

로터리킬른 및 열적 2차 처리를 이용한 유류오염토양의 고효율처리 특성연구

장주호, 동종인, 엄권욱*

서울시립대학교 환경공학부, (주)유젠텍*
(e-mail : pungsain@hotmail.com)

<요약문>

이 연구는 유류에 오염된 토양의 복원과정에서 적용된 열탈착 공법의 타당성과 효율적인 운전을 위해 수행되었다. 여러 열탈착공법 중 로터리킬른을 이용한 저온열탈착 공정을 도입하여 실험하였으며 이와 더불어 토양의 TGA 실험 등을 통해 오염토양의 기본적인 특성을 살펴보았다. 대상 시료는 오염현장에서 채취하였고 sand 와 silt의 두 가지 토양을 가지고 실험하였다. TGA 실험결과 대부분의 유류가 200~300℃에서 제거됨을 알 수 있고 400℃ 이상에서는 토양내의 유기물질이 탈착됨을 알 수 있었다. 로터리 킬른을 이용한 열탈착 실험에서는 적용온도 300℃, 체류시간 7.4분에서 sand 97.4%, silt 94.2%의 제거효율을 400℃ 이상에서는 99%이상 탈착되었다.

1. 서론

오염된 토양의 복원 방법으로는 생물학적 처리, 물리적 처리, 화학적 처리 등 여러 가지가 있다. 본 연구에서 사용된 토양시료는 군부대 유류저장고가 위치했던 곳으로 고농도의 중유와 경유에 복합적으로 오염된 토양이다. 따라서 고농도의 유류에 오염된 토양을 빠르게 복원 시킬 수 있는 공법이 요구되었고 이러한 이유 때문에 높은 운전비용이 소요되나 빠른 시간에 확실한 복원력을 가진 열탈착 공법이 적용되었다. 하지만 열탈착 공법은 배기가스에 의한 2차 오염을 유발시킴으로 후처리 설비를 필요로 하게 된다.

이 연구에서는 실험실 규모의 로터리 킬른을 이용하여 열탈착 효율과 배출되는 가스발생 특성과 2차 열처리장치의 다이옥신 발생 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 토양시료의 특성

본 실험에서는 오염된 부지의 토양을 사질토와 실트로 분리하여 사용하였으며 오염특성은 다음 Table 1과 같다. 또한 토양시료의 특성을 알아보기 위해 열중량 분석(TGA)실험을 하였다.

Table 1. 토양의 오염특성

	sand	silt
수분	10.34%	11.3%
TPH	10107	3217
BTEX	불검출	불검출

2.2. 실험 장치 및 운전조건

Fig 1은 실험에 사용된 로터리킬른의 구조도이다. 열탈착을 위한 드럼 몸체와 후처리를 위한 2차 산화기, 배출가스 냉각을 위한 냉각기로 구성되었다. 킬른의 운전 온도는 300~600℃이며 2차산화기는 출구온도 800~900℃로 운전하였다. 다음 Table 2는 각 장치의 운전 조건이다.

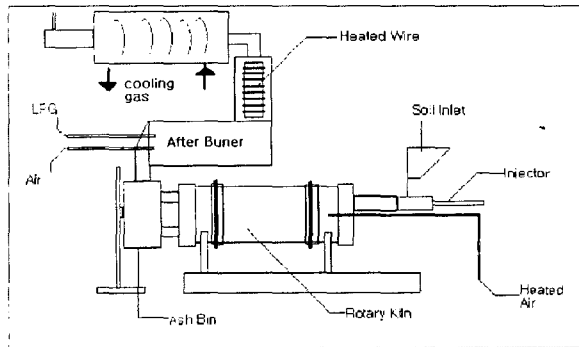


Table 2. 실험 장치의 운전조건

내용	로터리킬른	2차 산화기	냉각기
운전온도(℃)	300~600	800~900	800~200
체류시간	10min	0.67s	8.3s
가스유량(ℓ/min)	4	30	77
토양 투입량(g/회,5min)	30, 50		

Fig. 1. 열탈착 및 2차 처리장치 구조도

2.3. 분석방법

열탈착 가스의 분석은 GC FID를 이용하여 분석하였으며 다이옥신의 분석은 가스크로마토그래프/질량 분석계(HRGC/HRMS)에 의해 수행하였다. 각 동족체의 2개 이온을 선택이온검출법(SIM)으로 검출하고, 그 선택이온의 면적비를 검사하여 그 면적비로서 다이옥신류인 것을 확인한 다음 가스크로마토그램의 피이크 면적으로부터 내부표준법으로 정량하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 열중량 분석

