

## 고형물함량 및 혼합강도가 생물반응기를 이용한 석유계탄화수소 오염토양의 처리에 미치는 영향

김수철 · 남궁 완\* · 박대원

한국과학기술연구원 수질환경연구센터  
\*건국대학교 환경공학과

### **Effects of Solids Content and Mixing Speed in Treatment of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soils using a Bioreactor**

Soo-Chul Kim · Wan Namkoong\* · Dae-Won Park

*Korea Institute of Science and Technology, Water Environment Research Center  
\* Dept. of Environment Engineering, Konkuk University*

#### **ABSTRACT**

The purpose of this study was to evaluate effects of solids content and mixing speed in treatment of petroleum hydrocarbon contaminated soils using a slurry-phase bioreactor. Performance results on slurry-phase bioremediation of diesel fuel contaminated soil were generated at the bench-scale level. The fate of TPH(Total Petroleum Hydrocarbon) was evaluated in combination with biological treatment. Abiotic and biotic fate of the TPH were determined using soil not previously exposed to compounds in diesel fuel.

The reactor volume for given throughput can be reduced by maximizing the solids content. Applications of 50% and 20% solids content(dry weight basis) were showed a little difference(57.5% : 61.6%) in biological TPH removal rate each other.

Mixing and particle suspension are critical to desorption and biological degradation. In this standpoint, this study was performed using two mixing speed. When the reactor was operated at 70rpm, it had a better result in the particle suspension and TPH removal rate than the reactor with mixer rotated at 20rpm. In the reactor applied 20rpm, it was resulted in failure of particle suspension.

Key Words : Slurry-Phase Bioreactor, Bioremediation, Diesel Fuel, TPH

## 요 약 문

본 연구의 목적은 슬러리상 생물반응기를 이용한 석유계탄화수소 오염토양의 처리에 있어서 고형물 함량 및 혼합강도의 영향을 평가하는 것이다. 디젤오염토양의 슬러리상 생물학적 처리에 대한 수행 결과는 실험실규모에서 얻어졌고 TPH(총 석유계탄화수소)는 생물학적 처리와 연관하여 평가되었다. TPH의 생물학적 및 비생물학적 거동은 디젤내의 화합물에 의해 이전에 노출되지 않은 토양을 이용하여 결정되었다.

투입량에 대한 반응기부피는 고형물함량을 최대화함으로써 줄어들 수 있다. 고형물함량 50% 및 20%를 적용한 결과 생물학적 TPH 제거율에 있어서 약간의 차이(57.5%:61.6%)를 보여주었다. .

혼합과 토양입자의 부유는 오염물의 탈착 및 생물학적 분해에 있어서 매우 중요하다. 이러한 관점에서 본 연구는 두가지 혼합강도를 이용하여 수행되었다. 70rpm을 이용한 반응기의 경우 20rpm을 적용한 반응기에 비하여 토양입자의 부유 및 TPH의 제거율에 있어서 더 좋은 결과를 나타내었다. 20rpm을 적용한 반응기의 경우 토양입자의 완전한 부유가 일어나지 않았다.

**주제어 :** 슬러리상 생물반응기, 생물학적 처리, 디젤, TPH

### 1. 서론

오늘날 급속하게 산업화되어가고 있는 우리나라는 산업활동에 수반하여 각종 유해오염물질들을 다량으로 배출하고 있다. 이들 유해오염물질들은 법적규제의 미비, 환경투자의 제한, 처리기술의 열악 등을 원인으로 하여 대기, 수질, 토양 등의 자연환경계에 부적절하게 처리처분되고 있으며 직접적·간접적 경로를 통하여 인체에 악영향을 미쳐 심각한 건강상의 위해를 야기시키고 있다. 따라서 부적절하고 불안정하게 처리처분되고 있는 유해오염물질들을 효과적, 경제적 및 안전적 측면에서 처리·제어할 수 있는 기술의 개발이 요청되고 있다. 유해오염물질들을 효과적으로 처리할 수 있는 고도처리기술의 개발은 이 분야에 대한 연구를 하고 있는 학자들과 기술자들이 당면하고 있는 가장 큰 과제중의 하나일 것이다.

