

간접열탈착방식을 이용한 원유오염토양 정화효율 평가

이 인 · 김종성 · 정태양 · 오승택 · 김국진*

(주) 오이코스

The Study of Crude Oil Contaminated Soil Remediation by Indirect Thermal Desorption

In Lee · Jong-Sung Kim · Tae-Yang Jung · Seung-Taek Oh · Guk-Jin Kim*

OIKOS Co., Ltd.

ABSTRACT

Remediation of crude oil contaminated soil is complicate and hard to apply traditional methods because of its persistency, durability, and high viscosity. Therefore, in this study, the efficiency of crude oil contaminated soil remediation was tested by developing a pilot-scale thermal desorption system using the indirect heating method with an exhaust gas treatment. Under optimal condition drawn by temperature and retention time, the remedial efficiency of crude oil contaminated soil and treatability of exhaust gas were analyzed. Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) concentration of crude oil contaminated soil was decreased to 69.7 mg/kg on average and the remedial efficiency was measured at 99.60%. Through the exhaust gas, 86.0% of Volatile Organic Compounds (VOC) was degraded and 97.16% of complex malodor was reduced under the suggested optimum operation condition. This study provides important basic data to be useful in scaling up of the indirect thermal desorption system for the remediation of crude oil contaminated soil.

Key words : Crude oil contamination, Indirect thermal desorption, Total Petroleum Hydrocarbon (TPH), Volatile Organic Compounds (VOC), Complex malodor

1. 서 론

최근 세계적인 경기침체에 따른 토양정화시장의 축소로 인해 사우디 아라비아, 이집트 등의 중동 산유국의 유전 주변 원유오염토양 및 제반 환경을 정화하는 사업이 대두되고 있다. 그 중 가장 큰 이슈가 되고 있는 쿠웨이트 토양정화시장의 경우 이라크와의 전쟁 중 약 800여개의 유정이 파괴되면서 700만 배럴 상당의 원유가 땅속으로 스며들었으며, 유정에 붙은 불을 끄기 위해 사용한 1억 4300만 배럴의 바닷물이 원유와 섞여 검은 기름이 떠다니는 기름호수 수천개가 생겨났다(Cho et al., 1997, Sorkhoh et al., 1990; Al-Sarawi et al., 1998; Al-Daher et al., 1998; Omar et al., 2006). 이에 따라 환경 생태계 파괴는 물론 쿠웨이트 내에서 기름보다 귀한 지하수가 오염되면서, 쿠웨이트 정부는 오염토양 처리를 위해 36억5000만

달러(약 4조 1000억원)의 UN 자금을 확보해 토양정화사업에 투입하고 있다(Al-Awadhi et al., 1996; Al-Senafy et al., 83 1997; Balba et al., 1998a; Balba et al., 1998b).

하지만 원유오염의 특성상 지속성, 잔류성, 점성이 높고, 중동지역 내 원유오염부지의 경우 미생물의 성장 및 분해 효율에 영향을 미치는 오염농도가 높기 때문에 정화가 어렵다. 또한 현재까지 유류오염토양의 정화사업은 주로 경유 및 휘발유와 같은 정제된 유종을 대상으로 진행되어 왔기 때문에 원유오염토양 정화에 있어 기존 정화공법의 적용 가능성 여부가 불투명하다.

이러한 이유로 최근 해외에서는 미생물을 이용한 생물학적 공법을 위주로 하여 식물정화, 토양세척 등을 이용한 원유오염토양 정화에 관한 연구가 진행되고 있지만, 효율이 떨어지고 정화기간이 길다는 한계가 존재한다(Vasudevan and Rajaram, 2001; Rahman et al., 2002;

