

## 디젤오염토양의 TPH 분해를 위한 마이크로파의 가열특성

정병길 · 김대용 · 김정권\*

동아대학교 환경공학과, \*동의대학교 환경공학과  
(2008년 11월 13일 접수; 2008년 3월 20일 채택)

### Enhanced TPH Degradation of Diesel-Contaminated Soil by Microwave Heating

Byung-Gil Jung, Dae-Yong Kim and Jung-Kwon Kim\*

Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

\*Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea

(Manuscript received 13 November, 2008; accepted 20 March, 2008)

#### Abstract

The application of microwave technology has been investigated in the remediation of diesel-contaminated soil. The paper deals with economic assessment by means of cost analysis and degradation characteristics at different microwave powers for total petroleum hydrocarbon (TPH) in diesel contaminated soils. The soils from S Mountain around the D University were sampled. The samples were screened with 2.0 mm mesh and dried for 6 hours before the diesel was added into the dried soils. The diesel-contaminated soil (3,300 mg TPH/kg soil) was prepared with diesel (S Co.). The drying process was carried out in a microwave oven, a standard household appliance with a 2,450 MHz frequency and 700 W of power. The experiments were conducted from 0 to 20 minutes as the microwave powers increased from 350W to 500W to 700W. The concentrations of TPH were analysed using a gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS). The initial concentration of TPH was 3,300 mg TPH/kg soil. The weight of contaminated soil was 200g. The concentration of TPH was decreased to 1,828 mg TPH/kg soil (44.7%), 1,347 mg TPH/kg soil (59.2%) and 1,014 mg TPH/kg soil (69.3%) at 350W, 500W and 700W for 15 minutes respectively. In addition, the curve was best fit with first order kinetics using the least-square method. The ranges of a first order rate constant  $k$  and  $r$ -square were  $0.0298 \sim 0.0375 \text{min}^{-1}$  and  $0.9373 \sim 0.9541$  respectively.

**Key Words** : Microwave heating, TPH(total petroleum hydrocarbon), Diesel-contaminated soil, Microwave power, Energy cost

#### 1. 서 론

현대 사회는 고도의 산업화와 복잡 다양한 산업 구조로 인해 많은 종류의 화학물질이 생성되어, 소

비·배출됨으로서 대기, 토양, 지하수 오염 등 환경문제로 제기됨에 따라 체계적인 통제 및 관리가 요구되고 있는 실정이다.

특히 디젤유 및 가솔린 등 유기성 용매에 의한 오염은 토양을 통해 지하수 오염의 원인이 되고 이로 인해 인간을 포함한 지구 생태계에 커다란 영향을 미치고 있다. 그 중 디젤은 지하저장탱크나 송유관

Corresponding Author : Byung-Gil Jung, Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

Phone: +82-51-200-5575

E-mail: j6907@hanmail.net

의 부식에 의해 누출된 유류성분이 자연 상태 하에서 휘발, 용해, 이동, 흡착, 분해 등의 다양한 물리적·화학적·생물학적 기작(mechanism)에 의해 그 거동이 지배되는 특성을 가지므로 토양오염을 야기시키는 유류 중 가장 많은 비중을 차지하고 있으며, 휘발성과 용해도가 낮아 오염물의 확산이 느리고 NAPL(non-aqueous phase liquid) 상태로 토양불포화층을 통해 수직 이동하여 지하수면 위에 축적되는 경향을 보인다. 이 과정에서 다량의 디젤이 모세관 현상에 의해 불포화층 토양의 공극사이에 잔류하여 잔류포화(residual saturation) 상태로 우수 등의 침투수 또는 지하수의 장기적인 오염원으로 작용하게 된다.

최근 들어 주유소와 석유정제 공장지역 토양의 유류오염이 심각한 문제로 대두되고 있으며, 특히 주유소 토양의 경우 디젤에 의한 오염이 토양오염의 주 원인물질일 것으로 추정된다. 또한 군부대지역, 석유관로 매설지, 폐기물 매립장 및 불법폐기물 매립지의 침출수 유출로 인한 토양 및 지하수 오염 사고가 빈번히 발생하고 있으며, 최근까지도 비가 시적 특성으로 인해 오염 문제가 타 매체에 비해 상대적으로 소홀히 다루어져 왔으나, 휘발성 유기오염물질(VOCs)은 발암 및 잠재 발암 물질로 분류되어 오염사고 발생 시 그 위험성과 사태의 심각성을 감안할 때 이러한 물질을 사용하거나 저장지역에서는 누출사고 예방과 시설관리의 중요성과 함께 누출사고 발생시 즉각적인 오염여부를 확인하여 정화 및 복구대책을 강구하여야 할 것이다.

