

## PAHs(Polynuclear Aromatic Hydrocarbons)에 오염된 토양 회복공정으로서 마이크로파의 적용성 검토연구

문경환 · 변자진\* · 김덕찬\*  
고려대학교 병설 보건대학 환경위생과 · 서울시립대학교 화학공학과\*

### Applicability on Microwave Technology to the Remediation of PAHs(Polynuclear Aromatic Hydrocarbons) Contaminated Soil

Kyong-Whan Moon · Ja-Jin Byeon\* · Dok-Chan Kim\*  
*Dept. of Environmental Sanitation, College of Allied Health Sciences, Korea University*  
*Dept. of Chemical Engineering, The University of Seoul, Seoul, Korea\**

#### Abstract

The fate of polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs) in soil has drawn increasing concern due to their toxic, carcinogenic, and mutagenic effects. These compounds have been most commonly carried into the soil in solvent, as in a coal tar or cresote.

This study has been focused on the applicability of microwave treatment of soils contaminated by PAHs. Studies have been conducted with soil(particle diameter 150~500  $\mu\text{m}$ ), which was spiked with naphthalene, acenaphthene, fluorene, anthracene and pyrene, with different moisture contents. According to the results of the research, up to 95% removal efficiency of naphthalene was observed in 10% moisturized soil for five minutes microwave inducing. And the removal efficiency of acenaphthene and fluorene were observed to be 88.9%, 67.2% in 30% moisturized soil, respectively. Due to the low vapor pressure, anthracene and pyrene showed the low removal efficiency. In case the powdered activated carbon was added to the soil as a sensitizer, anthracene and pyrene were decomposed into a various by-products. Decomposition rates of anthracene and pyrene were increased with increasing addition of a PAC to the soil. It is concluded that the development of a microwave process to remediate soils contaminated with PAHs is foreseeable. But additional studies are also needed regarding continuous microwave heating process.

**Keywords** : microwave, soil, removal properties, PAHs, sensitizer, PAC

#### I. 서론

다환 방향족 탄화수소(PAHs, Polynuclear Aro-

matic Hydrocarbons)는 2개 이상의 벤젠 고리로 이루어져 있는 화합물로 안정하고 분해가 어려우며, 암이나 기형 또는 돌연변이를 유발하는 것으

로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 미국 EPA에서는 129종의 화학물질을 주요 오염물질(priority pollutants)로 분류하여 관리하고 있으며, 이중 16종의 PAHs가 포함되어 있다.

토양 오염물질로서 PAHs는 석유정제 또는 석탄을 건류하는 공장지역이나 도심지를 비롯하여 각지에 산재해 있는 지하 저장탱크 주변, 원목 저장소 주변 토양에서 높은 농도로 검출되고 있다. EPA(Environmental Protection Agency)에서 80년대 말 2년간에 걸쳐 조사한 바에 의하면, 미국 내 지하 저장탱크의 수는 약 200만개이며, 이중 35%에서 기름이 누출되어 주변 토양의 오염이 심각한 상태에 이르고 있다고 보고하고 있으며, 40,000개소의 지역을 토양 오염지역으로 지정하고, 이중 1,300개소를 National Priorities List(Superfund site)로 선정하여 약 40조원의 정화비용을 예상하고 있다.<sup>2,3)</sup> 특히 심층지역에 설치된 지하 유류 비축기지 및 저장고의 경우 주변 암반지역까지 오염되었을 가능성이 있는 것으로 보고되고 있다. 한편 국내의 경우에도 1996년 석유류 제조 및 저장 시설과 유독물질 제조 및 저장시설을 대상으로 유기화합물에 대한 오염현황을 파악하기 위해 먼저 전국 약 8,000개소의 주유소를 대상으로 유류저장탱크의 누유로 인한 토양오염도 검사를 받도록 하였으며, 토양오염 사실이 확인될 경우 2년 내에 토양상태 복원을 마치도록 의무화 하고 있다.

현재 토양내 유기오염물질의 제거방법으로는 토양세척(soil flushing), 화학적 분해·산화, 생물학적 분해, 토양증기추출(soil vapor extraction), 열분해(pyrolyzation)등이 이용되고 있으나 오염물질의 종류 및 특성, 화학적 반응성, 토양의 흡착특성, 토질, 토양입자의 크기 등에 따라 제거효율은 커다란 차이를 나타낸다.

이중에서도 PAHs로 오염된 토양의 회복공정은 매우 어려운 과제중의 하나로 알려져 있다. PAHs는 대부분 휘발성이 낮고 토양과의 흡착·반응성이 높아<sup>4)</sup> 오염물질의 물질전달이 느리므로 기존 증기주입이나 진공추출 등 기체를 이용한 복원기술의 적용이 어렵고 또한 물에 잘 녹지 않아 지하수를 이용한 토양세척의 효율도 제한되고 있다. 이는 대부분의 화학적, 생물학적 복원기술들도 일

차적으로 토양 내오염물질들이 NAPL(nonaqueous phase liquid)상태에서 물 또는 기체와 같은 유동층으로의 전이를 필수적인 단계로 하고 있기 때문에 PAHs로 오염된 토양에서와 같이 오염물질의 물질 전달이 느린 상태에서는 그 처리 효율이 제한될 수 밖에 없다.<sup>5,6)</sup> 특히 투수층이 낮은 지반으로 이루어진 오염지역에서의 처리는 더욱 더 어려워지게 된다. 이런 지역을 효과적으로 복원하기 위해서는 유동층으로 오염물질의 전이를 가속화하기 위한 공정이 필수적이라 할 수 있다.