*Corresponding author : gjkim@oikos.co.kr

Received : 2015. 11. 27 Reviewed : 2016. 1. 3 Accepted : 2016. 3. 28

Discussion until : 2016. 8. 31

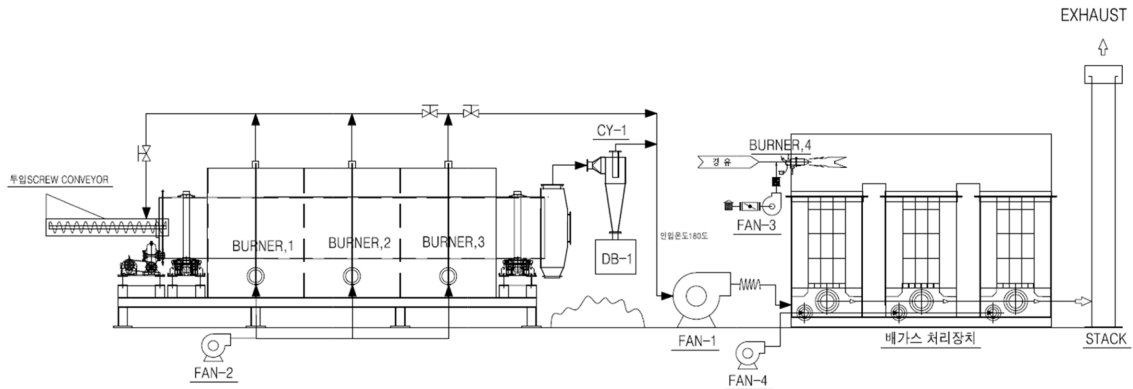


Fig. 1. P&ID of Indirect thermal desorption pilot system with exhaust gas treatment.

Jones et al., 2008; Sohn, 2011; Park et al., 2012; Hassanshahian et al., 2012; Song et al., 2013). 또한 기존 유류오염토양 정화방법 중 고농도 유류오염토양에 대해서는 주로 사용된 직접가열방식의 열적처리 기술의 경우 기존 유류오염보다 농도가 훨씬 높은 원유오염토를 처리할 경우 폭발가능성이 존재해 장치 및 작업환경의 안전성이 담보될 수 없고, 2차 부산물의 발생시켜 배가스 처리시설 등과 같은 후처리 시스템이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 원유오염토양을 안전하고 효율적으로 처리하기 위하여 간접가열방식의 파일럿 규모 열탈착장치를 제작하였고, 그에 따른 최적인전조건을 도출하여 원유오염토양의 정화효율 및 배가스 처리효율 분석을 통해 원유오염토양의 정화가능성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 장치 설계 및 제작

토양 투입부에서 보내지는 오염토양을 내부킬른과 외부킬른 및 버너를 이용한 간접열탈착구조의 토양 정화처리부에서 이송시키면서 열을 가하는 간접열탈착방식으로 오염토양 내에 존재하는 원유성분을 탈착시켜 제거하도록 제작하였다. 본 시스템은 외부와 차단된 상태에서 오염토양을 정화처리하고 연소반응을 배제함에 따라 정화도의 회수율을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 직접가열방식이나 연소에 의한 처리보다 폭발의 위험성으로부터 안전하고, 가열온도의 조절이 용이하다.

또한 간접연소에 의해 발생하거나 토양 내 유류성분이 탈착되어 발생한 분진과 배가스는 장치 후단에 설치한 분진은 사이클론을 통해 포집되고, 탈착된 가스는 처리시설을 거쳐 배출된다. 배가스 처리시설의 경우 내부 단열시설을 갖추고 온도 및 배출시간을 조절할 수 있는 직접열



Fig. 2. Indirect thermal desorption system.



Fig. 3. Exhaust gas treatment system.

소각방식 Regenerative Thermal Oxidizer(RTO)로 제작하였다(Fig. 1~3).

2.2. 최적인전조건 도출

울산 ○○부지의 원유오염토양을 대상으로 일반적으로 열탈착 공법의 주요 인자로 알려진 처리온도와 체류시간을 바탕으로 최적인전조건을 도출하기 위한 실험을 수행

Table 1. Results of TPH remedial efficiency by temperature and retention time

Kiln temperature	Retention time	TPH concentration (mg/kg)		
		Initial concentration	Remedial concentration	Remedial efficiency
250°C	10 min	17,510	17,782	-
	15 min		17,665	-
	20 min		9,899	43.46%
	30 min		9,603	45.16%
300°C	10 min		14,498	17.20%
	15 min		10,451	40.31%
	20 min		9,603	45.16%
	30 min		5,974	65.88%
350°C	10 min		8,711	50.25%
	15 min		5,226	70.15%
	20 min		3,278	81.28%
	30 min		2,777	84.14%
400°C	10 min		8,657	50.56%
	15 min		5,429	68.99%
	20 min		1,918	89.05%
	30 min		N.D.	100.00%

하였다. 처리온도의 경우 250°C를 최저치로 설정하고, 50°C 간격으로 구간을 나누어 처리기준을 만족하면서 최고의 효율을 나타내는 온도구간을 도출하였다. 체류시간의 경우 10분을 최저치로 설정하였고, 15분, 20분, 30분 간격으로 구간을 나누어 처리효율을 평가하였다.

