한국지하수토양환경학회지 Vol. 9, No. 1, pp. 39~46, 2004 ≪原著≫

마이크로웨이브 가열 토양증기추출 공정에 의한 경유 오염 토양처리

김종운* · 박갑성
한국외국어대학교 환경학과

Remediation of the Diesel Contaminated Soils Using Thermally Enhanced Soil Vapor Extraction Process with Microwave Heating

Jongwoon Kim* · Kapsong Park
Department Enviroment Science, Hankuk University of Foreign Studies

ABSTRACT

Removal efficiencies for diesel fuel and diesel hydrocarbons (C_{10}~C_{22}) using microwave-enhanced SVE process were evaluated with dry and moist soil, respectively. Diesel removal rates of microwave-enhanced SVE process were 7 times for dry soil and 1580 times for moist soil as great as those of the SVE process without microwave heating. High dielectric property of water contents may accelerate the absorption of microwave energy into soil and thus vaporized the diesel fuel components drastically. The diesel removals were 67.7~78.4% for C_{10} and C_{12}, and 0~18.5% for C_{14}~C_{22} for dry and moist soil with SVE process only. On the other hand, dry soil with microwave-enhanced SVE process showed 89.3~99.4% removal for C_{10} and C_{12} and 35.6~67.0% for hydrocarbons over C_{14}. All hydrocarbons (C_{10}~C_{22}) studied were significantly removed (93.6~99.8%) for moist soil with microwave-enhanced SVE process.

Keywords : Microwave heating, Soil Vapor Extraction (SVE), Hydrocarbon, Diesel, Soil remediation

요 약 문

마이크로웨이브 가열 SVE(토양증기추출) 공정을 사용하여 경유로 오염된 건조 및 습윤토양에서의 경유와 경유계 탄화수소(C_{10}~C_{22})의 제거현상 분석 실험을 수행하였다. 마이크로웨이브 가열방식이 있는 건조토양과 습윤토양에서의 제거속도는 마이크로웨이브 가열방식이 없는 토양에 비해 건조토양에서는 7배, 습윤토양에서는 1580배 높았다. 이것은 수분입자의 높은 유전율 때문으로 토양 내부에 마이크로웨이브 에너지를 빠르게 흡수시킴으로써 급격한 토양온도 증가와 증기화의 속도를 가속화시켜 경유제거의 시너지 효과를 가져왔기 때문으로 여겨진다. 마이크로웨이브 가열이 없는 SVE 공정의 건조토양과 습윤토양에서는 C_{10}과 C_{12}의 제거율이 67.7~78.4%로 경유제거의 대부분을 차지하였고 C_{14} 보다 무거운 탄화수소는 0~18.5%의 낮은 제거율을 보였다. 반면에, 마이크로웨이브 가열 SVE 공정의 건조토양에서는 C_{10}과 C_{12}가 89.3~99.4%의 높은 비율로 제거되었으며, C_{14}보다 무거운 탄화수소도 35.6~67.0%로 상당량 제거되었다. 한편, 마이크로웨이브 가열 SVE 공정의 습윤토양에서는 모든 탄화수소(C_{10}~C_{22})가 93.6~99.8% 제거되었다.

주제어 : 마이크로웨이브 가열, 토양증기추출, 탄화수소, 경유, 토양오염 복원

1. 서 론

석유계 제품에 의한 토양오염은 많은 산업화된 국가에서 주요 환경 문제로 대두되고 있다. 지하유류저장탱크의 누출과 같은 관리부주의는 많은 양의 석유로 토양과 지하수 환경을 오염시키며, 그로인한 오염지역의 피해를 줄이는 현장복원기술이 요구되고 있다. 따라서 생물학적 처리법, 계면활성제를 이용한 토양세척법, 토양증기추출법(SVE), air

