

디젤오염토양 마이크로파 처리 시 TPH의 제거 특성 The Characteristics of TPH Removals by Microwave Radiation for Diesel Contaminated Soil

정승우 · 이태진[†]

Seung-woo Jeong · Tae-jin Lee

서울과학기술대학교 환경공학과 · 폐자원 바이오매스 에너지화센터

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science & Technology

(2013년 10월 7일 접수, 2013년 10월 29일 채택)

Abstract : TPH degradation patterns in diesel contaminated soil was investigated with microwave radiation. When microwave radiation on the soil was applied, temperature increment of the aridic soil was quite low, but temperature in the moist soil was dramatically increased even if short period of running time. Up to 20% of the moisture content, the higher moisture content has more increment of temperature, whereas over 20% of the moisture content, temperature in the soil was rather decreased. when 100~700 W power of microwave radiation was applied into the contaminated soil, a lot of TPH removals was observed under 300 W, but negligible increment of TPH removal was detected over 300 W. 60% of TPH removal was achieved with initial 20% moisture content and microwave radiation. Additional 25% removal was accomplished when moisture content was kept constant during radiation period. It indicated that maintaining of constant moisture is an important factor for TPH removal with microwave radiation because moisture and temperature in the soil are decreased with reaction time.

Key Words : Diesel-Contaminated Soil, TPH (Total Petroleum Hydrocarbon), Microwave, Moisture Content

요약 : 본 연구에서는 마이크로파 조사를 통하여 디젤오염토양의 TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) 제거양상을 살펴보고자 하였다. 건조토양을 마이크로파로 조사하였을 때 토양 내 온도의 상승은 완만하였으나 수분이 공급된 상태에서 온도 상승이 급격하게 나타났다. 함수량이 20% 이내 범위에서는 수분함량이 증가할수록 온도가 상승하였으나 20% 이상에서는 오히려 온도가 저하되었다. 100~700 W의 전력량으로 마이크로파를 조사한 후 각각의 TPH의 제거량을 확인하였을 때 300 W 이상의 범위에서는 전력량이 높아짐에도 TPH 제거량에 차이가 많지 않았다. 초기 수분량 20%에서 마이크로 조사 시 최종 TPH 제거량은 60%로 나타났으나 추가적으로 수분을 공급하여 토양 내 함수량을 일정하게 유지하였을 때 약 25%의 TPH 제거 증대효과가 나타났다. 이는 마이크로파를 이용할 때 반응이 지속됨에 따라 수분손실과 더불어 온도가 감소하므로 토양 내 함수량을 유지하는 것이 효율적인 TPH제거를 위해 중요한 요인이 될 수 있다는 것을 나타낸다.

주제어 : 유류오염, 석유계총탄화수소, 마이크로파, 함수율

1. 서론

기존의 토양오염 문제는 중금속 오염이 중심이었으나, 최근에는 유기화합물에 의한 오염 역시 큰 문제가 되고 있다. 이들은 토양 내에서 물리화학적 특성과 이동성에 따라 다른 거동을 보이는데, 유기화합물은 토양 심층부 및 지하수층까지 분포하면서 토양이나 지하수를 오염시키고 있는 것으로 나타났다. 토양오염을 유발할 가능성이 있는 시설 및 부지로는 폐기물매립지, 유류 및 유해화학물질 저장시설, 광산지역, 과거 군부대 주둔지역등이 있다.

일반적으로 적용되고 있는 토양복원기술은 증기추출법, 생물학적 정화법, 소각, 열탈착, 화학적 산화 등이 적용되고 있으며,^{1,2)} 이 중 열탈착 공법은 준 휘발성 물질을 단시간에 처리가 가능하고 오염토양복원에 효율적으로 적용이 가능한 공법으로 입증된 바 있다.³⁾ 특히 오염지역이 생물학적 처리기술의 적용이 어려운 고농도인 경우 타 공법에 비해 공정 운전에 대한 신뢰도가 높고 처리효율이 뛰어나며 복잡