그러므로 최근에는 물질전달 제한요소(limitation factor)를 최소화하기 위한 방법으로 저주파 가열(low-frequency electrical heating), RF가열(radio frequency heating), 마이크로파 가열 등 비이온성 전자기 조사방식을 이용한 고효율 열적처리공정(enhanced thermal treatment process)에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있다.<sup>7,8,9,10)</sup>

이중 마이크로파는 파장이 센티미터 단위로 불리우는 전자파의 총칭으로 마이크로파를 구분하는 기준은 주파수가 100 MHz 이하로 종래의 개방회로(open wire)를 사용했을 때를 RF(radio frequency)라고 하며 주파수가 300MHz를 초과하여 개방회로의 사용이 불가능하고 도파관(wave guide)을 통해서만 전달이 가능한 경우, 이를 마이크로파라고 한다.

종래 가열기에 의한 매질의 가열 원리는 전도, 대류, 복사에 의한 외부가열 방식이나, 마이크로파에 의한 가열은 쌍극자 회전(dipole rotation)과 이온전도(ionic conduction)에 의한 유전가열(dielectric heating)로서, 가해진 에너지가 매질간의 상호작용에 의해 열로서 전환되는 내부 가열 방식으로 온도분포가 균일하며, 대상물질만 가열하므로 열효율이 높은 장점들이 있다.

문<sup>11)</sup> 등은 VOCs(volatile organic compounds)에 오염된 토양을 마이크로파로 가열시 토양 내의 수분으로 인해 수증기증류(steam distillation)가 발생되고, 이로 인해 토양내 오염물질을 빠른 시간내에 쉽게 토양으로부터 분리하였으며, 토양의 열적변형을 최소화 할 수 있음을 보고한바 있다.

수증기증류는 화학산업에서 비휘발성 물질로부터 휘발성이 낮은 유기물질을 분리하는데 효과적

으로 쓰는 표준 단위공정이다. 이것은 목적물질이 끓는점보다 낮은 온도에서 증발되는 것으로 전달이 일어나는 상에서, 섞이지 않는 두 물질의 증기압의 합이 주위의 압력과 동일할 때 발생한다. 수증기증류되는 물질의 양은 액체상으로 응축된 물의 부분증기압력에 비례한다.

마이크로파가열의 특징은 표면으로부터 열전달이 되는 전도가열과는 달리 내부에서부터의 가열형식이므로 이러한 가열특성이 수증기증류의 특성과 조합되면 일반적인 열전도에 의한 가열보다 빠른 증류효과를 얻을 수 있게 된다.

본 연구에서는 PAHs 중 naphthalene, acenaphthene, fluorene, anthracene, pyrene에 오염된 토양을 대상으로 함수율에 따른 마이크로파의 가열특성과 오염물질의 제거효율을 검토하고 수증기증류 효과를 규명함으로써 PAHs에 오염된 토양 회복공정으로 마이크로파의 적용 가능성을 조사, 검토하고자 하였다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험재료

실험의 재료로 쓰인 토양은 일반적인 산 흙을 채취하여 이용하였다. 채취된 토양을 건조기에서 24시간 건조한 후 표준체(Standard testing sieve)에 의해 입경별로 분류하였으며, 분류된 토양의 입경중 가장 많은 비율을 차지하는 직경 150~500 μm의 입자를 본 연구에 사용하였다. 실험에 사용된 토양의 조성은 Table 1.과 같다. 토양오염물질로 선정된 PAHs로는 naphthalene(Junsei Chemical. Co), acenaphthene(Sigma), fluorene(Sigma), anthracene(Sigma), pyrene(Aldrich)의 시약을 사용하였으며, 이들 PAHs의 물리적인 성질은 Table 2.와 같다.

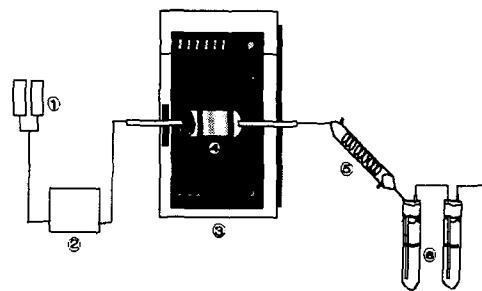
### 2. 실험장치 및 방법

본 연구의 실험장치는 주파수 2,450 MHz, 정격 소비전력 1650W, 정격 고주파출력 1000 W의 마이크로파오븐(Goldstar, MR-400M)을 사용하였다.

장치의 구성은 Fig. 1.과 같이 마이크로파오븐의 내부에 내경 4.5 cm, 길이 15 cm의 pyrex 재질

Table 1. Chemical composition of experimental soil

components	concentration
SiO <sub>2</sub> (%)	73.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	10.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3.45
CaO(%)	0.67
Mg(%)	1.62
K <sub>2</sub> O(%)	2.54
Na <sub>2</sub> (%)	2.06
TiO <sub>2</sub> (%)	0.95
Mn(ppm)	604
Zn(ppm)	54
Pb(ppm)	42
AS(ppm)	5
ignition loss(%)	5.16



- ① air supplier
- ② flow meter
- ③ microwave irradiation apparatus
- ④ reactor
- ⑤ condenser
- ⑥ impinger

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

의 반응기를 장착하였으며, 좌·우에 직경 1.5 cm의 구멍을 뚫고 air supplier와 유량계(Hewlett Packard, EF562449)를 부착하여 반응기 내부로 공기가 흐를수 있도록 하였다. 연결관으로는 석영관을 사용하여 마이크로파의 손실을 최소화하였다.