실제 오염된 토양(sand,silt)과 오염되지 않은 황토의 TGA 분석을 통해 토양의 열탈착 특성에 대해 알아보았다. <Fig 2>는 오염된 토양(sand,silt)의 TGA 그래프이다. 400-500℃사이에서 급격한 중량감소가 있고 오염도가 낮은 silt 토양이 더 많은 중량 변화를 보이고 있다. <Fig 3>은 오염되지 않은 황토와 오일을 첨가한 황토의 TGA 그래프이다. 오일을 첨가한 황토는 200-300℃와 400-500℃ 구간에서 두 번의 가파른 감량곡선을 보이고 오염되지 않은 황토는 400-500℃에서 한번의 감량곡선을 나타낸다. 이로 미루어 볼 때 200-300℃에서는 오염된 유류가 탈착되고 400℃이상의 고온에서는 토양내의 유기물과 일부 고비점 유류물질이 탈착된다고 말할 수 있다. <Fig 4>는 <Fig 3>의 1차 미분 곡선으로 중량 감소 경향을 잘 나타내 주고 있다.

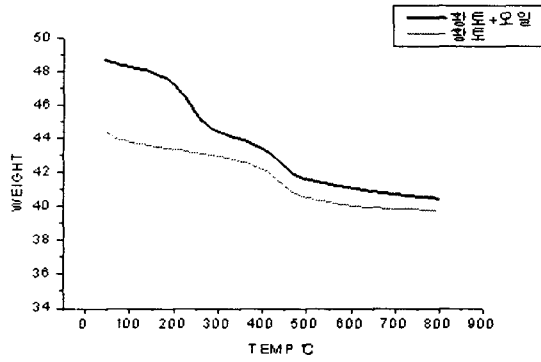


Fig. 2. 오염되지 않은 황토와 오일에 오염된 황토의 TGA 곡선

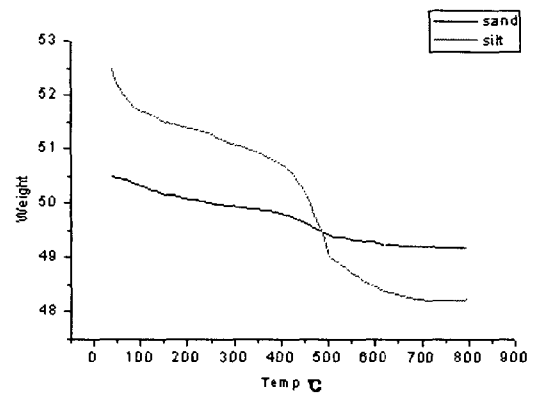


Fig. 3. 유류에 오염된 토양의 TGA 곡선

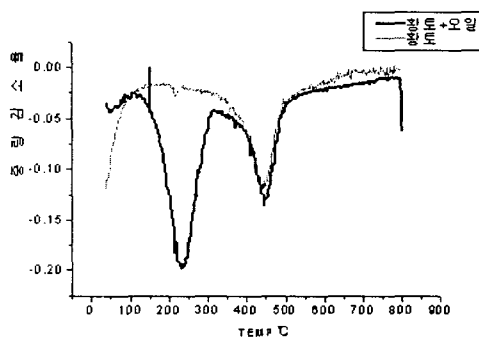


Fig. 4. 오염되지 않은 황토와 오일에 오염된 황토의 1차 미분곡선

3.2. 열탈착 효율 분석

다음 표는 공정 조건에 따른 처리된 토양의 TPH 분석 결과이다. 적용온도 300℃, 체류시간 7.4분에서 sand 97.4%, silt 94.2%의 제거효율을 가지며 체류시간이 증가할수록 처리효율이 향상된다. 400℃ 이상에서는 99%이상 탈착되는 것을 볼 수 있다. Silt질 토양이 sand 질 토양보다 처리효율이 낮은 것은 silt질 토양의 공극율이 높고 이에 따른 흡착능이 높기 때문인 것으로 판단된다.

Table 3. Sand 질 토양의 TPH 분석 결과

Sand (ppm)	300℃	400℃	500℃	600℃
7.4min	265	80	20	-
10min	176	-	-	-
15min	56	-	-	-

Table 4. Silt 질 토양의 TPH 분석 결과

Silt (ppm)	300℃	400℃	500℃	600℃
7.4min	187	35	-	-
10min	105	-	-	-
15min	22	-	-	-

3.3. 열탈착 가스 분석

다음 <Table 5-6>은 열탈착 가스의 정상분석 결과이다. 오염도가 높은 sand 질 토양에서 보다 고농도의 가스가 발생했으며 온도가 올라갈수록 방향족 물질들의 농도가 높아짐을 볼 수 있다. CH₂Cl₂는 온도가 높을수록 발생량이 급격히 낮아지고 있어 고온영역에서의 분해/합성의 가능성을 보이고 있다.

