한국환경위생학회지, 제22권 제3호 (1996)
Kor. J. Env. Hlth. Soc., Vol. 22, No. 3, pp116~122 (1996)

마이크로파에 의한 휘발성 유기토양오염물질 제거에 관한 연구

문경환 · 김우현 · 이병철 · 김덕찬
서울시립대학교 화학공학과

Microwave Remediation of Soils Contaminated by Volatile Organic Chemicals

Kyong Whan Moon, Woo Hyun Kim, Byung Chul Lee, and Dok Chan Kim
Department of Chemical Engineering, Seoul City University, Seoul, Korea

ABSTRACT

This study has been focused on the applicability of microwave treatment of soil contaminated by volitile organic chemicals.

Substrates studied were sand and sandy soil. These substrates were impregnated with toluene, tetrachloroethylene, o-xylene and *p*-dichlorobenzene.

The microwave treatment was conducted in a modified domestic microwave oven : 2450 MHz, 700 W.

The sandy soil temperature added water went up rapidly to about 130℃ for 4 minutes. And then, the temperature appeared to plateau out.

A series of tests were performed to depict the effectiveness of microwave treatment technique to organic contaminants from soils. Removal efficiencies in sandy soil and sand were increased with increasing water content and exposure time. Microwave radiation penetrates the soil and heats water throughout the matrix. Therefore, addition of a certain amount of water to the contaminated soil can efficiently enhance the ability of the soil to absorb microwave energy and promote the evaporation of the volitile contaminants. And the vapour pressure of impregnated organic contaminants becomes lower, the removal efficiency becomes poor.

Keywords : Microwave, soil remediation, organic chemicals

I. 서 론

마이크로파는 300 MHz~300 GHz의 전자파로서 자외선이나 적외선에 비해 파장(1 mm~1 m)이 매우 길기 때문에 에너지 전달에 효과가 적은 것으로 판단되어 왔다. 그러나 물질에 따라서는 마이크로파를 흡수하여 빠르게 가열되는 현상이 발견되어, 이로부터 식품의 조리, 가공과 분석시료의 전처리 및 각종 건조공정 등에 널리 이용되고 있다. 최근에는 여러 가지 유해물질의 처리와 처분에 마이크로파를 이용하려는 시도가 이루어지고 있으며, 특히 병원폐기물의 소각, 감량화와 방사성폐기물의 처리에서는 pilot plant 규모의 연구로 실용화를 준비하는 단계에 있다.[1-3)]

마이크로파의 가열원리는 dipole rotation과 ionic conduction에 의한 것으로 ionic conduction은 마이크로파 전기장이 매질의 자유 이온을 공격하게 되고 이들 자유 이온이 이온화되지 않은 분자와 충돌하여 열이 발생되는 것이며, dipole rotation은 전기적으로 중성인 극성물질에 마이크로파가 조사되면 극성물질이 지닌 (+), (-)의 pole이 마이크로파의 진폭변화에 따라 회전하게 되며 이때 분자간의 마찰로 인해 물질이 가열되게 된다.[4)]

물분자는 극성을 띠고 있는 대표적인 유전체로서 수분이 포함된 물질에 마이크로파가 조사되면 물질 내부의 수분이 발열체의 역할을 하게 되어 물질이 빠르게 가열된다. 즉, 마이크로파 가열은 전파에너지가 유전체의 내부에서 열로 전환되는 원리를 이용하는 것으로 종래의 가열방식이 물질의 표면을 가열하는 표면가열 방식인데 비하여 내부로부터 가열되

는 내부가열 방식이므로 가열시간이 짧고 온도분포가 균일하며 대상물질만 가열하므로 열효율이 높다.