실제 오염사고의 발생으로 인한 사회문제화가 이슈화 되면서 환경분야 선진국을 중심으로 오염부지 관리제도, 토양 복원 및 정화연구가 본격적으로 진행되고 있다.

국내에서도 토양 오염의 사전 예방과 오염된 토양의 개선 및 보존을 위해 1994년 『토양환경보전법』을 제정 1996년부터 시행하고 있으나, 실제로 현장에 적용하기에는 미흡한 실정이고 보다 구체적이고 종합적인 제도마련이 필요한 실정이다.

현재 일반적인 토양오염 정화대책으로는 생물학적 처리법, 토양증기 추출법과 토양세정법 등의 물리화학적 처리법, 열적처리법으로 나눌 수 있다. 그러나 이러한 처리방법은 장시간의 처리시간 소요와

2차 오염물질의 처리가 필요 하는 등 경제적인 측면 외에도 높은 온도에서의 처리로 인해 토양이 물리화학적으로 변질되는 등 2차 추가 오염이 발생됨에 따라 처리 면에서도 여러 단점을 보이고 있다. 이러한 문제점들을 해소하고자 최근에는 UV, 햇빛, IR, RF, 마이크로파 등의 비이온성 전자기 조사방법을 이용한 연구가 진행되고 있으며<sup>1)</sup>, 관심의 초점이 되고 있다.

이중 마이크로파를 특정 유해물질 처리에 이용하려는 시도가 점진적으로 이루어지고 있는데, 이는 마이크로파 가열이 종래의 표면가열 방식이 아닌 전파에너지가 물질의 내부에서 열로 전환되는 내부가열방식으로 조사된 에너지가 피가열물에만 흡수되므로 열효율이 높고, 가열시간이 짧으며, 피가열물을 선택적으로 가열 할 수 있도록 원격조정 기능과 기기장치를 소형화 할 수 있어 현장에서도 적용 가능하고 청정에너지를 이용하므로 2차 공해를 유발하지 않는 장점을 가지고 있어 토양오염물질의 제거작업 적용시 높은 효율을 얻을 수 있을 것으로 기대되고 있다.

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<sup>2,3)</sup>.

이에 본 연구에서는 디젤오염토양의 마이크로파 처리시 조사강도에 따른 TPH의 분해특성과 에너지 비용을 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 토양은 디젤에 오염된 적이 없는 D대학교 인근에서 채취한 토양을 사용하였다. 채취된 토양은 균일한 성상을 가지기 위하여 No.10 mesh로 통과시켜 입경을 균등화시키고, 증류수로 수회 세척한 후 110°C에서 6시간 건조한 토양을 사용하였다.

실험에 사용된 토양의 물리·화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 건조된 토양을 S사의 디젤을 사용, 혼합하여 저농도의 인공오염토양을 제조하였다. 본 연구에서는 디젤오염토양의 TPH 농도를 3,300 mg TPH/kg soil로 맞추기 위하여 토양 1 kg당 디젤을 분무하여 혼합한 다음 적정 디젤 혼합량을 얻어 이를 연구에 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 실험장치

디젤오염토양의 마이크로파 처리실험은 Fig. 1에서 보여진 주파수 2,450MHz, 정격고주파로 최대출력 700 W인 가정용 전자레인지(Daewoo Electronics KR-B20MB)를 사용하였으며, 마이크로파 처리장치의 규격과 특성은 Table 2와 같다.

2.2.2. 실험방법

본 연구에서의 실험조건은 Table 3과 같다. 초기 TPH의 농도를 약 3,300 mg TPH/kg soil로 조절된 디젤오염토양을 마이크로파 조사강도 350, 500, 700 W와 조사시간 0~20 min간 처리하였다.

Table 1. Physical and chemical properties of contaminated soil

Items	Contaminated soil
Texture	Sandy loam
Sand (2~0.05 mm)	60.2%
Silt (0.05~0.002 mm)	22.7%
Clay (<0.002 mm)	17.1%
Moisture content (%)	1.5
Field capacity (%)	40

