

Removal of diesel hydrocarbons by microwave-enhanced soil vapor extraction (Focused on Loss and Kinetic constants for Diesel Hydrocarbons)

김종운, 박갑성

한국의국어대학교 환경학과 (e-mail : clemenskju@hotmail.com)

<요약문>

In this paper, removal of diesel hydrocarbons (C_{10} - C_{22}) for dry and moist soil was investigated so that microwave-enhanced soil vapor extraction(SVE) reduced soil treatment time and raised remediation efficiency. Kinetic constants of diesel hydrocarbons with microwave energy were 7 times on dry soil and 1580 times on moist soil as much as those of SVE process without microwave energy. The diesel removals were 67.7~78.4% for C_{10} and C_{12} , and 0~18.5% for C_{14} ~ C_{22} for dry and moist soil with SVE process only. On the other hand, dry soil with microwave-enhanced SVE process showed 89.3~99.4% removal for C_{10} and C_{12} and 35.6~67.0% for hydrocarbons over C_{14} . All hydrocarbons(C_{10} ~ C_{22}) studied were significantly removed (93.6~99.8%) for moist soil with microwave-enhanced SVE process. Almost all diesel hydrocarbons were usually considered as semi-volatile compounds(SVOCs). Microwave-enhanced SVE process might have a great potential for remediation of soils contaminated with SVOCs.

key words : Microwave heating, Soil Vapor Extraction (SVE), Diesel Hydrocarbon, semi-volatile compound(SVOC)

1. 서론

전통적인 SVE 공정은 토양으로부터 휘발성 화학물질 제거효과에 한계를 가지고 있다. 토양을 가열하여 처리하는 열처리 가능 SVE 공정은 기존 SVE를 사용할 때 보다 토양으로부터 제거 가능한 화학물질의 범위를 증가시켜주며 휘발성 오염물질의 제거를 가속화시킬 수 있다. 다양한 토양처리공정 중에서, 열 탈착 기술은 오염물질 종류에 관련 없이 높은 제거효율과 신속한 처리를 할 수 있는 복원기술이다. 전통적인 SVE 공정을 이용한 현장경험의 결과로, 25℃에서 약 70Pa 이상의 증기압을 가지는 화합물들이 SVE 공정의 처리 대상이 될 수 있다는 것을 알 수 있다. Antoine's equation을 이용하여 C_{20} 까지의 사슬구조 탄화수소가 150℃에서 70Pa 이상의 증기압을 가질 것으로 추측할 수 있다. 대부분의

경유계 화합물들은 C₁₂와 C₂₀ 탄화수소 사이의 증기압을 가진다. 따라서, 경유의 범위를 갖는 유기 화합물의 증기압을 가열공정을 이용하여 70Pa 이상으로 상승시킬 때, 열처리 가능 SVE에서 다량의 오염물질들의 제거를 기대할 수 있다. 하지만, 고온에서의 토양복원은 토양성상의 물리적, 화학적 변화를 가져오며 높은 처리비용을 요구한다. 마이크로웨이브는 300MHz~300GHz의 주파수 범위를 갖는 극초단파를 말하는 용어이다. 마이크로웨이브 가열에서는 피 가열물체가 외부 열원 없이 발열하는 특색이 있어 큰 물체에서도 표면 및 내부를 거의 동시에 가열할 수 있기 때문에 에너지의 낭비가 거의 없고 선택적 가열이 가능한 뛰어난 효율을 가지고 있다. 기존의 연구에서는 마이크로웨이브를 이용하여 토양을 가열하는 것만을 이용하여 오염물질을 제거하는 것을 다루고 있으며, 준휘발성 물질에 속하는 경유계 탄화수소류의 제거율에 대한 연구가 부족한 실정이다. 또한 마이크로웨이브를 계속 토양에 조사하여 토양온도가 100℃ 이상의 고온이 될 경우, 유기물의 carbonization 등의 문제가 야기될 수 있다. 이번 연구에서는, 마이크로웨이브 가열 SVE 공정을 사용하였을 때, 경유로 오염된 건조 및 습윤토양에서 경유와 경유계 탄화수소의 제거에 대해 bench-scale로 조사하였다. 본 실험에서는 경유와 경유가 갖는 범위의 C₁₀부터 C₂₂의 탄화수소의 제거속도상수를 실험실 규모에서 분석하는 것에 그 목적을 둔다.