*Corresponding author : clemenskjw@hotmail.com
원고접수일 : 2003. 7. 2 게재승인일 : 2004. 3. 5
질의 및 토의 : 2004. 6. 30 까지

stripping, 열 탈착, 소각 등의 다양한 복원기술들이 개발되어졌다[1]. SVE 기술에 의한 휘발성 유기화합물(VOCs)의 제거는 현재 폭넓게 사용되어지는 실용화된 복원 방법이다[2]. 하지만, 전통적인 SVE 공정은 토양으로부터 준휘발성 화학물질 제거효과에 한계를 가지고 있다. 토양을 가열하여 처리하는 열처리 가능 SVE 공정은 기존 SVE를 사용할 때 보다 토양으로부터 제거 가능한 화학물질의 범위를 증가시켜주며 휘발성 오염물질의 제거를 가속화시킬 수 있다[3]. 다양한 토양처리공정 중에서, 열 탈착 기술은 오염물질 종류에 관련 없이 높은 제거효율과 신속한 처리를 할 수 있는 복원기술이다[4]. 전통적인 SVE 공정을 이용한 현장경험의 결과로, 25°C에서 약 70Pa 이상의 증기압을 가지는 화합물들이 SVE 공정의 처리 대상이 될 수 있다는 것을 알 수 있다[1,3,4]. Antonie's equation을 이용하여 C_{20}까지의 사슬구조 탄화수소가 150°C에서 70Pa 이상의 증기압을 가질 것으로 추측할 수 있다[5]. 대부분의 경유계 화합물들은 C_{12}와 C_{20} 탄화수소 사이의 증기압을 가진다[6]. 따라서, 경유의 범위를 갖는 유기 화합물의 증기압을 가열공정을 이용하여 70Pa 이상으로 상승시킬 때, 열처리 가능 SVE에서 다량의 오염물질들의 제거를 기대할 수 있다. 하지만, 고온에서의 토양복원은 토양성상의 물리적, 화학적 변화를 가져오며 높은 처리비용을 요구한다.

최근에 엔지니어들은 UV(ultraviolet), RF(radio frequency), 햇빛, IR(infrared), 그리고 마이크로웨이브 등의 비이온성 전자기 조사방식 기술에 관심을 가지고 있다. 마이크로웨이브는 대상 매개체를 빠르고 효율적으로 가열할 수 있는 장점을 가지고 있다. 마이크로웨이브는 300 MHz~300 GHz의 주파수 범위를 갖는 극초단파를 말하는 용어이다[7]. 마이크로웨이브 가열에서는 피 가열물체가 외부 열원 없이 발열하는 특색이 있어 큰 물체에서도 표면 및 내부를 거의 동시에 가열할 수 있기 때문에 에너지의 낭비가 거의 없고 선택적 가열이 가능한 뛰어난 효율을 가지고 있다. 마이크로웨이브는 에너지 소비감소, 처리공정과 환경복원시간의 단축을 가질 수 있는 이점으로 현재 여러 분야에서 응용되어지고 있다. 전통적인 가열방식과 비교하여, 마이크로웨이브 가열은 다음과 같은 추가적인 이점들이 있다[8].

- 급속 가열과 선택적 가열 능력
- 가열체와 피가열체 사이의 비접촉 가열
- 열전달이 아닌, 에너지 전달
- 가열 또는 건조 공정에서의 신속한 조작성
- 높은 안정성과 재현성 및 장비의 자동화와 소형화의 이점