또한 오븐의 구조변경에 따라 마이크로파가 누

Table 2. Physical properties of experimental PAHs.

	CF	MW	mp(°C)	bp(°C)	$\Delta H_{vp}$	WS*	$\Delta H_v^*$	$\Delta H_s^*$	H*
Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	128.17	81	218	43.2	$2.4 \times 10^{-1}$	10.9	$72.6 \pm 0.6$	$4.5 \times 10^{-3}$
Acenaphthene	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.21	96.2	279	51.1	$2.9 \times 10^{-2}$	$5.96 \times 10^{-1}$		$2.4 \times 10^{-4}$
Fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.22	115	294	58.2	$1.2 \times 10^{-2}$	$8.86 \times 10^{-2}$		$7.4 \times 10^{-3}$
Anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.23	216.4	340	52.4	$3.7 \times 10^{-4}$	$7.5 \times 10^{-4}$	$104.5 \pm 1.5$	$1.8 \times 10^{-3}$
Pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	150.4	393	65.8	$7.2 \times 10^{-4}$	$8.86 \times 10^{-4}$		$1.3 \times 10^{-3}$

CF : Chemical formular,

mp : Melting point(°C),

 $\Delta H_v$  : Heat of vaporization(kJ/mol), $\Delta H_{vp}$  : Vapor pressure at 25°C (Pa),H : Henry constant(atm · m<sup>3</sup>/mol)

MW : Molecular weight,

bp : Boiling point(°C),

Ws : Water solubility(mmol/ℓ),

 $\Delta H_s$  : Enthalpy of sublimation at 25°C (kJ/mol),

source : The Merck index

\* : Perry's chemical engineers' handbook

출될수 있으므로 마이크로파 누출 감지기(Holaday HI-1501)를 이용하여 누출량을 측정하여 안전을 확인하였다.

실험은 토양내에 naphthalene, acenaphthene, fluorene, anthracene, pyrene을 각각 1000 mg/kg (PAHs/soil)의 농도로 주입한 후 함수율을 0%, 10%, 20%, 30%로 조절하여 반응기에 넣고 유리 필터로 반응기의 양쪽을 막아 가열도중 시료가 빠져 나오지 않도록 한 후 450 ml/min의 공기를 주입 시키며, 일정 시간동안 마이크로파를 조사하였다.

마이크로파 가열시 주입된 공기와 함께 배출된 토양내의 PAHs는 환류냉각기로 냉각 및 포집하였으며, 마지막 단계에 흡수액으로 이황화탄소를 넣은 임핀저를 부착하여 미처 포집하지 못한 PAHs의 손실을 최소화 하고자 하였다.

한편 토양내 PAHs의 제거특성이 수증기증류에 의한 것이라 할지라도 증기압이 매우 낮은 anthracene과 pyrene의 경우에는 naphthalene, acenaphthene에 비해 더욱 많은 양의 물을 필요로 하게 되므로, 오염된 각각의 토양에 물을 주입해서 함수율을 30%로 조절하고 마이크로파로 가열하였으며, 가열 도중 토양내 수분이 증발되면 가열을 중지하고 외부에 장착한 테프론 관을 통해 반응기내의 수분 주입량이 500, 1000 g/kg(water/soil)되도록 수분을 추가로 주입하였다.

또다른 실험으로, anthracene과 pyrene에 오염

된 토양에 물을 주입하여 수분을 300g/kg(water/soil)로 조절한 후, 가열촉진제(sensitizer)로 분말 활성탄(PAC, powdered activated carbon)을 각각 0, 20, 60g/kg(PAC/soil)로 주입하여 잘 섞어준 후 마이크로파로 가열을 하였으며, 가열도중에 테프론관을 통해서 500, 1000g/kg(water/soil)의 물을 추가로 주입하며 제거특성을 관찰하였다. 한편 가열이 완료된 토양에 일정량의 이황화탄소를 가한 후 shaker에서 24시간 진탕 혼합한 후 토양 내에 잔류되는 오염물질의 양을 측정하였다.

마이크로파 조사시 토양내의 온도는 마이크로파의 조사가 끝나는 즉시 thermometer(Line seiki, TC-1100)의 검지봉을 토양 중심부에 삽입하여 측정하였다.

포집된 PAHs는 FID가 장착된 기체크로마토그래프(Hewlett Packard, 6890, FID)를 이용하여 분석하였다. Column으로는 HP-5, carrier gas로는 N<sub>2</sub>를 사용하였고 injector, detector의 온도는 각각 270°C, 290°C, 오븐온도는 100°C~280°C(initial time : 1 min, 10°C/min)로 설정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 토양의 가열특성

마이크로파 가열에 따른 토양 유기오염물질의 제거특성을 알기 위해서는 먼저 토양의 특성과 마

이크로파에 의한 가열특성을 파악하는 것이 중요하다.

