

국내 소각장에서 발생한 비산재내에 포함된 다이옥신류의 생물학적 처리

최성용, 반영민, 김현재, 안익성
연세대학교 화학공학과

Biodegradation of dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in fly ash produced from Korean municipal solid waste incinerator

Choi sungyong, Ban youngmin, Kim hyunjae, Ahn iksung
Department of chemical engineering, Yonsei University

서론

다이옥신류는 인위적으로 제조되는 물질이 아니라 도시쓰레기의 소각시설, 석유화학제품, haloaromatics의 화학합성, 농약 관련 산업의 폐수, 제지 산업에서의 염소표백공정 등에서 발생하거나 산불이나 화재 같은 재난을 통해서도 생성되어 환경에 널리 분포되어 있으며 다양한 경로로 인간과 환경에 유입되는 독성이 강한 유기화합물이다.

다이옥신은 두 개의 벤젠고리가 두 개의 산소에 의해 병렬로 결합된 dibenzo-p-dioxin계와 하나의 산소로 결합된 dibenzofuran을 총칭하는 것이며, 수소 대신에 염소가 치환된 것을 염화 다이옥신이라고 하는데 다이옥신은 75종, 퓨란은 135종의 이성질체를 가지고 있다. 이들 화합물은 열적·화학적으로 매우 안정하고 친유성으로 물에 녹기 어려워 낮은 농도의 처리에 경제적으로 적합한 방법은 없다.

소각로는 쓰레기의 양을 줄이고 동시에 전기나 열을 발생시켜 자원을 재활용 할 수 있는 잇점이 있으며, 적정조건하에서 운영되면 환경오염물의 배출도 규제치 이하의 정도로 가능하다. 그러나 1977년 Olie 등에 의해서 소각로의 비산재 시료에서 다이옥신이 처음 검출되었고, 이후 현재까지 알려진 바에 의하면 소각로에서의 쓰레기 연소시와 배기가스 제어장치내에서 다이옥신이 발생되고 있는 것으로 보고 있다. 소각로 내에서 다이옥신이 생성되는 메카니즘은 쓰레기 내에 이미 존재하던 다이옥신류가 연소시 분해하지 않고 배기가스 중으로 배출되는 경우와 다이옥신과 유사한 구조를 갖는 염화유기물 전구물질(precursor)들이 소각시 다이옥신을 형성하는 경우, 유기물들이 염소 공여체(chlorine donor)와 반응하여 형성되는 경우, 300°C 전후의 저온에서 비산재와 금속의 촉매 반응에 의해 형성(De novo synthesis)되는 경우 등이 있다.

소각재는 대부분 매립을 통해 처리되었으나 소각재 매립지 및 주변 토양에서 다이옥신이 검출되어 커다란 문제가 된 이후 매립지 반입이 금지되고 있다. 지정폐기물로 분리되는 비산재의 경우 시멘트 고화 및 약제처리를 통한 화학적 안정화, 산추출처리 및 배기가스 중화처리와 같은 산 등의 용매에 의한 안정화, 용융고화를 통한 열적 안정화 방법으로 처리되고 있다. 그러나 화학적 처리법의 경우 과도한 약제사용에 의한 처리비용의 증가와 중간처리시 매립지에서 산성비의 영향으로 재용출되어 2차 오염 유발, 그리고 매립 완료 후에도 다이옥신류가 그대로 축적되는 문제를 안고 있다. 열적처리의 경우에도 처리 에너지와 비용이 많이 들고 다이옥신류의 제거를 위한 배기가스 처리장치가 요구되는 단점을 가지고 있다.

이에 반해 생물학적 처리는 처리비용이 적게 들어 경제적이고 2차 오염이 없는 환경친화적 처리 방법이라 할 수 있다. 최근 많은 선진국가에서도 다이옥신의 생물학적 처리에 대한 연구를 진행하고 있으나 아직은 초기단계에 있다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 소각재의 물리학적 성상을 살펴보고 다이옥신 분해능이 우수한 *Sphingomonas* 균주의 특성에 대하여 실험을 하였다.

실험

1. 균주

Sphingomonas sp.를 사용하였으며, 1주 간격으로 계대 배양하였다.

2. 배지

Mineral salts medium에 trace elements solution을 첨가하여 사용하였다.

