J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 20, No. 3, 2011, 62-67

≫ 研究論文 ≪

極超短波와 高溫發熱體를 利用한 連續식 工程의 油類汚染土壤 處理에 관한 硏究†

河相安 · 劉美英 · ✝王帝弼*

新羅大學校 工科大學 環境工學科, *國立釜慶大學校 工科大學 金屬工學科

A Study on Treatment of Oil-Contaminated Soil using Continuous Process with High Temperature Heating Element and Microwave†

Sang-An Ha, Mi-Young You and ✝Jei-Pil Wang*

Department of Environmental Engineering, Silla university, Busan 617-736, Korea
**Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea*

요 약

마이크로파와 고온발열체의 연속식 융합공정을 이용하여 수분변화와 전력변화 그리고 온도에 따라 유류오염토양의 분해 및 제거 특성을 연구하였다. 긴 탄소고리(C18-C50)를 가진 윤활유 계열의 오염물질은 온도변화에 따라 TPH 처리량이 6 kW, 700일 때 85.2%로 처리시간 40분에 1788 mg/kg로 제거되었다. 경유, 휘발유 오염토양의 경우 6 kW, 500일 때 처리시간 20분에 567 mg/kg로, 98.4%의 처리율을 보였다. 난분해성 유류오염물질의 경우 마이크로파 6 kW, 700, 30분안 처리를 한 경우 토양오염우려기준 3지역의 2000 mg/kg에 도달하는 것으로 나타났고, 이때 처리비용은 8,173원/ton으로 나타났다.

주제어 : 마이크로파, 고온발열체, 탄소고리, TPH(석유계 총 탄소수소)

Abstract

This study has been investigated for characteristic of removal on the effect of changes in soil moisture, microwave power, and temperature through the decomposition of oil-contaminated soil under high temperature conditions with high temperature heating elements and microwave. A lubricating oil having long carbocyclic(C18-C50) commonly known as a non-resolvable material was treated and the efficient for removal of TPH(Total Petroleum Hydrocarbon) obtained 85.2% at 6 kW and 700°C and thus the contaminant was found to be removed to 1788 mg/kg for 40 minutes. In case of contaminated soil by light oil and gasoline, the amount of removal was achieved with 567 mg/kg at 6 kW, 500 for 20 minutes that corresponds to reach 98.4% of treatment efficient. In addition, non-resolvable materials contaminated by oil reached TPH concentration on 2,000 mg/kg of worrisome level of soil contamination in the 3-zone at 6kW, 700°C, and 30 minutes, and processing cost at this time was about 8,173 won per ton.

Key words: Microwave, high temperature heating element, carbocyclic, TPH(Total Petroleum Hydrocarbon)

1. 서 론

산업화의 가속화로 인해 많은 양의 원유 또는 정제된 석유 제품들이 생산, 운반, 저장 등의 과정에서 사고 또는 고의적인 방출에 의해 생태계로 유출되어 커다란 피해를 유발시키고 있다. 이러한 오염물질들은 오랜 시간 토양 내에 축적되어 토양 오염의 형태가 산업화와 개발에 의해 더욱 다양하고 복합적인 오염특성을 지니게 되었다.

† 2011년 5월 13일 접수, 2011년 6월 3일 1차수정
2011년 6월 17일 수리
✝ E-mail: jpwang@pknu.ac.kr

오염토양 복원기술은 처리 위치별로 원위치(in-situ) 기술과 비원위치(ex-situ) 기술로 나뉘며, 오염원의 제거 방법에 따라 생물학적, 물리화학적, 열적 기술로 분류할 수 있다.[1)]

2010년 3월 23일 개정·고시된 토양환경보전법 중에서 『환경부고시 제2010-30호』의 오염토양 반출정화대상 고시에 따르면 비소, 폴리클로리네이티드비페닐, 유기인화합물, 벙커C유 및 윤활유로 오염된 TPH 농도가 20,000 mg/kg 이상인 토양을 열적처리방법으로 처리하고자 하는 오염토양에 대해서는 반출정화를 허용하는 등 열적처리방법의 적용범위가 확대되고 있다.[2)]