물리적, 화학적 및 생물학적 공정을 기초로한 최근의 혁신적 처리기술들의 개발은 기술적, 경제적 및 정책적으로 만족할 수 있는 처리대안을 제공한다. 이러한 혁신적 기술들 중에서 생물학적 처리(biotreatment)시스템은 경제적 및 기술적 측면에서 볼 때 가장 유망한 것으로 생각된다.

슬러리상 생물반응기(slurry-phase bioreactor)를 이용한 오염토양의 처리는 비교적 새로운 처리대안이다. 슬러리상 생물반응기를 이용한 처리는 토양처리(land treatment or land farming) 및 퇴비화(composting)와 같은 토양 및 슬러지의 탈오염을 위하여 성공적으로 널리 이용되어져 온 생물학적 처리기술들의 공학적 형태변경이다. 슬러리상 생물반응기를 이용한 처리는 생물학적 상호작용 및 오염물의 분해경로 측면에서 볼 때 토양 및 슬러지에 대한 다른 생물학적 처리기술들과 유사하지만 오염물, 전자수용체, 영양소 및 미생물군집에 대한 다른 첨가제의 이용성을 증

가시킴으로써 오염물의 분해율을 실질적으로 증가시킬 수 있기 때문에 다른 처리기술들과 구별된다. 이러한 운전적 형태는 최적의 미생물활동 및 오염물의 분해율증가에 기여하는 생물학적 시스템이라고 말할 수 있다. 슬러리상 생물반응기를 이용한 기본적인 처리기구는 혼합/공기공급, 탈착 그리고 생물학적 분해순이다.

본 연구에서는 이러한 생물반응기를 이용하여 그 처리가능성을 평가하였고 관련된 영향인자를 살펴보고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 실험재료

#### 1) 대상토양

본 실험에 이용된 토양은 야외의 임의지점에서 채취하였는데 채취된 토양은 빛이 차단된 그늘진 곳에서 25일간 풍건되었다. 풍건 후 입도별로 분리된 토양중에서 입경 0.5mm미만의 토양만을 취하여 본 실험에 이용하였다. 본 실험에 이용된 토양의 특성은 Table 1에 나타나 있다.

#### 2) 처리대상물질

본 연구에서 이용한 처리대상물질인 디젤오일은 시중의 일반주유소에서 판매되는 것을 구입하여 사용하였다.

#### 3) 접종미생물(Hydrocarbon-utilizing microorganisms)의 준비

실험에 접종하기 위한 미생물의 배양은 다음과 같이 실시되었다.

토양 20g(건조중량)을 100mL유리비이커에 넣은 후 적정 pH의 유지 및 영양소공급을 위하여 인산염완충용액 80mL을 첨가하고 25℃에서 일주일간 배양하였다.

인산염완충용액의 조성은 용액1L당 0.65g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0.17g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.5g NaNO<sub>3</sub>, 0.1g MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 0.03g CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 및 미량의 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O으로 구성되었고 pH는 7.2±0.1로 유지되었다. 배양 후 TPH(Total Petroleum Hydrocarbon)를 20,000mg/kg soil에 해당하는 0.48mL(0.4g)의 디젤오일을 슬러리에 첨가하고 비이커를 폴리에틸렌필름으로 덮어씌웠다. 폴리에틸렌 필름은 수분의 손실을 방지하고 산

Table 1. Characteristics of Soil used in this Study

Sieve analysis(weight %)	> 2mm	30.8
	2 ~ 0.5	41.1
	0.5 ~ 0.075	22.6
	0.075 <	5.5
Moisture content(by gravimetric analysis, %)		16.0
pH		6.6
Volatile solids(VS, %)		5.76
CEC*(H+ meq/100g)		3.3
HUM**(cfu***/g soil)		2.6 × 10 <sup>6</sup>

\* CEC = cation exchange capacity

\*\* HUM = hydrocarbon-utilizing microorganisms

\*\*\* cfu = colony forming unit

소공급을 가능하게 하는데 효과적인 것으로 알려져 있다. 배양비이커들은 디젤오일내에 있는 유기화합물의 광분해를 방지하기 위하여 어두운 곳(BOD Incubator)에서 25℃로 배양되었다.