그러므로 유해 유기물질로 오염된 토양에 마이크로파 에너지를 적용하는 경우 매질의 온도를 효율적으로 상승시켜 증발과 확산에 의해 오염물질들을 토양으로부터 탈착, 포집할 수 있을 것으로 생각된다. 더욱이 토양에는 일반적으로 20% 정도의 수분이 함유되어 있으므로 그 가열효율은 매우 높을 것으로 예상된다. 또한 오염가스의 발생량이 소량이 되어 후처리 장치를 소형화 할 수 있을 뿐 아니라 현장(in-situ)에서도 적용가능하고 청정에너지를 이용하므로 2차 공해를 유발하지 않는 장점이 있다.[5]

Windgasse[6]등은 10 g의 reference sand와 humus soil에 증기압력이 비교적 높은 p-xylene과 naphthalene을 혼합하고 여기에 물을 첨가한 후 마이크로파를 조사하였을 때 100℃ 이하의 낮은 온도에서 수증기증류에 의해 두 화합물 모두 5분만에 99.0%가 제거되며, 이와같은 마이크로파 조사에 의한 오염토양의 회복가능성을 보고하였다.

이에 본 연구에서는 bench-scale의 마이크로파 조사장치를 이용하여 sand와 sandy soil의 가열특성을 조사하고 toluene 등 4종의 유기화합물로 오염시킨 토양시료를 대상으로 조사시간 및 온도에 따른 유기오염물의 제거효율을 검토하였다. 또한 수분함량이 토양에 미치는 가열특성과 제거효율에 대한 영향을 조사, 검토하려고 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

실험에 사용된 토양시료는 시판되고 있는 sand (Sigma, U.S.A)와 경기도 구리시 미사리에서 채취한 모래를 Tayler 표준체로 체질하여 입경분포 210~250 μm의 것만을 모아 증류수로 세척하여 표면에 부착된 불순물들을 제거, 자연건조하고 다시 n-hexane으로 세척한 후 105℃에서 24시간 건조하여 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 두 시료의 화학적 조성은 ICP(Inductively Coupled Plasma, Optima 3000, England)를 이용하여 분석하였고 비중 및 공극률은 KS F2308에 의하여 실험하였으며 그 결과는 Table 1과 같았다.

Table 1. Chemical composition and physical properties of matrices

components	composition(%) sand	composition(%) sand soil
SiO_2	99.6	81.5
Al_2O_3	0.07	8.88
Fe_2O_3	0.02	1.64
CaO	0.02	0.90
MgO	0.01	0.37
K_2O	0.01	3.70
Na_2O	0.02	1.81
TiO_2	0.01	0.33
Mn (ppm)	45.0	551.0
Zn (ppm)	42.0	56.0
Pb (ppm)	8.0	39.0
As (ppm)	ND	5.0
ignition loss	0.08	0.66
particle density (g/cm^3)	2.63	2.60
bulk density (g/cm^3)	1.499	1.348
porosity	43.0	48.2

2. 오염 토양시료의 조제

오염물질로는 toluene, o-xylene 등의 방향족 탄화수소 2종과 tetrachloroethylene, *p*-dichlorobenzene 등의 염소화합물 2종을 선정하였으며 오염토양시료는 모래 30 g을 내경 36 mm, 높이 745 mm의 pyrex 용기에 넣고 액상 오염물질의 경우 각각 0.5 ml를, 고상의 경우 0.5 g을 정확히 달아 n-hexane 1 ml에 녹여 주입 후 혼합하여 균질화 하였다. 오염물질로 사용된 화합물의 물리적 특성은 Table 2와 같다

3. 실험장치 및 방법

실험장치로는 주파수 2450 MHz, 최대출력 700 W의 mode stirrer가 장착된 multimode 형태의 전자렌지(SAMSUNG RE-52N)를 사용하였으며 마이크로파 가열에 따른 토양내 온도변화는 광섬유 온도계(optical fiberview 6220ET, Williamson Co.)를 이용하여 측정하였다.

실험방법으로는 마이크로파 조사시간에 따른 유기화합물의 제거율을 파악하기 위해, 조제된 각각의 시료를 오븐 cavity 중앙에 위치하도록 한 후 마이크로파를 일정시간 조사하였다. 일반적으로 마이크로파 오븐 내부의 전자기장(electromagnetic field)의 세기는 "wave mode stirrer"가 장치되어 있는 경우에도 균일하지 않고 오븐 cavity 내의 위치에 따라 가열 특성이 달라지게 되므로 시료의 가열 위치는 항상 일정하도록 하였다. 마이크로파 조사가 완료된 시료는 n-hexane 25 ml를 주입한 후 완전 밀봉하여 50℃의 수욕상에서 50분간 초음파(Branson 5200,