마이크로파의 장점은 토양오염원의 내부에서부터 극성을 띄고 있는 수분의 쌍극자 모멘트작용에 의해서 휘발되어지는 성분이 분해되기 때문에 고온 열탈착법과 비교하여 토양 고유의 성분은 유지함과 동시에 유류성분만 특징적으로 분해되는 특성을 가지고 있다. 고온발열체는 기존 열탈착 공정과 비교하여 짧은 시간 내에 고온의(600°C이상) 조건을 유지하여 고농도의 토양오염원의 분해가 가능한 열적특성을 가지게 되어 분해속도가 빠르게 진행되므로 기존의 열탈착 기술과 비교하여 화석연료 사용의 측면에서 에너지를 효율적으로 절감할 수 있는 기술이다. 본 논문에서는 마이크로파와 고온발열체의 연속식 융합공정을 이용하여 유류오염토양을 처리하고자 TPH(Total Petroleum Hydrocarbon)의 제거특성 및 전력에 따른 처리온도 특성을 연구 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 분석방법

본 연구에 사용한 오염토양은 B시에 있는 폐차장에서 채취한 것으로 자동차 분해·해체 작업 중에 발생되는 18-50이상의 탄소고리를 가진 윤활유나 엔진오일과 같은 유류성분이 고농도로 오염된 시료로 토양세척법으로 한번 처리를 거친 토양이다. 실험기간 내에 수시로 채취하였으며, 분석항목은 함수율 및 유류성분 농도를 분석하였다. 토질분류는 통일 분류법(KS F 2324)과 U.S.C.S.(Unified Soil Classification System)로 분류하였다. 입도는 농도에 따라 분류한 오염토를 105~110°C의 건조기에서 4시간 이상 건조하여 수분을 완전히 제거한 후 분석한 결과 모래 또는 모래질로 균등계수가 6.46 이고 곡률계수가 1.36 이므로 입도분포가 좋은 모래로 분류 되었다. 토양의 입경에 따른 누가중량 변화 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 유류성분은 TPH 분석결과를 나타내었으며, 토양오염공정시험법에 따라 유류오염토양을 전 처리한 후 Agilent 7890GC기기 검출기 FID를 이용하여 가스크로마토그래피법으로 분석하였다. 분석조건은 Table 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 시료의 수분은 9.5%로 나타났으며, TPH는 12,088 mg/kg로 나타났다. 대조실험을 위해 사용한 경유, 휘발유의 TPH농도는 35,318 mg/kg으로 나타났다. 시료의 특성은 Table 2에 나타내었다. 마이크로파 장치 내부의 온도를 500°C 이상으로 유지하기 위하여 비금속 발열체인 탄화규소(SiC) 고온발열체를 사용하였다.

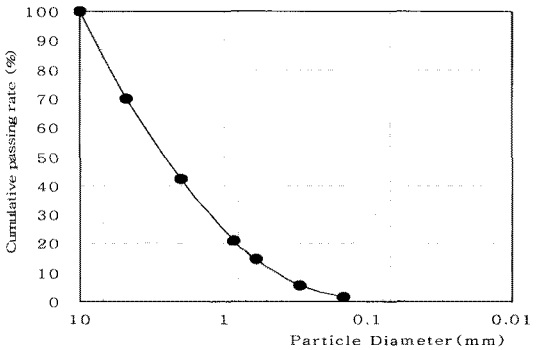


Fig. 1. Cumulative passing rate of contaminated soil.