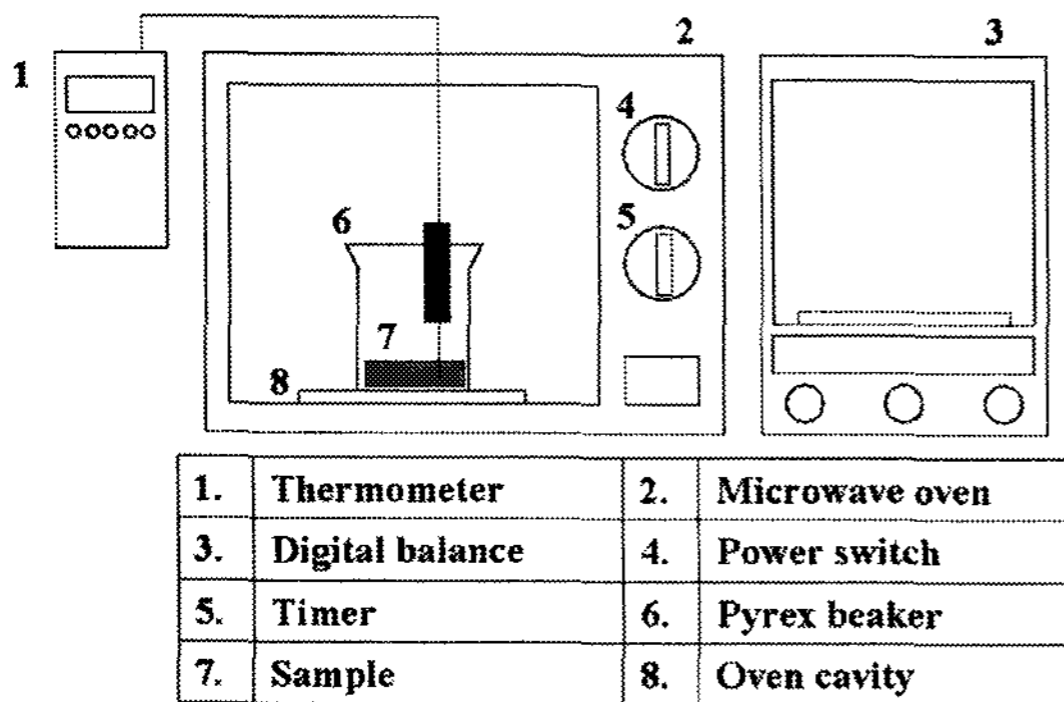


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up for microwave drying.

Table 2. Physical dimensions and characteristics of microwave oven

Parameters	Unit	Dimensions and characteristics
Model	-	KR-B20MB
Voltage	V/Hz	A.C. 220/60
Maximum power	W	700
Frequency	MHz	2,450
Dimensions	mm	W465 × D360 × H279
Inner dimensions	mm	W290 × D306 × H220
Capacity	L	20
Weight	kg	12.5

Table 3. Experimental conditions

Items	Conditions
Microwave power	350 W, 500 W, 700 W
Irradiation time	0, 3, 5, 10, 15 min
Initial TPH concentration	3,300 mg TPH/kg soil

국내 토양오염공정시험방법<sup>4)</sup>에 따라 일정 용량의 바이알에 토양 시료와 sodium sulfate, anhydrous(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)를 1:3으로 주입한 후 voltexmixer를 사용하여 충분히 혼합 교반하여 수분을 제거한 후, 추출용매 dichloromethane 50 mL을 추가 주입하고 3분 가량 voltex mixer로 다시 교반 혼합한 후 초음파 세척기에서 1 hr동안 추출하였다. 추출한 일정량의 용액을 membrane filter(0.45 μm)로 여과한 후에 상등액 2 mL를 바이알에 옮겨 담고 GC/MS (Gaschromatograph/Mass Spectrometer, model HP 6890)로 분석하였다. GC/MS는 안지름 0.32 mm, 필름두께 0.25 μm, 모세관의 길이 30 m의 것으로 HP-5 컬럼을 사용하였다. 또한 초기온도 50℃, 최종온도는 325℃이었으며, 승온율은 10℃/min이었다. 주입부와 검출부 온도는 각각 280℃와 300℃ 이었으며, 운반가스는 질소를 사용하여 유량을 2 mL/min으로 하여 분석하였다.