## 2.2 반응기 운전조건

본 실험에서는 반응기운전의 최적조건을 도출하고자 하였으며 그 운전조건은 Table 2에서 나타내었다.

## 2.3 분석방법

### 1) 시료내 TPH의 추출

TPH측정을 위하여 이용된 방법은 캘리포니아의 "Leaking Underground Fuel Tank Field Manual" 및 EPA의 "Evaluation of Soils from In-Situ Treatment"를 기본으로 하였으며 일부수정하여 본 실험에 이용하였다. 시료의 TPH농도를 결정하기 위하여 이용된 추출법은 다음과 같다.

약 10~20g의 시료를 슬러리상태로 유지되는 반응기로부터 취하였고 추출용매인 헥산 10mL를 각각의 샘플에 가하였다. 용매첨가 후 250rpm으로 30분간 shaking을 실시하였고 3,000rpm에서 15분간 원심분리되었다. 추출물은

수분 및 미세입자의 제거를 위하여 0.2 $\mu$ m의 공극을 가진 여과지에 여과되었고 여과된 분석용 추출물은 뚜껑이 있는 갈색 8mL vial에 담겨진 후 가스 크로마토그래피법에 의한 분석이 수행될 때까지 냉장고에서 보관되었다.

### 2) 추출물의 분석

헥산추출물은 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 장착되어 있는 Hewlett-Packard(HP) Model 5890 Series II 가스 크로마토그래프(GC)를 이용하여 분석하였다. 분석에 이용된 column은 내경 0.32mm, 고정상 두께 0.52 $\mu$ m, 길이 25m의 사양을 가진 HP-1(Crosslinked Methyl Silicone Gum) capillary column 이었다. GC는 split mode 상태에서 승온 프로그램으로 운전되었는데, 시료내 TPH의 경우 오븐온도는 초기온도 50℃(2분)에서 최종온도 310℃(5~7분)까지 10℃/min의 상승율로 프로그래밍되었고 방출가스내 TPH의 경우 승온프로그램은 TPH의 경우와 동일하게 적용한 상태에서 최종온도 180℃까지 운전되었다. 주입구온도 및 검출기온도는 모두 310℃로 설정되었다.

Table 2. Slurry-Phase Bioreactor Operating Conditions

Parameter	R1	R2	R3	R4
Diesel conc.(mg TPH/kg soil)	20,000	20,000	50,000	50,000
Temp.(℃)	25±1	25±1	25±1	25±1
pH	6.6 ~ 7.9			
Mixing speed(rpm)	70	70	70	20
Aeration(L/min)	1	1	0.4	0.4
Solids content(%)	50	20	20	20
Nutrients addition (phosphate buffer solution)	○	○	○	○

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 고형물함량의 영향

R1의 경우 28일 잔류 TPH가 1439.5mg/kg soil로 나타났는데 이것은 초기농도의 7.2%(즉, 제거율 92.8%)에 해당한다. R2의 경우는 28일 잔류 TPH가 910.7mg/kg soil을 나타내었고 이것은 초기농도의 4.6%

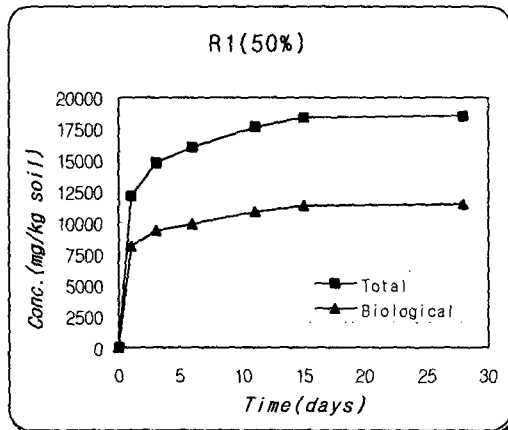


Fig. 1. Accumulated TPH removal in R1.