Ohlsson<sup>12)</sup> 등은 마이크로파 가열시 시료의 온도는 중심이 가장 높고 표면으로 갈수록 감소하는 현상을 발견하고 이를 'core-heating effect'라고 하였으며, Chen과 Davis<sup>13)</sup> 등은 sandstone을 마이크로파로 가열하며 유체의 흐름을 관찰한 결과, 공기는 시료의 중심부로 이동하며, 중심부에서 온도와 압력이 최대가 되므로 시료 내에서 유체의 흐름은 중심부와 표면과의 압력 기울기에 의한다고 하였다. 그러므로 물질의 이동을 파악하기 위해서는 시료 중심부의 온도를 파악하는 것이 중요하다 한다. Fig. 2.는 토양의 함수율을 각각 달리했을 때, 마이크로파조사에 따른 토양의 온도변화를 나타낸 것으로 물이 주입되지 않은 토양에서는 가열 2분만에 132℃까지 급격하게 증가되었으며, 5분에는 240℃까지 상승되었다. 한편 수분이 10%, 20%, 30% 주입된 토양의 온도는 토양에 주입된 물의 증발열로 인해 일정 시간동안 약 100℃ 정도로 유지된 후 물이 모두 증발된 후에는 다시 온도가 상승되는 것을 확인하였다.

이처럼 토양의 온도가 마이크로파 가열 초기에 급격히 증가되는 것은 Table 1.과 같이 토양내에 함유된 전이금속과 그 산화물에 의한 것으로 설명될 수 있다.

McGill<sup>14)</sup>에 의하면 1 kW의 마이크로파를 조사했을 때, 물질에 따른 온도 변화는 SiO<sub>2</sub>나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등은 80℃정도까지만 가열되나 Fe, Mg, Cu, Al 등은 수 분만에 약 400℃까지 증가되며, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 carbon 등은 약 1000℃ 이상 가열된다고 하였다.

그러므로 피가열물의 온도를 더욱 상승시키기 위해서는 Fe나 carbon과 같은 가열촉진제(sensitizer)를 혼합하는 방법을 이용할 수 있다.

**2. 함수율에 따른 PAHs의 제거특성**

Fig. 3.은 수분을 첨가하지 않은 토양에 대해 마이크로파를 조사했을 때의 PAHs의 제거량 (PAH mg/ soil kg)을 나타낸 것으로 PAHs의 주입량이 1000 mg/kg일때 끓는점이 218℃, 279℃인 naphthalene, acenaphthene은 가열 10분 후에 각

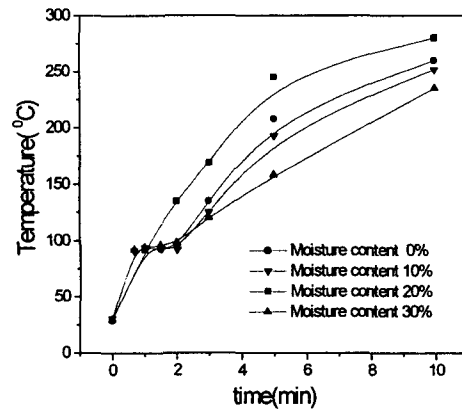


Fig. 2. Temperature profile of dried and moisturized soils vs microwave heating time.

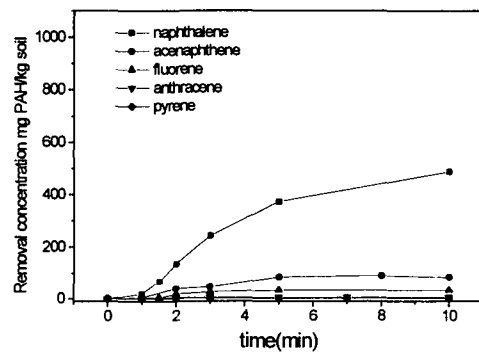


Fig. 3. Removal concentration of PAHs in dried soil vs microwave heating time.

각 529mg/kg, 84mg/kg이 제거되는 것으로 나타났으나 끓는점이 각각 294℃, 340℃, 393℃인 fluorene, anthracene, pyrene은 거의 제거가 되지 않음을 알 수 있었다.

Naphthalene의 경우 제거율이 약 53%로 나타난 것은 마이크로파 가열 약 4분 후에는 토양의 온도가 naphthalene의 끓는점인 218℃보다 높아지고 10분 후에는 약 280℃까지 상승되어, 일반적인 열적효과(thermal effect)에 의해 제거된 것으로 설명될 수 있다.

Fig. 4. ~ Fig. 6.은 naphthalene과 acenaphthene 및 fluorene으로 오염시킨 토양을 시료로 하여 토양의 함수율을 각각 0%, 10%, 20%, 30%로 달리 하였을 때의 제거특성을 나타낸 것이다.

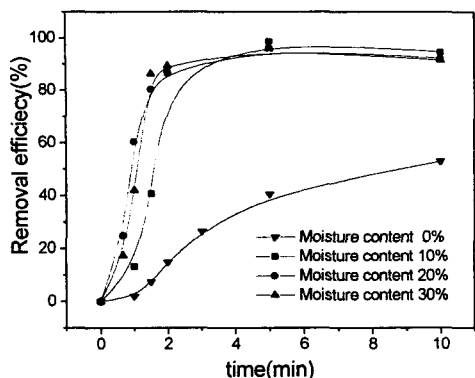


Fig. 4. Naphthalene removal efficiency in soil with the various moisture contents.

