

마이크로파를 이용한 휘발성 유기물질에 오염된 토양의 처리

문경환, 김우현, 김덕찬, 동종인*
서울시립대학교 화학공학과, *서울시립대학교 환경공학과

Microwave Remediation of Volatile Organics Contaminated Soil

K. W. Moon, W. H. Kim, D. C. Kim and J. I. Dong*
Department of Chemical Engineering, Seoul City University, Seoul, Korea
*Department of Environmental Engineering, Seoul City University, Seoul, Korea

서론

마이크로파 에너지를 각종 오염물질의 처리와 처분에 이용하려는 시도가 이루어지기 시작한 것은 비교적 최근의 일로서 실험실 규모와 pilot-plant 규모의 연구들이 진행되어 실용화를 위한 가능성이 검토되고 있다.¹⁾

마이크로파 가열은 종래의 가열방식이 표면가열 방식인데 비해 전파에너지가 물질의 내부에서 열로 전환되는 원리를 이용한 내부가열방식으로 가열시간이 짧고 온도분포가 균일하며 대상물질만 가열하므로 열효율이 높아 토양오염물질의 제거에 적용시 높은 효율을 얻을 수 있을 것으로 기대되고 있다.^{2,3)}

이에 본 연구에서는 bench-scale의 마이크로파 조사장치를 이용하여 toluene 등 5종의 화합물로 오염된 합성토양시료를 대상으로 조사시간 및 가열온도에 따른 유기오염물의 제거효율과 물리화학적 메커니즘을 규명하여 불용성, 휘발성, 비활성 화학물질로 오염된 토양을 회복시키기 위한 방법으로 마이크로파의 적용 가능성을 검토하고 적정운전조건을 파악하고자 하였다.

실험

실험은 toluene, ethylbenzene, o-xylene 등 방향족 탄화수소 3종과 tetrachloroethylene, 1,4-dichlorobenzene 등 염소화합물 2종을 미리 표준망체(sieve No. 60, 70)로 체질한 입경분포 0.21mm~0.25mm의 강모래에 0.5ml씩 주입한 후 균질화하여 주파수 2450MHz, 최대출력 750W의 multimode 마이크로파 오븐(SAMSUNG RE-52N)에 넣어 마이크로파 조사시간에 따른 제거 효율을 분석, 검토하였으며 수분의 존재에 따른 영향을 확인하기 위해 각각의 토양시료에 물 1ml를 첨가한 후 동일한 조작을 되풀이하어 제거효율의 변화를 조사하였다. 또한 물의 양이 제거 효율에 미치는 영향을 파악하기 위해 증기압이 비교적 낮은 1,4-dichlorobenzene이 첨가된 토양시료를 대상으로 물의 첨가량을 각각 2ml, 3ml씩 증가시켜 제거 효율의 변화를 확인하였다. 한편 마이크로파는 물질의 침투깊이에 따라 흡수되는 에너지가 달라지게 되므로 모래층의 두께를 각각 6mm, 12mm, 18mm, 24mm로 한 토양시료에 ethylbenzene을 주입한 후 마이크로파를 조사하여 모래층의 두께에 따른 제거 효율의 변화를 파악하였다.

분석은 Gas Chromatograph (HP 5890A)를 사용하였으며 각 물질에 대한 표준농도 곡선을 도시한 결과 10~20000ppm범위에서 각 물질 모두 선형을 나타냈다.

결과 및 토론

Fig. 1은 마이크로파 조사시간에 따른 온도 상승효과를 나타낸 것으로 건조모래와 물 1ml를 첨가한 모래의 경우 모두 초기 3분만에 급격한 온도상승을 나타냈으며 3분 이후에는 완만한 증가를 나타내었다. 이는 마이크로파 조사 초기에 자유이온과 전자를 가진 토양성분들과 물과 같은 유전손실이 큰 물질(dipole material)이 마이크로파를 흡수해서 토양시료 전체 시스템내의 온도를 급격히 상승시킨 것이며 건조모래의 경우보다 물이 첨가된 경우에 더욱 빠르게 온도가 상승되는 것을 확인할 수 있었다. 물분자는 대표적 유전체로서 마이크로파를 매우 쉽게 흡수하여 발열체의 역할을 하였기 때문이다.