마이크로파 조사시 토양내의 온도는 마이크로파의 조사가 끝나는 즉시 온도계(Line seiki, TC-1000)의 검지봉을 토양 중심부에 삽입하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로파 가열특성

Fig. 2는 마이크로파 조사강도에 따른 온도 상승효과를 나타낸 것으로 조사시간 초기 10분간 급격

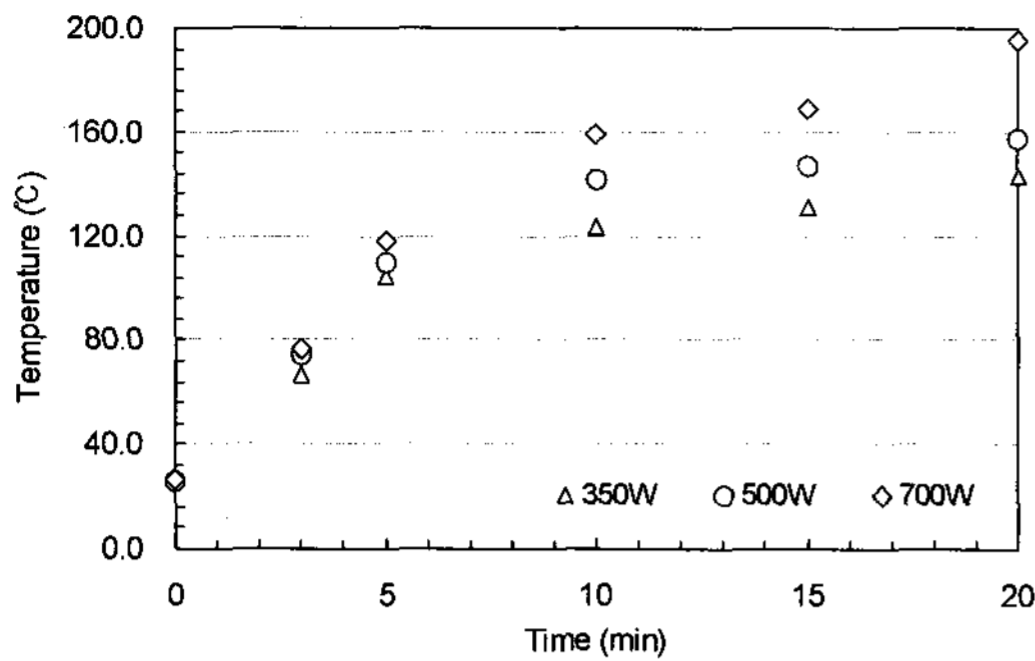


Fig. 2. Temperature distribution of diesel-contaminated soil according to microwave power.

한 온도상승을 나타내었으며, 조사시간 10분 이후에는 완만한 증가를 나타내었다. 이는 마이크로파 조사 초기에 자유이온과 전자를 가진 토양성분들과 물과 같은 발열체에 의해 유전손실이 큰 물질(dipole material)이 마이크로파를 흡수해서 토양시료 전체 시스템내의 온도를 급격히 상승시켰기 때문이다. Fe과 같은 전도성 금속들은 토양에 미세한 입자상 물질로 함유되어 있는데, Al, Co, Cu, Mg, Mo 등의 분말상 금속들은 마이크로파를 흡수하여 빠르게 가열되는 특징을 가지고 있다<sup>5)</sup>. McGill 등<sup>6)</sup>에 의하면 1 kW의 마이크로파를 조사했을 경우 물질에 따른 온도변화는 SiO<sub>2</sub>나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등은 80°C까지만 가열되나 Fe, Mg, Cu, Al 등은 수 분만에 약 400°C까지 증가되며, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 carbon 등은 약 1,000°C 이상 가열된다고 보고하였다. 문 등<sup>3)</sup>은 짧은 시간동안에 온도를 상승시키기 위해서는 토양내에 적당한 양의 수분이 존재하도록 하는 것이 좋으며, 계속해서 온도를 더욱 상승시켜야 할 때에는 Fe과 같은 가열촉진제를 혼합하는 방법을 이용해야 한다고 보고하였다.

마이크로파 조사강도(350, 500, 700 W)에 따른 온도변화는 조사시간 15분에서 각각 131.0°C, 147.0°C, 169.2°C를 나타내었다. 문 등<sup>7)</sup>은 마이크로파 조사시간에 따른 토양시료(30 g)의 온도는 조사 3분만에 급격히 상승하여 10분 경과 후 140°C에 이르렀으며, 물이 첨가된 토양이 건조토양에 비해 빠르게 상승되었다고 보고하였다.

### 3.2. TPH 제거특성

석유계 탄화수소류(petroleum hydrocarbons)는 주

로 알칸류, 알킬방향족 화합물, 그리고 방향족 화합물로 구성되어 있다. 탄소수에 따라 그 특성을 간략하면 C1~C19까지의 화합물들은 주로 생물학적인 분해보다는 휘발에 의해 제거가 되며, C10~C22의 화합물들은 독성이 높지 않아 주로 생물학적 반응에 의하여 분해가 된다. 특히 디젤은 C9~C20의 범위에 있는 탄화수소류로 이루어진 복합물질로서 주로 알칸류로 구성되어 있다. C17까지의 알칸은 상온에서 액상이며, 물보다 낮은 밀도를 가지고 있다. C18 이상의 탄소개수를 가진 알칸류는 상온에서 고체상으로 존재한다. 알칸류의 용해도는 탄소개수가 증가함에 따라 급격히 감소한다<sup>8)</sup>.

