

저온 열 탈착에 의한 유류 오염토의 처리 조건의 연구

하상안[†] · 염혜경

신라대학교 환경공학과

(2006년 12월 29일 접수, 2007년 8월 8일 채택)

A Study on Treatment Conditions of Oil Contaminated Soil by Low Temperature Thermal Desorption

Sang-An Ha[†] · Hae-Kyong Yeom

Department of Environmental Engineering, Silla University

ABSTRACT : The objective of this study is to remove BTEX(Benzene, Toluene, Ethylene, Xylene) and TPH(Total Petroleum Hydrocarbon) effectively by using method low thermal desorption. The thermal desorption is frequently selected because it can treat various contaminants effectively. The temperature and heating time are determined by TGA(Thermogravimetric analysis) curve. The experiment result from this research, removal rate of BTEX was up to 100% within 5 minutes and removal rates of TPH were more than 65% at 300°C and 70% at 500°C respectively. It was observed that there was a little change of removal rates of TPH.

Key Words : BTEX, TPH, Low Temperature Thermal Desorption

요약 : 본 연구 목적은 유류오염토의 TPH(석유계 총탄화수소) 및 BTEX(벤젠, 톨루엔, 에틸렌, 크실렌)를 제거하기 위해 저온 열탈착 공법을 사용하였다. 열 탈착 기술은 오염원의 종류나 농도에 관계없이 단기간에 완전처리가 가능하며, 공정의 신뢰도가 높아 현장처리 적용이 용이한 공정으로 잘 알려져 있다. 본 연구에서 저온 열탈착 공법의 온도범위와 체류시간을 결정하기 위해 TGA 곡선을 통하여 도출하였다. 기초실험을 통해 도출된 온도범위인 300~500°C 범위에서 BTEX 및 TPH의 농도변화를 실험한 결과, BTEX는 300°C 운전 시 5분 내에 완전히 제거되는 것으로 나타났으며, TPH의 경우, 300°C 운전 시 65%의 제거율을 나타냈으며, 500°C 운전 시에는 70% 이상의 제거율을 나타냈다. 그러나 체류시간에 따른 TPH 제거율은 크게 나타나지 않았다.

주제어 : BTEX, TPH, 저온 열탈착

1. 서 론

토양 오염은 토양자체에 대한 환경 문제 뿐만 아니라 주변 하천 및 지하수에 대한 2차 오염을 유발할 뿐 아니라, 토지 이용율이 매우 높은 국내 상황을 고려할 때 그대로 방치할 수 없는 상황이다. 심각한 토양오염에 대한 오염부하와 환경 피해에도 불구하고 국내에서는 대기오염, 수질오염, 해양오염 등에 비해 각종 유류에 의한 토양오염에 대해서 아직 그 실태조차 파악되어 있지 않은 실정이다. 국내는 1980년대 이후 지속적인 고도성장을 위한 개발위주의 정책으로 환경에 대한 고려를 충분히 하지 않은 결과 많은 환경오염을 초래하였다.¹⁾ 특히 급증하는 자동차 수요에 대한 휘발유 및 디젤유 사용의 증가, 지속적인 도시화의 진전, 산업발전 등으로 유류에 의한 토양 오염도 꾸준히 증가 될 것으로 예상된다.

석유화학 공단의 경우 지역적인 특성상 유류를 포함한 각종 유기계 오염물질에 의한 토양오염의 가능성을 내포하고

있고, 유류 수송관의 누출, 수송차량 사고에 의한 유출 등이 토양오염의 직접적인 원인에 포함된다. 또한, 지하매설물인 저장시설 및 송유관의 누출 확인이 시각적으로는 사실상 어려워 간접조사에 국한되는 경우가 많다. 국내의 경우는 분석 결과를 해석하는 기술도 외국의 기술에 의존하고 있는 실정으로 기술수준이 미비하다고 할 수 있다. 현재의 토양복원 기술의 개발 수준은 선진 외국에 비해서 초기단계 수준이며, 오염물질의 종류가 다양하고, 지형 특성이 복잡한 오염부지에서 효과적이고 경제적인 부지 복원을 위해서는 다양한 기술의 개발과 이들 단위기술의 조합화를 통한 다양한 연구가 활발히 진행 되어야 한다.