Table 2. Physical properties of experimental contaminants[6)]

	toluene	tetrachloroethylene	o-xylene	*p*-dichlorobenzene
molecular formular	$C_6H_5CH_3$	C_2Cl_4	C_8H_{10}	$C_6H_4Cl_2$
molecular weight(g)	92.4	165.85	106.16	147.01
density(g/cm³)	0.8669	1.6230	0.8802	1.4580
melting point(℃)	-95	-22	-225.23	53
boiling point(℃)	110.8	121	144.4	173.7
ignition point(℃)	4.4	-	32.2	65.6
vapor pressure (mmHg @20℃)	22	14	7	10(@55℃)

USA)로 추출하여 토양내에 잔류되는 유기화합물의 양을 FID가 장착된 기체크로마토그라프(HP-5890A, USA). 로 정량하였다. column으로는 HP-1을 이용하였고 injector, detector의 온도는 각각 150, 180℃에서, 오븐온도는 초기온도 50℃에서 10℃/min으로 130℃까지 승온하며 분석을 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 마이크로파 가열특성

마이크로파 조사에 따른 토양내 온도변화를 파악하기위해 sandy soil과 sand 각 30 g을 취해 마이크로파를 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다. 본 실험에서 sand를 매질로 선정한 것은 sand의 경우 분배계수가 낮고 구조가 단순하며 주로 SiO_2로 구성되어 있어 유기화합물과의 상호작용을 최소화 할 수 있기 때문이었다. 순수한 모래, 즉 sand는 Fig. 1과 같이 마이크로파 에너지를 매우 약하게 흡수하여 거의 가열되지 않으나[7)] sandy soil에서는 수분이 포함되지 않은 건조 상태에서도 짧은 시간동안에 가열되었으며 약 5분 후에는 130℃ 이상으로 온도가 상승하였다. 이는 Table 1의 시료 조성에 보인 바와 같이 Fe와 같은 전도성 금속들이 미세한 입자상으로 포함되어 있기 때문인 것으로 설명될 수 있다. Al, Co, Cu, Fe, Mg, Mo 등의 분말상 금속들은 마이크로파를 흡수하여 빠르게 가열되며 이들을 가열촉진제(sensitizer)로 사용하여 마이크로파를 잘 흡수하지 않는 물질에 열에너지를 전달하는 방법이 이용되고 있다.[8)] 그러므로 이와같은 승온속도와 도달되는 온도로부터 토양의 성상에 따라서는 증기압이 비교적 높은 오염물질의 경우 단지 마이크로파만을 조사하여도 쉽게 토양으로부터 기화시켜 분리할 수 있을 것으로 판단되었다.

한편 수분이 10% 함유된 경우에는 약 4분만에 이미 130℃에 도달되었으며 6분경에는 건조 sandy soil과 거의 같은 온도를 유지 하였다. 이것은 물이 마이크로파를 쉽게 흡수하여 가열촉진제 역할을 하기 때문이다. 수분이 기화되기까지 상승되는 온도는 100℃이나 이 온도에 도달되는 시간은 토양내 수분이 함유된 경우 매우 짧아지며, 수분이 모두 증발한 후에는 건조 sandy soil에서와 같은 경향을 나타내게 되었다.

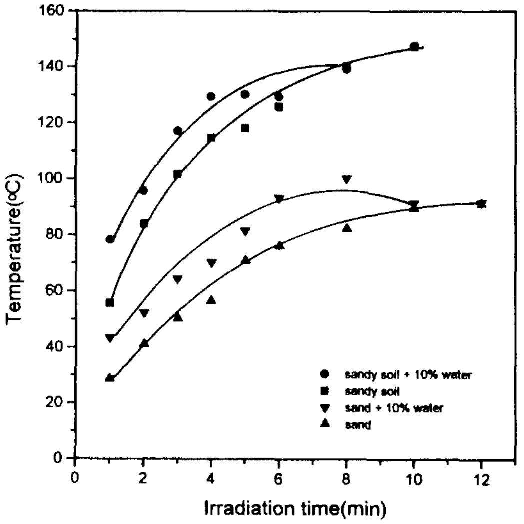

Fig. 1. Microwave heating time vs temperature.