Table 5. silt에서의 가스분석결과

SILT (ppm)	300 °C	400 °C	500 °C
CH ₂ Cl ₂	109.62	76.55	21.97
1,2dichloro-ethane	10.32	14.25	20.84
benzene	9.31	27.74	86.68
toluene	5.87	18.64	49.51
C2Cl4	0.00	1.30	2.88
chloro-benzene	0.00	5.48	10.78
ethylbenzene	2.09	9.10	9.56
p-xylene m-xylene	1.36	5.48	10.55
o-xylene	1.14	4.74	13.46
1,2dichloro-benzene	0.00	0.63	8.23
합계	139.71	163.88	234.48

Table 6. sand에서의 가스분석결과

SAND(ppm)	300°C	400°C	500°C	600°C
CH ₂ Cl ₂	367.73	330.30	32.34	17.38
1,2-dichloro-ethane	29.04	50.02	56.78	14.15
benzene	26.83	57.77	138.21	410.12
toluene	26.09	61.14	95.62	107.35
C2Cl4	16.02	9.68	13.87	0.55
chloro-benzene	21.90	34.05	39.70	6.25
ethylbenzene	15.03	28.46	29.72	17.44
p-xylene m-xylene	10.02	22.19	26.11	12.34
o-xylene	13.08	24.20	26.52	25.53
1,2-dichloro-benzene	0.00	10.69	6.73	7.81
합계	607.34	628.5	465.57	618.93

3.4. 배가스 중 다이옥신 분석

실트와 사질토의 열탈착 가스에 대한 다이옥신 측정 결과를 <Table 7>에 나타내었다. sand 질 토양을 열탈착한 가스의 농도는 0.048ng-TEQ/Nm³이었으며 silt 질 토양은 0.02ng-TEQ/Nm³였다. TPH 농도가 높은 sand에서 보다 높은 농도의 다이옥신이 검출되었음을 알 수 있다. 이번 실험으로 단정 짓기는 어렵지만 TPH 농도와 다이옥신 농도사이에 상관관계가 있음을 알 수 있다.

Table 7. 2차 열산화기를 거친 배출가스의 다이옥신 농도

시료 종류	다이옥신류 배출 농도 (ng-TEQ/Nm ³)	배출허용농도(ng-TEQ/Nm ³)					
		신규시설			기존시설(안은 2005까지)		
		>4t/h	2-4t/h	0.2-2t/h	>4t/h	2-4t/h	0.2-2t/h
sand	0.048	0.1	1	5	1 (4)	5 (40)	10 (40)
silt	0.020	생활 폐기물 소각시설(2t/h 이상) : 0.1					

이상의 실험결과를 살펴보면 탈착온도 300°C에서 sand와 silt 토양 모두 200-300ppm정도의 TPH가 검출되었으나 400°C이상에서는 거의 모든 오염물질이 탈착되었다. 또한 sand질 토양보다 공극율이 높은 silt질 토양의 탈착효율이 낮음을 알 수 있었다. 유류에 오염된 토양의 열탈착 시 발생하는 가스에는 다양한 형태의 다이옥신 전구물질이 존재하고 방향족 물질과 염화물로 나누어볼 때 그 발생 특성이 공정온도에 따라 역의 관계를 가짐을 볼 수 있었다. 배출가스에서의 다이옥신 분석결과는 이 실험에서는 오염된 토양의 TPH 농도와 관계가 있음을 볼 수 있다. 그러나 열탈착 가스의 특성이 온도별로 다른

경향을 보임으로 각 공정온도별로 다이옥신 발생 실험을 할 필요가 있으며 현장 적용시 공정 조건 및 후처리 시설에 따라 보충 실험을 거쳐야할 것이다.

참고문헌

1. 공부주 “오염매체의 유기물 열처리를 위한 탈착 특성 연구”, 석사학위 논문, 서울시립대(1996)
2. “오염토양/지하수 정화기술개발” 제 1단계 최종 보고서 “오염토양의 열적 처리” pp 278-358, 삼성물산 건설부문 연구소
3. Boateng A.A. and Barr P.V. “A thermal model for the rotary kiln including heat transfer within the bed” (Received 29 december 1994 and in final form 15 July 1995)