

직접 가열식 열탈착 공정을 이용한 유류오염토양의 정화

민형식¹ · 양인호² · 정상조² · 김한승^{1*}

¹건국대학교 환경공학과, ²육군사관학교 건설 · 환경학과

Remediation of Petroleum-Contaminated Soil by a Directly-Heated Thermal Desorption Process

Hyeong-Sik Min¹ · Inho Yang² · Sangjo Jeong² · Han S. Kim^{1*}

¹Department of Environmental Engineering Konkuk University

²Department of Construction Engineering and Environmental Sciences Korea Military Academy

ABSTRACT

A field soil highly contaminated with petroleum hydrocarbons (JP-8 and diesel fuels) was employed for its remediation by a lab-scale thermal desorption process. The soil was collected in the vicinity of an underground storage tank in a closed military base and its contamination level was as high as 4,476 ppm as total petroleum hydrocarbon (TPH). A lab scale directly-heated low temperature thermal desorption (LTTD) system of 10-L capacity was developed and operated for the thermal treatment of TPH contaminated soils in this study. The desired operation temperature was found to be approximately 200-300°C from the thermal gravimetric analysis of the contaminated field soils. The removal efficiencies higher than 90% were achieved by the LTTD treatment at 200°C for 10 min as well as at 300°C for 5 min. As the water content in the soils increased and therefore they were likely to be present as lumps, the removal efficiency noticeably decreased, indicating that a pre-treatment such as field drying should be required. The analysis of physical and chemical properties of soils before and after the LTTD treatment demonstrated that no significant changes occurred during the thermal treatment, supporting no needs for additional post-treatments for the soils treated by LTTD. The results presented in this study are expected to provide useful information for the field application and verification of LTTD for the highly contaminated geo-environment.

Key words : Thermal desorption, Directly-heated, Petroleum contaminated soil, Soil remediation

요 약 문

본 연구에서는 lab-scale의 열탈착 장치를 설계 및 제작하고 실제 유류오염 토양을 대상으로 다양한 운전조건에 따른 오염토양정화성능을 비교하였다. 대상 토양은 군부대로 사용되던 부지 내 유류저장소 부근 고농도 오염토로 선정하였고, 10 L 용적의 원통형 batch 형태의 직접 가열식 열탈착기를 사용하여 초기 TPH 농도 4476 ppm의 고농도 오염 토양시료를 다양한 운전조건에서 열탈착하여 처리효율 분석을 수행하였다. 열중량 분석을 통해 열탈착 실험에서 대상 오염물질을 제거하기 위한 토양 시료의 평균 가열온도는 200-300°C가 적합한 것으로 확인하였다. Batch 형식의 운전을 통한 처리효율 분석 결과 토양 내 오염물질을 90% 이상 제거하기 위해서는 약 200°C에서는 10분, 약 300°C에서는 5분 이상의 처리 시간이 요구되었다. 함수율이 높고 덩어리진 토양일수록 처리효율, 특히 고분자 오염물질의 처리효율이 크게 감소함을 보였다. 따라서 풍건을 통하여 오염토양 내 수분을 저하시킨 후 분쇄 처리하여 열탈착기에 주입하는 것이 효과적이라 판단된다. 또한 처리 전 토양과 처리 후 토양의 물리화학적 특성 비교한 결과 고온에 의해 증발된 수분함량을 제외하고 나머지 특성들은 거의 변화가 없어 실제 복원현장에서 오염토양을 열탈착 공정을 이용하여 오염물질을 제거한 후 추가적인 후처리 과정 없이 처리토양을 원래 위치에 복원하는 것이 가능함을 확인

*Corresponding author : hankim@konkuk.ac.kr

원고접수일 : 2009. 10. 7 심사일 : 2009. 10. 8 게재승인일 : 2009. 10. 18

질의 및 토의 : 2009. 12. 31 까지

하였다. 본 연구결과는 현장운전에서 오염물질의 제거 효율을 극대화하기 위한 인자 결정 및 검증 을 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

주제어 : 열탈착, 직접 가열식, 유류오염토양, 토양복원

1. 서 론

최근 유류 지하 저장시설의 노후화로 인한 유류 누출과 군부대에서 토양의 부적절한 관리로 인한 유류 오염 등에 의한 환경오염의 심각성이 대두되고 있다. 특히 유류 저장시설 노후화와 관리부족으로 인해 오염이 점차 증가되고 있는 실정이다(노성혁 외, 2003). 이러한 토양 및 지하수의 오염문제는 주변 생태계와 인근 주민들에 대한 잠재적인 위해성을 가지고 있으며 오염물질이 지하수나 토양공기를 따라 넓은 지역으로 확산되어 피해가 더욱 커질 수 있다(장순웅, 2004). 또한 중질유 및 고농도의 경질유로 토양이 오염되었을 경우 원하는 수준까지 복원하는데 많은 비용과 함께 고도의 기술이 필요하다(김영웅, 2001). 따라서 오염이 일어나지 않도록 예방하는 것이 가장 중요하며, 일단 오염된 토양에 대해서는 오염원의 형태에 따른 통합된 관리 및 효율적 정화기술의 적용이 중요하다.

미국의 경우 1980년 러브운하 사건 이후 Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act를 제정하고 Superfund 프로그램을 통해 다양한 오염 토양정화사업을 시행해왔고 캐나다, 독일, 네덜란드 또한 토양오염방지를 위한 각종 법률 및 규정을 제정하여 활발한 토양정화사업을 통해 수많은 복원공법이 개발되고 실용화되어왔다(강희만 외, 2001). 국내의 경우 토양오염에 대한 사회적 관심이 증가하고 오염토양의 복원 및 관리에 대한 필요성이 증대됨에 따라 1995년 토양환경보전법을 제정하여 토양오염 유발시설, 오염물질 및 오염지역 복원 등을 지속적으로 감시, 관리하고 토양오염방지시설 설치의 의무화 등의 구속력 있는 오염복원 사업을 시행하고 있다(손주형, 2007).