그러므로 짧은 시간동안에 온도를 상승시키기 위해서는 토양내에 적당한 양의 수분이 존재하도록 하는 것이 좋으며 계속해서 온도를 더욱 상승시켜야 할 때는 Fe와 같은 가열촉진제를 혼합하는 방법을 이용할 수 있을 것이다.

2. 유기화합물의 휘발 특성.

Fig. 2 와 Fig. 3은 sand와 sandy soil내 유기오

염물질의 제거효율을 나타낸 것이다. 건조 sand는 30분간 마이크로파를 조사하여도 29~42%의 오염물질만이 제거되었으나 sandy soil의 경우 20분간의 가열로 4가지 물질 모두 90% 이상이 제거되었다. 이것은 가열특성에서 검토한 것과 같이 sandy soil이 빠르게 높은 온도로 가열된 것에 기인한 것이다.

한편 수분이 함유된 시료에서는 함수율 증가에 따라 제거효율이 급격하게 증가되는 것을 알 수 있었으며 함수율 10%인 sandy soil에서는 조사 3분만에 95%이상이 제거 되었다. 또한 마이크로파를 거의 흡수하지 않는 sand의 경우도 수분이 존재할 때의 제거효율이 훨씬 높은 것을 알 수 있었다.

일반적으로 유전물질은 전기장하에서 분극화되어 높은 유전상수를 가지고 있으나 비극성물질인 대부분의 유기화합물은 분극화되지 않고 2~3정도의 낮은 유전상수를 가지고 있다.[9]

그러므로 매체내에 비극성물질만이 존재할 경우 열 흡수용량은 매우 낮게 되나 물과 같은 쌍극자물질이 공존할 경우 유전물질의 분극특성은 전기벡터(electric vector)의 빈도, 방향, 크기에 따라 회전, 진동하게 되며 이때 에너지가 발생되고 비극성물질은 쌍극자물질과의 충돌로 인해 에너지가 발생되게 된다. 그러므로 매체내의 수분함량이 증가하면 유전상수가 증가하므로 모래나 토양은 마이크로파에 의해 가열되어 온도가 급격히 상승되고 이에 따라 비극성 유기화합물은 휘발되게 된다.

3. 오염물질 종류에 따른 제거효율

오염물질별 제거속도는 Table 2의 각 물질별 증기압에 따라 각기 다른 양상을 나타내며 증기압이 높은 물질일수록 제거속도가 빠른 반면 *p*-dichlorobenzene과 같이 증기압이 매우 낮은 물질은 제거에