한편, 열처리 가능한 SVE 공정의 처리비용은 오염물질을 제거에 요구되는 가열시간과 밀접한 관련이 있다. Dauerman에 의해 토양오염 복원시 마이크로웨이브 에너지의 사용에 대한 조사가 진행되어졌다[8-10]. 토양정화공정은 수증기 증기화 원리에 기초를 두고 있다. Dauerman은 전형적인 소각공정의 처리비용과 마이크로웨이브의 처리비용을 동등한 공정 상태 하에서 비교하였다. 토양 1 ton을 처리하는 비용이 마이크로웨이브 사용 시에 $40이 요구되는 반면에, 소각은 $175의 비용이 소비되었다. 그와 유사하게, 토양을 5 ton/h의 용량으로 처리하는 전체 시설비용이 마이크로웨이브 가열 시에는 50만 달러가, 소각공정에는 550만 달러가 소비되었다[9-11]. 위의 계산 결과는 마이크로웨이브 가열 공정이 기존의 전통적인 열처리 기술에 비해 투자대비 효율 면에서 우의를 점할 수 있음을 시사한다. 기존의 연구에서는 마이크로웨이브를 이용하여 토양을 가열하는 것만을 이용하여 오염물질을 제거하는 것을 다루고 있으며, 준휘발성 물질에 속하는 경유계 탄화수소류의 제거율에 대한 연구가 부족한 실정이다. 또한 마이크로웨이브를 계속 토양에 조사하여 토양온도가 100°C 이상의 고온이 될 경우, 유기물의 carbonization 등의 문제가 야기될 수 있다[12]. 따라서, 마이크로웨이브를 연속으로 조사하기 보다는 일정온도 이상에서는 간헐적으로 흘려주는 것이 경제적인 면이나 사후처리에서의 유리한 점이 있을 수 있다고 여겨진다.

이번 연구에서는 이러한 점들을 고려하였을 때, 기존 SVE 공정에서 처리에 어려움이 있는 경유의 제거 효율을 높게 유지하면서도 가능한 짧은 시간에 토양을 처리하기 위한 방법으로 마이크로웨이브의 빠른 가열기술과 기존 SVE 공정의 Vacuum Pumping을 접목시키고자 하였다. 마이크로웨이브 가열방식과 SVE 공정의 장점이 결합된 마이크로웨이브 가열 SVE 공정을 사용하였을 때, 경유로 오염된 건조 및 습윤토양에서 얼마만큼 경유제거의 가속화가 이루어질 수 있는지에 대해 bench-scale로 조사하였다. 또한 가열방식이 없는 SVE 공정에서 경유오염물질이 제거의 한계성을 가지는 이유와 마이크로웨이브 가열을 기존 SVE 공정에 적용시켰을 때, 경유 제거효율의 개선정도를 알아보고자한다. 기존 연구 논문에서는 마이크로웨이브를 이용한 준휘발성 탄화수소 제거에 대한 결과 값이 C_{17} 정도까지만 존재하고 있으며, 경유계 탄화수소 전 범위의 제거율에 대한 데이터가 미비한 실정이기 때문에 본 실험에서는 경유와 경유가 갖는 범위의 C_{10}부터 C_{22}의 탄화수소의 제거현상을 실험실 규모에서 분석하는 것에 그 목적을 둔다.

2. 재료 및 방법

2.1. 토양의 특성

이전에 오염된 적이 없는 토양을 경기도 용인시에서 채취하여 실험에 사용하였다. Table 1은 실험에 사용된 토양의 물리적 특성을 요약한 것이다. 실험에 사용될 유류 오염 토양의 조제를 위해 습윤토양 일정량을 150°C에서 24시간 건조 시키고, 냉각 후에 2 mm sieve에 통과시켰다. 체로 거른 후 토양이 균일하게 혼합되도록 잘 섞은 다음 토양 TPH 농도가 50,000 mg/kg이 되도록 토양을 처리하였다. 토양내부에 diesel core가 생기는 것을 방지하기 위해 토양을 최대한 얇고 넓게 펼친 후, 경유를 조심스럽게 분무하였다. 그 후 토양을 spiking하여 섞어주었다.

수분의 영향을 평가하기 위해, 증류수를 첨가하였다. 모든 습윤토양의 함수율은 30%로 동일하게 하였다. 오염된 토양은 일주일 동안 밀폐된 용기에 넣어 냉암소에서 보관하였다.

2.2. 실험 장치

Fig. 1은 오염토양의 마이크로웨이브 가열 공정을 설치한 실험 장비를 보여준다. 마이크로웨이브 가열 시스템은 크게 마이크로웨이브 generator, power supply system, stub antenna의 3개의 요소로 구성된다. 실험에 사용된 generator는 상업용으로 사용되는 Samsung OM75P(31) magnetron을 사용하였다. 마이크로웨이브 generator가 짧은 순간에 토양시료를 급격하게 overheating하는 것을 방지하기 위해서 power supply system을 이용하여 약 600W로 고정하여 사용하였다. 실험에 사용된 마이크로웨이브의 주파수는 2.45 GHz였으며, power supply system에는 연속적인 작동과 간헐적인 작동을 가능하게하는 controller를 장착하였다.