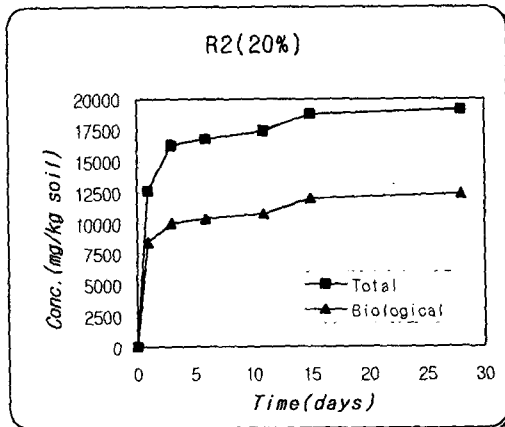


Fig. 2. Accumulated TPH removal in R2.

(즉, 총제거율 95.4%)이었다. 따라서 TPH의 총제거율면에서 볼 때 R2가 R1에 비하여 약간

우수한 경향을 나타내었다.

순수한 생물학적 제거율에 있어서는 R1의 경우 57.5%(28일간의 제거율), R2의 경우 61.6%(28일간의 제거율)를 나타내어 고형물함량 20%를 적용한 R2가 50%를 적용한 R1에 비하여 생물학적 처리효율이 약간(4.1%) 우수한 경향을 나타내었다. 1차분해속도상수(k)값은 R1의 경우 0.021day<sup>-1</sup>, R2의 경우 0.023day<sup>-1</sup>를 나타내었다. 이것은 반응기형태의 호기성 생물학적 처리의 관점에서 볼 때 비교적 낮은 수치이다. 이와 같이 낮은 k값을 가지는 이유는 두 반응기 모두 TPH 총제거율에서 생물학적인 제거를 제외한 휘발에 의한 제거손실이 차지하는 비율이 상대적으로 큰 경향을 나타내었기 때문인 것으로 분석할 수 있다.

방출가스내 TPH의 경우 R1이 35.3%, R2가 33.8%의 누적제거율을 나타내었는데 R3, R4(16.1%, 15.5%)에 비하여 상당히 높은 결과였다. 이러한 결과는 공기공급량의 차이를 원인으로 하여 발생된 것으로 판단된다.

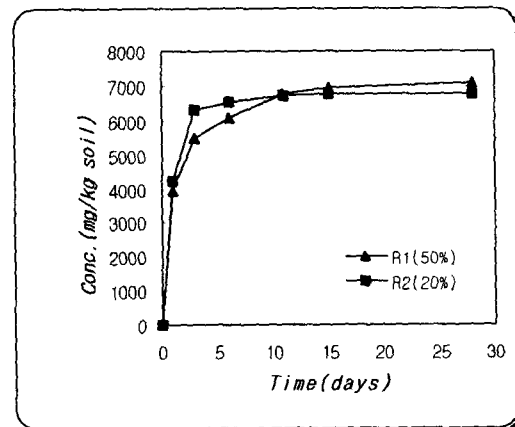


Fig. 3. Accumulated TPH removal in off-gas.

#### 3.2 혼합강도의 영향

TPH 총제거율의 경우 25일 제거율이 R3가

90.5%, R4가 98.0%를 나타내어 R4의 제거율이 R3에 비하여 높은 결과를 보였다. 혼합효율이 우수할 경우 처리효율은 비례적으로 뛰어난 경향을 보일 것이라는 처음의 예상과는 상이한 결과였다. 그러나 반응기 제거 후 완전혼합에 가깝게 재혼합한 후 R3 및 R4의 최종잔류농도를 분석해본 결과 혼합강도 70rpm을 적용한 R3의 경우는 그 값이 거의 동일(4754mg/kg : 4927mg/kg)하였으나 혼합강도 20rpm을 적용한 R4의 경우는