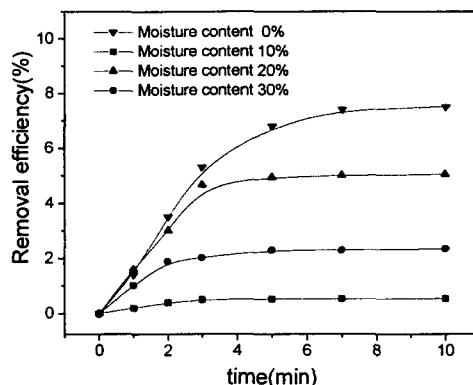


Fig. 7. Anthracene removal efficiency in soil with the various moisture contents.

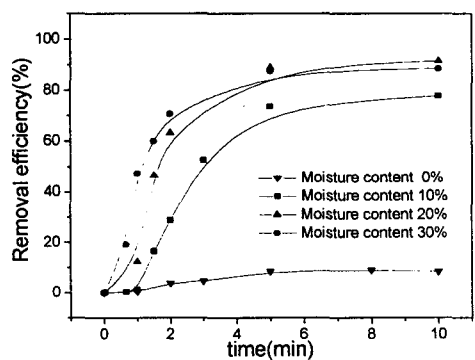


Fig. 5. Acenaphthene removal efficiency in soil with the various moisture contents.

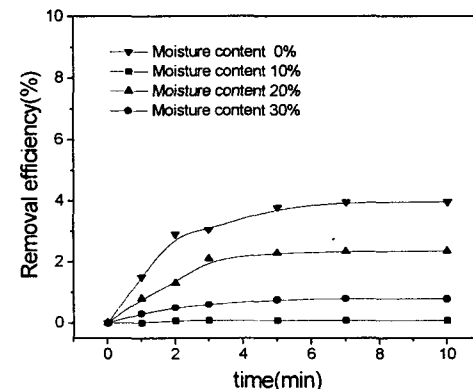


Fig. 8. Pyrene removal efficiency in soil with the various moisture contents.

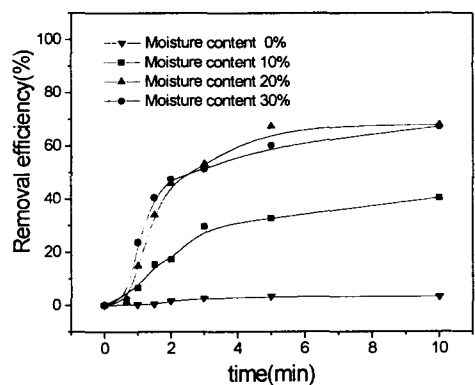


Fig. 6. Fluorene removal efficiency in soil with the various moisture contents.

Naphthalene의 경우 함수율이 10% 이상 되면, 마이크로파 가열 5분만에 95% 이상이 제거되었으며, acenaphthene과 fluorene은 함수율이 10%, 20%, 30%로 증가됨에 따라 제거율은 acenaphthene이 73.7%, 87.4%, 88.9%로, fluorene은 32.7%, 60.2%, 67.2%로 증가되었다. 한편 수분이 존재하지 않을 때에는 마이크로파 가열에 의해 토양의 물리·화학적인 변형이 관찰되었으나 수분이 존재할 때에는 이러한 현상이 일어나지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 7.과 Fig. 8.은 Anthracene과 pyrene의 제거 특성을 나타낸 것으로 이들의 끓는 점이 각각 340℃, 393℃이고, 마이크로파 가열에 의해 토양의

온도가 300°C 이상 상승되지 않는다는 점을 고려했을 때, 열적효과에 의한 제거는 기대할 수 없다. 그러나 토양내 수분이 10%, 20%, 30% 존재할 때 anthracene의 제거효율은 각각 2.3%, 5.1%, 7.5%로 증가되었으며, pyrene 또한 비록 작은 양이나 마 제거효율이 각각 0.8%, 2.4%, 4.0%로 증가되었다. 한편 실험대상 오염물질 모두의 경우 토양내 수분은 토양의 온도가 100°C 정도로 일정하게 유지되는 구간인 가열 5분 이내에 거의 모두 배출되었으며, 이 기간에 오염물질의 제거량이 최대가 되는 것을 알 수 있었다.

이는 마이크로파에 의한 토양내 PAHs의 제거 특성 또한 문<sup>11)</sup> 등에 의해 토양내 toluene, tetrachloroethylene, ethylbenzene, xylene, dichlorobenzene 등의 VOCs 제거특성에서 보고된 수증기 증류(steam distillation)효과로 설명될 수 있다. 수증기 증류되는 화합물의 양은 액상의 증기압에 비례하며, 증기압이 낮은 유기 오염물질은 더욱 많은 양의 물을 필요로 하게 되나 증기압이 높은 유기화합물은 적은 양의 물에 의해서도 쉽게 기상으로 변환되게 된다.

이때 증발되는 물이나 오염물질은 토양에 결합되지 않은 상태로 존재하는 것이며, 결합된 것은 가열에 의해 토양의 온도가 더욱 상승되었을 때 제거되게 된다.

Fig. 9.는 수증기증류에 의한 제거특성을 확인하기 위하여 anthracene과 pyrene으로 오염시킨

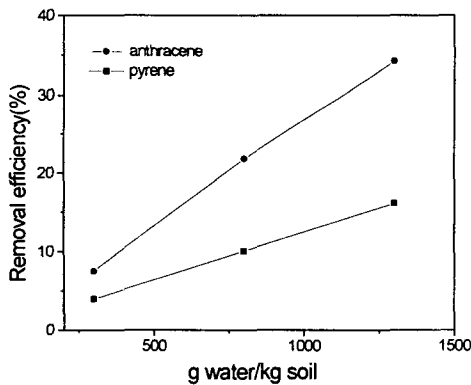


Fig. 9. Multiple stage treatment of soil contaminated with anthracene and pyrene

각각의 토양에 물을 주입하여 함수율을 30%로 조절하고 마이크로파로 가열한 후, 가열도중 500 g water/kg soil, 1000 g water/kg soil의 물을 추가로 주입하여 제거율을 측정된 결과이다.