Table 1. The analytical conditions of TPH by gas chromatography[3)].

conditions	value
oven temp. (°C)	50
initial temp (°C)	450
detector temp. (°C)	320
rate (°C/min)	10
flow rate(ml/min)	1~2
injection volume	2
Spilt ratio	20 : 1

2.2. 실험장치

본 연구에 사용한 연속식 마이크로파 실험 장치는 직접 제작하여 설치하였으며 장치사진은 Fig. 2에 나타냈다. 마이크로파 및 고온발열체를 이용한 연속식 스크류

Table 2. Characteristic of soils used in this study

Moisture concents(%)	Soild content (%)	TPH concentration (mg/kg)	
9.5	90.5	rubricating oil, fuel oil	diesel, gasoline
		12,088	35,318

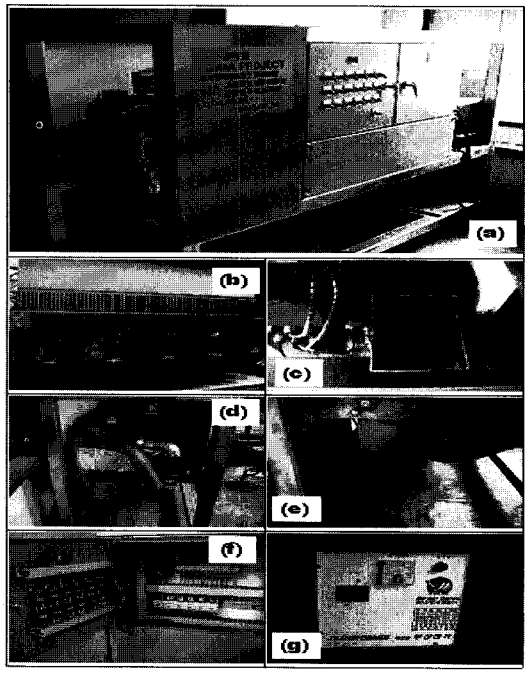


Fig. 2. Experimental apparatus of microwave.

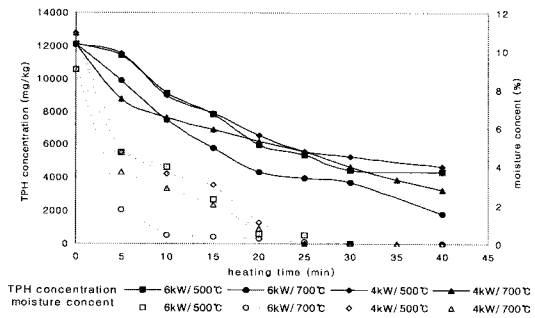


Fig. 3. Change in TPH concentration and moisture content as a function of heating timeat different microwave powers.

장치(a)는 1ton/day의 처리용량으로 시료 이송은 두 개의 스크류(d)를 사용하였다. 유류오염물질 처리를 위한 마이크로파 전력(b)은 최대 6 kW로 설계되었으며 내부에는 20T(Tickness)의 고온발열체를 부착하였다. 장치 앞면에 설치된 컨트롤 박스(f)로 연속식 장치의 운전과 제어가 가능하도록 하였고, 장치 후단에 설치된 송풍기(e)는 장치 내부의 공기를 순환하게 제작함에 따라 장치내부 온도를 전체적으로 일정하게 유지시키는 역할을 한다. 특히 장치운전 시 발생되어질 수 있는 문제점으로 인한 사고에 대비하여 전원차단 시스템을 장착하였다.

2.3. 실험방법

처리온도 500°C, 700°C와 마이크로파 처리전력 4 kW, 6 kW에 따른 시료 내부와 장치 내부의 온도변화, 오염토양의 유류제거율, 수분변화를 산출하였다. 또한 마이크로파 전력과 조사시간에 따른 에너지 소비특성을 수치화하고, 전력비용을 산정하여 다른 열적처리기술과 경제성을 비교 · 검토하였다. 또한 유류성분에 따른 처리율 대조실험을 위하여 경유, 휘발유로 오염된 토양을 처리온도 500°C와 4kW, 6kW의 마이크로파 전력변화에 따른 오염토양의 유류제거율, 수분변화를 산출하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Microwave 출력에 따른 TPH 농도변화 및 함수율 변화