마이크로파 조사강도(350, 500, 700 W)에 따른 디젤오염토양의 분해시 TPH 농도변화와 제거효율을 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 마이크로파 조사강도(350, 500, 700 W)에 따른 TPH 농도변화는 초기 3,300 mg TPH/kg soil에서 조사시간 15분경과 후 각

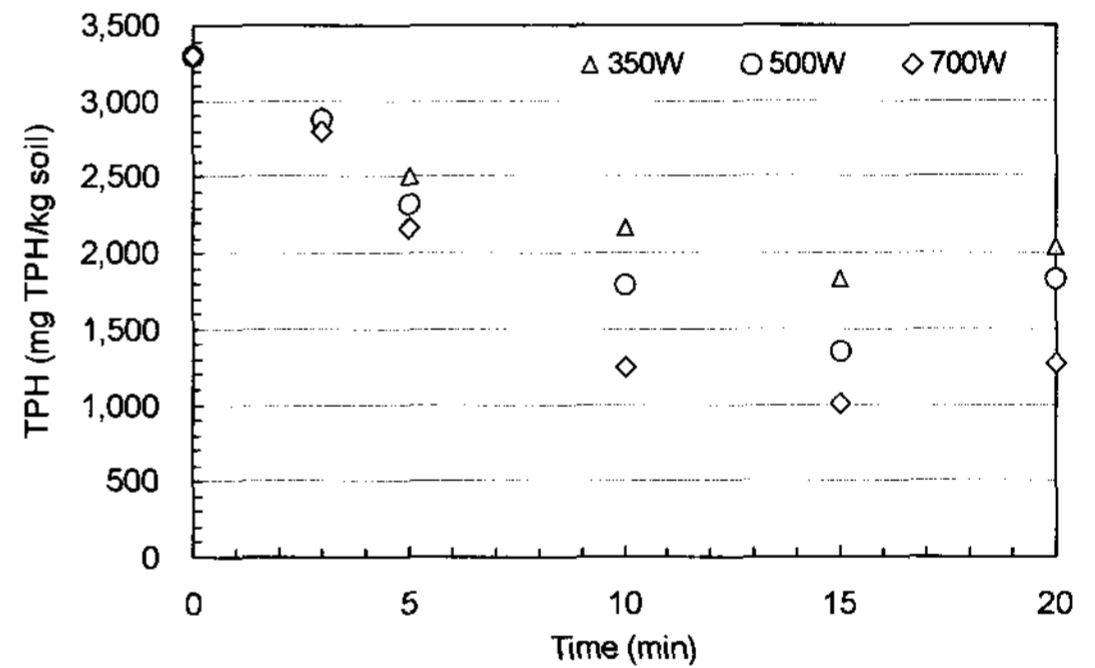


Fig. 3. The TPH decomposition characteristics of diesel-contaminated soil according to microwave power.