처리 연계가 수월한 공정으로 알려져 있다.^{4,5)}

열탈착 공정은 적용되는 온도에 따라 고온 열탈착과 저온 열탈착으로 구분될 수 있으며 휘발성 물질의 열탈착 공법의 적용은 400℃ 이하에 운전되는 저온 열탈착 방법이 경제성 측면에서 잇점이 있다고 보고된 바 있다.⁶⁾ 열탈착 공법의 열원으로는 직가열, 열풍, 또는 마이크로파 조사 등의 방법들이 있으며, 이 중 마이크로파 가열방식은 피 가열물이 발열체가 되는 내부 가열방식으로 조사되는 에너지가 피 가열물에만 흡수되므로 열효율이 높은 특징이 있다.⁷⁾

마이크로파는 300 Mhz에서 300 Ghz까지의 전자파를 가지며 가열원리는 이온 전도와 쌍극자 회전에 의한 것으로 이온전도는 마이크로파 전기장이 매질의 자유 이온을 공격하게 되고 이들 자유이온이 이온화 되지 않는 분자와 충돌하여 열이 발생되는 원리이며, 쌍극자 회전은 전기적으로 중성인 극성물질이 가지는 양극과 음극의 극이 마이크로파의 진폭변화에 따라 회전하게 되며 이때 분자간의 마찰로 인해 물질이 가열하게 되는 원리이다.⁸⁾

[†] Corresponding author E-mail: leetj@snut.ac.kr Tel: 02-970-6614 Fax: 02-971-5776

마이크로파는 반응시간을 크게 줄이며 반응성을 높여 반응시간의 단축과 표적물질의 제거 효율의 증대의 특성을 지니고 있으며, 빠른 가열속도로 그 공정시간을 단축하여 적은 에너지 소모를 가지며, 균일한 가열이 가능한 장점 등이 있으나⁸⁾ 오염토양의 수분함유량에 따라 처리 효율 및 적정 반응시간이 다르게 나타나고 공급되는 적정 전력 등의 산정에 대한 자료가 많지 않아 마이크로파 조사에 의한 열탈착 공정의 설계인자를 확보하는데 어려움이 있어 왔다. 최근에는 열탈착 효과를 상승시키기 위한 방편으로 마이크로파 적용 시 토양에 활성탄이나 철염과 같은 첨가물 투입하여 온도를 증가시킴으로서 TPH의 분해를 가속화 시키는 연구결과도 발표된 바 있으나⁹⁻¹²⁾ 처리공정이 복잡해지고 처리 후 오염토양의 부피의 증가 등이 예상되어 오염토양 처리에 있어서 바람직한 결과를 기대하기에 미흡한 것으로 판단되었다.

따라서 본 연구에서는 휘발성 유기화합물인 디젤로 오염된 토양을 복원하는데 있어서 마이크로파의 적용성을 확보하기 위해 최적 마이크로파의 전력량(Watt)을 도출하고자 하였다. 특히 일정 전력의 마이크로파 적용 시 토양 내 함수량에 따른 오염토양의 TPH 농도 변화 양상을 살펴봄으로써 보다 효과적인 마이크로파 적용 열탈착 처리기술의 적용 방법을 제시하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 토양시료

본 실험을 위해 사용된 토양시료는 50~70 Mesh의 분포를 가진 모래질 표준토양(SIGMA-ALDRICH)을 사용하였다.

Table 1. Physical and chemical characteristic of the standard soil

Composition	Chemical analysis (%)	Particle size distribution	Compound (%)
SiO ₂	99,778		
Fe ₂ O ₃	0,026	+50 Mesh	1,8
Al ₂ O ₃	0,051	+60 Mesh	62,5
TiO ₂	0,025	+70 Mesh	33,4
CaO	<0,01	+80 Mesh	2,2
MgO	<0,01	- 80 Mesh	0,1

표준토양의 수분함량은 0.02-0.03%이었으며 밀도는 2.63 g/cm³이었다. 표준 토양의 입경분포 및 물리·화학적 성상은 Table 1에 나타난 바와 같다.

2.2. 실험장치

본 실험에서 사용된 열탈착 실험장치는 ‘한국고주파응용기기’에서 제작되었으며 장치의 외관을 Fig. 1에 나타내었다. 마이크로파는 0~1 kW 범위에서 출력이 가능하도록 설계 되었으며, 10개의 시료를 동시에 실험할 수 있도록 하였고, 각 시료의 내부온도를 측정하기 위하여 ‘한국고주파응용기기’에서 공급된 K-type 온도 센서를 탑재하였다. 마그네트론 타입은 OM75P이며, 진폭은 2450 ± 50 MHz으로 설계 되었다. 디젤오염된 토양시료를 2.5 cm의 지름을 가지는 원통형 반응기에 일정량 채운 후 반응기 내부에 위치하여 마이크로웨이브를 조사하고 반응 시간에 따라 TPH 변화량을 측정하였다. 반응기에서 10개의 시료가 동시에 실험될 수 있도록 장치되었다.