국내 오염토양 복원은 경미한 누출사건이 발생하여 복원한 경우가 대부분이었으나, 2001년 국내에서 최초로 대규모로 수행되었던 부산 문현지구의 복원사업을 시작으로 점차 확대되고 있다. 약 150억원 규모의 정화사업이 실시되었던 부산 문현지구는 사업수행 전에 TPH에 대해 전체 시료 중 52.5%가 토양오염 우려기준(2,000 ppm)을 초과한 것으로 나타났으며 지하수면 부근에 Light Non-Aqueous Phase Liquid (LNAPL)이 형성되어 있었다. 처리효율의 극대화를 위해 토양의 오염도와 특성에 따라 3가지 공법을 적용하여 오염농도가 낮고 점토성분이 적은 토양은 토

양경작법을, 유험유 등으로 오염되거나 상대적으로 고농도로 오염된 토양은 간접 가열 방식의 열탈착공법을 적용하였고, 야적기간중에 저감효과를 극대화하기 위해 바이오파일법을 적용하였다. 그 결과 2003년 6월 기준으로 TPH 평균 잔류 농도는 271 ppm으로 토양환경보전법의 규제대상 우려기준 2000 ppm의 약 13.5%로써 목표기준을 달성하였으며 지하수 조사결과에서도 자연수 수준으로 정화되어 성공적 성과를 나타내었다(양지원·이유진, 2007).

오염토양 정화기술은 처리공정에 따라 생물학적 처리기술, 물리·화학적 처리기술, 열적 처리기술로 분류할 수 있으며, 오염물질의 특성 및 부지 특성에 따라 단일기술로 적용되거나 여러 가지 기술을 복합적으로 사용하기도 한다(환경부, 2007). 현재 국내에서는 현장 적용이 우수하고 경제적인 생물학적 정화기술들이 주를 이루고 있으나, 고농도로 오염된 지역이나 난분해성 물질이 포함된 토양의 경우 열탈착 공법이 적용되고 있다(김국진 외, 2008). 열탈착 공법이란 오염지역의 굴착된 오염토양을 열탈착 장치에 투입하여 토양 중에 포함된 유기성분이 휘발될 수 있도록 토양의 온도를 충분히 상승시키고, 토양 중의 유기성분을 기체 상태로 변화시켜 이를 연소 및 흡탈착 등의 방법으로 정화하는 오염토양정화방법중 하나이다. 열탈착에 필요한 열은 외부로부터 공급되어 토양입자에 전달되고 반대로 증발된 오염물질은 토양입자로부터 외부로 이송된다. 이 공법은 단기간에 오염토양을 처리해야 할 경우 및 오염물질이 토양과 강하게 흡착되어 물리화학적 및 생물학적 공법으로 처리하기 힘든 오염토양에 주로 적용한다. 열분해 형태는 오염물질을 제거하기 위한 운전 온도에 의해 고온열탈착법(400~800°C)과 저온열탈착법(약 400°C 이하)으로 구분된다(환경부, 2007). 특히 저온열탈착(low temperature thermal desorption, LTTD) 공법은 소각에 비해 상대적으로 처리온도가 낮아 에너지 소모가 적고, 오염물질을 물리적으로 분리시켜 토양의 성질을 파괴하지 않아 처리 후 곧바로 되메움이 가능한 장점을 지니고 있다(Grasso, 1993).

저온 열탈착 기술은 해외 선진국에서는 대부분 상용화되어 활발히 적용되고 있으나 국내에서는 시작단계에 머무르고 있다(강지순 외, 2002). 또한 기존 연구와 현장 실증실험 및 현장 공법 적용이 상대적으로 많이 이루어져 왔던 간접 가열식 저온 열탈착에 비해 직접 가열식 저온

열탈착 공법 적용을 위한 기술적 자료는 많이 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 lab-scale의 직접 가열방식 저온 열탈착 장치를 설계 및 제작하고 실제 유류오염 토양을 대상으로 열중량 분석과 함께 처리온도, 체류시간, 수분함량, 시료투입량 등 다양한 운전조건에서 오염물질의 처리효율을 비교하여 여러 인자에 따른 열탈착 성능 변화에 대한 자료를 제시하였다. 본 연구는 현장 실증시험과 현장운전에서 직접 가열식 열탈착 시설 운전인자와 설계인자의 검증을 위한 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료되며, 향후 간접 가열식과 직접 가열식 열탈착 공법과의 비교 분석의 추가적 연구를 통해 오염특성에 따른 공법 선택을 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 오염토양

본 연구의 연구대상 토양은 수도권에 위치한 군부대의 유류저장탱크에서 수송용 연료로 사용되던 경유와 JP-8 등이 유출된 지역의 오염토이다. 유류가 유출되었던 지역은 반 지하형 저유탱크를 설치할 당시 외부로부터 미세토(주로 점토질 토양)를 반입하여 탱크 주변을 매립 및 복토한 것으로 추정되고 수리학적 전도도가 매우 낮아 주변 지역으로의 추가적 유류 확산은 거의 없이 자유상 유류가 정체되어 있는 특징을 나타내었다. 따라서 시료 채취 지점은 저유탱크가 위치한 지점의 바로 앞(S-1 지점으로 명칭)의 1 m 및 2 m 깊이에서, 저유탱크 밑으로 흐르는 지하수의 흐름방향을 따라 저유탱크에서 이격거리 5 m 떨어진 곳(S-2 지점으로 명칭)의 1.5 m 깊이에서, 그리고 이