이었다. k값은 R3의 경우 0.045day<sup>-1</sup>, R4의 경우 0.060day<sup>-1</sup>를 나타내었다. R4의 경우 혼합효율이 R3에 비하여 우수하지 않음에도 불구하고 R3보다 높은 k값을 가질뿐만 아니라 수치적으로도 상당히 높은 값을 나타내고 있다. 이와 같이 R4가 R3에 비하여 높은 k값 및 생물학적 제거율을 나타내는 이유는 전술한 바와 같이 R4의 경우 혼합효율의 저하로 인하여 오염물질이 토양입자와 함께 침적하여 발생한 결과로 해석할 수 있다.

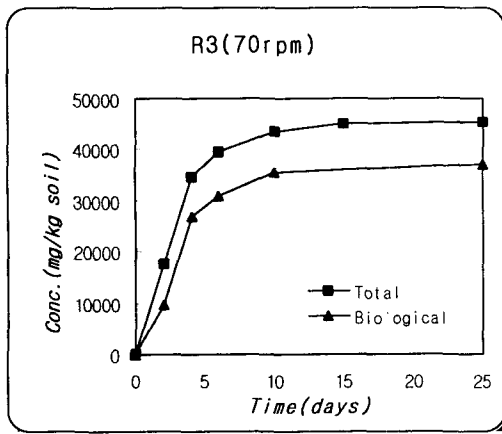


Fig. 4. Accumulated TPH removal in R3.

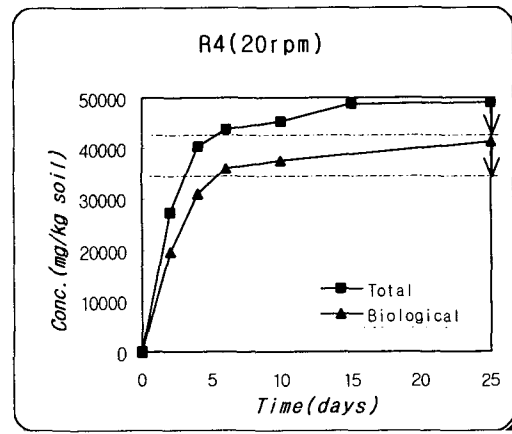


Fig. 5. Accumulated TPH removal in R4.

그 값이 현격한 차이(1022mg/kg : 6994mg/kg)를 보였다. 이것은 혼합강도 20rpm을 적용한 R4의 경우에 있어서 혼합효율의 저하로 인하여 반응기내에서의 적절한 농도분배가 일어나지 않은 것으로 판단할 수 있다. 또한 시각적인 면에서도 저층에 토양입자가 R3에 비하여 많이 침적되는 것을 목격할 수 있었다. 최종잔류농도를 기준으로 비교할 경우 R3가 90.1%, R4가 86.0%의 TPH 총제거율을 나타내어 R3가 약간(4.1%) 우수한 것으로 평가되었다(R4의 경우 Fig. 5에서 화살표 지시값).

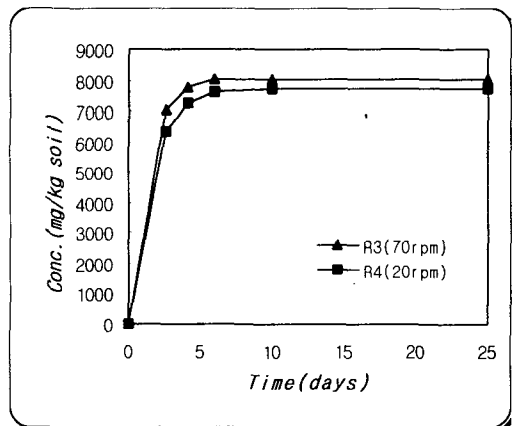


Fig. 6. Accumulated TPH removal in off-gas.