마이크로웨이브는 chamber 내부에 장착된 PTFE Teflon flange column(30 mm ID, 35 mm height)을 통과하게 설치되었다. 토양 column 바닥은 공기가 이동할 수 있는 1/4 inch 구멍이 있다. 15 g의 오염된 토양시료를 토양 column에 넣고 마이크로웨이브 가열과 토양증기추출을 동시에 수행하게끔 설치하였다. 실험장치는 오염토양 내의 diesel cores의 발생 가능성과 마이크로웨이브 처리 반경을 감안하여 처리된 토양을 전량 분석할 수 있게 토양의 양을 적게 사용하였으며 SVE 공정을 수행할 수 있도록 Teflon tube를 soil column에 삽입하여 bench-scale로 구성하였다. 또한, soil column이 위치한 지점은 마이크로웨이브 에너지의 최대 효율을 얻을 수 있는 위치에 설치하였기 때문에 마이크로웨이브 에너지의 효율이 거의 100%에 달하는 지점에서 경유 제거효율을 평가하였다. soil column의 상부에는 냉각 시스템, 유량계, 압력 게이지, 진공펌프가 연결되어졌다. 진공펌프는 기존 SVE에서 사용되어지는 vacuum pumping 기술을 적용시키기 위해 설치하였으며, 오염물질은 진공펌프로 0.9 atm(약 700 mmHg)에서 column으로부터 증기화되어 추출되어지고 냉각기와 두개의 cold trap에 의해 냉각되어질 수 있게 장치가 구성되어졌다. 유량계는 cold trap 후단에 설치하였으며, vacuum pumping 시에 평균 유량은 10~15 L/min이었다. 실험을 진행하는 동안 제거된 물의 부피를 측정하기 위해서 추출액을 눈금표시가 있는 cold trap으로 포집하였다. 실험을 진행하는 동안 cold trap에 포집되는 수분의 부피 증가를 측정하여 더 이상의 추출액이 나오지 않을 때 반응을 종결시켰다. chamber에 유입되는 마이크로웨이브 에너지는 일부 극성을 띠는 물이나 오염 입자에 의해 흡수 되어지고, 나머지 일부는 chamber의 금속벽면에 의해 suppress되어졌다. 토양의 가열 온도는 약 100°C를 유지하였다. 이는 마이크로웨이브를 이용하여 유기물이 다량 함유된 토양처리 시

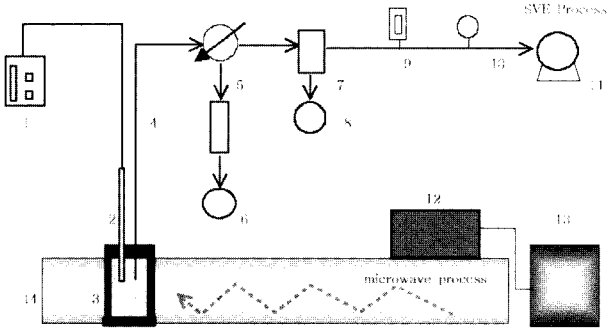

Fig. 1. Experimental apparatus: 1, electronic temperature meter; 2, thermocouple probe; 3, Teflon column; 4, Teflon tube (SVE well); 5, condenser; 6 and 8, receivers; 7, cold trap; 9, flowmeter; 10, pressure gage; 11, vacuum pump; 12, microwave generator; 13, power supply; 14, aluminium wave-guide.

Table 1. Characteristics of soil used in this study

pH	TOC (%)	CEC (cmol/kg)	Bulk Density (g/cm^3)	Texture (USDA)	Particle Size Distribution (%)		
					Sand	Silt	Clay
4.6	1.9	12.4	1.3	Loam	47.4	36.7	15.9

100°C를 초과하는 고온에서는 마이크로웨이브의 특성상 humic substances의 carbonization을 유발시킬 수 있기 때문이다[12].