격거리 10 m 떨어진 곳(S-3 지점으로 명칭)의 2 m 및 4 m 깊이에서 오염토양 시료를 채취하였다. 채취한 토양시료의 이화학적 특성을 분석한 결과는 Table 1에 제시하였다. pH, 수분함량, 전기전도도(EC)는 토양공정시험법에 의하여 분석하였고, 입자밀도는 graduated cylinder method를, 양이온교환용량(CEC)은 ammonium acetate method를 이용하였고 토양유기물(soil organic matter)함량은 loss-on-ignition method를 이용하여 구하였다(Soil Science Society of America, 1996). 토성(soil texture)은 ASTM에서 제시한 'Standard Test for Particle-Size Analysis of Soil' 방법을 사용하여 분석하였다(ASTM, 2007).

채취된 오염토양의 수분함량은 15~20% 내외의 범위로 나타나 일반적인 표토의 수분 함량 정도를 나타내었고 열탈착 처리를 위한 최적의 수분함량인 10~25%의 범위 내에 포함된다(환경부, 2007). 이외에 물리적 특성을 나타내는 지표들은 대체로 유사한 결과를 나타내었다. 토성은 S-1 지점과 S-3 지점의 2 m 깊이에서 채취한 토양은 점토함량이 다소 높아 sandy clay loam의 특성을 나타냈고 이외에는 입도가 큰 sandy loam 토양으로 나타났다. 전반적으로 주변 지역의 토양에 비해 점토입자의 함량이 높은 편이고, 입도분포도 상대적으로 고르게 나타났으며 적당한 수분에 의해 잘 뭉쳐져 있는 물리적 특성을 보이고 있으므로 통기성/통수성이 좋지 않아 기존의 정화공법의 적용이 쉽지 않은 특성을 나타내었다.

2.2. Lab-scale 직접 가열식 열탈착 장치

본 연구에서 직접 가열식 열탈착 실험을 위하여 lab-scale의 열탈착 장치를 구축하여 사용하였다. 직접 가열식 열탈착기는 지름 17 cm (내경 15 cm), 길이 60 cm의 원

Table 1. Physical and chemical characteristics of the contaminated soil

Characteristics		S-1 (1 m) ¹	S-1 (2 m)	S-2 (1.5 m)	S-3 (2 m)	S-3 (4 m)
pH		6.98	6.66	6.88	6.59	6.28
Particle density (g/cm ³)		2.814	2.931	2.754	2.756	2.283
Bulk density (g/cm ³)		1.379	1.524	1.480	1.598	1.446
Porosity		0.49	0.48	0.46	0.42	0.367
Water contents (%) ²		16.5	15.62	21.09	19.62	19.91
Organic matter (%) ²		2.33	1.62	2.90	2.62	4.55
EC (μs/cm)		27.61	119.8	61.3	17.05	17.05
CEC (meq/100 g)		12.81	52.12	25.85	18.53	16.32
Soil texture (%)	Sand	73.29	61.81	69.22	58.43	74.02
	Silt	15.17	19.14	17.41	21.26	15.93
	Clay	11.54	19.05	13.37	20.31	10.05

¹Depth of point where soil samples were collected.

²By weight

통형 본체(약 10 L 용적)로 제작하였다. 원통형 본체는 두께 1 cm의 강판으로 되어 있으며, 내부에는 토양 시료 교환을 위한 교환용 날이 부착되어 있다. 교환용 날은 본체와 결합되어 같이 회전하며 90도 각도로 네 곳에 위치하며, 탈부착이 가능하도록 제작하였다. 중앙부에 위치한 림은 톱니바퀴의 형태로 되어 있으며, 철제 받침대의 하단에 위치한 모터와 체인으로 연결되어 원통형 본체에 회전력을 전달한다. 열탈착기의 회전을 위하여 저속 교류 모터를 사용하였으며, 분당 2회전(2 RPM)이 되도록 조정하였다. 직접가열 방식의 열원은 LPG 가스와 산소를 혼합하여 사용하였다. 가열원 입력을 위하여 원통형 본체의 원통 방향을 개방하여 설계하였다. 한쪽 방향에는 원반형의 마개의 탈부착이 가능하도록 제작하였으며, 반대 방향은 원반형의 마개를 용접하였다. 마개의 중앙에는 가열원 입력 등을 위하여 직경 6 cm의 구멍을 제작하였다. 가열원 입력은 LPG와 산소를 같이 이용하는 토치를 이용하였다. 개방이 가능한 마개에는 온도계의 probe 설치와 가스 및 입자상 물질 시료채취가 가능하도록 관을 설치하였다. 온도계는 연속 온도 기록기(Model T177-T4, Tesco Inc., Germany)와 온도탐침(K-type probe, Tesco Inc.)을 이용하였다. 측정지점은 두 지점으로서 원통형 본체의 중앙부와 열 입력구의 반대편 입구에서 10 cm 내부에 위치하였다. 중앙부의 온도 측정 지점은 입력되는 열원의 불꽃에 직접 영향을 받는 시료의 온도 변화를 대표할 것으로 예상하였으며, 열 입력구 반대편에 위치하는 온도 측정 지점은 불꽃에 직접 영향을 받지 않는 시료의 온도 변화 특성을 대표할 것으로 예상하였다.