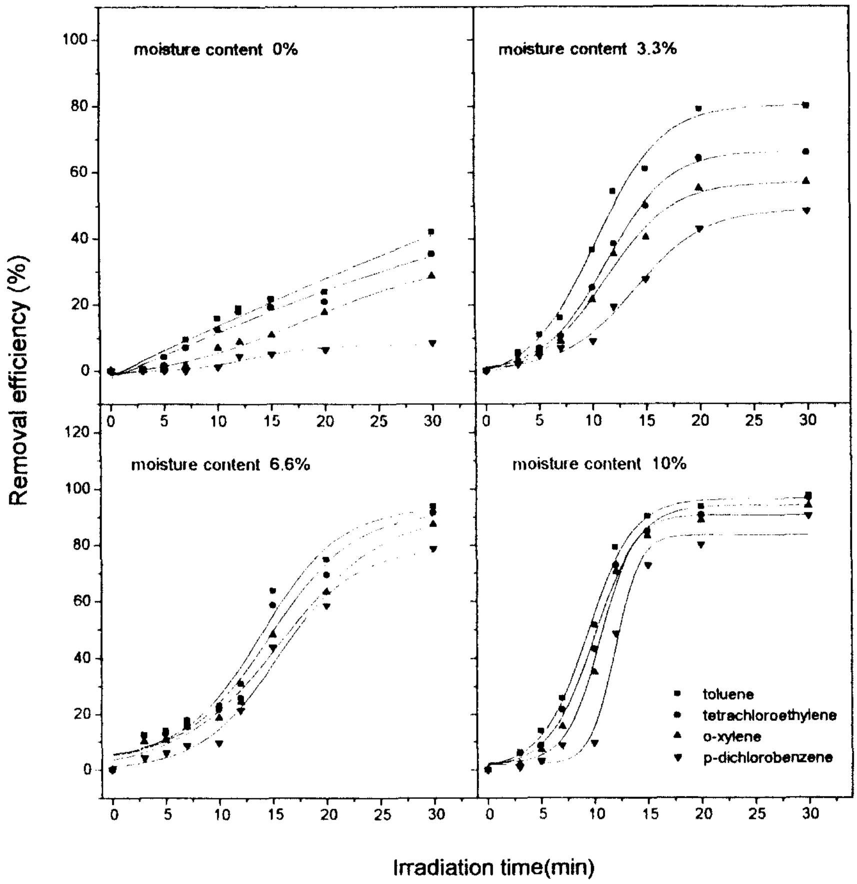

Fig. 2. Microwave heating time vs removal efficiency of sand.

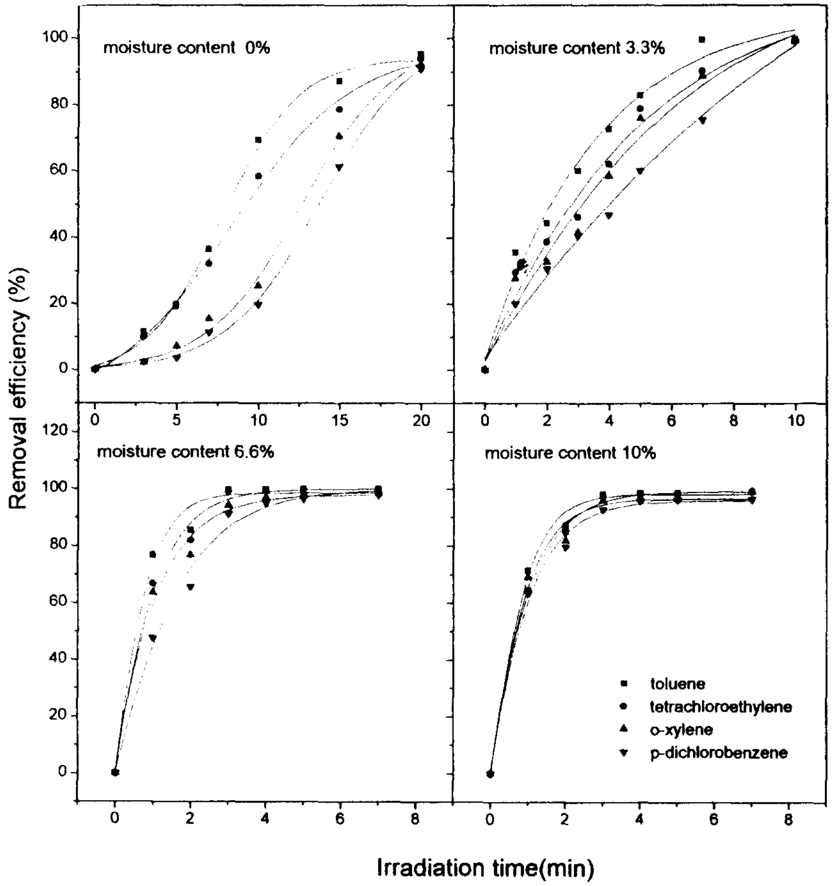

Fig. 3. Microwave heating time vs removal efficiency of sandy soil.

더욱 많은 시간이 소요되는 것을 알 수 있었다. 그러나 수분이 함유된 경우에는 각 물질별 제거속도에 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 마이크로파에 의한 가열에서는 마이크로파가 토양내부로 침투해서 물이 빠르게 가열되어 수증기를 발생시키므로 토양 공극내 전 부피(total volume)를 수증기가 차지하게 되고 이로 인해 수증기 증류(steam distillation)의 효과를 얻을 수 있기 때문이다.[7] 수증기 증류는 비휘발성 매질에서 휘발성이 낮은 유기화합물을 분리하는데 효과적인 방법이다. 화합물의 끓는점보다 낮은 온도에서 증류할 수 있으며 증류된 구성물의 몰분율(mole fraction)은 그 화합물과 수증기의 분압에 비례하므로 증기압이 낮은 물질들의 증류를 위해서는 많은 양의 물이 필요하게 된다. 본 연구에서 사용한 유기오염물질 중에서 증기압력이 가장 낮은 *p*-dichlorobenzene(10 mmHg @55℃)은 10%의 수분함량일 때 마이크로파 조사시간 5분에 99%의 제거효율을 나타내었다. 그러므로 이 화합물보다 낮은 증기압을 가진 오염물질의 경우에도 수분함량을 조절함으로서 적절한 시간내에 분리할 수 있을 것으로 생각되었다.