2.3. 실험방법

일정량의 토양시료를 인위적으로 디젤유로 오염시키고 낮은 탄소수의 휘발물질은 배제될 수 있도록 오염토양을 실내에서 24시간 자연풍건 후 실험을 실시하였다. 오염된 토양의 TPH는 각각 16,600, 33,200, 그리고 66,400 mg/kg이었다. 함수율에 따른 TPH의 변화를 살펴보기 위해 토양의 함수비를 단계적으로(5, 10, 15, 20, 그리고 30%) 조정하여 실험하였으며, 마이크로파의 전력은 각각 100, 300, 500, 700 W로 적용하여 반응시킨 후 토양 내 TPH 잔류량을 분석하였다.

TPH 분석은 토양오염공정시험법¹³⁾에 준하여 토양에 소량의 추출용매(DCM-Dichloro methane, Junsei Chemical, Japan)를 주입하여 TPH를 추출한 후 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography, GC-17A, Shimazu, Japan)를 이용하여 추출액을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 건조토양과 습윤토양의 온도변화

Fig. 2는 마이크로파 전력을 100 W, 300 W, 500 W, 그리

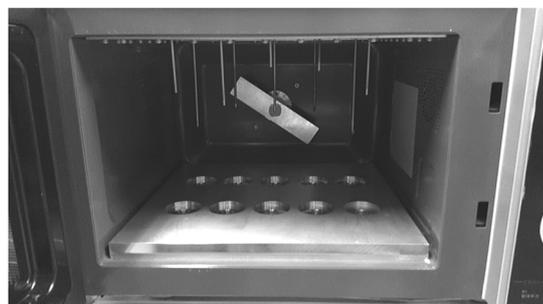


Fig. 1. Microwave radiation facility for thermal desorption treatment of the diesel contaminated soil.

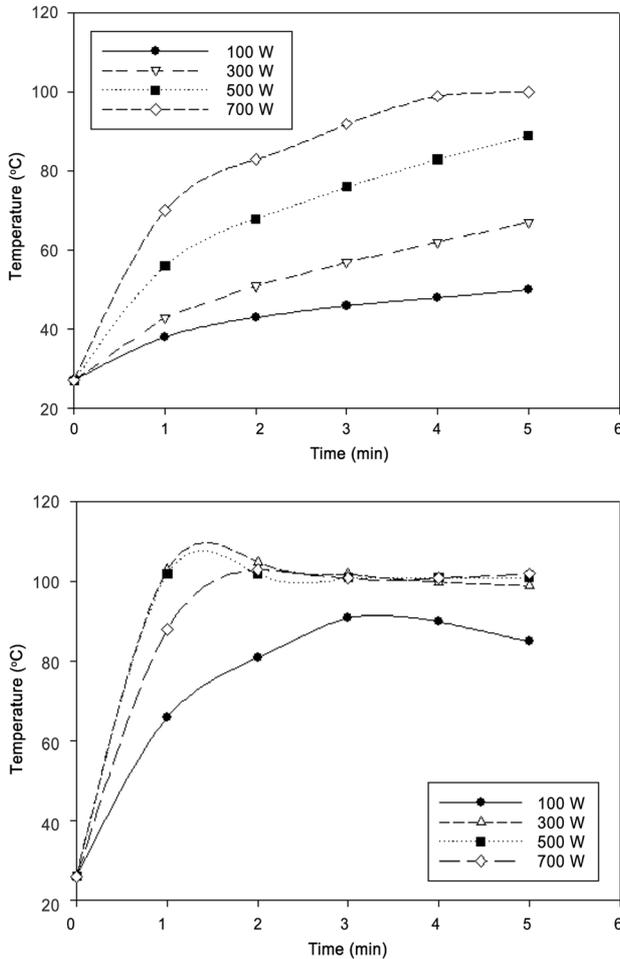


Fig. 2. Temperature variation of the arid (top graph) or moist soil (bottom graph) with different microwave radiation power supply.