2.3. 분석방법

2.3.1. 오염토양 시료의 석유계 총 탄화수소 농도 분석

연구대상 부지는 BTEX와 석유계 총 탄화수소류(total petroleum hydrocarbons, TPH)가 주된 오염 대상물질이나 오염이 발생한 후 오랜 시간이 지나 풍화(aging process)를 거친 것으로 판단되며 휘발성이 높은 BTEX 물질들이 거의 검출되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 TPH를 오염지표로 정하여 열탈착 영향인자에 따른 탈착 효율을 분석하였다. 본 연구에서는 토양토양에 흡착된 TPH를 추출하기 위해 기존 연구들(Guthrie and Pfaender, 1998; Kim et al., 2008)에서 사용된 바 있는 bath ultrasonicator를 이용하여 디클로로메탄/메탄올(2:1, by volume)혼액으로 90분간 TPH를 추출하는 방법을 채택하였다. 오염토양에서 추출한 TPH 물질의 농도는 가스크로마토그래피(Agilent GC 7890A, Agilent Technologies,

Inc., Palo Alto, CA, USA)을 사용하여 분석하였다. Detector는 flame ionized detector를, column은 HP-5, 운반가스는 N₂를 사용하였다. 온도조건은 토양오염공정시험법에 명시된 조건을 사용하였다. TPH 표준물질로는 C₈~C₄₀범위를 검량할 수 있는 TPH standard (TPH-7M, Florida Total Petroleum Hydrocarbon Standards Mixture, Chem Service, Inc., West Chester, USA)를 사용하였다.

2.3.2. 열중량 분석

열중량 분석(thermo gravimetric analysis, TGA)은 일정 조건으로 가열하면서 시료의 무게 변화를 관찰하는 분석이다. 이 분석을 통하여 시료에 포함된 물질의 열 조건에 따른 변화 양상을 이해할 수 있으며, 특히 유류 오염 물질의 경우 열적 조건 변화에 따른 상변화, 특성 변화를 관찰할 수 있다(Pichon et al., 1997). 온도변화에 따른 시료의 변화 분석을 통해 열탈착 반응조의 온도범위를 설정하고자 한국 기초과학 지원 연구원 서울 센터에서 열중량 분석기(TGA 2050, TA Instruments, New Castle, DE, USA)를 이용하여 Table 2에 제시한 분석 조건에서 채취한 오염토양 시료의 열중량 분석을 수행하였다.

온도 조건은 일반적인 토양 시료의 분석을 위한 범위로써, 토양을 이루는 광물질을 제외한 대부분의 유기 물질들이 분해되는 온도이다. 온도 상승에 따른 산화 및 연소를 제어하기 위하여 비활성 기체인 질소를 충전 가스로 사용하였으며, 시료와의 반응할 가능성이 낮은 알루미늄 시료 접시를 사용하였다.

2.3.3. 처리효율 분석

열탈착 공정을 적용하기 위해서는 토양 오염물의 종류와 그 농도를 확인하는 것 외에도 토양 함수율, 토양의 종류, 처리 대상 물질의 끓는점, 다양한 온도와 체류시간에 대한 대상 오염물의 열탈착 효율 테스트 등의 정보가 필요하다(이원준, 2006). 이러한 다양한 조건에서 직접 가열식 열탈착 공정의 처리효율을 알아보기 위해 초기 TPH 농도가 4476.2 ± 509.2 ppm (mean \pm standard deviation;

Table 2. Conditions for the thermo gravimetric analysis

Conditions	Value
Temperature condition	25~800°C
Temperature variation rate	5°C/min
Charging gas	N ₂ gas
Balance sensitivity	0.1 µg
Sensitivity	< 1 µW
Sample plate	Aluminum

Table 3. TPH concentrations in the contaminated soils

	High level	Low level
Overall TPH concentration (ppm)	4476.2 (509.16) ¹	954.7 (106.83) ¹
Low molecular weight TPH concentration (< C ₁₀)	186.3	ND ²
Middle molecular weight TPH concentration (C ₁₀ ~C ₂₀)	4213.9	812.1
High molecular weight TPH concentration (> C ₂₀)	76.0	142.6

¹Standard deviation (n = 3)²Not detectable

n = 3)인 습윤토양시료(water content = 18.96%)와 이를 하루 동안 풍건시킨 초기 TPH 농도가 363.4 ± 35.6 ppm인 건조토양시료(water content = 2.93%)를 대상으로 batch 형태로 설계된 lab-scale의 직접 가열식 열탈착기를 이용하여 처리온도 200°C와 300°C, 체류시간 5분, 10분, 20분 조건에서 열탈착 처리 후 처리토양의 잔류 TPH 농도를 측정하여 열탈착 효율을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오염도 분석

열탈착 처리 전 대상지역에서 채취한 오염토양 시료의 TPH 농도를 분석한 결과 955 ppm~4476 ppm으로 환경부령으로 정한 “나” 지역 토양오염우려기준인 TPH 농도 2000 ppm를 최대 224%까지 초과한 것으로 나타났으며, S-3 지점의 4 m 깊이에서 채취한 시료의 오염농도가 가장 높게 분석되었다. 토양 내 유류오염물질을 Table 3에 제시한 바와 같이 분자량 크기별에 따라 세 가지로 나누어 보면 C₁₀~C₂₀ 사이에 있는 중분자량 TPH에 해당하는 탄화수소물질들이 주된 분포를 이루고 있는 것으로 분석되었다. 이를 통해 연구대상오염지역에서 채취된 토양은 주 오염물질로 지목된 등유계열의 JP-8(C₁₂H₂₄-C₁₅H₂₈의 알케인류, EPA, 1994)과 경유(C₁₀H₂₀-C₁₅H₂₈의 알케인류)로 오염된 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 열중량 분석

열적 조건에 따른 시료의 변화 양상을 확인하기 위해 채취한 오염토양시료의 열중량 분석을 수행하여 온도가 증가함에 따른 질량변화를 Fig. 1에 나타내었다. 토양 시료에는 유류오염물질 뿐만 아니라 고온에 의해 분해될 수 있는 각종 유기물 등이 함유되어 있고, 오염물질의 질량은 전체 토양질량에 비해 매우 작기 때문에 시료량을 열중량 분석기기의 최대 분석질량인 10 mg을 사용하여 대상 오염물질의 열변화에 따른 질량변화를 보다 명확히 관찰할 수 있도록 하였다.