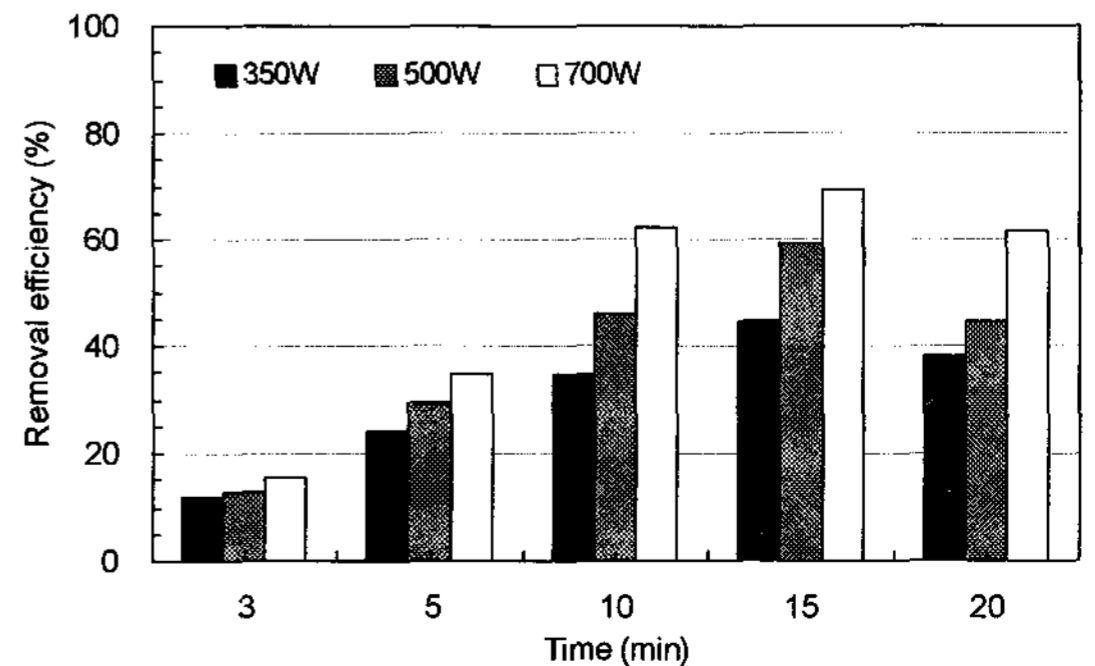


Fig. 4. The TPH removal efficiency of diesel-contaminated soil according to microwave power.

각 1,828 mg TPH/kg soil, 1,347 mg TPH/kg soil, 1,014 mg TPH/kg soil를 나타내었다. 조사시간에 따른 TPH 농도 감소량은 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 조사시간 15분경과 후 오히려 TPH의 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 TPH의 분해가 조사시간 15분까지 진행되었으며, 이후에는 농축에 의한 TPH 농도의 증가로 인한 결과로 판단된다. 마이크로파 조사강도(350, 500, 700 W)에 따른 TPH 제거효율은 조사시간 15분경과 후 최대로 나타났으며, 각각 44.7%, 59.2%, 69.3%를 나타내었다. 지 등<sup>9)</sup>은 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 20% Fe<sup>0</sup>에서 반응시간 24시간 이내에 초기 TPH 농도가 10,000 mg/kg 일 때 약 65% 이상의 제거율을 나타내었다고 보고하였다.

### 3.3. TPH 분해속도

유류오염토양의 분해 경향성을 표준화하고 정량적인 수치로 나타내기 위하여 다음 식에 의해 산출하였다<sup>10)</sup>. 유류 분해도는 지수적 감소(logarithmic decay) 경향성을 보이기 때문에 분해 경향성을 정량적인 수치로 나타내기 위하여 유류 오염물질의 감소농도를 로그 값으로 환산한 후 검량선을 산출하였다. 검량선에 대한 함수를 산출하였고, 함수에서 기울기에 해당하는 k 값을 분해도로 정의하였다.

$$\frac{dC}{dt} = kC$$

$$\frac{1}{C}dC = kdt$$

$$\int_{C_0}^C \frac{1}{C}dC = k \int_{t_0}^t dt$$

$$\ln C_0 - \ln C = -k(t - t_0)$$

$$k = \frac{\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)}{t}$$

Where, k : TPH reduction rate

C<sub>0</sub> : Initial TPH concentration (mg/kg)

C : Reduced TPH concentration (mg/kg)

t : time (min)

마이크로파 조사강도에 따른 TPH의 분해속도 변화를 시간과 농도변화 ln(C<sub>0</sub>/C)를 두 축으로 하여 Fig. 5에 나타내었다. 또한 Table 4에 마이크로파 조