비생물학적 요소인 휘발에 의한 손실을 제외하면 R3의 경우 25일 생물학적 제거율이 74.4%이었고 R4의 경우 25일 생물학적 제거율이 82.5%

최종잔류농도를 기준으로 생물학적 제거율을 비교하여 보면 R3가 74.4%, R4가 70.5%를 나타내었는데 이러한 결과는 위에서 설명한 결과해석을 뒷받침하고 있다.

휘발에 의한 TPH제거율의 경우 25일 제거율이 R3가 16.1%, R4가 15.5%를 나타내어 R3가 R4에 비하여 약간 높은 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 R3(70rpm)와 R4(20rpm)에 적용된 혼합강도의 차이에 의하여 발생한 결과인 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

고형물함량 및 혼합강도를 달리하여 슬러리상 생물반응기를 운전한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 고형물함량 50% 및 20%를 적용한 결과 TPH 제거율에 있어서 약간의 차이를 나타내었는데 고형물함량 50%까지는 처리효율에 미치는 영향이 적은 것으로 나타났다.
2. 공기주입량이 과다할 경우 휘발에 의한 제거손실이 큰 것으로 나타났다. 그러나 토양입자의 부유에는 큰 기여를 하는 것으로 관찰되었다.
3. 혼합강도 70 및 20 rpm을 적용한 결과 TPH 총 제거율의 경우 90.1%:86.0%, 생물학적 제거율의 경우 74.4%:70.5%를 나타내어 70rpm을 적용한 경우가 처리효율에 있어서 약간 우수한 결과를 보여주었다.
4. 혼합강도가 클수록 휘발에 의한 제거손실이 큰 것으로 나타났다. 그러나 토양입자의 부유, 오염물질의 탈착, 오염물질과 미생물간의 접촉 등에는 큰 기여를 하는 것으로 밝혀졌다.
5. 고형물함량 및 혼합강도는 미생물과 오염물질 간의 접촉과 관련된 중요한 변수로 작용하는 것으로 확인되었다. 따라서 실제적용에 앞서 운전설계시 반드시 고려해야 할 주요인자이다.

#### 참 고 문 헌

1. Autry, A. R., and Ellis, G. M.(1993). "Bioremediation of Petroleum Fuel Contaminated Soils", Federal Environmental Restoration Conference Proceedings, Hazardous Materials Control Resources Institute, 93-100
2. Britto, R., Sherrard, J. H., Truax, D. D. (1993). "Factors Affecting Continuous Bioreactor Treatment of Diesel Contaminated Sandy Soils", 48th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, 187-198
3. Custance, S. R., Sullivan, M. J., McCaw, P. A., and Kopf, A. C.(1993). "Environmental Fate of the Chemical Mixtures: Crude Oil, JP-5, Mineral Spirits, and Diesel Fuel", Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater, Vol.3, Kostecki, P. T., and Calabrese, E. J., Eds., Lewis Publishers, Inc., 205-212
4. Dragun, J., Mason, S. A., and Barkach, J. H. (1991). "What Do We Really Know About the Fate of Diesel Fuel in Soil Systems?", Hydrocarbon Contaminated Soils, Volume I, Calabrese, E. J., and Kostecki, P. T., Eds., Lewis Publishers, 149-165
5. Einhorn, I. N., Sears, S. F., Hickey, J. C., Viellenave, J. H., and Moore, G. S.(1992). "Characterization of Petroleum Contaminants in Groundwater and Soils", Hydrocarbon Contaminated Soils, Volume II, Kostecki, P. T., Calabrese, E. J., and Bonazountas, M., Eds., Lewis Publishers, 89-143
6. Fletcher, R. D.(1994). "Practical Considerations During Bioremediation", Remediation

ation of Hazardous Waste Contaminated Soils, Wise, D. L., and Trantolo, D. J., Eds., Marcel Dekker, Inc., 39-53

7. Gaudy, A., and Gaudy, E.(1980). "Nutrition and Growth Conditions as Selective Agents in Natural Populations", *Microbiology for Environmental Scientists and Engineers*, McGraw-Hill, Inc., 175-206