유류 오염 토양 공법 중 열탈착 기술의 특징은 휘발성물질과 준휘발성 물질을 처리 시 단기간에 효율적으로 처리가 가능한 잘 입증된 기술²⁾이며 공정의 신뢰도가 높아 현장처리 적용이 용이한 공정으로 잘 알려져 있으며,³⁾ 다른 기술과의 연계가 쉽다.⁴⁾ 열 탈착 공정은 소각에 비해 처리온도가 낮아 에너지 소모가 적고 오염물질을 물리적으로 분리시켜 토양 내 유기물을 파괴하지 않고 처리 후 토양의 재사용이라는 장점을 가지고 있다.⁵⁾ 열 탈착에 필요한 열은 외부로부터 공급되며 토양입자내부, 토양 입자 층 내부, 토양 입자 층과 외

[†] Corresponding author
E-mail: saha@sill.ac.kr
Tel: 051-999-5723

Fax: 051-304-3200

부와의 사이 등의 여러 단계에 의해 진행된다. 열 탈착을 이용한 오염 토양의 정화에 있어서 토양에 흡착되어 있는 오염 성분의 열역학적인 성질뿐만 아니라 여러 운전 변수들이 탈착효율에 미치는 영향을 고려하는 것이 매우 중요하다.⁶⁾ 본 논문에서는 Pilot scale screw shaft를 이용하여 유류에 오염된 토양을 처리 시 저온 열 탈착 기술을 적용시키고, 운전 조건의 변화에 따른 처리효율을 도출하여 현장적용을 위한 기초자료로 활용 하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

이 연구에 사용된 토양은 A시의 유류 오염지역에서 임의로 채취하였으며, 0~4℃ 냉장 보관하였다. 채취한 오염토는 105~110℃에서 4시간 이상 건조하여 수분을 완전히 제거한 후 표준 토양 분류법(Unified soil Classification System)⁷⁾에 따라 오염토의 종류를 분류하였다. 본 실험에 사용한 오염토 분류는 Fig. 1에 나타난 누적곡선을 토대로 균등계수와 균질계수를 산정하였으며, 그 값은 Table 1에 나타났다. 균등계수의 경우 그 값이 6 이상이 될 경우 모래로 규정하고 균질계수는 1~3일 경우 입경이 균일한 것을 나타낸다.

본 시료의 경우 균등계수는 6 이상으로, 토질 분류 상 모래로 나타났으며, 곡률계수는 1~3 사이로 나타나 입경이 균일한 것으로 나타났다. 본 실험에 사용한 유류 오염토의 BTEX 및 TPH의 농도는 Table 1에 나타났듯이 BTEX는 10,013 mg/kg, TPH는 4,080 mg/kg으로 분석되었다.

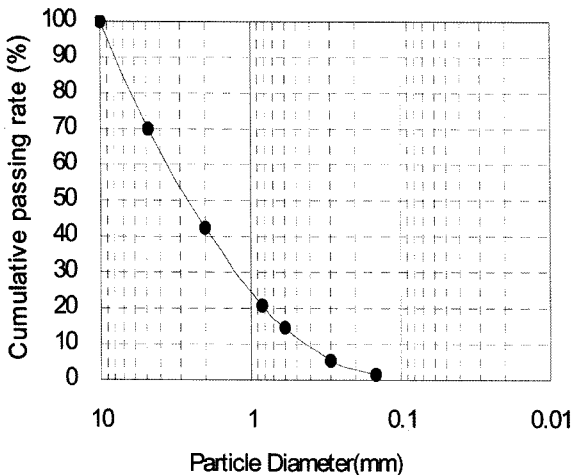


Fig. 1. Cumulative passing curve.