물 주입량이 500 g/kg일 때 anthracene과 pyrene의 제거효율이 각각 22%, 10%로 증가되었으며, 1000 g/kg의 물이 추가로 주입되었을 때의 제거율은 각각 34%, 16%로 나타나 물의 주입량이 증가될수록 제거효율이 증가됨을 확인할 수 있었다.

Table. 3.은 Dalton의 법칙에 의해 수증기증류시 토양내 PAHs가 상전환되어 끓게 되는 이론적인 온도와 이때 필요로 하게되는 물의 양을 나타낸 것이다. 실험대상 오염물질 모두 93~99°C에서 끓게 되며, 토양내 각각 1000mg/kg의 naphthalene, acenaphthene, fluorene이 제거되기 위해서는 0.6%, 3.0%, 5.2%의 수분만을 필요로 하게 되나 anthracene과 pyrene의 경우 각각 1140 g water/kg soil(114%), 12720 g water/kg soil(1270%)의 많은 물을 필요로 하게 된다.

그러나 Fig. 9.와 같이 anthracene에 물 1000 g water/kg soil이 추가 주입된 경우에는 이론적인 수분 요구량에 비해 많은 1300 g water/kg soil의 물이 주입된 것이나 실질적인 제거율은 34%에 불과하였으며, Fig. 5, Fig. 6.과 같이 acenaphthene, fluorene 또한 이론적인 수분 요구량 보다 각각 10배, 5배나 많은, 함수율 30%인 토양에서의 제거율이 88.9%, 67.2%에 불과한 것으로 나타났다. 이와 같이 수증기 증류가 토양을 대상으로 하였을

Table 3. Water requirement for steam distillation of 1000mg PAHs.

	boiling temperature °C*	g water requirement /1000mg PAH**
Naphthalene	99.3	6
Acenaphthene	99.8	30
Fluorene	99.9	52
Anthracene	99.9	1134
Pyrene	99.9	12 728

\* calculated by interpolation of volatility from perry's chemical engineers' handbook

때는 이론적인 양보다 훨씬 많은 양의 수분을 필요로 하게되고, 이는 토양내 수분 및 PAHs의 흡착특성, 화학적인 결합력, 토양구조에 기인된 것이라 생각되었다. 그러므로 자연상태 토양의 함수율이 약 20~30%임을 고려할 때, 증기압이 높은 유기오염물질들은 추가적인 수분의 주입 없이 마이크로파 가열에 의해 제거가 가능하나, 증기압이 매우 낮은 anthracene이나 pyrene과 같은 물질은 제거에 어려움이 있음을 확인 할 수 있었다.

### 3. 가열촉진제에 첨가에 따른 PAHs의 제거특성

토양이 anthracene이나 pyrene과 같이 끓는점이 매우 높은 유기화합물질에 오염되었을 경우에 이를 제거하기 위해서는 토양의 온도가 오염물질의 끓는점 이상으로 가열이 되어야 하나, 마이크로파로 가열시 토양의 특성으로 인해 Fig. 2와 같이 짧은 시간동안 끓는점 이상으로 가온 하기가 어렵고 이로 인해 제거효율은 극히 낮게 된다. 최근에는 마이크로파 가열에 의해 피가열물의 온도를 상승시키기 위한 방법으로 가열촉진제를 첨가하는 방법이 연구되고 있다.

George<sup>15)</sup> 등은 phenanthrene으로 오염된 슬러지 처리에 마이크로파를 이용하였으며, 이때 가열촉진제로 입상탄소(carbon particles)를 혼합한 후 마이크로파를 조사했을 때 슬러지의 온도가 최고 1200℃까지 상승되며, 이때 슬러지 내의 phenanthrene이 100% 제거됨을 보고한 바 있다. Claude<sup>16)</sup> 등에 의하면 탄소입자를 가열촉진제로 하였을 때 입자의 크기에 따른 가열특성은 탄소결정의 직경이 84.9Å일 때 1900℃까지 가열되며, 약 400 μm 이하에서 88℃/min의 가열효율을 나타냈으나 직경이 이 보다 큰 경우에는 가열효율이 감소된다고 하였다. 한편 Fe나 Mg와 같은 금속 또한 입자의 크기가 큰 경우에는 마이크로파의 반사체(reflector)로서 작용되거나 필라멘트와 같이 표면적 대 부피의 비가 큰 경우에는 격자 원자(lattice atom) 내의 전자간 충돌로 인해 열손실이 발생되며, 열은 금속 전 부피를 통해 빠르게 분산되어 매질의 온도는 급격하게 상승되게 된다.<sup>17)</sup>