3. 소각재의 물리학적 성상

가. 입자 분석 - 광학 현미경 이용

나. 재질 분석 - ICP 분석, XRD 분석

4. *Sphingomonas* sp.의 최적 조건

가. pH - pH 7, 9, 11에서 실험

나. 온도 - 10, 20, 28, 35, 40℃에서 실험

다. DO - 0, 20%에서 실험

결과 및 토론

1. 소각재의 입자 분석

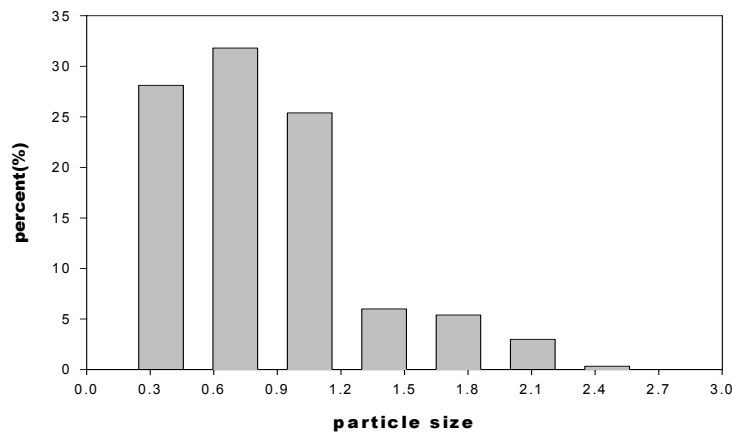


Figure 1. Fly ash particle size distribution

비산재는 0.3-1μm의 크기의 입자가 균일하게 치중되어 있으나, 1μm이상의 입자도 포함되어 있다. 모든 비산재의 상은 둥근 입자 형태를 띠고 있다.

2. 소각재의 재질 분석

가. ICP 분석

Table 1. ICP 재질 분석 결과

| 시험항목 | Al | Ba | Ca | Cd | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | P | Pb | Sb | Si | Sn | Ti | W | Zn | S | Hg | lg.loss |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| 결과치 | 2.90 | 0.07 | 20.0 | 0.08 | 0.06 | 0.15 | 1.80 | 10.9 | 2.23 | 0.11 | 11.3 | 1.52 | 0.73 | 0.08 | 6.58 | 0.11 | 1.20 | 0.05 | 3.39 | 1.77 | 5.80 | 32.3 |

(단위 : wt%)

ICP 결과 소각재는 Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Sb, Si, Sn, Ti 등의 원소가 주를 이루고 있으며 유해 폐기물로 지정되어있는 Pb, Cu, As, Hg, Cd는 미량 존재하는 것으로 밝혀졌다. 또한 Ca와 Na 그리고 K가 주성분으로 확인되었다

나. XRD분석

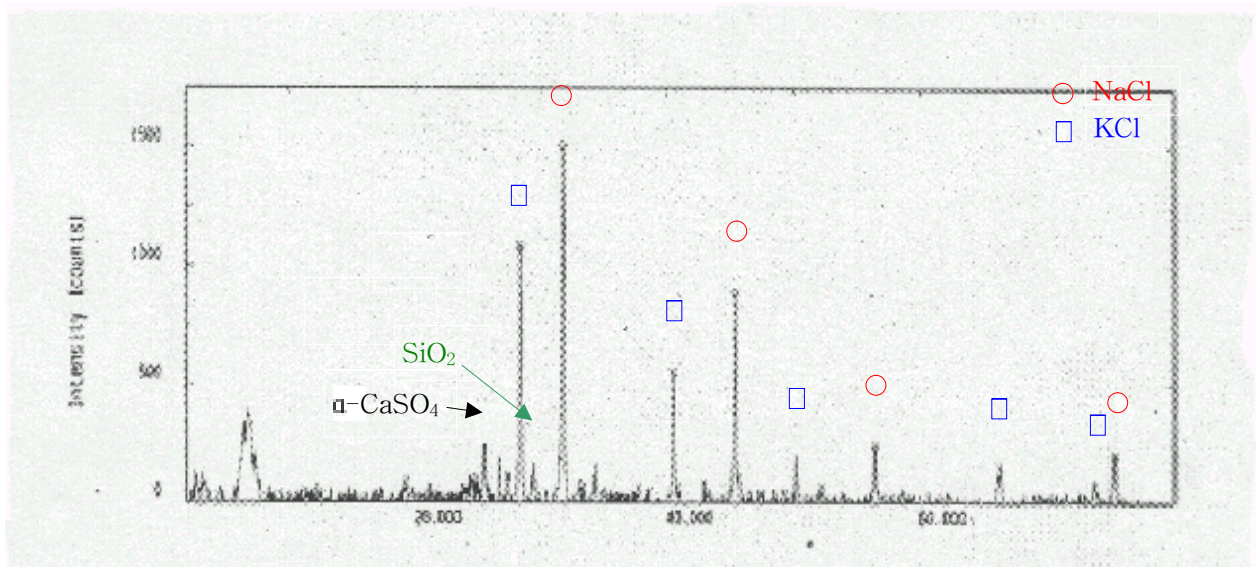


Figure 2. XRD analysis of Fly ash

XRD 구조 해석에서 위의 그래프는 비산재의 XRD 결과이며, 비산재는 NaCl과 KCl(Sylvite)이 주요한 peak로 나타났으며 α -CaSO₄ 및 SiO₂의 peak가 약한 intensity이기는 하지만 확인되어졌다.