Table 1. Soil characteristics used in this study

Parameters	Values
Uniformity coefficient	6.46
Coefficient of gradation	1.36
BTEX concentration(mg/kg)	10,013
TPH concentration(mg/kg)	4,080
Moisture(%)	7.05

2.2. 실험장치

본 연구에 사용된 열 탈착 장치는 Fig. 2와 3에 나타났으며, 열 탈착로의 길이는 1,562 cm, 직경이 428 cm이고, 재질은 stainless steel(SUS304)로 제작하였다. 가열방식은 간접 가열 방식이며, 컨트롤 박스에서 온도 및 체류 시간의 조절이 가능하다.

Fig. 2는 본 연구에서 사용한 장치 모식도이며, Fig. 3에서 열 탈착로의 각 부분별 명칭에 대해 표기하였다. Fig. 3에 나타난 ①은 열탈착로 ②는 열 탈착로 내의 오염토 이송라인, ③은 오염토를 주입구에서 열 탈착로까지 이송하는 이송로, ④는 오염토의 주입구이다. 열 탈착로의 반응기의 운전 온도는 300~600℃로 LPG를 사용하여 반응기의 온도를 승온하였으며, 승온 속도는 30℃/min이다.

오염토 처리 시 열 탈착 반응기 내의 온도분포를 측정하기 위하여 7지점에 K-type의 열전대를 설치하여 반응기내의 온도분포를 측정하였다.

Fig. 4는 Fig. 3의 ③ 이송로를 확대한 사진으로 Screw 형태로 설계하였으며, Fig. 3의 ②의 이송라인도 Fig. 4와 같은 Screw형태이다.

본 장치의 운전 조건은 Table 2에 나타났듯이 처리 온도는 300℃, 400℃, 500℃로 운전하였고, 사용한 오염토양은 30 kg이며, 운전시간은 10분, 15분, 20분, 25분이다.

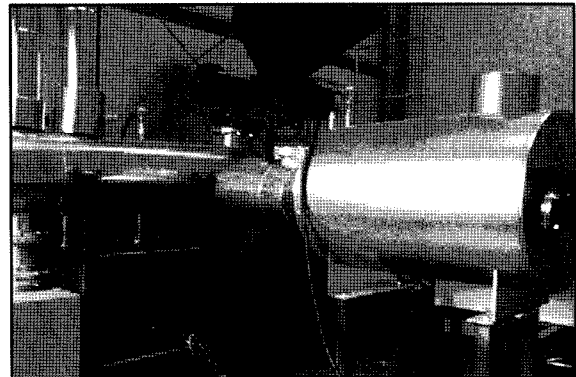


Fig. 2. Experiment of thermal desorption used in this study.

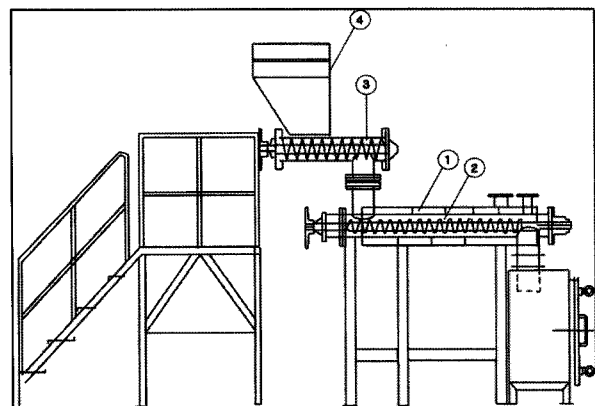


Fig. 3. Schematic diagram of thermal desorption(① thermal desorption furnace ② screw shaft ③ screw shaft ④ hopper).