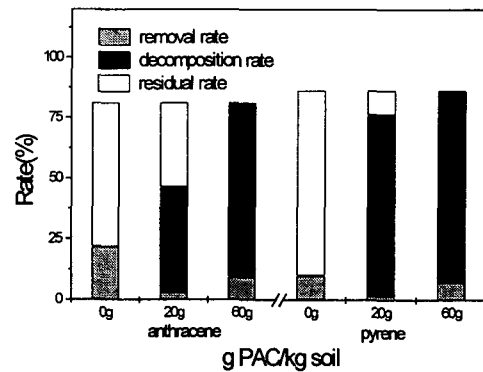


Fig. 10. Comparison of removal properties in anthracene and pyrene contaminated soil mixed with powdered activated carbon after microwave heating(10min)

Fig. 10.은 anthracene과 pyrene의 농도가 1000 mg/kg이 되도록 주입된 토양에 수분함량을 800 g/kg soil로 조절하고 가열촉진제로서 일정량의 분말활성탄(powdered activated carbon)을 주입한 후 마이크로파 가열에 의해 포집된 오염물질의 제거율과, 처리되지 않고 토양내에 잔류되는 오염물질의 양을 나타낸 것이다. 분말활성탄의 주입량이 0, 20, 60g/kg soil로 변화됨에 따라 가열 10분 후에는 토양의 온도가 각각 280℃, 450℃, 700℃까지 상승되는 것을 관찰할 수 있었으며, 10분간의 마이크로파의 가열에 의해 토양내 Anthracene과 pyrene은 가열촉진제를 첨가하지 않은 경우에는 각각 21.8%, 10.1%가 토양에서 탈착, 포집되었으나 20g carbon/kg soil이 첨가된 경우에는 포집효율이 3.0%, 1.7%로, 60g carbon/kg soil이 첨가된 경우에는 9.3%, 7.3%로 급격하게 감소되는 것으로 나타났다. 한편 반응 후 토양내에 잔류되는 오염물질의 잔류율은 분말활성탄의 주입량이 0, 20g/kg일 때 anthracene의 경우에는 각각 59.4, 35.0%로, pyrene의 경우 76.3, 10.0%로 나타났으나 60g/kg에서는 잔류물이 전혀 검출되지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 11.은 pyrene으로 오염된 토양에 분말활성탄을 첨가한 후 마이크로파로 가열하여 환류냉각기와 임판저에 포집된 시료를 GC/Mass로 분석한 chromatogram을 나타낸 것이다.



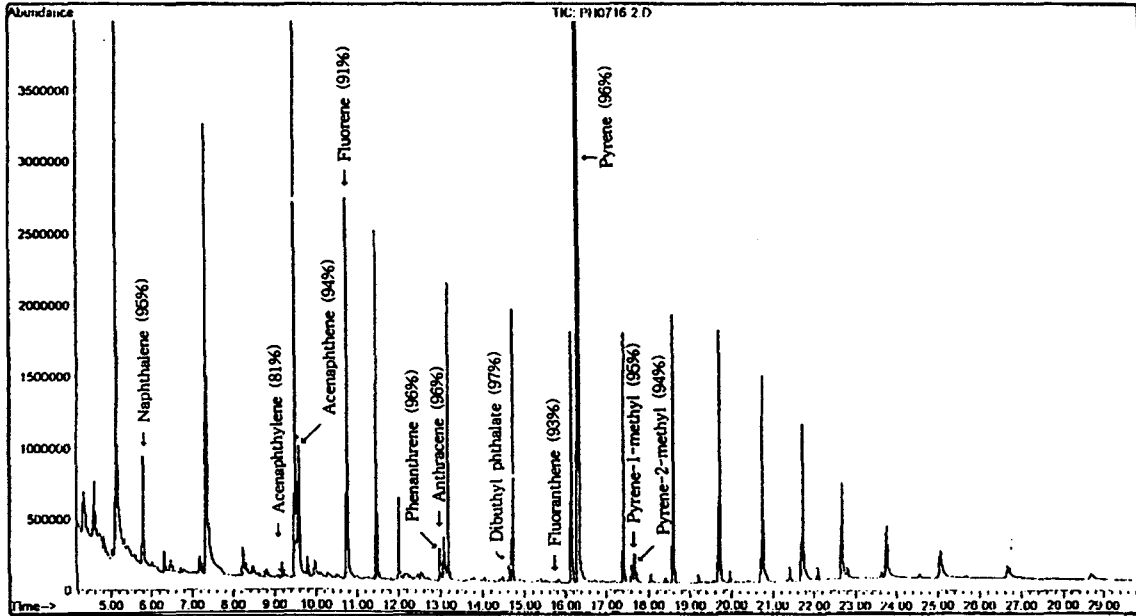


Fig. 11. GC/Mass spectrum of collected by-products from the pyrene contaminated soil with powdered activated carbon after microwave treatment.

정량적으로는 분석되지 않았으나 토양으로부터 배출된 물질로는 pyrene 외에 naphthalene, acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, anthracene, dibutyl phthalate, fluoranthene, pyrene-1-methyl, pyrene-2-methyl 등의 많은 부산물이 검출되었다.