2. 본 론

이전에 오염된 적이 없는 토양을 경기도 용인시에서 채취하여 실험에 사용하였다. Table 1은 실험에 사용된 토양의 물리적 특성을 요약한 것이다. 실험에 사용될 토양의 조제를 위해 습윤토양 일정량을 150℃에서 24시간 건조 시키고, 냉각 후에 2mm sieve에 통과시켰다. 체로 거른 후 토양이 균일하게 혼합되도록 잘 섞은 다음 토양 TPH 농도가 50,000mg/kg이 되도록 토양을 처리하였다. 수분의 영향을 평가하기 위해, 증류수를 첨가하였다. 모든 습윤토양의 함수율은 30%로 동일하게 하였다. 오염된 토양은 일주일 동안 밀폐된 용기에 넣어 냉암소에서 보관하였다. 실험에 사용된 microwave generator는 상업용으로 사용되는 Samsung OM75P(31) magnetron을 사용하였다.

Table 1. Characteristics of soil used in this study

pH	TOC (%)	CEC (cmol/kg)	Bulk Density (g/cm ³)	Texture (USDA)	Particle Size Distribution (%)		
					Sand	Silt	Clay
4.6	1.9	12.4	1.3	Loam	47.4	36.7	15.9

Power supply system을 이용하여 약 600W이며, 마이크로웨이브 주파수는 2.45GHz을 사용하였다. column 바닥은 공기가 이동할 수 있는 1/4 inch 구멍이 있으며, 오염토양 내의 diesel cores의 발생 가능성과 마이크로웨이브 처리 반경을 감안하여 처리된 토양을 전량 분석할 수 있게 토양의 양을 15g으로 적게 사용하였고, SVE 공정을 수행할 수 있도록 Teflon tube를 column에 삽입하여 구성하였다. 또한, column의 위치를 마이크로웨이브 에너지의 최대 효율 지점에 설치하여 마이크로웨이브 에너지 효율이 거의 100%에 달하는 지점에서 경유 제거효율을 평가하였다. 오염물질은 진공펌프로 0.9 atm (약 700 mmHg)에서 column으로부터 증기화되어 추출되어지고 냉각기와 두개의 cold trap에 의해 냉각되어 질 수 있게 장치가 구성되어졌다. 정량화 작업에서 토양시료는 diesel standard와 비교하였으며, 토양에서 추출된 C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂ 탄화수소에 대해서는 external hydrocarbon standard를 가지고 비교 분석하였다. 이 실험에 사용된 분석방법에 대한 결과의 재현성과 신뢰도를 평가하기 위해 QC/QA를 시행하였다. 그 결과 잔존 경유를 추출하였을 때, 평균 96%의 경유가 추출되는 재현성을 보였으며, 분석된 데이터는 91%의 정확도를 갖는 것으로 평가되었다.

3. 결론

Table 2. Diesel kinetic constants(the 1st-order) for SVE with and without microwave heating

	Without Microwave Heating		Microwave Heating	
	Dry soil	Moist soil	Dry soil	Moist soil
Diesel kinetic constant	$1.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$5.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$1.0 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$	$7.9 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$
Ratio	28	1	200	1580