본 연구는 총 탄화수소(TPH) 농도가 12,088 mg/kg인 오염토를 마이크로파 6 kW를 이용하여 500°C, 700°C로 승온 한 후 전력 4 kW와 6 kW로 운전하였다. Fig. 3는 전력의 변화에 따른 총 탄화수소 농도변화와 함수율 변화로 함수율은 수분 9%에서 처리시간 5분인 초기에 가장 높은 처리율을 나타났고 전력과 온도가 높을수록 처리시간 초기 한계함수율에 도달함을 알 수 있다. 총 탄화수소 처리량은 4 kW 500°C, 700°C일 때 각각 61.7%, 73.4%였으며 6kW 500°C, 700°C 일 때 64.1%, 85.2%로 6kW 700°C의 40분 처리 이후 2,000mg/kg이하의 농도를 나타내는 것으로 나타났다. 6kW, 700°C처리 시 토양오염우려기준 3지역에서는 2,000mg/kg 이하로 제거되어 난분해성 물질의 제거 가능성을 나타내지만, 2지역의 기준인 800mg/kg 기준에는 미치지 못하는 것으로 나타났다. 제거상수에 따른 총 탄화수소 처리율

은 Fig. 4에 나타내었으며, 그 결과는 4kW 500°C, 700°C와 6kW 500°C, 700°C일 때 각각 0.0291 min^{-1}, 0.0335 min^{-1}, 0.0326 min^{-1}, 0.0412 min^{-1}로 나타났다. 또한 결정계수(coefficient of determination), R^2, 값들이 0.9797, 0.9597, 0.9808, 0.9962로 회귀식의 적합도가 높아 전력이 높고 처리온도가 높을수록 제거가 잘되는 것을 알 수 있다.

3.2. 전력에 따른 온도변화

Fig. 5의 경우는 마이크로파와 SiC 고온발열체 융합공정 시 시료내부와 장치내부 온도 변화를 나타낸 것이다. 시료의 내부온도는 500°C로 처리 시 4kW와 6kW의 경우 15분 까지 서서히 증가 한 후 최대 228.2°C와 288.2°C까지 상승하였으며, 700°C로 처리 시 각각 314.2°C와 335.3°C로 증가하였다. 마이크로파와 고온발열체 융합공정 시 장치 내부의 온도를 500°C로 하여 4 kW와 6 kW로 처리 시 시료 투입에 따라 각각 402°C와 415.3°C로 온도가 하락하였으며, 4 kW의 경우는 500°C로 온도를 상승시키는데 20분, 6 kW는 15분 뒤에 처리온도 500°C를 나타났다. 장치내부온도 700°C의 경우는 4 kW와 6 kW에서 시료투입에 따른 온도 하락은 나타나지 않았다. 이는 장치내부의 고온과 마이크로파 처리로 인한 초기 5분경에 급격한 수분 감소가 나타남에 따라 온도하락을 유발하는 요소가 감소하여 장치내부 온도가 유지되는 것으로 판단된다.

3.3. 유류성분에 따른 비교분석

유류성분에 따른 처리효율을 비교하기 위해 경유, 휘발유로 오염된 토양과 윤활유와 같은 난분해성 유류오염토양을 비교하여 한계함수율도달시간과 TPH제거율을 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 경유, 휘발유 오염

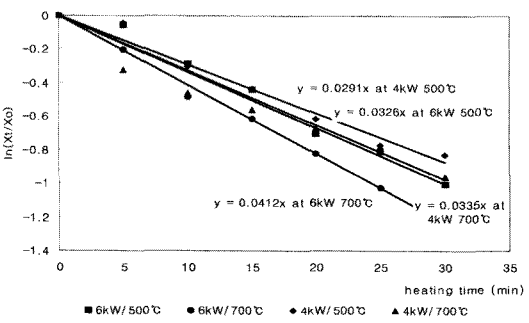


Fig. 4. Removal constants of TPH concentration according to microwave power of 4kW and 6kW.