고 700 W로 공급한 후 가열시간에 따라 시료의 온도변화를 나타내는 그래프이다. 인위적으로 수분이 공급된 표준토양의 온도변화와 수분공급이 되지 않은 표준토양에서 온도 변화는 뚜렷한 차이가 나타났다. 인위적 수분의 첨가가 없는 표준토양에서(~0.03% 함수율) 100~700 W로 마이크로파가 5분 동안 공급되었을 때 토양시료의 최종온도가 50°C에서 105°C로 측정되었다. 700 W를 제외하고 온도가 100°C를 넘지 못하였으며 최종온도에 도달하기 까지 토양 내 온도의 상승이 완만하게 증가하는 양상을 나타내었다. 토양 내 함수량을 20%로 조정하여 마이크로파를 5분 동안 조사하였을 때 최종 온도의 변화는 수분이 공급되지 않은 경우와 차이가 나지 않았으나 온도의 상승이 반응 초반부터 급격히 나타나며 2분 이내 최종온도에 도달하는 것을 볼 수 있었다. 이는 마이크로파를 조사함에 따라 극성을 가지는 물 분자가 회전하게 되며 이때 분자간의 마찰로 인해 물질이 가열되는 원리에 의한 것으로 유류오염 토양의 마이크로파 조사를 통한 열탈착처리를 수행하기 위해서는 토양의 함수량이 매우 중요한 변수라는 것을 나타낸다.

마이크로파 조사에 의한 오염토양의 처리에 있어서 적정

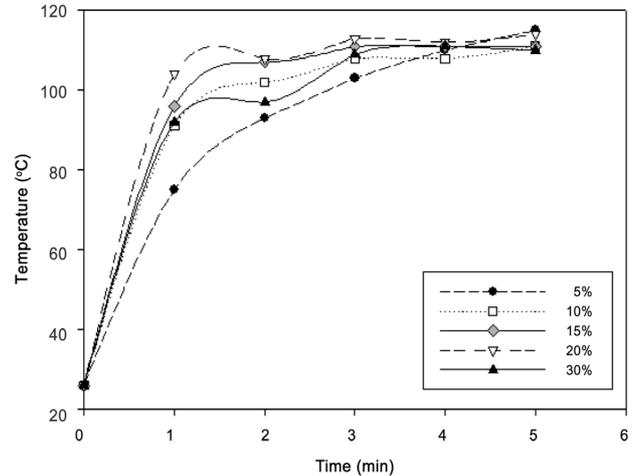


Fig. 3. Temperature profiles of the soils with different moisture content by microwave radiation, Values in rectangular box of the figure represent moisture contents of the soil.

함수량을 산출하기 위해 5~30%로 조성된 수분함량을 가지는 표준토양을 일정한 전력량으로 마이크로파를 조사하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 함수량이 20%인 경우까지는 토양 내 수분함량이 증가할수록 온도의 상승이 가파르게 나타났으나 그 이상의 함수량을 가질 경우 토양 내 온도의 상승이 오히려 저하되는 양상을 나타내었다. 따라서 마이크로파 적용에 있어서 적정 함수량은 20%인 것으로 판단하였다. 위에 제시된 실험을 통하여 도출된 실험결과는 마이크로파 전력을 2~4 kW까지 적용하였을 때 80~120°C까지의 온도변화를 관찰하였던 하상안⁷⁾의 연구 결과와 사용된 전력량에서 약간의 차이가 있으나 매우 유사한 결과를 보여주었으며, 300 W와 600 W 적용하면서 최적 함수비를 20%로 도출한 Giacarlo⁹⁾의 연구와도 같은 연구결과가 도출되었다.