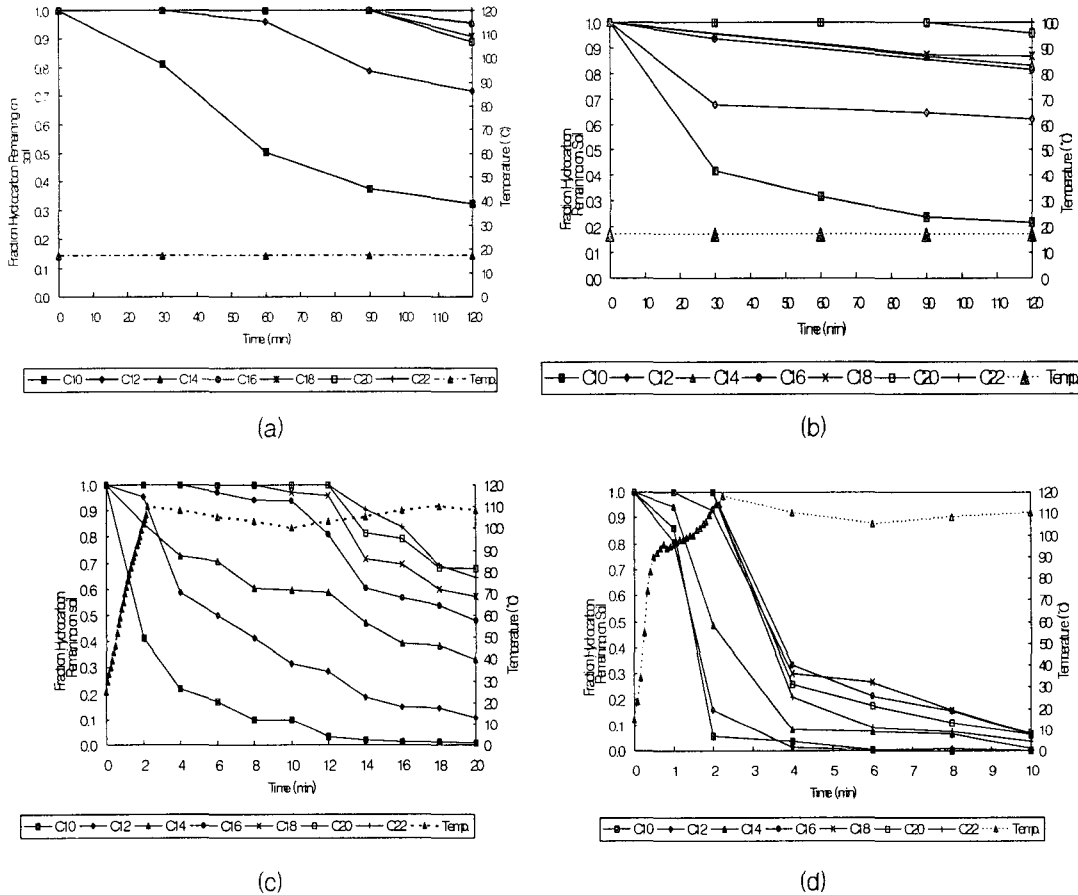


Figure 1. (a) Diesel hydrocarbon removals for moist soil SVE without microwave heating. (b) Diesel hydrocarbon removals for dry soil SVE with microwave heating. (c) Diesel hydrocarbon removals for dry soil SVE with microwave heating. (d) Diesel hydrocarbon removals for moist soil SVE with microwave heating.

마이크로웨이브 가열 유무시의 건조 및 습윤토양의 경유제거 속도를 비교한 결과, 마이크로웨이브 가열 SVE 공정 사용 시에 건조 토양에서는 $1.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 에서 $1.0 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ 로 약 7배, 습윤 토양에서는 $5.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 에서 $7.9 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ 로 약 1850배의 높은 경유제거속도를 보여주었다(Table 2). 마이크로웨이브 가열이 없는 SVE 공정에서 건조토양과 습윤토양에서의 탄화수소 제거분석실험 결과, 두 실험에서 C₁₀은 67.7~78.4%, C₁₂는 28.2~38.3%, C₁₄ 이상의 탄화수소는 0~18.5% 제거되었다. 마이크로웨이브 가열 SVE 공정에서는 건조토양에서 C₁₀이 99.4%, C₁₂가 89.3% 제거되었으며, C₁₄ 이상의 탄화수소는 32.1~67.0%의 제거율을 보여주었다. 마이크로웨이브 가열 SVE 공정에서는 습윤토양에서 C₁₀부터 C₂₂까지의 모든 탄화수소가 93.6~99.8%로 제거되어졌다. Table 3은 마이크로웨이브 가열 유무시에 경유계 탄화수소의 제거율을 보여준다. Table 4는 각 탄화수소에 대한 최대 반응속도상수를 나타낸다. 마이크로웨이브 가열이 없는 습윤토양에 비해 마이크로웨이브 가열이 있는 습윤토양에서의 제거속

도 상수비를 보면 C₁₀은 1 : 127.3, C₁₂는 1 : 265.3, C₁₄는 1 : 122.2, C₁₆는 1 : 714.3, C₁₈는 1 : 343.8, C₂₀는 1 : 360.6, C₂₂는 0 : 0.78의 결과를 얻었다.