2.3. 분석 방법

처리 반응이후에, 15 g의 토양시료 전량을 30 ml의 methylene chloride로 추출하였다. 추출용매의 filtering을 거친 후 1 ml을 분취하여 원심분리기에 넣고 2400 rpm에서 5분 동안 원심 분리시켰다(Standard Method 5520[13]). 그 후, 경유 농도를 측정하기 위해 추출액의 일부를 GC/FID에 주입하였다.

GC 분석은 EPA SW 846 method 8015B[14]에 따라 수행하였으며, GC 분석에 사용된 컬럼은 PTETM-5 FUSED SILICA Capillary column(30 m long, 0.32 mm ID, 1.0 μm film thickness)을 사용하였다.

Hewlett Packard 5890 Series II GC에 Flame ionization detector를 300°C로 설정하여 경유 농도 분석을 수행하였다. GC 온도는 37°C에서 1분간, 19°C/min으로 280°C까지 온도상승, 280°C에서 5분간 지속, 20°C/min으로 310°C까지 상승 후 30분간 지속시키게 프로그램밍하였다. 정량화 작업은 external standard를 사용하여 GC profile 분석법을 가지고 진행하였다. 토양시료는 diesel standard와 비교하였으며, 토양에서 추출된 C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}, C_{22} 탄화수소에 대해서는 external hydrocarbon standard (Supelco Inc.)를 가지고 비교 분석하였다. 토양에 잔존하는 경유의 농도를 분석하기 위해 이 실험에 사용된 분석방법에 대한 결과의 재현성과 신뢰도를 평가하기 위해 QC/QA를 시행하였다. 그 결과 잔존 경유를 추출하였을 때, 평균 96%의 경유가 추출되는 재현성을 보였으며, 분석된 데이터는 91%의 정확도를 갖는 것으로 평가되었다.

3. 결과 및 고찰

마이크로웨이브 가열 SVE 공정의 경유 제거 효율 실험을 수행하였다. Fig. 2는 건조토양에서 마이크로웨이브 가열이 있을 때와 없을 때의, 경유 제거 결과를 보여준다. 건조 토양에서 20분의 마이크로웨이브 가열반응 동안 75.9%의 경유가 제거되었다. 마이크로웨이브 가열이 없는 건조토양에서의 SVE의 경유제거는 24.3%이었다. 건조토양에서 마이크로웨이브 가열이 있는 SVE의 경유제거는 3단계로 구분할 수 있다. 초기 2분 동안(1단계) 100°C까지 토양온도가 상승하였다. 이 단계에서 2.4%의 경유가 제거되었다. 이후 토양내부온도가 약 100°C로 유지되는 2분에서 12분까지(2단계) 경유의 63.3%가 제거되었다. 12분에서 20분까지(3단계) 제거된 경유는 10.2%, 20분 이후에는 경유제거가 거의 없었다.

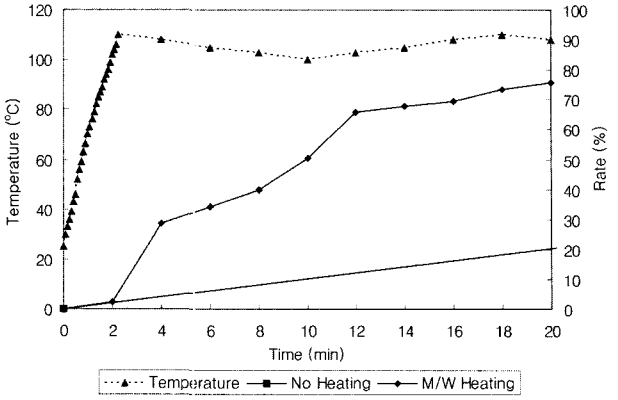

Fig. 2. Variation of the diesel concentration in dry soil for SVE with and without microwave heating.