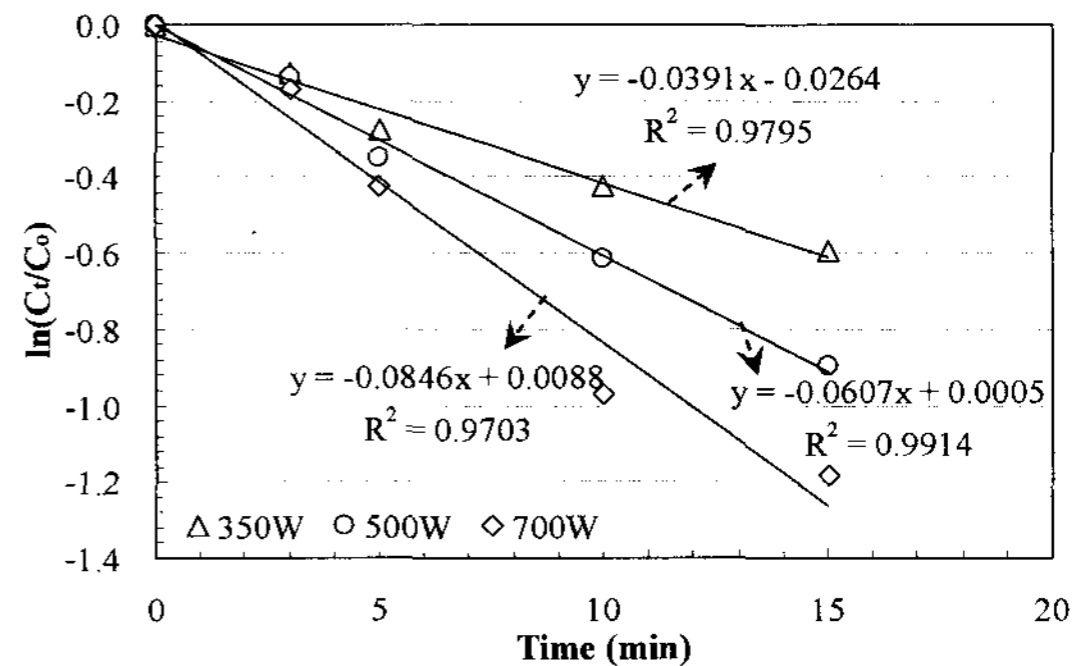


Fig. 5. Variations of TPH reduction rate according to microwave power.

Table 4. Reaction rate constants and correlation coefficient of TPH according to microwave power

Microwave power (W)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
350	0.0391	0.9795
500	0.0607	0.9914
700	0.0846	0.9703

사강도(350, 500, 700 W)에 따른 속도상수(k)와 결정계수(R<sup>2</sup>) 값을 계산하여 제시하였으며, 이때의 속도상수 k는 각각 0.0391 min<sup>-1</sup>, 0.0607 min<sup>-1</sup>, 0.0846 min<sup>-1</sup>이었으며, 결정계수(R<sup>2</sup>) 값은 0.9703~0.9914의 범위를 나타내었다. 실험결과 조사강도가 높아질수록 TPH의 분해속도가 증가함을 알 수 있었는데, 이는 조사강도가 강해질수록 단위부피당 전달되는 에너지량이 커지므로 상대적으로 분해반응이 빠르게 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 최<sup>11)</sup>는 디젤오염토(9,532 mg TPH/kg soil)를 초음파 주파수 28 kHz와 음향밀도 90 W/L로 60분간 조사하여 TPH 분해속도를 산정한 결과 속도상수(k)와 결정계수(R<sup>2</sup>) 값이 각각 0.0375min<sup>-1</sup>과 0.9509로 나타났다고 보고하였다.

### 3.4. 에너지 비용산정

마이크로파 조사강도(350, 500, 700 W)에 따른 디젤오염토양의 분해시 에너지 비용을 산정하여 Fig. 6에 나타내었다. 디젤오염토양(200 g)의 마이크로파 분해시 조사강도와 조사시간에 따른 에너지 소비특성을 계산한 결과를 근거로 오염토양 1 ton을 제거하는데 필요한 에너지 비용을 산출하였다. 전력량 요금은 한국전력공사 상업용전력(갑)의 표준전압(110~380 V)을 적용하였고<sup>12)</sup>, 계절별 전력량요금