이것은 가열촉진제 첨가에 따른 급격한 토양 온도 상승과 토양 구성성분 중에 존재하는 전이금속이 촉매로 작용하여 토양내 pyrene이 마이크로파 가열에 의해 열분해 된 것으로 생각되었으며, 반응후에 오염물질이 토양내에 잔류되지 않는 것으로 인한 것으로 설명될 수 있다. 열분해된 오염물질의 양을 분해율로서 나타냈을 때, 분말활성탄을 20 g/kg 첨가시 anthracene과 pyrene의 경우 각각 43.2, 71.9%, 60 g/kg이 주입된 경우에는 74.7, 79.1%로 나타나, 토양이 증기압이 매우 낮은 PAHs에 오염된 토양의 경우에도 적절한 가열촉진제 첨가로 토양의 온도를 상승시킬 수 있으며, 토양내에 존재하는 오염물질 거의 전량을 탈착 또는 열분해에 의해 제거가 가능함을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

Naphthalene, acenaphthene, fluorene, anthracene, pyrene 등 5종의 PAHs가 토양내에 각각 1000 mg/kg soil가 함유되도록 조제된 토양에서 PAHs의 제거공정으로서 마이크로파를 적용하여 가열시간, 함수율, 가열촉진제 첨가에 따른 오염물질의 제거특성과 토양오염물질 제거에 마이크로파의 적용가능성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 토양 함수율에 따른 제거특성은 naphthalene의 경우 함수율이 10% 이상되면, 마이크로파 가열 5분만에 95% 이상이 제거되었으나, acenaphthene과 fluorene은 함수율이 30%일 때 각각 88.9%, 67.2%가 제거되었으며, 증기압이 매우 낮은 anthracene과 pyrene은 거의 제거되지 않는 것으로 나타났다.
2. anthracene과 pyrene으로 오염시킨 각각의 토양에 함수율을 30%로 조절한 후 마이크로

파로 가열하고, 가열도중 토양내 수분이 증발되면 500 g/kg soil, 1000 g/kg soil의 물을 추가로 주입했을 때의 제거율은 anthracene 과 pyrene의 경우 각각 22%, 10%에서 34%, 16%로 증가되었으며, 물이 증발되는 기간에 오염물질의 제거량이 최대가 되어, 수증기증류 효과를 확인할 수 있었으나 토양오염물질의 제거에는 수증기증류에 필요로 하는 이론적인 수분요구량에 비해 매우 과량의 물이 요구됨을 알 수 있었다.

- 가열촉진제로서 일정량의 분말활성탄을 주입한 후 마이크로파를 조사하였을 때, 분말활성탄의 주입량이 0, 20, 60 g/kg soil로 변화됨에 따라 가열 10분 후에는 토양의 온도가 각각 280℃, 450℃, 700℃까지 급격하게 상승되었으며, 제거·포집된 부산물로부터 마이크로파 가열에 의해 토양내 PAHs가 열분해됨을 확인할 수 있었다. Anthracene과 pyrene으로 오염된 토양에서의 열 분해율은 20 g/kg soil의 분말활성탄이 첨가되었을 때 각각 43.2, 71.9%, 60g/kg이 주입된 경우에는 74.7, 79.1%로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 연구지원금에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- Kay L. Shuttleworth, Carl E. Cerniglia : Environmental Aspects of PAH Biodegradation, Applied Biochemistry and Biotechnology, 54, 1995.
- Jonson, B. L., Chemosphere, 31, 2415-2428, 1995.
- US EPA: Handbook on In Situ of Hazardous Waste Contaminated Soils, EPA/540/2-90/002, 157, 1990.
- Soheila Karimi-Lotfabad, Michael A. Picard, Murray R. Gray.: Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon on Soil, Environ. Sci. Technol. 30, 1145-1151, 1996.
- Haley, J.L., B. Manson, C. Enfield, and J. Glass: Evaluating the Effectiveness of Ground Water Extraction System, Ground Water Monit. Rev, 11, 119-124, 1991.
- Erickson, D.C., Loehr, R.C., and Neuhauser, E.F.: PAH loss during Bioremediation of Manufactured Gas Plant Site Solids. Water. Res., 27, 911-919, 1993.
- Clarke. A, Wilson. D, dePercin. P: In hazardous Site Soil Remediation, New York, 243-264, 1994.
- Udell, K.S: Annual Reviews of Heat Transfer, Wallingford, Vol. 7, 333-405, 1996.
- Smith.L.A, Hinchee.R.E.: In Situ Thermal technologies for Site Remediation, Lewis Publisher, 1993.
- U.S.EPA. Report EPA/542/K/94/009, 1995.
- 문경환, 김우현, 이병철, 김덕찬: 마이크로파에 의한 유기토양오염물질 제거에 관한 연구, 한국환경위생학회지, Vol. 22, No. 3, pp 116~122, 1996.
- Ohlsson, T and P.O. Risman., J. Micro. Power, Vol. 13, 303~309, 1978.
- Chen Kou Wei and H. T. Davis : Heat and Mass Transfer in Water-Laden Sandstone, Microwave Heating., AIChE Journal, Vol.31, No. 5, 842~848, 1983.
- McGill, J. W. Walkiecz and G.A. Smyres.: The Effect of Power Level on the Microwave Heating of Selected Chemicals and Minerals in Microwave Processing of Materials, Vol. 124, 1988.
- C. E. George, G. R. Lightsey, I. Jun, and J. Fan: Soil Contamination via microwave and radio frequency co-volatilization environmental progress, 11(3), 216, 1992.
- Claude P.Lorenson, Mark C.L.Patterson, Gail Risto, Robert Kimber : The Effect of Particle Size on Microwave Heated Carbon

- and the Subsequent Crystallite Growth, Microwave Processing of Materials III, 269, 129-135, 1992.
17. Yaoli He : Microwave Treatment of Hazardous Waste Benchscale and Pilot Plant Studies, Thesis Submitted to the Graduate Division of New Jersey Institute of Technology for the Degree of Master of Science, 1991.