3.2. 마이크로파 전력량에 따른 유류오염토양 내 TPH 저감량 조사

마이크로파 전력량에 따른 디젤 오염된 토양의 열탈착 양상을 살펴보기 위해 표준토양에 디젤을 인위적으로 주입하여 TPH 초기 농도를 16,600, 33,200, 그리고 66,400mg/kg으로 맞춘 후 전력량을 100, 300, 500, 700 W로 공급하고 5분 동안 마이크로파를 조사하여 각각의 TPH의 제거량을 확인하였다. Fig. 4에 나타나는 바와 같이 모든 농도에서 낮은 범위의 전력량(100~300 W) 공급되었을 때 공급되는 전력량 대비 TPH 제거량이 확연히 차이가 있었으나 300~700 W가 공급되는 영역에서는 전력량의 공급이 늘어남에도 불구하고 TPH 제거량에 차이가 많지 않음을 알 수 있었다. 또한 건조토양을 사용한 본 실험에서 TPH 제거율은 낮은 농도로 오염된 토양에서 제거율이 다소 높게 나타났으나 전체적으로 약 10~30%로 비교적 낮은 제거율을 보여 주었다. 이는 마이크로파 적용에 있어서 수분의 유무가 중요한 변수가 될 수 있음을 보여주는 결과이며 디젤유 중 탄소수가

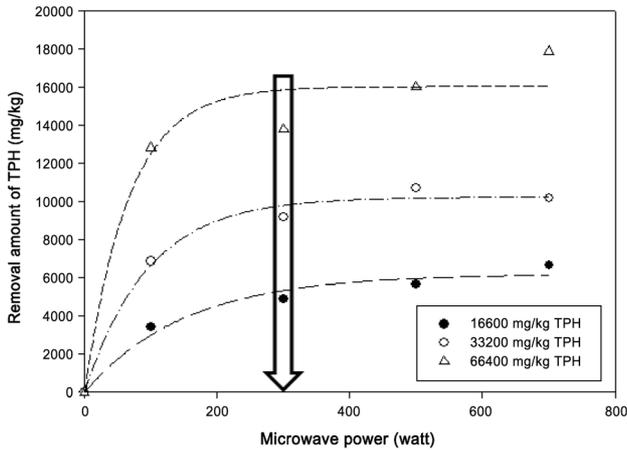


Fig. 4. Removal of TPH at the diesel contaminated soil according to various microwave power supply. Arrow on the graph indicates the optimum electronic power supply point for the microwave radiation.

비교적 높은 영역에서 휘발이 어려운 것을 알 수 있다. 이를 극복하기 위해 활성탄이나 철염을 첨가하는 방법을 고려할 수 있으나 부산물로 인한 이차적 오염을 고려하여야 할 것이다.

따라서 적정 전력량을 선정하기 위한 본 실험의 경우 경제성을 고려하였을 때 300 W 이상에서는 소모된 전력에 비해 그 제거 농도의 차이가 크지 않음에 따라 300 W를 최적 조건으로 설정하였다. 단, 마이크로파 가열 시 처리량은 처리 물질의 종류 및 물질의 함수율 등 그 요인이 다양하다는 것을 고려할 때 최적 전력량의 산정은 실험조건에 따라 다르게 나타날 수 있으므로 본 실험을 통해 산정된 300 W의 전력량이 대상물질이나 용매의 종류 등 조건에 따라 다르게 나타날 수도 있음을 유념할 필요는 있다.

3.3. 마이크로파 조사시간에 따른 온도 및 함수량의 변화

오염토양의 마이크로파 적용이 함수율과 직접적인 상관관계가 있음을 고려하여 마이크로파 조사가 진행되는 과정에서 토양의 함수량과 온도의 변화양상을 시간에 따라 관찰하여 보았다. 토양의 초기 함수비는 20%로 하였고 300 W의 전력이 공급되어졌으며 초기 TPH 농도를 약 33,000 mg/kg로 설정하였다. Fig. 5에 도식된 바와 같이 초기 20%의 함수량은 반응이 지속됨에 따라 점진적으로 낮아졌으며 반응이 지속된 6분 후 토양 내 온도는 150°C까지 상승한 후 감소하였다. 토양 내 TPH의 농도는 반응이 시작한 초기에 급속한 제거양상을 보이다가 약 60%의 최종 제거율을 보이며 평형상태에 도달한 것을 알 수 있다.