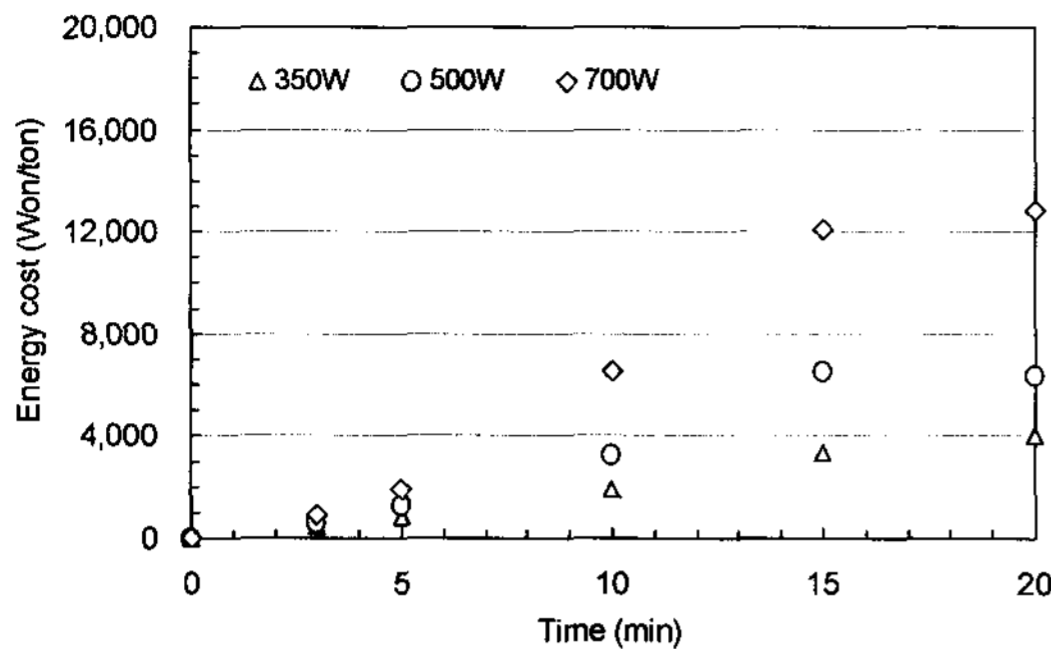


Fig. 6. Assessment of energy costs of diesel-contaminated soil according to microwave power.

을 평균하여 전력비용을 산출하였다.

디젤오염토양의 마이크로파 조사강도(350, 500, 700 W)에 따른 비용산정결과 최대 TPH 제거효율을 나타낸 조사시간 15분에서 각각 3,358 Won/ton, 6,509 Won/ton, 12,105 Won/ton으로 평가되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 디젤오염토양의 마이크로파 처리시 조사강도에 따른 TPH의 분해특성과 에너지 비용을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 마이크로파 조사강도(350, 500, 700 W)에 따른 TPH 농도변화(제거효율)는 초기 3,300 mg TPH/kg soil에서 조사시간 15분경과 후 각각 1,828 mg TPH/kg soil(44.7%), 1,347 mg TPH/kg soil(59.2%), 1,014 mg TPH/kg soil(69.3%)를 나타내었다.

2) 마이크로파 조사강도(350, 500, 700 W)에 따른 속도상수(k)와 결정계수( $R^2$ ) 값을 계산하여 제시하였으며, 이때의 속도상수 k는 각각  $0.0391 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.0607 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.0846 \text{ min}^{-1}$ 이었으며, 결정계수( $R^2$ ) 값은 0.9703~0.9914의 범위를 나타내었다.

3) 디젤오염토양의 마이크로파 조사강도(350, 500, 700 W)에 따른 비용산정결과 최대 TPH 제거효

율을 나타낸 조사시간 15분에서 각각 3,358 Won/ton, 6,509 Won/ton, 12,105 Won/ton으로 평가되었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 문경환, 김덕찬, 1996, 마이크로파 가열에 의한 토양 유기오염물질 탈착특성, 대한환경공학회, 11(2), 66-73.
- 2) Zhu N. L., Dauermann H. G., Windgasse G., 1992, Microwave treatment of hazardous wastes : Remediation of soil contaminated by non-volatile organic chemicals like dioxine, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 27(1), 54-61.
- 3) 문경환, 김우현, 이병철, 김덕찬, 1996, 마이크로파에 의한 휘발성 유기토양오염물질 제거에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 22(3), 116-122.
- 4) 환경부고시 제2002-122호, 2002, 토양오염공정시험방법, 190-195pp.
- 5) Newnham R. E., Jang S. J., Xu M., Johns F., 1991, Fundamental interaction mechanisms between microwaves and matter, Proceedings of the Symposium on Microwaves, Ceramic Transactions, 21, 51-67.
- 6) McGill S. L., Walkiewicz J. W., Smyres G. A., 1988, The effect of power level on the microwave heating of selected chemicals and minerals, Materials Research Society proceedings, 124, 247-252.
- 7) 문경환, 김우현, 김덕찬, 동종인, 1996, 마이크로파를 이용한 휘발성 유기물질에 오염된 토양의 처리, 화학공학의 이론과 응용, 2(1), 641-644.
- 8) 신현균, 2003, 바이오벤딩 공정을 이용한 디젤오염 토양의 처리, 석사학위논문, 화학과, 전주대학교, 전주.
- 9) 지원현, 김지형, 강정우, 김성용, 장운영, 2001,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$  시스템을 이용한 유류오염 미세토양의 화학적 산화처리, 한국지하수토양환경학회지, 6(3), 13-20.
- 10) 임상희, 1999, 유류오염토양의 특징에 따른 미생물학적 정화가능성에 관한 연구, 석사학위논문, 미생물학과, 서울대학교, 서울.
- 11) 최호은, 2006, 디젤오염토양의 초음파 복원에 관한 연구, 석사학위논문, 환경공학과, 동아대학교, 부산.
- 12) <http://www.kepco.co.kr/ciber>