류 분해능은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이것은 앞의 Fig. 2에서 나타난 것처럼, 팽화제를 많이 혼합하면 슬러지내 수분이 미생물의 생육에 필요한 양보다 오히려 적어져 미생물의 성장이 저해된 것으로 판단된다. 따라서 MPM을 팽화제로 사용하여 슬러지와 혼합할 때는 10% 이내로 혼합하는 것이 미생물 생육에 좋은 것으로 생각된다.

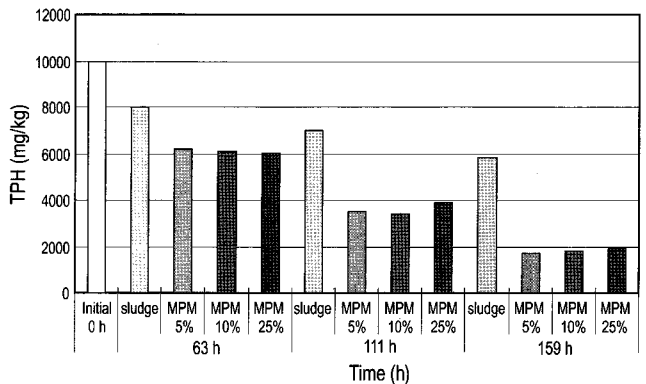


Fig. 3. TPH concentration changes with degradation time.

결론

유기성 슬러지와 MPM을 혼합하여 유류오염토양을 복원하기 위한 유류분해제를 제조하였다. 유기성 슬러지는 울산

산업단지내 화학공장의 폐수처리장에서 발생하는 슬러지를 이용하였으며 MPM은 시판되는 상품을 구입하여 사용하였다. 유기성 슬러지의 물리화학적 분석 결과 미생물 성장배지로 이용하기 적합하였으며, MPM의 표면은 다공성 구조로서 유류분해 미생물의 서식 환경을 양호하게 만드는 것으로 나타났다. 제조된 분해제와 유류를 섞어 분해실험을 수행하여 시간에 따른 함수율과 TPH 변화량을 관찰하였다. 함수율은 MPM의 함유량이 많을수록 빨리 감소하는 것으로 나타났으나, TPH의 경우 MPM의 함유량이 적을수록 분해량이 증가하였다. 따라서 유기성 슬러지에 MPM을 혼합하여 유류분해제를 제조할 때 MPM의 함유량이 10% 이 내가 되도록 조절해야할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 (재)울산테크노파크의 2008년 환경산업기술 개발지원사업에 의한 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

접수 : 2009년 11월 22일, 게재승인 : 2009년 12월 15일

REFERENCES

1. Kwak, M. Y. (2007) Prospect and present status of soil environmental remediation industry. *J. Korean Society of Environ. Eng.* 29: 271-274.
2. Palitt, M., P. Poketh, E. S. Upatham, and L. Tangban (1998) Biodegradation of crude-oil by soil-microorganisms in the tropic. *Biodegradation* 9: 83-90.
3. Hong, S. C., G. J. Kim, S. W. Lee, S. H. Chae, S. T. Oh, C. H. Lee, and Y. Y. Chang (2008) Application of in-situ thermal desorption coupled with thermophilic hydrocarbon-degradable microbial consortia for the remediation of hydrocarbon-contaminated soils. *J. Korean Society of Waste Man.* 25: 484-491.
4. Hwang, J. H., W. J. Choi, M. C. Kim, J. H. Jung, S. H. Ha, and K. J. Oh (2008) A study on soil washing for diesel-contaminated soil by using decomposition of NaOH/H₂O₂. *J. Korean Society of Environ. Eng.* 30: 999-1005.
5. Reynold L. D. (1997) *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. pp. 727-732. John Wiley & Sons, Inc., USA.
6. Ha, S. A. (2009) A study on the characteristics of combustion and manufacturing process on refuse-derived fuel by mixing different ratios with organic and combustible wastes. *J. of KORRA* 17: 27-38.
7. Na, C. K. and H. J. Park (2006) Treatment of combustible llw by thermal explosive combustion : (II) Vittrification of oxidation by-product using organic sludges. *J. Korea Society of Waste Man.* 23: 16-23.
8. So, H., K. H. Kim, N. S. Roh, and T. I. Ohm (2002) Study on the RDF combustion characteristics in rolling-great type small-size boiler. *J. Korea Society of Waste Man.* 19: 534-541.
9. Park, H. O., G. J. Kim, J. Y. Choi, F. Li, Q. Wu, S. R. Wu, J. Y. Jeong, and W. S. Shin (2007) Recycle technique development of organic sludge carbide. *J. Korea Society of Waste Man.* Autumn Conference: 7-73.
10. Ministry of Environment (2008) *Water Pollution Standard Test 2008-99*.
11. APHA, AWWA, WPCF (1991) *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed., New York, USA.
12. Song, J. Y. (2008) *Food Analysis Experiment-Phenol-Sulfuric Acid Method for Total Carbohydrates*, pp. 76-79. JINRO, Seoul, Korea.
13. Owusu-Apenten, R. K. (2002) *Food Protein Analysis* pp. 32-48. Taylor & Francis, NY, USA.
14. Metcalf and Eddy (1991) *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*. 3rd ed., pp. 367-429. McGraw-Hill, Inc., New York, USA.
15. Van Loosdrecht, M. C. M., J. Lyklema, W. Norde, and A. J. B. Zehnder (1990), Influences of interfaces on microbial activity, *Microbiology Review* 54: 75-87.
16. Bae, W. K., J. H. Bae, and J. W. Yang (2002), *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. McGraw-Hill Korea, Seoul, Korea.