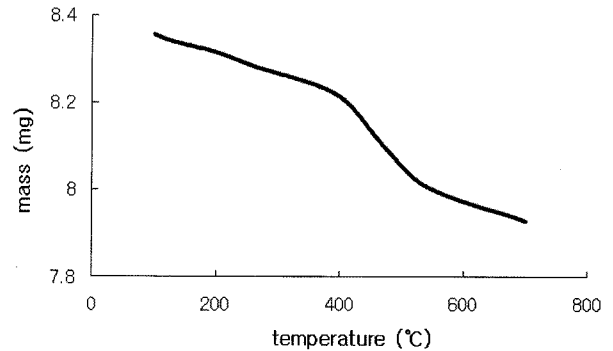


Fig. 1. Variation in the mass of contaminated soil (S-1, depth of 1 m) as a function of temperature.

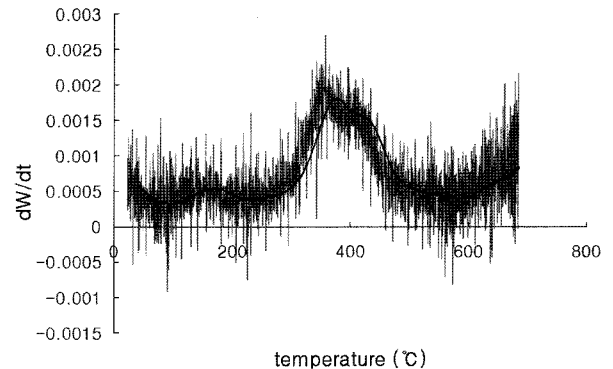


Fig. 2. Rate of mass change in the contaminated soil (S-1, depth of 1 m) as a function of temperature.

Fig. 1에서 가장 큰 변화가 일어나는 400~500°C 범위의 질량변화는 토양에 포함된 일반적인 유기물의 휘발에 의하여 나타나는 것으로 판단된다(SSSA, 1996). 그러나 오염물질의 절대량이 전체 토양의 질량에 부족하기 때문에 본 그래프에서 오염물질들의 열변화에 따른 변화를 관찰하기 어렵다. 따라서 Fig. 2에 나타낸 단위시간변화에 따른 질량변화율(dW/dt) 그래프를 이용하여 온도에 따른 오염물질의 거동 변화를 관찰하기 용이하도록 하였다.

Fig. 2에서 굵은 선은 전체의 흐름을 보기 쉽게 나타낸 이동 평균 선이며, 역시 일반적 토양에 함유된 유기물질의 손실이 일어나는 400~500°C 범위에서 가장 큰 변화가

Table 4. TPH concentration in the soils treated by directly-heated LTTD

	Wet soil TPH concentration (ppm)	Dry soil TPH concentration (ppm)
No treatment	4476.2 (509.16) ¹	363.4 (35.6)
200°C 5 min	846.3 (96.3)	68.4 (13.0)
200°C 10 min	405.8 (25.1)	54.0 (15.2)
200°C 20 min	103.8 (11.4)	39.0 (9.9)
300°C 5 min	387.0 (46.5)	ND ²
300°C 10 min	8.4 (3.5)	ND
300°C 20 min	2.6 (2.3)	ND

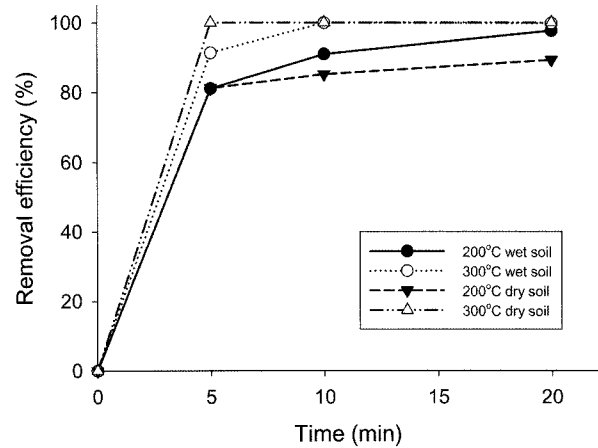
¹Standard deviation (n=3)²Not detectable

나타났으나 200°C 영역에서 추세에 변화가 있음을 관찰할 수 있다. 대부분의 다른 토양 시료에서도 200°C 부근에서 온도 변화에 따른 질량변화가 크게 나타났으며(data not presented), diesel이나 JP-8과 같은 유류물질의 끓는점이 200~300°C 범위인 점을 감안할 때(환경부, 2007; EPA, 1994), 이 영역이 대상 유류오염물질의 온도 변화에 따른 상변화가 나타날 수 있는 영역으로 볼 수 있다. 따라서 본 직접 가열식 열탈착 실험에서 토양 시료의 평균 가열 온도는 200°C 내외로 정하는 것이 타당함을 뒷받침하는 것으로 나타났다.