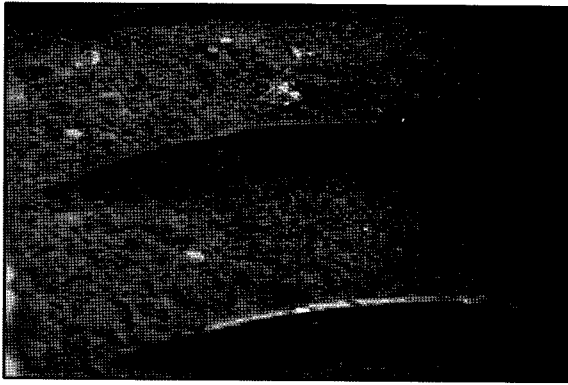


Fig. 4. Screw shaft of thermal desorption used in this study.

Table 2. Experimental conditions of thermal desorption used in this study

Parameters	Conditions
Temperature(°C)	300 °C, 400 °C, 500 °C
Operation time(min)	10 min, 15 min, 20 min, 25 min
Sample volume(kg)	30

2.3. 분석방법

BTEX 분석은 원심 분리기를 이용하여 추출한 후 여과지를 거친 여과액만을 GC-FID(GC-17A)로 정량하였다.

TPH 추출은 초음파 추출법을 사용하여 추출하였다. 초음파 추출 후 수분을 제거하기 위해 무수황산 나트륨을 넣었고, 회전증발농축기를 이용하여 액량이 5 mL 이하가 될 때까지 농축한 후 GC-FID(GC-17A), 칼럼DB-5로 정량하였으며, GC 분석 조건은 Table 3에 나타내었다.

2.4. 실험방법

유류 오염토를 처리하기 위한 열 탈착 반응조의 온도 범위는 열중량 분석(TGA)을 이용한 기초실험을 통해 온도범위 설정하였다. 열중량 분석의 승온 속도는 10°C/min이며, 700°C 까지 승온하여 오염토의 무게 변화에 대해 분석하였다. TGA 곡선을 기초로 열 탈착로 온도는 300°C, 400°C 500°C로 운전하였으며, 각 온도별 체류시간에 따른 TPH, BTEX 농도 및 함수율을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 3. Operation conditions of G.C-FID(Simazu-17A) analysis

Conditions	values
Oven temp.(°C)	50
Initial temp.(°C)	150
Detector temp.(°C)	310
Rate(°C/min)	50
Flow rate	50
Injection volume	1 µL
Spilt ratio	10

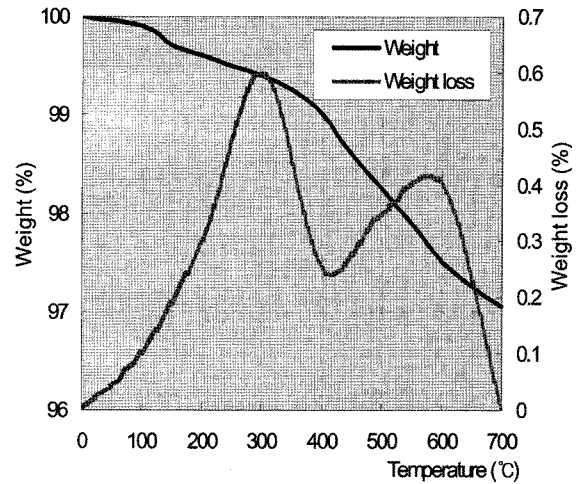


Fig. 5. Thermogravimetric analysis(TGA) curve.

3.1. TGA 분석 결과

유류 오염토의 열분해 특성을 파악하기 위해 TGA 그래프를 그렸으며, 그래프는 Fig. 5에 나타났다. 첫 번째 감소 구간은 150°C까지의 구간으로 서서히 감소하였으며, 300~500°C 범위에서 감소율이 크게 나타났다. TGA의 곡선에서 중량의 변화가 많이 나타난 온도범위를 바탕으로 열 탈착로의 온도범위를 설정하였다.