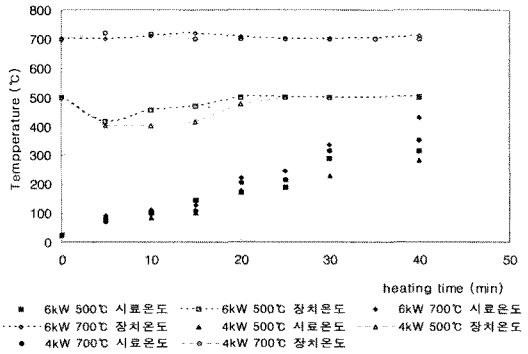


Fig. 5. Change in Temperature over heating time at different microwave powers.

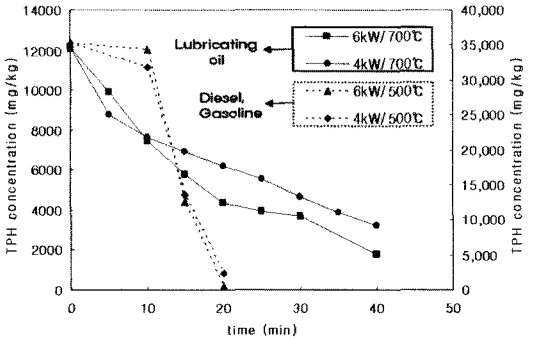


Fig. 6. Change in TPH concentration with time at each microwave power according to different oil components.

토양의 경우 6kW 500°C일 때 처리시간 20분 시 566.62mg/kg로 98.4%의 처리율을 보였고, 윤활유와 같은 난분해성 유류오염토양과는 달리 2지역 토양오염우려기준인 800mg/kg 이하로 제거되는 것으로 나타났다. 전력 및 시간에 따른 함수율 변화는 Fig. 7에 나타냈다. 난분해성 유류의 오염토양의 경우 4kW와 6kW의 전력일 때 한계 함수율 도달시간은 40분으로 큰 차이가 없는 것으로 나타났지만 경유, 휘발유에 오염된 유류오염토양의 경우 한계 함수율 도달시간이 20분으로 유류제거 시간과 동일한 것으로 나타났다.

3.4. 에너지 소비량

총 탄화수소 제거시간을 기준으로 60% 이상의 제거율을 나타내는 시점을 기준으로 전력비를 산정하여 Table 3에 나타내었다. 선행 연구된 마이크로파/저온 열탈착 융합공정 시의 비용 산정과 비교하였다. 염의 연구에 따르면 저온 열탈착 300°C와 마이크로파 4 kW의

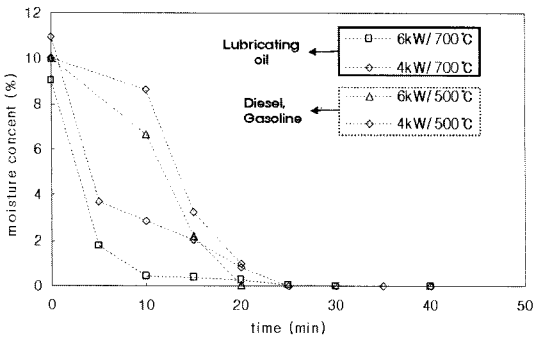


Fig. 7. Change in moisture content with heating time at different microwave powers.