3.3. 직접 가열식 열탈착 처리 효율

습윤토양시료와 건조토양시료를 처리온도 200°C와 300°C, 체류시간 5분, 10분, 20분 조건에서 열탈착 처리 후 처리토양의 잔류 TPH 농도와 열탈착 효율을 Table 4와 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3를 보면 상대적으로 온도가 낮은 200°C에서 5분 동안 처리하였을 때 습윤토양시료에서 TPH는 약 81% 제거되는데 그쳤으나, 시간을 증가시키거나 온도를 높이는 경우에는 처리 효율이 뚜렷이 증가하는 것을 알 수 있다. 200°C 조건에서는 10분 이상 처리해야 90% 이상의 효율이 나타났으나, 300°C 조건에서는 5분 정도의 짧은 시간에도 90% 이상의 TPH가 제거되는 효과를 관찰하였다. 300°C 조건에서는 수분함량이 낮은 토양에서 열탈착 효율이 약간 높은 것으로 나타났으나 200°C 조건에서 처리효율의 차이가 크지 않은데 이는 실험에 사용된 batch 형태의 열탈착기 특성상 온도를 높인 후 시료를 투입하는 것이 불가능하기 때문에 시료를 먼저 투입한 상태에서 불꽃의 강도를 높여 원하는 온도까지 올리는 과정에서 많은 양의 수증기가 증발되어, 실제로 두 비교대상 토

**Fig. 3.** TPH removal efficiencies.

양시료의 수분함량이 열탈착기에 투입하기 전보다 줄어들어 열 탈착에 미치는 수분의 영향이 작아졌기 때문인 것으로 판단된다(권기열 외, 2007).

토양 시료는 채취하는 위치에 따라 함수율의 변화가 크게 나타났으며, 자연 상태에서 오염된 시료의 경우 풍건함에 따라 오염물질이 제거되었고, 토양 시료의 조직을 변화시키지 않고 균질하게 수분을 추가하기 어려웠다. 또한 실험 과정에 있어 온도를 원하는 조건에 도달한 후, 특정한 온도를 유지하는 상태로 이루어지므로 함수율의 영향을 관찰하기 쉽지 않았다. 즉 200°C와 300°C에 도달 시 이미 토양외부의 수분은 제거되어 풍건한 시료와 습윤한 시료의 차이는 크지 않았다. 다만 본 실험을 통하여 토양에 함유된 수분의 양에 따라 목표하는 열탈착기의 온도에 도달하는데 필요한 에너지와 시간에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

열탈착기에 투입되는 시료의 양에 따라 열탈착 효율이 어떻게 달라지는지를 확인하기 위해 건조토양시료를 온도 200°C 체류시간 5분 조건을 유지한 상태에서 시료의 양 0.5 L, 1 L 조건에서 열탈착 후 TPH 농도의 변화를 측정하여 분석하였다. 처리 시료의 양은 0.5 L와 1 L시 TPH 제거 효율은 각각 84.8%, 81.2%로 나타났고 잔류 TPH 농도는 55.2 ± 16.2 , 68.4 ± 13.0 ppm (mean \pm standard deviation; n=3)이었다. 처리되는 시료의 양이 0.5 L에서 1 L로 100% 증가 하였음에도 불구하고 처리효율은 크게 낮아지지 않았다. 이유는 열탈착기 실험 특성상 상온에서 200°C로 가열하고 200°C에서 5분 동안 처리 후 TPH의 제거효율을 측정하였기 때문에 시료를 200°C로 가열하는데 투입되는 에너지에 비해 200°C에서 지속되는 5분 동안의 차이는 크지 않았을 것으로 판단된다.

Table 5. TPH concentrations and removal efficiencies for the lumps of wet and dry contaminated soils

	Wet soil lump		Dry soil lump	
	< 2 mm	> 30 mm	< 2 mm	> 30 mm
TPH concentration (Removal efficiency)	846 ppm (81.1%)	2279 ppm (53.2%)	68 ppm (81.3%)	ND ¹ (100%)
Low molecular weight TPH concentration ($< C_{10}$)	ND (100%)	ND (100%)	ND (100%)	ND (100%)
Middle molecular weight TPH concentration (C_{10} - C_{20})	789 ppm (81.3%)	2212 ppm (47.5%)	68 ppm (80.5%)	ND (100%)
High molecular weight TPH concentration ($> C_{20}$)	57 ppm (25%)	67 ppm (11.8%)	ND (100%)	ND (100%)

¹Not detectable**Table 6.** Physical and chemical characteristics of untreated and treated soils

Characteristics	No treatment	200°C	200°C	300°C	300°C
		5 min	20 min	5 min	20 min
pH	5.73	6.30	5.68	5.33	5.23
Particle density (g/cm^3)	2.283	2.214	2.719	2.225	2.201
Bulk density (g/cm^3)	1.446	1.232	1.505	1.216	1.394
Porosity	0.367	0.443	0.447	0.453	0.367
Water contents (%)	18.96	6.60	ND ¹	0.23	ND
Organic matter (%)	5.26	4.78	4.67	4.93	4.51
EC ($\mu s/cm$)	17.16	20.46	16.50	23.32	23.1

¹Not detectable

3.4. 수분에 의해 뭉쳐진 덩어리 크기에 따른 열탈착 효율 평가

수분함량이 높은 오염토양이 뭉쳐진 덩어리 형태로 열탈착 처리될 경우 덩어리 내부에 존재하는 오염물질이 증발하지 못하고 존재하는 경우가 생겨 결국에 최종 오염처리 효율을 저하시키는 원인이 될 수 있다. 실제 직접 가열식 열탈착기에서 덩어리형태의 오염토양의 처리효율을 알아보고자 습윤토양시료와 건조토양시료 덩어리 크기를 직경 2 mm 이하와 직경 20 mm 이상으로 구분하여 200°C 처리시간 5분 조건에서 열탈착 처리하여 처리효율을 비교하였다.