Table 3. Summary of diesel hydrocarbon removal rates with and without microwave heating

Hydrocarbon Fractions	Removal rates (%)			
	No Heating		Heating	
	Dry soil (120 min)	Moist soil (120 min)	Dry soil (20 min)	Moist soil (10 min)
C10	78.4	67.7	99.4	96.5
C12	38.3	28.2	89.3	99.8
C14	16.7	4.2	67.0	99.2
C16	18.5	4.5	52.0	93.7
C18	13.0	9.0	42.8	93.6
C20	4.0	10.9	32.1	93.9
C22	0	0	35.6	96.3

Table 4. Summary of diesel hydrocarbon kinetic constants(the 1st-order)

	Removal rate constant, k (min ⁻¹)									
	Without Microwave Heating				Microwave Heating					
	Dry soil		Moist soil		Dry soil		Moist soil			
1st Stg. (0-30min)	2nd Stg. (30-120min)	1st Stg. (0-60min)	2nd Stg. (60-120min)	1st Stg. (0-2min)	2nd Stg. (2-12min)	3rd Stg. (12-20min)	1st Stg. (0-2min)	2nd Stg. (2-4in)	3rd Stg. (4-10min)	
C ₁₀	2.9×10 ⁻²	6.3×10 ⁻³	1.1×10 ⁻²	7.4×10 ⁻³	4.4×10 ⁻¹	2.5×10 ⁻¹	2.1×10 ⁻¹	1.4	2.6×10 ⁻¹	7.0×10 ⁻¹
C ₁₂	1.3×10 ⁻²	1.0×10 ⁻³	6.9×10 ⁻⁴	4.9×10 ⁻³	2.3×10 ⁻²	1.2×10 ⁻¹	1.2×10 ⁻¹	9.2×10 ⁻¹	1.3	3.4×10 ⁻¹
C ₁₄	2.2×10 ⁻³	1.3×10 ⁻³	0	7.2×10 ⁻⁴	8.0×10 ⁻²	3.7×10 ⁻²	7.2×10 ⁻²	3.6×10 ⁻¹	8.8×10 ⁻¹	4.0×10 ⁻¹
C ₁₆	2.2×10 ⁻³	1.6×10 ⁻³	0	7.7×10 ⁻⁴	0	2.1×10 ⁻²	6.5×10 ⁻²	0	5.5×10 ⁻¹	2.8×10 ⁻¹
C ₁₈	4.6×10 ⁻³	2.6×10 ⁻⁵	0	1.6×10 ⁻³	0	4.4×10 ⁻³	6.4×10 ⁻²	3.8×10 ⁻²	5.6×10 ⁻¹	2.6×10 ⁻¹
C ₂₀	0	4.6×10 ⁻⁴	0	1.9×10 ⁻³	0	0	4.8×10 ⁻²	0	6.8×10 ⁻¹	2.4×10 ⁻¹
C ₂₂	0	0	0	0	0	0	5.5×10 ⁻²	0	7.8×10 ⁻¹	2.9×10 ⁻¹

참고문헌

1. Poppendieck, D.G., Loehr, R.C., Webster, M.T. "Predicting hydrocarbon removal from thermally enhanced soil vapor extraction system: 1. Laboratory studies", *J. of Hazard. Mater.*, B69, pp 81~93(1999).
2. Jacob, J., Chia, L.H.L., Boey, F.Y.C., "Review-thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials", *J. of Mater. Sci.*, 30(21), pp5321~7(1995).
3. Kawala, Z., Atamanczuk, T., "Microwave enhanced Thermal Decontamination of Soil", *Environ. Sci. Technol.* 32, pp2602~2607(1998).