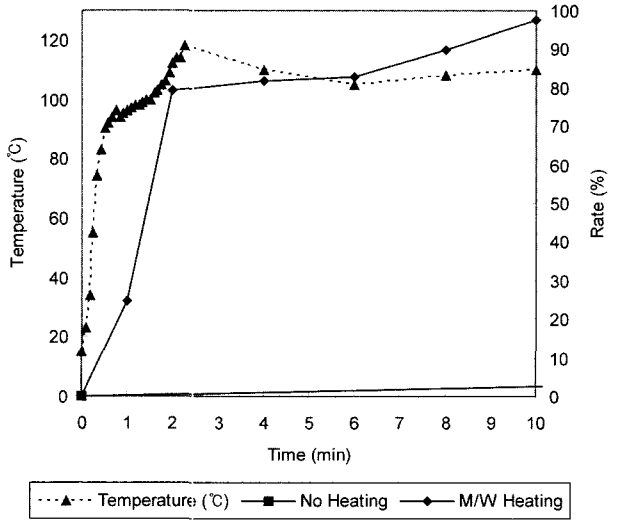

Fig. 3. Variation of the diesel concentration in moist soil for SVE with and without microwave heating.

경유 제거속도를 1차반응으로 가정하고 계산한결과, 초기 토양가열 구간인 1단계에서 1.2×10^{-2} min^{-1}, 2단계에서 7.4×10^{-2} min^{-1}, 3단계에서는 4.4×10^{-2} min^{-1}이었다. 각 구간의 경유 제거 속도 비는 1:6.2:3.7로, 제거속도가 토양 온도가 100°C로 상승하는 1단계에서는 미약하였으나 약 100°C로 토양온도가 상승한 이후부터 약 6배 증가하였고 12분 이후부터는 감소하였다.

Fig. 3은 습윤토양에서 마이크로웨이브 가열 유무시의 경유제거 결과를 보여준다. 마이크로웨이브 가열시 10분의 반응 시간동안에 97.6%의 경유가 제거되었다. 마이크로웨이브 가열이 없는 습윤토양에서의 SVE의 경유제거는

0.5%이었다. 마이크로웨이브 가열이 있는 SVE의 경유제거는 2단계로 나눌 수 있다. 습윤토양에서 초기 30초 동안 100°C 까지 토양내부 온도가 상승하는 동안과 그 이후 약 100°C로 온도가 유지되는 초기 2분(1단계) 동안 79.4%의 경유가 제거되었다. 2분에서 10분까지(2단계) 18.2%의 경유가 제거 되었다. 경유 제거 속도는 1단계에서 7.9×10^{-1} min^{-1}, 2단계에서는 2.7×10^{-1} min^{-1}이었다. 각 단계의 제거속도 비는 2.9:1이었다.

Table 2는 마이크로웨이브 가열 유무시의 건조 및 습윤토양의 경유제거속도를 비교한 결과이다. 복원 시스템 설계 시에 가장 효율이 높은 상태로 공정이 진행되도록 시스템을 최적화한다고 가정하고 경유 제거율을 각 공정 중 가장 높은 값의 제거속도들로 비교하였다. 비교결과 마이크로웨이브 가열이 없을 때, 제거속도는 건조 및 습윤 토양 각각 1.4×10^{-2} min^{-1}, 5.0×10^{-4} min^{-1}이었고 마이크로웨이브 가열시 제거속도는 건조 및 습윤토양 각각 1.0×10^{-1} min^{-1}, 7.9×10^{-1} min^{-1}이었다. 각 공정의 제거 속도 비는 28:1:200:1580이었다.

가열방식이 없는 SVE에서는 건조토양이 습윤토양에 비해 높은 경유제거를 보여주었다. 토양의 수분입자가 토양내부 공극률을 감소 시켜 오염입자 제거 효율을 감소시킬 수 있기 때문인 것으로 사료된다[16]. 반면에, 마이크로웨이브 가열방식이 있는 SVE에서는 습윤토양이 건조토양에 비해 더 빠르고 높은 제거 효율을 보여주었다. C_{13}과 TCE를 가지고 실험한 Kawala(1998)의 논문에서도 이와 유사한 결과가 보고 되었다[12]. 이러한 결과는 다음과 같은 원인에서 기인하는 것으로 생각될 수 있다.