수분함량이 18.96% 인 토양에서는 입자가 작은 토양시료에서 처리효율이 높았으며 수분함량이 2.93%인 건조토양시료에서는 입자가 큰 토양시료의 처리효율이 더 높은 것으로 나타났다. 건조토양의 경우 입자가 클수록 오염물질이 흡착될 수 있는 공간이 적어지고, 공극을 통한 열공급이 원활하여 TPH 제거 효율이 높아진다. 반면 습윤토양의 경우 열탈착이 진행되는 과정에서 덩어리 표면의 물이 증발하면서 덩어리 내부로의 열전달을 방해하기 때문에 입자가 클수록 TPH 제거 효율이 낮아지게 된다. 또한

분자량에 따른 처리효율을 보면 큰 분자량을 가진 오염물질의 경우 수분함량이 높은 상태에서 처리했을 때는 매우 낮은 처리효율을 보이나 수분함량이 낮을 때에는 100%의 처리효율을 보이고 있다. 따라서 열탈착 공정에 들어가기 전에 전처리 과정에서 오염토양의 수분함량을 최대한 낮춘다면 오염토양의 분쇄 및 파쇄 과정을 줄일 수 있고 처리효율도 높아질 것으로 판단된다.

3.5. 처리토양의 특성 분석

저온 열탈착 공정을 통해 처리된 토양은 원래의 물성을 유지하는 장점이 있다. 열탈착 공정의 운전 온도 범위인 90~320°C에서 최종의 가장 높은 온도까지 가열되어도 토양의 유기 성분은 파괴되지 않아서 처리된 토양은 생물학적인 활성을 보조하는 능력을 보존하고 있기 때문이다(하상안 · 염혜경, 2007). 직접 가열방식으로 열탈착 처리된 오염토양이 복원토로서 활용 가능한지 여부를 확인하고자 200°C와 300°C 처리시간 5분, 20분 조건에서 열탈착기로 처리한 토양의 물리화학적 특성을 분석하여 처리 전 토양의 특성과 비교하였다(Table 6).

직접가열식 열탈착기를 이용하여 오염토양을 200°C와

300°C, 체류시간 5분, 20분 조건에서 운전한 후 처리토양의 물리화학적 특성을 처리전 토양과 비교한 결과 고온에 의해 증발된 수분함량을 제외하고 나머지 특성들은 거의 변화가 없는 것으로 확인되었다. 특히 생물활동에 영향을 미치는 요소인 유기물 함량과 양이온교환능력은 큰 변화가 없이 일정량을 유지하기 때문에 실제 복원현장에서 오염토양을 열탈착 공정을 이용하여 오염물질을 제거한 후 추가적인 후처리 과정 없이 처리토양을 원래 위치에 복원하는 것이 가능하다고 판단된다. 단, 토양유기물은 기존연구에서 보고된 바와 같이, 열탈착 과정에서 일어날 수 있는 열적 반응에 의한 후회화와 같은 성상 변화가 있을 수 있다(Weber et al. 2006; Weber and Tang, 2006). 특히, 토양유기물은 토양의 반응성을 결정하는 중요한 역할을 담당하는 것으로 알려져 있다(Aiken et al., 1985; Stevenson, 1982; Kim and Pfaender, 2005). 따라서, 토양유기물의 물리적, 화학적 특성 변화에 대한 추가적 연구가 진행된다면 열탈착에 의한 처리 후에 토양복원에 있어 토양유기물의 성상과 관련하여 보다 신중하고 면밀한 대처 방안 수립에 도움이 될 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 lab-scale의 직접 가열방식 저온 열탈착 장치를 설계 및 제작하고 실제 유류오염 토양을 대상으로 열중량 분석과 함께 다양한 운전조건에 따른 처리성능을 비교하였다. 열중량 분석을 통하여 오염토양의 100°C 이상에서 온도 증가에 따른 질량변화는 약 400-500°C, 200°C 부근에서 현저하게 나타났다. 약 400-500°C에서 나타난 온도변화는 토양 내 유기물의 분해로 기인하는 것으로 판단되며, 약 200°C 부근의 변화는 대상 유류물질의 분해로 기인하는 것으로 판단된다. 그러므로 TPH의 농도를 환경기준 이하로 저하시키기 위해 적합한 온도는 200-300°C가 적합하다고 판단된다. 본 실증실험에서는 오랜 기간 동안 유류에 고농도(4,476 ppm)로 오염된 약 19%의 수분을 함유한 실제 현장 오염토양을 사용하였다. Batch 형식으로 실험한 결과 토양 내 오염물질을 90% 이상 제거하기 위해서는 약 200°C에서는 10분, 약 300°C에서는 5분의 처리 시간이 요구되었다. 열탈착기를 설정한 온도로 상승시키는 시간을 포함하더라도 30분 이내의 처리시간으로 오염물질을 충분히 토양환경기준 이하로 저하시킬 수 있는 매우 효과적인 정화방법임이 입증되었다. 직접 가열식 열탈착기 처리 후 일부 토양에서 덩어리가 토양입자로 분쇄되지 않고 원래의 형태를 유지하고 있었으며 토양입자