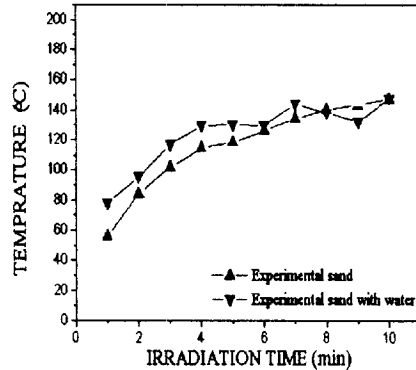


Fig. 1 Temperatures in Sand during Microwave Heating

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 건조모래와 물 1ml가 첨가된 토양시료에서 유기화합물의 제거효율을 나타낸 것으로 물이 첨가되지 않았을 때 toluene, ethylbenzene, o-xylene, tetrachloroethylene의 경우 15분간의 마이크로파 조사로, 1,4-dichlorobenzene의 경우 25분간의 조사로 약 97%의 제거효율을 나타내었다. 이에비해 물 1ml가 첨가된 경우는 실험대상물질 모두에서 10분 이내에 98%의 높은 제거효율을 나타내었다.

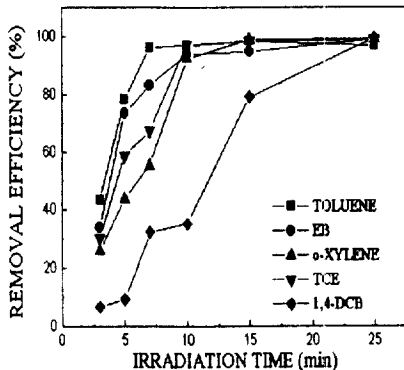


Fig.2 Removal Efficiency of Contaminants by Microwave Heating

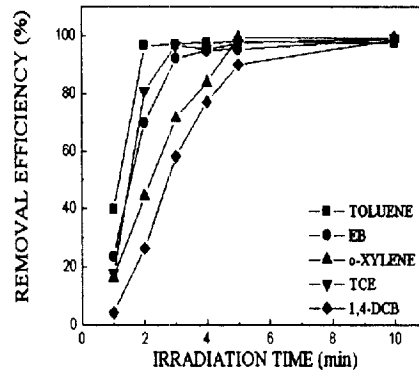


Fig.3 Removal Efficiency of Contaminants added 1ml Water by Microwave Heating

특히 toluene, tetrachloroethylene, ethylbenzene의 경우 조사 3분 후에 이미 97%의 제거효율을 나타냈으며 증기압이 낮은 물질에서도 물이 첨가된 경우 제거효율과 속도에서 월등한 결과를 보여주었다. 이는 토양 오염물질의 탈착 메커니즘이 물이 존재하지 않는 경우에는 각 물질이 끓는점 온도에서 기화되어 열탈착으로 제

거되거나 물이 존재할 때는 물분자가 마이크로파 에너지의 강력한 흡수제로 작용하고 토양이 열의 sink로 작용하여 마이크로파 조사 초기 빠르게 기화된 물과 오염물질이 수증기 증류에 의하여 분해나 부산물의 생성없이 휘발하게 되기 때문이다.

Fig. 4는 물의 첨가량 변화에 따른 제거효율을 나타낸 것으로 증기압이 비교적 낮은 1,4-dichlorobenzene을 대상으로 하여 물 첨가량이 각각 1ml, 2ml, 3ml일 때 제거효율은 초기 1분에서 각각 6%, 32%, 82%로 많은 차이를 보였으며 마이크로파의 조사시간이 5분 이상으로 길어질수록 제거효율의 변화폭이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이는 토양내에 물이 존재하는 경우 가열 초기에 수증기 증류에 의해 물과 오염물질이 함께 제거되거나 일정시간이 경과하게 되어 토양내에 물이 존재하지 않게 되면 잔존하는 오염물질은 단지 가열된 토양층의 온도에만 의존하여 증발되기 때문이다.