2.3. 정화효율 안정성 평가

도출한 최적 운전조건으로 장치를 반복운전하여 처리도의 Total Petroleum Hydrocarbon(TPH)를 분석하여 안정적으로 정화효율이 유지되는지를 평가하였다.

2.4. VOC 및 복합악취 처리성능 평가

배출시설의 Volatile Organic Compounds(VOC) 배출기준은 국내의 모두 정확히 수치상으로 규정되어있지 않고, 규모에 따라 배출방지시설 설치를 의무화하거나 설계, 장비, 작업방법 등의 표준을 정해두고 있다. 따라서 본 연구에서는 Environmental Protection Agency(EPA)에서 고시한 VOC 배출시설의 저감·처리기준 및 환경부에서 고시한 VOC 방지시설 설계기준에 따라 배출가스 처리시설을 설계하였고, 동 기준에서 제시한 이론적 운영기준에 따라 운전하여 초기 배출가스 농도와 처리 배출가스 농도를 비교하였다.

복합악취는 불쾌감과 혐오감을 주는 물질로써 공기희석

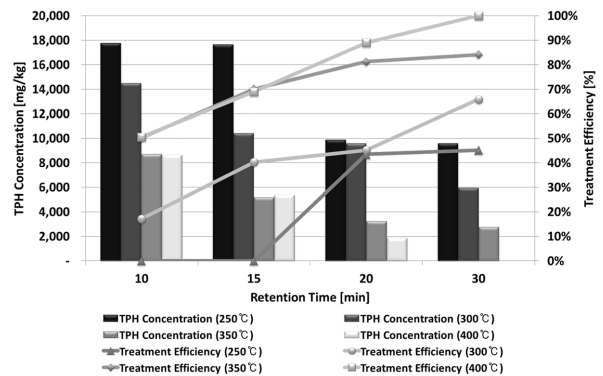


Fig. 4. Results of optimal condition drawing experiments.

관능법을 사용하여 단계적으로 희석시켜 냄새를 느낄 수 없을 때까지 최대로 희석한 배수인 희석배수를 기준으로 처리 전후의 복합악취를 측정하여 처리성능을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적운전조건 도출 결과

최적 운전조건을 도출하기 위하여 온도와 체류시간을 달리하여 운전한 결과, 킬른 온도 400°C, 체류시간 20분 이상일때 오염도양 내부의 원유성분을 효율적으로 법정처리기준 이하(국내 3지역 기준 TPH 2,000 mg/kg)로 저감시킬 수 있는 것으로 나타났다(Table 1, Fig. 4).

Table 2. Results of TPH remedial efficiency under optimal condition

Kiln temperature	Retention time	TPH concentration (mg/kg)		
		Initial concentration	Remedial concentration	Remedial efficiency
400°C	30 min	17,510	59	99.66%
			74	99.58%
			64	99.63%
			56	99.68%
			78	99.55%
			51	99.71%
			76	99.57%
			96	99.45%
			75	99.57%
			68	99.61%

킬른 온도를 250°C로 설정한 경우 체류시간이 20분을 넘지 않으면 처리가 되지 않는 것으로 나타났다. 20분 체류시에는 43.46%, 30분 체류시에는 45.16%의 정화효율을 보이는데, 정화결과가 큰 차이가 없는 것으로 보아 킬른 온도 250°C에서 고농도 원유오염토양을 정화하는 것은 한계가 있는 것으로 판단된다.

킬른 온도를 300°C와 350°C로 설정한 경우 각각 10분 체류시 17.20%, 50.25%, 30분 체류시 65.88%, 84.14%의 정화효율을 보였다. 온도와 체류시간이 상승할수록 처리효율이 증가하는 경향을 보이며 킬른 온도를 300°C로 설정했을 경우 설정 최대 체류시간인 30분에서의 처리농도가 5,974 mg/kg로 나타났다. 킬른 온도를 350°C로 설정했을 경우 체류시간 20분과 30분에서의 처리농도가 각각 3,278 mg/kg 2,777 mg/kg으로 나타났다.

킬른 온도를 400°C로 설정한 경우 10분 체류시 초기 TPH의 50% 정도가 제거되는 것으로 나타났고, 20분 체류시 89.05%의 처리효율을 보이며 이때의 처리농도는 1,918 mg/kg으로 나타났다. 또한 이는 국내 3지역 기준인 2,000 mg/kg을 만족하는 값이지만, 오차범위를 고려할 때 체류시간을 더 늘려야 안정적으로 국내 3지역 처리기준을 만족하는 효율을 나타낼 것으로 사료된다. 실제로 체류시간을 30분으로 늘려서 실험하였을 때, 처리된 토양에서 TPH 성분은 검출되지 않았다.