Table 3. Comparison of microwave process and thermal desorption

Process	microwave power	Temperature	Total cost[2] (won/ton)
Thermal desorption[5]	4kW	300°C	41,440
	4kW	500°C	95,851
	4kW	700°C	191,704
Low Temperature Thermal desorption[6]	-	300~500°C	46,532~ 116,330
Microwave /SiC High temperature heating element[1]	4kW	500°C	7,874
		700°C	7,276
	6kW	500°C	9,070
		700°C	8,173

(1) Seasonal Average of Industrial Electric Cost, KEPCO : 62.3 won/kWh[7]

(2) 62.3 won/kWh × 4~6 kW × 20~40 min × 24h/100 kg + Basic Rate 4,610 won + Preheat Prices hr당 872.18won

융합공정의 운전을 최적운전으로 도출하였고 소요 비용은 41,440 won/ton으로 산출하였다. 이는 LPG 소요와 마이크로파 전력비를 합산 한 것으로 마이크로파/고온 발열체 융합공정의 경우는 LPG 소요 비용이 제외되기 때문에 저온열탈착의 융합공정 보다는 경제적인 것으로 사료된다. 4 kW 700°C 운전 시 ton당 처리비용이 가장 낮은 것으로 나타났지만, C18-50이상의 고리를 가진 윤활유와 같은 난 분해성 유류 오염물질을 처리하기에는 처리효율 면을 고려하여 토양오염우려기준인 2,000 mg/kg에 도달하는 6 kW 700°C로 30분 처리가 적정하다고 판단되어 처리비용 8,173 won/ton이 경제적이라고 사료된다.

4. 결 론

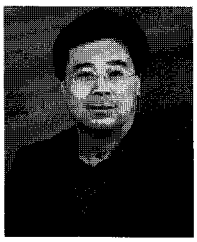
처리전력 6kW 장치온도 700°C로 40분 처리 시 TPH 농도는 토양오염우려기준 3지역의 2,000 mg/kg 이하인 1,788 mg/kg으로 나타났으며, 이때 TPH 제거율은 85.8%로 나타났다. 하지만 2지역의 기준인 800 mg/kg에는 미치지 못하는 것으로 나타나 유류성분에 따른 경유, 휘발유 오염토양의 처리효율을 비교해 본 결과 566.62%로 2지역의 기준인 800mg/kg 이하로 제거되는 것으로 나타났다. 1ton/day의 규모로 제작된 연속식 마이크로파와 고온발열체 융합공정의 처리비용을 산출한 결과, 4kW 700 운전 시 ton당 처리비용이 가장 낮은 것으로 나타났지만 난 분해성 유류 오염물질을 처리하기에는 처리효율 면과 처리비용을 동시에 고려한다면 처리비용이 8,173won/ton으로 4kW 보다는 높지만 토양오염우려기준인 2,000mg/kg에 도달하기 위해 6kW 700°C로 30분 처리하는 것이 경제적인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 환경부 한국환경기술진흥원의 토양 · 지하수 오염방지기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

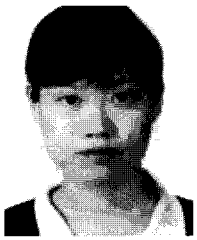
참고문헌

1. 환경부, 2007: 오염토양 정화방법, pp. 2-14.
2. 환경부, 2010: 토양환경보전법, +환경부고시 제2010-30호+.
3. 전치완, 2001: 토양에 함유된 석유계총탄화수소의 추출특성 조사 및 정량분석, 한국지반공학회, **2**(3), pp. 56-62.
4. 염혜경, 2008: 유류 오염토 복원을 위한 마이크로파 및 저온 열탈착 연계 공정 연구, 신라대학교 박사학위논문.
5. 국립환경연구원, http://www.nier.go.kr,
6. 한국전력공사, http://www.kepco.co.kr



河 相 安

- 신라대학교 교수
- 공학교육혁신센터장
- 토양분석센터장



劉 美 英

- 신라대학교 박사수료
- 신라대학교 공학교육혁신센터 연구원

王 帝 弼

- University of Utah 금속공학 석사
- University of Utah 금속공학 박사
- 現 국립부경대학교 금속공학과 전임강사

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解說	現況과 將來의 견해, 硏究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 硏究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隋霜 등
Group 紹介	企業, 硏究幾關, 大學 등의 紹介
硏究論文	Original 硏究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.