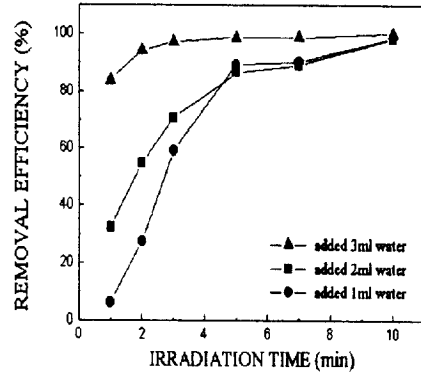


Fig.4 Removal Efficiency of Contaminants added Water by Microwave Heating

한편 마이크로파는 물질의 침투깊이에 따라 흡수되는 에너지가 달라진다. 다음 Fig. 5는 토양층 두께를 6mm(10g), 12mm(20g), 18mm(30g), 24mm(40g)로 각각 달리하고 동일한 양의 ethylbenzene과 물 1ml를 넣어 마이크로파를 조사한 결과를 나타낸 것이다. 모든 토양시료에서 가열 후 5분에는 98%의 높은 제거효율을 나타냈으나 조사초기에는 토양층의 두께가 18mm 일 때 제거효율이 가장 높았으며, 12mm, 24mm, 6mm의 순으로 제거효율이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 일반적인 가열은 토양층 표면에 전달된 열이 주로 전도에 의해서만 내부로 전달되므로 토양층의 두께가 두꺼울수록 열전달 속도가 감소하고 물과 오염물질의 열탈착이 어려우므로 제거효율은 감소하나, 본 실험에서는 두께 24mm인 경우를 제외하고는 토양층의 두께가 두꺼워질수록 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 마이크로파를 이용하는 경우에는 내부가열에 의한 수증기 증류에 의해 토양층 내부에서 기화된 물질의 증기압과 대기압이 평형을 이루게 될 때 오염물질이 제거된다. 그러므로 토양층의 두께가 얇은 경우에는 물이 빠르게 가열되어 기화되어 바로 토양층을 빠져나가 완전한 수증기 증류가 이루어지지 않게 되는 것으로 판단되었다. 그러나 토양층의 두께가 증가하면 토양층 내부의 물이 기화되어 생성된 수증기가 토양 matrix의 저항으로 일정시간동안 토양 내부에 체류하게 되고, 오염물질의 기화를 촉진하게 되므로 즉 수증기 증류에 의해 더욱 빠르게 제거되는 것으로 생각되었다. 그러나 24mm의 경우에 18mm, 12mm에 비해 더 낮은 제거효율을 보인 것은 본 실험에 사용된 시료의 container가 물과 오염물질의 제거방향이 단 방향으로 진행되도록 설계되었으므로 토양매체의 저항이 크고 이동해야 할 통로는 길어 물이 기화되어 형성된 수증기와 ethylbenzene의 분출속도가 느려지기 때문으로 판단되어진다.

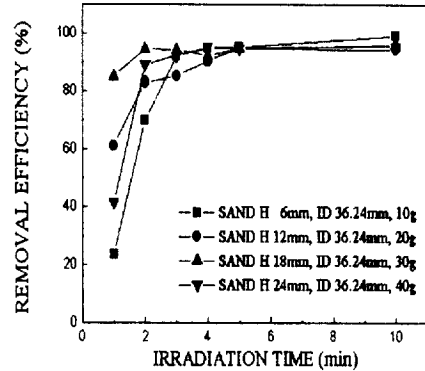


Fig.5 Removal Efficiency of Contaminants with Depth by Microwave Heating

결론

마이크로파 조사장치를 이용하여 toluene, ethylbenzene, *o*-xylene, tetrachloethylene, 1,4-dichlorobenzene 등 5종의 화합물로 오염된 합성토양시료를 대상으로 조사시간 및 가열온도, 토양층의 깊이에 따른 제거효율을 검토하여 오염토양 회복에 마이크로파의 적용 가능성을 검토하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 마이크로파 조사시간에 따른 토양시료의 온도는 조사 3분만에 급격히 상승하여 10분 경과 후 140°C에 이르렀으며 물이 첨가된 토양이 건조토양에 비해 빠르게 상승되었다.
2. 건조토양에서 toluene, ethylbenzene, *o*-xylene, tetrachloethylene은 15분만에, 1,4-dichlorobenzene은 25분간의 마이크로파 조사로 약 97%가 제거되었으며 물 1ml가 첨가된 경우는 실험대상물질 모두에서 10분 이내에 98%의 높은 제거효율을 나타내었다.
3. 오염토양에 첨가된 물이 각각 1ml, 2ml, 3ml일 때 초기 1분에서 제거효율은 6%, 32%, 82%로 물의 양이 많아질 수록 증가됨을 확인하였다.
4. 토양시료층 두께에 따른 제거효율은 토양층의 두께가 18 mm(30g)일 때 가장 높았으며 12 mm(20g) > 24 mm(40g) > 6 mm(10g)의 순으로 제거효율이 감소되는 것을 알 수 있었다.

이상에서 휘발성 토양오염 물질의 처리에 마이크로파 에너지를 적용시 기존 처리방법에 비해 월등히 처리 효율이 높고 처리시간이 단축될 수 있으며 토양의 함수율을 고려할 때 물이 첨가되지 않아도 활발한 수증기 증류를 일으켜 제거효율이 매우 높을 가능성을 확인 하였다. 또한 오염물질 농도 및 가열시간, 토양층 두께와의 상관관계를 검토하고 연속식 공정의 개발을 위한 기초적인 자료가 될 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. S. J. Oda, "Microwave Remediation of Hazardous Waste: A Review", in Microwave Processing of Materials IV Edited by M. F. Iksander (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 347), 371 (1994)
2. C. L. George, "Application of microwave heating techniques to the detoxification of contaminated soils", J. Hazard. Mater, 24(2-3), 280 (1990)
3. G. Windgasse and L. Dauernan, "Microwave Treatment of Hazardous Wastes: Removal of Volatile and Semi-Volatile Organic Contaminants from Soils" J. Microwave Power and Electromagnetic Energy, 27(1), 23 (1992)