3.2. 정화효율 안정성 평가 결과

최적 운전조건으로 장치를 반복운전하여 처리토의 TPH를 분석한 결과 평균 처리농도 69.7 mg/kg, 평균 처리효율 99.60%로 운전조건 설계시와 비슷한 효과를 나타내었

다(Table 2).

원유오염토양의 경우 오염특성 상 원유성분을 구성하고 있는 탄소의 수가 많고 점성이 높아 탄소 간 결합을 끊는데 더 많은 에너지가 소모되고, 단순히 토양의 공극사이에 원유성분이 존재하는 것이 아니라 토양입자와 강한 결합력으로 흡착되어 있어 정화가 어렵다. 이러한 원유의 특성과 막대한 정화비용으로 인해 특허를 비롯한 기술개발분야에서는 국내외에서 참고할만한 기시적인 결과가 발표되지 않았고, 연구수준에 머물러 있는 단계이다. 국내에서는 원유오염토양 정화에 관한 연구나 적용사례가 존재하지 않고, 국외에서는 주로 미생물을 이용한 Biodegradation 위주로 Phytoremediation, Surfactant, Soil washing 등을 이용한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서 사용한 TPH 20,000 mg/kg 이상의 오염토양을 대상으로 Biodegradation 공법을 적용한 연구결과에서는 최대효율이 40%~80% 수준에 머무르고 있다(F. Coulon et al., 2012; Harrison Ifeanyichukwu Atagana, 2011; Yaohui Xu and Mang Lu, 2010). 또한 대부분 실험실 규모에서의 적용실험 위주로 진행되고 있고, 미생물 특성에 따른 환경적 특수 조건과 염분으로 인한 미생물 활성저하, 긴 처리시간 등의 한계를 보이고 있다(Vasudevan and Rajaram, 2001; Rahman et al., 2002; Jones et al., 2008; Sohn, 2011; Park et al., 2012; Hassanshahian et al., 2012; Song et al., 2013).

본 연구에서 개발한 간접가열방식 열탈착장치는 시간당 1 m³의 오염토양을 처리할 수 있는 Pilot 규모 장치로써 원유오염토양에 적용할 경우 30분 내에 토양 내의 TPH 농도를 17,510 mg/kg에서 평균 69.7 mg/kg로 저감시킬

Table 3. Results of T-VOC treatment efficiency by kiln temperature, RTO temperature and retention time

Kiln temperature	RTO temperature	RTO retention time	Total VOC ($\mu\text{g}/\text{Sm}^3$)		
			Initial concentration	Final concentration	Treatment efficiency
400°C	800°C	3 sec	33,307.42	5,434.96	83.68%
				3,880.70	88.35%

Table 4. Results of complex malodor treatment efficiency

Kiln temperature	RTO temperature	RTO retention Time	Complex malodor (Olfactometer)		
			Initial concentration	Final concentration	Treatment efficiency
400°C	800°C	3 sec	1,422	30	97.89%
				67	95.29%
				45	96.84%
				30	97.89%
				30	97.89%

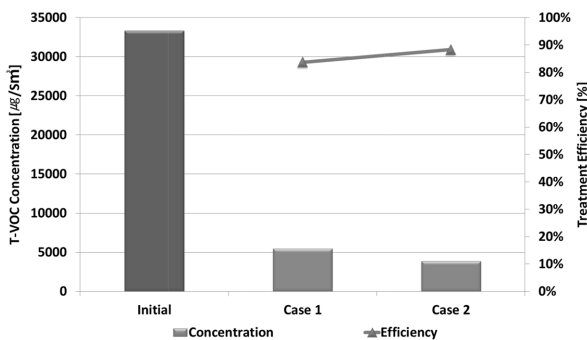


Fig. 5. Results of VOC treatment efficiency examining experiment.