3.2. 열탈착로의 처리 온도에 따른 오염물질 및 수분 제거 특성

유류 오염토 처리 시 열 탈착로의 처리온도를 300°C, 400°C, 500°C로 운전 시 나타난 특성을 Fig. 6, 7, 8에 나타내었다.

Fig. 6은 처리온도에 따른 TPH농도변화를 나타낸 것이다. TPH는 처리시간 10분 동안 300°C일 때는 1,316 mg/kg, 400°C에서는 1,199.7 mg/kg, 500°C에서는 1,088 mg/kg으로 나타났다. 초기 10분간 제거된 TPH 농도에서 큰 차이를 보이지 않았다. TPH가 열 탈착로의 온도 및 체류시간에 따라 큰 차이를 보이지 않는 것은 유류토 내에 존재하는 경질유의 성분은 낮은 온도에 의해 휘발되지만, 중질유의 성분의 경우

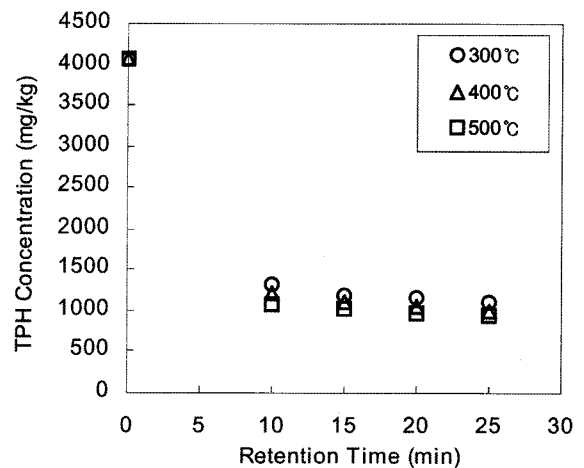


Fig. 6. Variation of TPH concentration by thermal desorption.

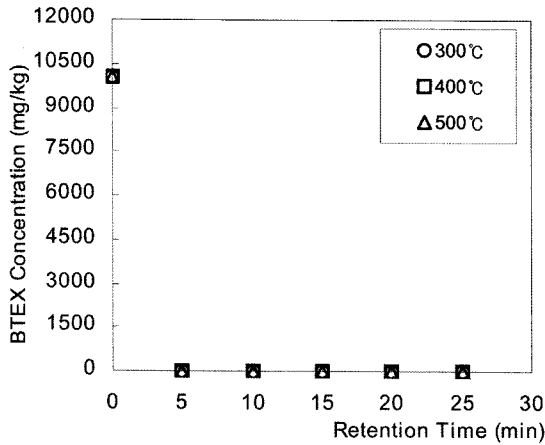


Fig. 7. Variation of BTEX concentration by thermal desorption.

처리온도 보다 높은 비등점을 가지는 성분이 존재하기 때문에 그 성분이 휘발되지 않고 토양에 존재 하여 완전히 제거가 되지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 처리시간 및 처리온도에 따른 BTEX 농도를 나타낸 것으로 처리온도에 상관없이 10분 만에 완전히 제거가 되었다. 이는 BTEX 종류인 benzene, toluene, ethylene, xylene이 휘발성이 강한 물질이며, 비등점이 낮아 300°C의 온도에서 모두 제거가 되는 것으로 나타났다.

Fig. 8은 유류오염토양을 열탈착 공법으로 처리 시 가열온도와 체류시간변화에 따른 수분함량의 변화를 나타낸 것이다. 가열온도와 체류시간이 증가할수록 토양내의 수분변화가 빠르게 진행되는 것으로 나타났으며, 특히 온도가 400°C, 500°C일 경우에 처리시간 10분에 한계함수율에 도달하는 것으로 나타났다.