3. *Sphingomonas* sp.의 최적조건

가. pH and Temperature

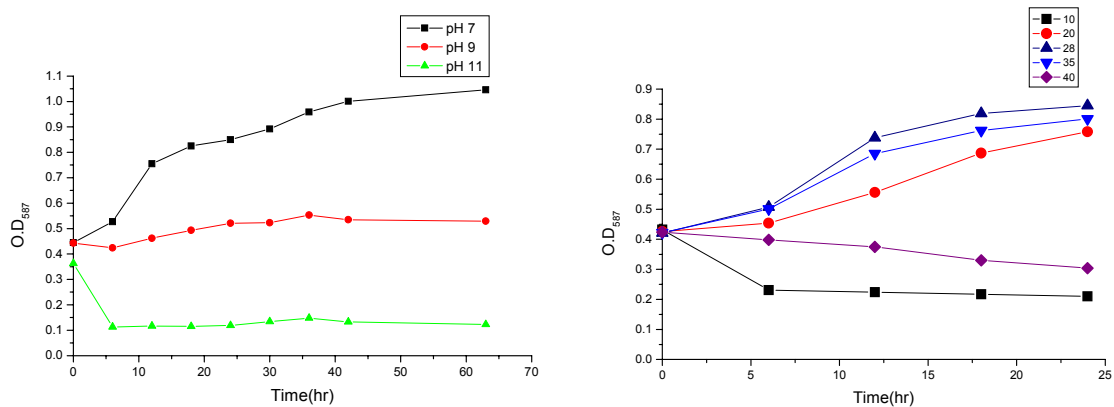


Figure 3. Effects of the culture solution pH and temp. on the cell growth of *Sphingomonas* RW1 during dibenzofuran degradation.

배지의 pH가 7일 때는 정상적인 성장곡선을 보이고 있으나, pH가 증가할수록 성장속도 뿐만 아니라 biomass yield도 감소되는 것을 볼 수 있다.

20 -35°C의 범위에서는 온도가 다이옥신 분해에 의한 미생물 성장에 크게 영향을 미치지 않지만 이 범위 밖에서는 심각한 저해효과를 미치므로 생물학적 다이옥신 분해를 위한 반응기는 이러한 온도 범위를 유지하도록 하는 제어기능이 필요하다.

나. DO

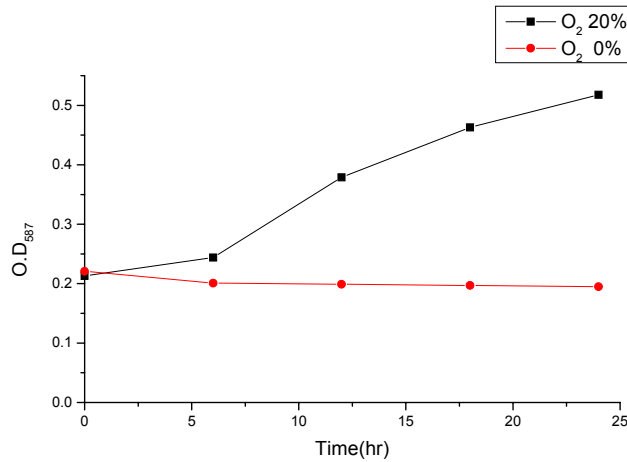


Figure 4. Effects of DO on the cell growth of *Sphingomonas* RW1 during dibenzofuran degradation.

Sphingomonas RW1가 Dibenzofuran이 분해하는 Mechanism은 이미 많은 논문에 발표되었듯이 dibenzofuran:O₂ = 1:2로 산소를 필요로 하고 있다. 즉, 실험결과에서 보는 것과 같이 *Sphingomonas* RW1은 DF를 carbon source로 할 때 호기성 미생물이므로 공기(산소)의 공급이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 한국환경기술진흥원의 차세대 핵심환경기술개발사업 연구비로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wittich, R. M., Strompl, C., Moore, E. R. B., Blasco, R., Timmis, K. N. : J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 23, 353-358(1999)
2. Olie, K., Vermeulen, P. L., Hutzinger, O. : chemosphere, 8, 455(1977)
3. Wittich, R. M. : Appl. Microbiol. Biotechnol., 49, 489-499(1998)
4. Chang, Y. S., Hong, J. K., Kim J. Y. : J. Kor. Chem. Soc., 39, 513-523(1995)
5. Harms, H., Wilkes, H., Wittich, R. M., Fontnagel, P. : Appl. Environ. Microbiol., 61, 2499-2505(1995)