반응 후 토양의 함수율은 5%이내 이었으며 온도는 최고 150°C에서 100°C 이하로 낮아졌고 최종 TPH 제거율은 약 60%로 나타났다. 이는 마이크로파의 조사에 따라 물분자의 회전마찰에 의해 온도의 상승이 일어나고 상승한 온도에 의해 디젤과 같은 휘발성 유기물질의 탈착이 일어남을 상기할 때 마이크로파 조사와 더불어 수분의 증발이 일어나고

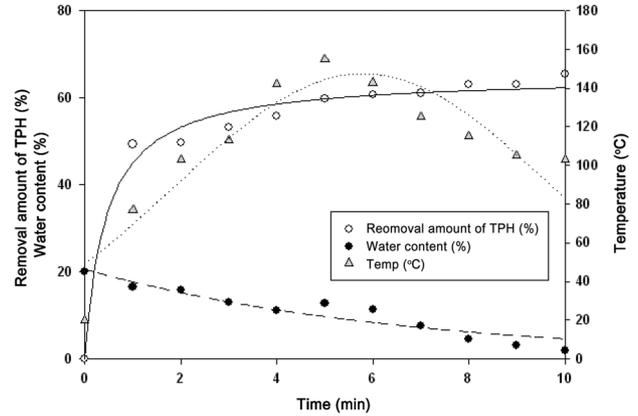


Fig. 5. Variations of temperature, moisture content, and TPH concentration of the diesel contaminated soil during microwave radiation.

함수율이 낮아짐에 따라 온도도 낮아지고 이에 따라 토양 내 TPH 탈착이 더 이상 진행되지 않았음을 보여준다. 따라서 보다 효과적인 TPH의 제거를 토양 내 함수량을 일정하게 유지하여 주는 것이 중요할 것으로 판단하였다.

마이크로파 조사가 진행되는 동안 토양 내 수분을 보충하여 토양 내 함수량을 일정하게 유지하였을 때 토양 내 TPH 탈착이 효과적으로 나타나는지 확인하기 위한 추가적인 실험을 실시하였다. 토양의 초기 함수비는 20%로 하였고 300 W의 전력이 공급되어졌으며, 초기 TPH 농도를 약 17,000 mg/kg로 설정하였다. 마이크로파 조사 시간이 일정시간 지나면서 발생하는 열에 의해 토양 내 함수율이 떨어지므로 매 1분마다 추가적인 수분의 공급으로 토양의 함수율이 20%가 유지될 수 있도록 하면서 TPH의 변화 양상을 살펴보았다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 마이크로파 조사 후 약 5분이 지나면서 약 50%의 TPH 제거량을 나타내며 정상상태에 도달하는 것으로 관찰되었으나 추가적인 수분이 공급됨에 따라 약 75% TPH의 제거가 완료되어 25%의 추가적 TPH 제거가 진행되었음을 알 수 있었다. 이는 마이크로파를 조사하

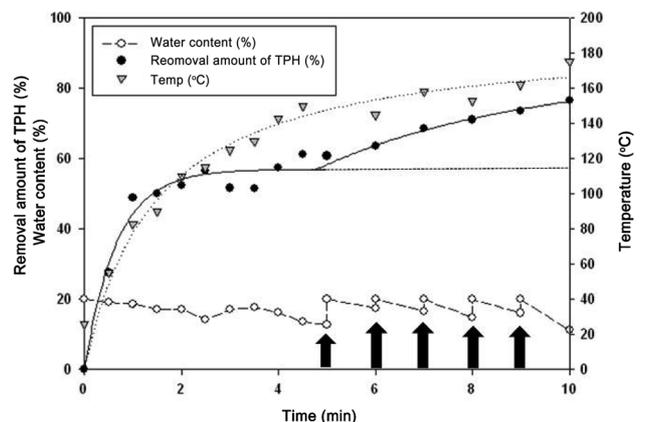


Fig. 6. Variations of temperature, moisture content, and TPH concentration of the diesel contaminated soil with microwave radiation. Arrows on the bottom of the graph represent additional moisture supply into the soil.

고 간헐적인 수분을 공급함에 따라 토양 내 함수량이 일정하게 유지되고, 이는 토양에 함유된 물분자의 회전마찰이 원활하게 진행되어 토양 내 TPH의 탈착을 유도할 수 있는 온도가 지속적으로 유지됨에 따른 것으로 판단되었다.

따라서 열탈착 효과를 상승시키기 위한 방편으로 철염이나 활성탄과 같은 첨가물을 토양에 투입하여 TPH의 분해능의 증가시키는 기존의 연구결과와⁹⁻¹²⁾ 더불어 본 연구결과는 효과적 TPH 제거를 위해 수분량의 제어도 주요한 요인이 될 수 있다는 것을 보여주고 있으며, 기존의 첨가물에 의한 TPH 제거는 처리공정이 복잡해지고 처리 후 오염토양의 부피의 증가 등이 예상된다는 것을 고려할 때 공정을 단순화 하면서도 처리효율을 제고할 수 있는 대안들이 더욱 바람직하다는 것을 유념할 필요가 있다.