이와같은 수증기 증류의 효과에 의하여 비교적 낮은 온도에서 오염물질이 제거될 수 있으므로 300℃ 이상의 높은 온도로 가열처리하는 열적처리(thermal treatment)와는 달리 토양이 물리화학적으로 변형되는 것을 피할 수도 있다.

그러나, 토양을 종래의 방식으로 가열하는 방법으로는 수증기 증류의 효과를 얻을 수 없다. 기화된 물이 토양속의 온도구배로 인해 토양입자들 사이를 확산해 버리기 때문이다.

4. 토양층 두께에 따른 제거효율

마이크로파 가열은 복사(radiation)에 해당하는 열이동에 의해 물질속을 침투하는 특성이 있다. 물질에 입사된 마이크로파 에너지는 물질속에 흡수되어 투과되는 전력이 입사점으로 부터의 깊이에 따라 달라지게 되며 물질에 전달된 전파의 감쇄(attenuation)를 나타내는 데는 전파의 침투깊이(penetration depth)가 사용된다. 이것은 침투된 전파의 전력밀도가 물질 표면에서의 값에 비해 반으로 감소되는 거리인 반감심도로 나타내며 사용하는 마이크로파의 주파수와 대상물질의 전기적 성질에 따라 달라진다.[9~11)]

일반적으로 주파수가 높을 수록 침투깊이가 작아지므로 본 연구에서 사용한 2.45 GHz의 마이크로파는 부피가 큰 물질의 가열에는 부적당하며, 표면만이 가열되고 중심부의 승온이 늦어져서 표면과 내부에 온도차가 생길 수 있는 것으로 알려져 있다. 이것은 특히 연속식 공정에서 토양의 유입량등을 결정하는데 중요한 인자가 된다.

또한, 시료층의 두께는 수증기 증류에서도 중요한 변수가 될 수 있으므로 본 연구에서는 sandy soil층의 두께를 각각 6, 12, 18 mm로 한 후 오염물질 0.5 m*l*, 물 1 m*l*를 주입한 후 마이크로파를 조사하였으며 그 결과는 Fig. 4와 같았다. Sandy soil 층의 두께에 관계없이 실험대상 모든 오염물질이 마이크로파 조사 5분만에 95% 이상이 제거되었으나 마이크로파 조사 초기에는 토양층의 두께가 두꺼울수록 제거효율이 높은 것으로 나타났다. 이와같은 현상은 층이 두꺼울수록 층내부에서 생성된 수증기가 이동하게 될 통로가 길어지게 되며 수증기의 체류시간도 길어지게 되므로 오염물질의 수증기증류가 더욱 촉진되기 때문인 것으로 판단되었다.

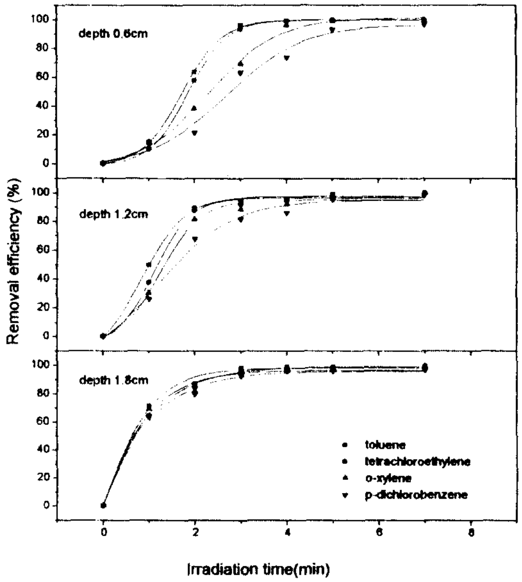

Fig. 4. Microwave heating time vs removal efficiency of sandy soil at different depths.