첫째, 토양 내부의 온도상승은 경유 화합물의 증기압을 상승 시켜 토양으로부터 빠른 증발을 가능하게 한다. 마이크로웨이브를 이용하여 토양 가열시, 100°C에 이르는데 건조토양이 0.8°C/s의 온도상승속도를 보인반면, 습윤토양에서는 물의 높은 유전율로 인해 3.3°C/s의 온도상승속도를 보이며 건조토양에 비해 약 4배가 빠르게 토양내부 온도를 상승시키는 원동력이 되었다. 이는 물이 높은 유전율을 가지고 있기 때문에 토양내부에 마이크로웨이브 에너지를 흡수하는 능력이 증가되면서 가능한 것이다.

둘째, 습윤토양에 존재하는 수분입자가 급격한 온도상승으로 빠르게 증발하면서 토양 내부 공극률의 증가와 더불어 수분입자에 토양 내 오염물질이 흡착되어 신속하게 제거됨으로써 경유제거에 synergy effect를 가져왔다.

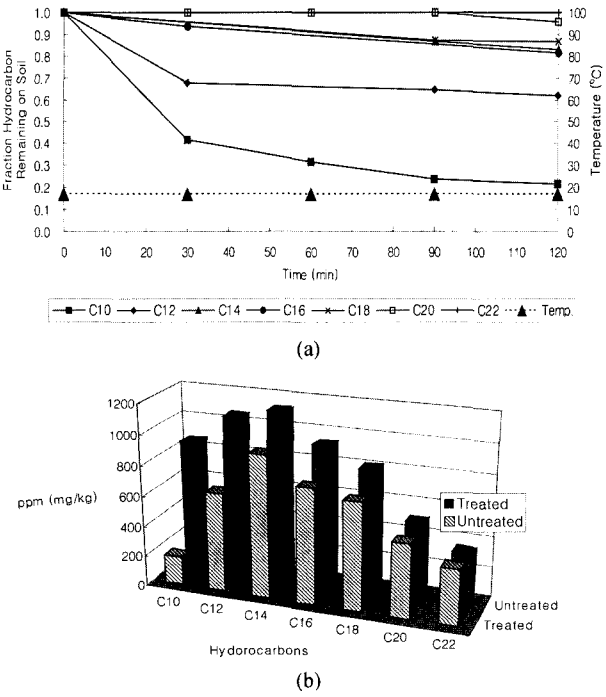

Fig. 4. (a) Diesel hydrocarbon removals for dry soil SVE without microwave heating., (b) Hydrocarbon removals after treatment.

가열방식이 없는 SVE에서 경유오염물질의 제거의 한계성을 가지는 이유와 마이크로웨이브가열 SVE의 공정효율 개선효과를 알아보기 위해 경유가 갖는 범위의 C_{10}부터 C_{22}의 탄화수소의 제거현상을 분석하였다. Fig. 4부터 Fig. 7은 이 분석 결과를 요약한 것이다. Fig. 4와 Fig. 5는 가열방식이 없는 SVE 공정의 건조 및 습윤토양의 탄화수소 잔존 분률의 변화를 나타낸 것이다. (a)는 시간에 따른 토양내의 탄화수소 잔존분률의 변화를 보여주며, (b)는 경유오염 토양의 처리 전과 후의 탄화수소의 농도를 ppm (mg-HC/kg-soil)으로 나타낸 것이다.