4. 결론

본 연구에서는 마이크로파를 조사하여 오염토양 내 TPH가 효과적으로 탈착시킬 수 있는 조건을 확보하기 위해 마이크로파의 출력 및 토양의 함수비 등을 달리하여 TPH 제거량을 측정하여 보았다. 결론적으로 나타난 결과를 살펴보면 마이크로파를 조사하였을 때 건조토양에서는 온도가 완만하게 증가하였으나 수분이 함유되었을 때 급격한 온도의 상승이 관찰되었으며 이는 오염토양 처리를 위한 마이크로파 조사 적용 시 함수량이 매우 중요한 인자로 작용한다는 것을 알 수 있었다. 함수량에 따른 토양 내 온도의 상승은 20%의 함수량에서 가장 높게 나타났다.

전력량을 100~700 W로 공급하여 오염토양의 TPH의 제거량을 확인하였을 때 상대적으로 낮은 전력 영역에서 (100~300 W) 공급되는 전력량 대비 TPH 제거율이 크게 나타났으며 TPH 제거의 효율성 및 경제성을 고려하였을 때 전력량은 300 W가 적정하다고 판단하였다. 또한 마이크로파 조사 시 수분이 증발 소실되므로 추가적으로 수분을 공급하여 토양의 함수량을 일정하게 유지하였을 때 약 25%의 TPH를 추가적으로 제거할 수 있었으며 이는 토양 내 수분 조절이 TPH 제거에 주요한 변수로 작용할 수 있음을 보여준다.

사 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

KSEE

참고문헌

1. Kostecki, P. T. and Calabrese, E. J. "Petroleum contaminated soil : remediation technique, environmental fate, risk assessment, Chelsea MI, Lewis Publishers(1989).
2. Bricka, R. M., Williford, C. W. and Jones, L. W. "Heavy metal soil contaminated at U.S. army installations : proposed research and strategy for technology development, technical report IRRP-94-1, U.S. army corps of engineers(1994).
3. EPA Website, <http://www.westgov.org/wga/publicat/ltdweb.htm>, Low temperature thermal desorption(2005).
4. Percin, P. R. "Application of thermal desorption technologies to hazardous waste sites," *J. Hazard. Mater.*, **40**, 203~209 (1995).
5. Lighty, J. S., Pershing D. W., Cundy, V. A. and Linz, D. G., "Characterization of thermal desorption phenomena for the cleanup of contaminated soil," *Waste, Manag.*, **8**, 225~237 (1998).
6. NATO/CCMS., Pilot study on research, "Development and evaluation of remedial action technologies for contaminated soil and groundwater," Summary report on the NATO/CCMS, pp. 15~20(1996).
7. Ha, S.-A. and Yeom, H.-K., "The evaluation of drying characteristics and energy consumption by microwave treatment for oil contaminated soil," *J. Kor. Soc. Waste Manag.*, **27** (6), 467~475(2010).
8. Moon, K.-W., Kim, W.-H., Lee, B.-C. and Kim, D.-C., "Microwave remediation of soils contaminated by volatile organic chemicals," *J. Kor. Soc. Environ. Health*, **22**(3), 116~122(1996).
9. Cravotto, G., Carlo, S. D., Ondruschka, B., Tumiatti, V. and Roggero, C. M., "Decontamination of soil containing POPs by the combined action of solid fenton-like reagents and microwaves," *Chemosphere*, **69**, 1326~1329(2007).
10. Li, D., Zhang, Y., Quan, X. and Zhao Y., "Microwave thermal remediation of crude oil contaminated soil enhanced by carbon fiber," *J. Environ. Sci.*, **21**, 1290~1295(2009).
11. Kim, Y.-K., "Remediation of oily contaminated soil using the thermal characteristic of microwave," *J. Kor. Soc. Environ. Adm.*, **15**(3), 155~161(2009).
12. Jeong, S. and Choi, H., "Removal of semi-volatile soil organic contaminants with microwave and additives," *J. Soil Groundwater Env.*, **18**(1), 67~77(2013).
13. MOE (Ministry of Environment), Standard Methods for Examination of Soil(2009).