IV. 결 론

Toluene, tetrachloroethylene, o-xylene, *p*-dichlorobenzene등 4종의 유기화합물을 오염시킨 sand와 sandy soil을 대상으로 마이크로파 가열에 의한 오염물질 제거실험 결과

1. 마이크로파 가열에 의하여 99.6%의 SiO_2로 이루어진 sand는 10분 후, 약 60℃를 나타냈으나 81.5%의 SiO_2와 Fe 등이 함유된 sandy soil은 3분만에 100℃ 이상 상승되었으며, 수분이 첨가된 경우는 두 물질 모두에서 급격한 온도의 상승을 나타냈다. 그러나 일정시간 후 수분이 증발된 후에는 건조 sand와 유사한 경향을 나타냈다. 토양속의 Fe 등의 금속성분들은 가열촉진제(sensitizer)의 역할을 하며 수분의 존재는 승온속도를 빠르게 하는 것을 알 수 있었다.
2. 건조 sand의 경우 실험대상 오염물질은 30분간의 가열에 의해서 29~42%만이 제거 되었으나 sandy soil의 경우 가열 20분에 90% 이상이 제거되었다. 그러나 함수율이 10%인 경우 두 시료 모두에서 제거효율이 급격히 증가하였으며 sandy soil은 가열 3분만에 95% 이상이 제거되었다.
3. 오염물질별 제거속도는 증기압이 낮을수록 제거에 더욱 많은 시간이 소요되었으며 적정한 양(본 연구에서는 10%)의 수분이 존재할 때는 4가지 화합물 모두가 거의 차이를 나타내지 않았다.
4. 토양속에 존재하는 물은 마이크로파를 매우 쉽게 흡수해서 수증기로 되어 토양 속의 유기물질을 수증기증류로 빠르게 기화시킬 수 있다.

참고문헌

1) Oda, S.J., : Microwave Remediation of Hazardous Waste : A Review in Microwave Processing of Materials IV Edited by M. F. Iskander, *Mater. Res. Soc. Symp, Proc.* **347**, 371-382, 1994.

2) Suzuki, J., : A Microwave Burning Processor for Waste Disposal, J. Microwave Power and Electromagnetic Energy, **25**(3), 168-176, 1990.
3) Phelps, F. R., and Booman, G. L., : Microwave Heating Calcination of Radioactive Liquid Waste, J. Microwave Power, **12**(1), 50-52, 1977.
4) Copson, D. A., : Microwave Heating, the AVI Publishing Compony, 1975.
5) Zhu, N.L., Dauermann, H.Ga., Windgasse, G., : Microwave Treatment of Hazardous Wastes-Remediation of Soil Contaminated by Non-Volatile Organic Cheminals Like Dioxine, J. Microwave Power and Eletromagnetic Energy, **27**(1), 1992.
6) Perry, R.H., and Green, D., : Perry's Chemical Engineer's Handbook, 6th Edition, McGrow-hill Book Co, 1984.
7) Dauerman, L., Windgasse, G., Zhu, N., and He, Y., : Microwave Treatment of Hazardous Wastes : Physical Chemical Mechanisms in Microwave Processing of Materials III Edited by M. F. Iskander, *Mater. Res. Soc. Symp, Proc.* **269**, 465-469, 1992.
8) Newnham, R. E., Jang, S. J., Ming Xu and Frederick Jones : Fundamental Interaction Mechanisms Between Microwaves and Matter, Proceedings of the Symposium on Microwaves, Ceramic Transactions, **21**, 51-67, 1991.
9) Pozar, D.M., : Microwave Engineering, Addison Wesley, Reading, Ma, **36**, 1990.
10) Das, B. M., : Priciples of Gotechnical Engineering, 3rd edition, PWS Publishing Co, 1994.
11) Reid, D.W : Chemical Catalysis with RF Power Mechanism, System and Cost, *Res. Chem. Intermed,* **20**(1), 1995.