이것은 토양의 수분함량이 11.62%로 비교적 낮은 수분함량을 나타내므로 10분 정도의 체류시간이면 토양에 함유되어 있는 수분이 제거되는 것으로 나타났다.

3.3. 온도변화특성

Fig. 9는 유류 오염토양이 열탈착로 내로 투입되었을 때 로

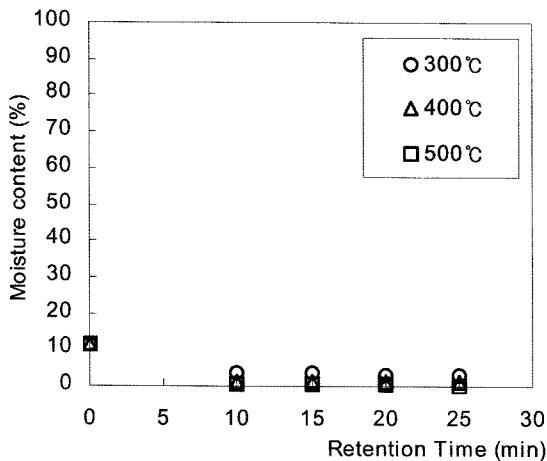


Fig. 8. Variation of moisture content as heating temperature and retention time.

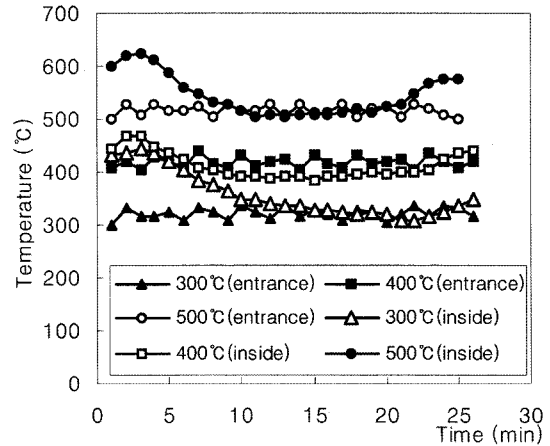


Fig. 9. Variation of temperature feature in desorption furnace (Entrance : ▲ 300°C, ■ 400°C, ● 500°C, Inside : ▲ 300°C, □ 400°C, ○ 500°C).

입구와 로 내부의 온도 변화 특성을 나타낸 그래프이다. Hopper에서 screw를 이용하여 토양을 로 입구로 투입되는 시간은 약 4분 정도이다. Fig. 9에서 로 입구 초기 온도의 경우 투입되는 토양에 의해서 그 온도가 낮아지는 것을 볼 수 있으며 로 내부의 온도는 입구에 비해서 일정한 온도를 유지하고 있는 것을 볼 수 있다. 로 입구와 내부의 온도는 시간이 지남에 따라서 그 온도가 비슷하게 나타나는 것을 볼 수 있다.

3.4. 운전 시 소요되는 비용 산정

열탈착 운전 시 소비되는 경제성 분석은 토양의 운송비, 초기 시설비 등 모두를 고려하여야 하나, 본 연구에서 사용한 열탈착로는 실험실 규모이므로 기초 비용 및 운송비용은 배제하였다. 열탈착로 운전 시 소모되는 비용 산정 및 하루 처리량은 운전 온도가 300°C, 운전시간이 10분 기준으로 산정하였다. 이는 온도에 따른 제거율의 차이가 거의 나타나지 않았으며, 처리시간 또한 초기 10분 동안 제거된 양이 대부분이므로 경제성을 고려하여 300°C, 10분을 기준으로 하였다. 비용 산정은 LPG 및 전력 소모량으로 계산하였다. 300°C, 10분 운전 시 사용된 LPG는 약 1.22 m³/h이며, LPG 1 kg이 기화하는데 0.481 m³이다. 소비되는 전력은 버너 1개와 모터 2개에서 전력이 소요되며, 버너 1개의 전력은 200 W, 모터는 0.75 kW가 2개가 소요가 되어 총 드는 전력은 1.7 kW이다. Table 4에 나타났듯이 LPG 사용량은 2.54 kg이고, LPG 단가는 2007년 1월 기준으로 kg당 679.8원이며⁸⁾ 전력단가는 2007년 1월 기준으로 53.1원/kWh이다.⁹⁾

Table 5에서 보는바와 같이 LPG 단가는 시간당 1726.7원이며, 전력은 시간당 90.27원이 소비된다.