덩어리 내부 TPH의 농도는 토양입자보다 높게 나타났다. 특히 함수율이 높은 토양 덩어리는 처리효율 감소 뿐 만 아니라 열탈착기 내부에서 토양을 원하는 온도로 상승시키는 데 많은 시간과 에너지가 소모되었다. 그러므로 이러한 덩어리는 풍건을 통하여 수분을 저하시킨 후 분쇄기를 이용하여 처리하여 열탈착기에 주입하는 것이 효과적이라 판단된다. 처리 전 토양과 처리 후 토양의 물리화학적 특성 비교한 결과 고온에 의해 증발된 수분함량을 제외하고 나머지 특성들은 거의 변화가 없었다. 이를 통해 실제 복원현장에서 오염토양을 열탈착 공정을 이용하여 오염물질을 제거한 후 추가적인 후처리 과정 없이 처리토양을 원래 위치에 복원하는 것이 가능함을 확인하였다. 본 연구 결과를 바탕으로 현장에서 직접 가열식 열탈착 공정을 운영 시 오염물질의 제거 효율을 극대화하기 위한 인자 결정 및 현장 문제점 해결에 기여할 수 있으리라 판단된다.

사 사

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2007-331-D00233). 또한 이 논문은 2008년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2009-0083941).

참 고 문 헌

- 강지순, 송주석, 박창웅, 오광중, 2002, 유류오염토양의 열탈착 전처리 효율에 관한 연구, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집(II), p. 239-240.
- 노성혁, 백형환, 신정남, 2003, 토양오염 유발시설의 오염현황 조사 및 오염토양 복원 방안 연구, 한국지하수토양환경학회 춘계학술대회, 한국지하수토양환경학회, 경원대학교, p. 344-347.
- 강희만, 이찬영, 이주광, 이용은, 2001, 유류 오염토양 복원기술의 현장 적용 및 평가, 지반환경, 2(1), 63-71.
- 권기열, 하상안, 염혜경, 강문환, 2007, 유류오염토의 함수율에 따른 저온 열탈착 처리조건, 2007년 환경공동학술대회, 대한환경공학회 · 한국대기환경학회 · 한국폐기물학회, p. 871-874.
- 김국진, 이선화, 박광진, 김치경, 이철효, 김도선, 조석희, 장운영, 2008, 열순환식 저온열탈착 정화장치의 개발 및 유류오염 토양 현장 적용, 지하수토양환경, 13(4), 62-68.
- 김영웅, 2001, 유류오염 토양/지하수 환경복원 조사 설계 사례, 지반환경, 2(3), 10-19.
- 손주형, 2007, 부지특성을 고려한 부산 문현동 유류오염 토양의 복원 및 자연저감에 관한 연구, 부경대학교 환경지질과학과 박사

논문.

- 양지원, 이유진, 2007, 국내 오염토양 복원 현황과 기술 동향, *화학공학*, **45**(4), 311-318.
- 이원준, 2006, 저온 열탈착 기술(LTTD)을 이용한 Bunker A유의 유류오염 토양 정화를 위한 운전조건의 검토, *한국폐기물학회지*, **23**(8), 706-711.
- 장순용, 2004, 국내 토양오염현황 및 대책방안, *한국방재학회지*, **4**(2), 99-107
- 하상안, 염혜경, 2007, 저온 열 탈착에 의한 유류 오염토의 처리 조건의 연구, *대한환경공학회지*, **29**(8), 956-960.
- 환경부, 2007, 오염토양 정화방법 가이드라인, 행정간행물등록번호 11-1480000 -000841-01
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., and MacCarthy, P., 1985, Humic substances in soil, sediment, and water, geochemistry, isolation, and characterization, *John Wiley and Sons, Inc*, New York.
- ASTM, 2007, Standard test method for particle-size analysis of soils, ASTM D422-63.
- Pichon, C., Risoul, V., Trouve, G., Peters, W.A., Gilot, P., and Prado, G., 1997, Study of evaporation of organic pollutants by thermogravimetric analysis : Experiments and modeling, *Thermochimica Acta*, **306**, 143-151.
- Grasso, D., 1993, Hazardous waste site remediation source control, *Lewis Publishers*, USA.
- Guthrie, E.A. and Pfaender, F.K., 1998, Reduced pyrene bio-availability in microbially active soils, *Environmental Science & Technology*, **32**(4), 501-508.
- EPA, 1994, Low-temperature thermal desorption, October, Chapter VI.
- Kim, H.S., Roper, J.C., and Pfaender, F.K., 2008, Impacts of microbial redox conditions on the phase distribution of pyrene in soil-water system, *Environmental Pollution*, **152**, 106-115.
- Kim, H.S., Pfaender, F.K., 2005, Effects of microbially mediated redox conditions on PAH-soil interactions, *Environmental Science and Technology*, **39**(23), 9189- 9196.
- Soil Science Society of America, 1996, Methods of soil analysis; Part 3 Chemical methods, *Soil Science Society of America, Inc., American Society of Agronomy, Inc.*, Madison, Wisconsin, USA.
- Stevenson, T.G., 1982, Humus chemistry, genesis, composition. reactions, *John Wiley and Sons, Inc*, New York, USA.
- Weber, Jr. W.J., Tang, J., and Huang, Q., 2006, Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications. 1. Materials, approaches, and characterizations, *Environmental Science & Technology*, **40**(5), 1650-1656.
- Weber, Jr. W.J. and Tang, J., 2006, Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications. 2. Sorption characteristics and capacities with respect to phenanthrene, *Environmental Science & Technology*, **40**(5), 1657-1663.