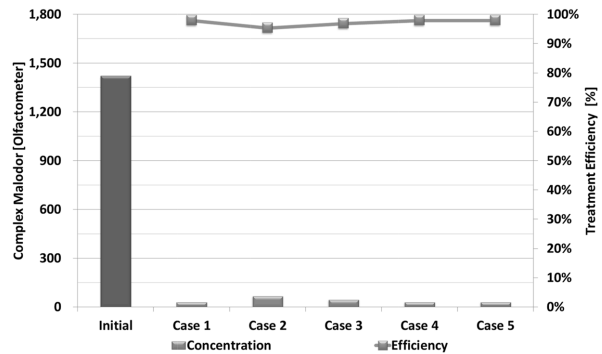


Fig. 6. Results of complex malodor treatment efficiency examining experiment.

수 있으므로 실규모 장치로 제작하여 시간당 처리량을 증대시킬 경우 Bioremediation 공법이나 Soil Washing 공법보다 원유오염토양을 빠르고 효율적으로 저감할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. VOC 및 복합악취 처리성능 평가 결과

VOC의 경우 킬른 온도 400°C, RTO의 온도 800°C로, RTO 체류시간 3초를 운전조건으로 하여 전후 처리능력을 비교한 결과 이론적인 처리효율인 98%의 약 87.8% 수준인 평균 86.02%의 처리효율을 나타냈다(Table 3, Fig. 5).

복합악취의 경우 초기농도는 1,422 회석배수로 배출구 배출허용기준을 상회하는 것으로 나타났으나, 배가스 처리장치를 통과한 경우 배출농도가 평균 40 회석배수로 저감되었다. 이는 국내 악취방지법상의 배출허용기준뿐만 아니라 엄격한 배출허용기준도 하회하는 값으로 본 연구에

서 개발한 배가스 처리장치의 복합악취 처리효율이 뛰어난 것을 알 수 있다(Table 4, Fig. 6).

본 연구에서 제작한 배가스 처리장치는 파일럿 규모 장치의 한계상 처리장치 내의 단열재의 양이 적어 안전상의 문제로 설정온도를 설계기준인 870°C보다 낮은 800°C로 운영하였고, 온도의 변화가 다소 크다는 한계가 존재한다. 본 배가스 처리장치를 실규모 장치로 제작하여 운영할 경우 단열재의 양이 늘어나고, 그에 따라 설정가능 최대온도와 내부온도 유지능력이 향상되므로 파일럿 실험시 이론적 처리효율보다 낮게 나타난 VOC 처리효율이 향상될 것으로 판단된다. 다만 장치 용량을 증대할 경우 한번에 처리되는 양이 늘어나기 때문에 그에 따라 배출되는 배출가스의 양이 증가하므로, 실규모 장치 제작시 이에 대한 적절한 제원산출이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서 제작한 간접가열방식의 파일럿 규모 열탈착장치의 최적 운전조건은 킬른 온도 400°C, 체류시간 30분으로 설정한 조건이었으며, 이때의 처리토에서 TPH 성분은 검출되지 않았다. 최적 운전조건으로 장치를 반복 운전하여 처리토의 TPH를 분석한 결과 평균 처리농도 69.7 mg/kg, 평균 처리효율 99.60%로 나타났다. VOC의 경우 킬른 온도 400°C, RTO 온도 800°C, RTO 체류시간 3초일 때 평균 86.02%의 처리효율을 나타냈으며, 복합악취의 경우 초기농도는 1,422 회석배수로 배출구 배출 허용기준을 상회하는 것으로 나타났으나, 배가스 처리장치를 통과한 경우 배출농도가 평균 40 회석배수로 저감되었다.

본 연구에서는 원유오염토양을 정화하기위한 간접가열 방식 파일럿 열탈착장치를 제작 하고 효율평가를 진행함으로써 실규모 장치의 제원산출 및 보완설계를 할 수 있는 기초 데이터를 확보하였다. 현재까지 열탈착공법을 적용하여 원유오염토양을 정화한 연구가 진행된 바가 없으므로 본 연구결과를 바탕으로 시뮬레이션이나 물질수지 분석 등의 추가 연구를 통해 실규모 장치를 제작하여 원유오염토양을 단시간내에 효과적으로 처리할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 중소기업청의 “중소기업기술혁신개발사업(과제번호: S2078832)”와 환경부의 “토양지하수오염방지기술개발사업(과제번호: 2014000550004)”의 지원을 받은 과제입니다.

This work was supported by “The Technological Innovation R&D Program” (S2078832) funded by the Small and Medium Business Administration (SMBA, Korea) and “The GAIA Project” (2014000550004) funded by the Korea Ministry of Environment.

References

Al-Awadhi, N., Al-Daher, R., ElNawawy, A., and Salba, M.T., 1996, Bioremediation of oil-contaminated soil in Kuwait. I. landfarming to remediate oil-contaminated soil, *J. Soil Contam.*, **5**(3), 243-260.