Table 4. The amount used and a unit cost for LPG and electric power

	The amount used	A unit cost
LPG	2.54 kg/h	679.8 won/kg
Electric power	1.7 kw	53.1 won/kwh

Table 5. Operation costs for LPG and electric power per day

	Cost per hour	Operation time	Total Cost
LPG	1726.7원/h	24 h	41440.8 won
Electric power	90.27원/h	24 h	2166.48 won

열탈착로 운전 시 하루에 소비되는 비용(하루 24시간을 기준)은 LPG는 41,440.8원, 전력은 2,166.48원이 소비되며 총 비용은 LPG 비용과 전력 용을 합한 것이므로 총 43,607.28원이 소요되는 것으로 나타났다. 하루 처리 가능한 양은 하루에 4.32 ton이 처리가 가능한 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 유류오염토의 저온열탈착(300~500℃)을 이용하여 제거특성 및 온도특성을 연구하였다.

1) 유류오염토를 저온 열탈착 공법으로 처리하였을 경우 300℃에서 BTEX의 경우 10분만에 완전히 제거가 됨을 알 수 있었고, TPH는 70% 가량 제거가 되는 것으로 나타났다.

2) 300~500℃에서 온도변화에 따른 오염물질의 제거의 변화는 크게 나타나지 않았다.

3) 저온 열탈착 공법의 온도특성을 살펴보면 초기 시료가 투입되는 4~5분을 제외하고는 온도가 일정하게 유지됨을 알 수 있었다.

4) 하루 24시간 운전을 기준으로 하였을 때 처리량은 4.32 ton/day이며, 소요되는 비용은 43,607.28원으로 나타났다.

참고문헌

1. 현대 환경연구소, “환경이슈, 오염토양 정화기술의 동향과 당면과제,” 환경VIP Report, **43**, 1~12(2000).
2. 강지순, “열탈착공법을 이용한 유류오염토양 복원에 관한 연구,” 부산대학교 환경공학과 석사논문, pp. 11~13(2003).
3. Lighty, J. S., Pershing, D. W., Cundy, V. A., “Characterization of Thermal Desorption Phenomena for the Cleanup of Contaminated Soil,” *Nuclear and chemical Waste Management*, **8**(3), 225~237(1988).
4. U.S. Environmental Protection Agency Home Page, “Low Temperature Thermal Desorption”, <http://www.epa.gov/oust/cat/littd.htm>, July(1996).
5. Lee, J. K., Park, D. K., Kim, B. U., Dong, and J. I., Lee, S. W., “Remediation of petroleum - contaminated soils by fluidized thermal desorption,” *Waste Management*, **18**(6), 503~507(1998).
6. Bucala, V., Saito, H., J. H., Peters, W. A., “Thermal Treatment of Fuel Oil Contaminated Soils under Rapid Heating Conditions,” *Environ. Sci. Technol.*, **28**(11), 1801~1807(1994).
7. 한국지하수토양환경학회, 토양환경공학, 1판, 향문사, 서울, pp. 65~66(2001).
8. SK 가스 수요처 안전관리 Home page, “http://www.skgsafety.com/skghome/price/price_list.asp”(2007).
9. 한전 사이버 지점 Home page, “http://cyber.kepco.co.kr/cyber/personal/payment/payment_table/payment_table.html”(2007).