Al-Daher, R., Al-Awadhi, N., and El-Nawawy, A., 1998, Bioremediation of damaged desert environment using the windrow

soil pile system in Kuwait, *Environ. Int.*, **24**(1/2), 175-180.

Al-Sarawi, M., Massoud, M.S., and Al-Abdali, F., 1998, Preliminary assessment of oil contamination levels in soils contaminated with oil lakes in the Greater Burgan oil fields, Kuwait, *Water Air Soil Pollut.*, **106**, 493-504.

Al-Senafy, M.N., Viswanathan, M.N., Sernay, Y., and Sumait, A., 1997, Soil contamination from oil lakes in northern Kuwait, *J. Soil Contam.*, **6**(5), 481-494.

Balba, M.T., Al-Awadhi, N., and Al-Daher, R., 1998a, Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation, *J. Microbiol. Methods*, **32**, 155-164.

Balba, M.T., Al-Daher, R., Al-Awadhi, N., Chino, H., and Tsujii, H., 1998b, Bioremediation of oil-contaminated desert soil: the Kuwaiti experience, *Environ. Int.*, **24**(1/2), 163-173.

Cho Byung-Hoon, Chino Hiroyuki, Tsuji Hirokazu, Kunito Takashi, Nagaoka Kazunari, Otsuka Shigeto, Yamashita Kazuhiro, Matsumoto Satoshi, and Oyaizu Hiroshi, 1997, Laboratory-scale bioremediation of oil-contaminated soil of Kuwait with soil amendment materials, *Chemosphere*, **35**(7), 1599-1611.

Coulon, F., Brassington, K.J., Bazin, R., Linnet, P.E., Thomas, K.A., Mitchel, T.R., Lethbridge, G., Smith, J.W.N., and Pollard, S.J.T., 2012, Effect of fertilizer formulation and bioaugmentation on biodegradation and leaching of crude oils and refined products in soils, *Environ. Technol.*, **33**, 1879-1893.

Harrison Ifeanyichukwu Atagana, 2011, Bioremediation of Co-contamination of Crude Oil and Heavy Metals in Soil by Phytoremediation Using *Chromolaena odorata* (L) King & H.E. Robinson, Water, *Air Soil Pollut.*, **215**, 261-271.

Hassanshahian, M., Emtiazi, G., and Cappello, S., 2012, Isolation and characterization of crude-oil-degrading bacteria from the Persian Gulf and the Caspian Sea, *Marine Poll. Bull.*, **64**, 7-12.

Omar Samira, Grealish Gerard, and Roy Waleed, 2006, Types and extent of soil contaminated in Greater Al-Burqan oil field, Kuwait, *Kuwait J. Sci. Eng.*, **33**(2), 88-99.

Park, E.R., Lee, K.R., Seo, C.I., and Cho, C.H., 2012, A field study on the evaluation of slurping and bioaugmentation effect in petroleum contaminated area, *J. Soil Groundw. Environ.*, **17**(3), 32-38.

Rahman, K.S.M., Thahira Rahman, J., Lakshmanaperumalsamy, P., and Banat, I.M., 2002, Towards efficient crude oil degradation by a mixed bacterial consortium, *Biosource Technol.*, **85**(3), 257-261.

Sohn, J.H., 2011, Evaluation of petroleum oil degrading mixed microorganism agent for the bioremediation of petroleum oil spilled in marine environments, *J. Life Science*, **21**(11), 1599-1606.

Song, Y.H., Choi, M.S., Woo, J.S., and Sim, W.J., 2013, Heavy metal contamination in sediments by Hebei Spirit oil spill, *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, **18**(2), 70-79.

Sorkhoh, N.A., Ghannoum, M.A., Ibrahim, A.S., Stretton, R.J., and Radwan, S.S., 1990, Crude oil and hydrocarbon-degrading strains of *Rhodococcus rhodochrous* isolated from soil and marine environments in Kuwait, *Environ. Pollut.*, **65**, 1-17.

Vasudevan, N. and Rajaram, P., 2001, Bioremediation of oil sludge-contaminated soil, *Environ. Int.*, **26**, 409-411.

Yaohui Xu and Mang Lu, 2010, Bioremediation of crude oil-contaminated soil: Comparison of different biostimulation and bioaugmentation treatments, *J. Hazard. Mater.*, **183**, 395-401.