마이크로웨이브 가열이 없을 때, 각 탄화수소의 제거율은 건조토양의 경우, C_{10}은 78.4%. C_{12}는 38.3%, C_{14}~C_{18}은 13.0~18.5%, C_{20}은 4%, C_{22}는 0%이었다. 습윤토양의 경우 C_{10}은 67.7%, C_{12}는 28.2%, C_{14}~C_{18}은 4.2~10.9%, C_{20}와 C_{22}는 0%이었다. 이 결과는 가열방식이 없는 SVE에서 경유제거의 대부분은 C_{10}과 C_{12}의 제거에 의해 이루어

Table 2. Diesel removal rates for SVE with and without microwave heating

	Without Microwave Heating		Microwave Heating	
	Dry soil	Moist soil	Dry soil	Moist soil
Diesel removal rates	1.4×10^{-2} min^{-1}	5.0×10^{-4} min^{-1}	1.0×10^{-1} min^{-1}	7.9×10^{-1} min^{-1}
Ratio	28 :	1 :	200 :	1580

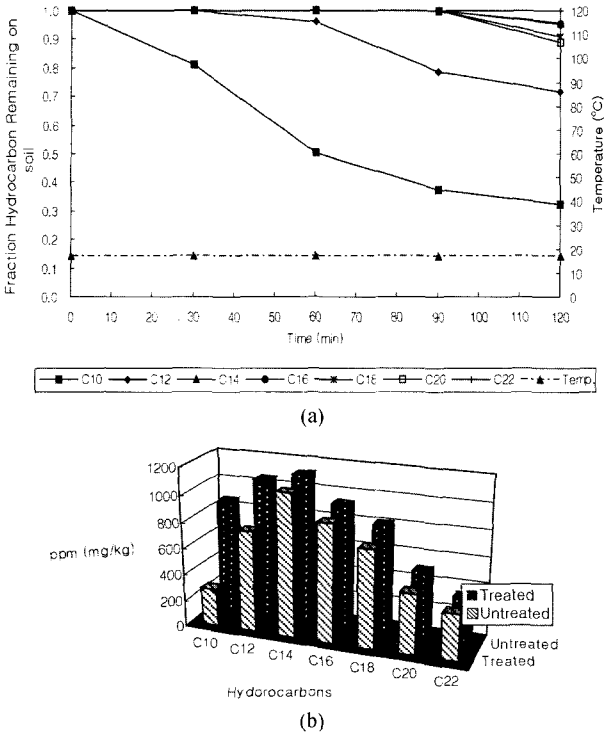

Fig. 5. (a) Diesel hydrocarbon removals for moist soil SVE without microwave heating., (b) Hydrocarbon removals after treatment.

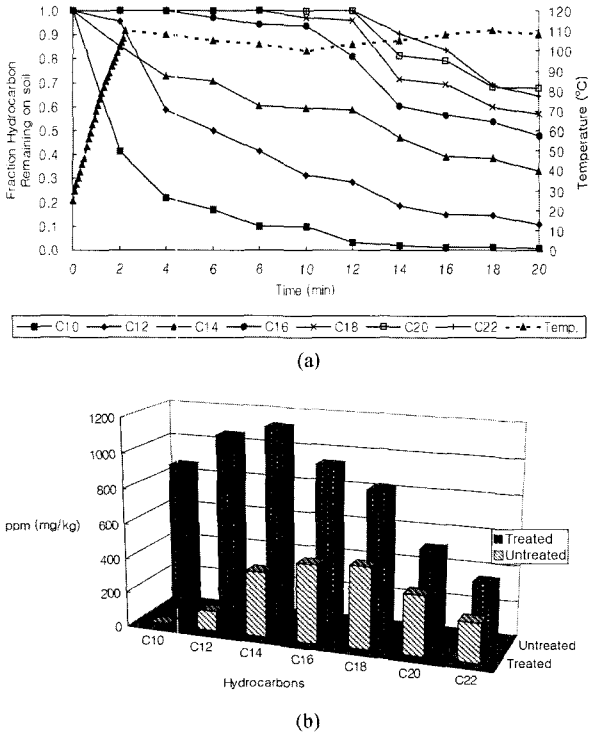

Fig. 6. (a) Diesel hydrocarbon removals for dry soil SVE with microwave heating. (b) Hydrocarbon removals after treatment.

지며 C_{14} 이상의 탄화수소의 제거는 미미하거나 거의 이루어지지 않고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 6은 마이크로웨이브 가열 건조토양 SVE 공정의 탄화수소의 잔존 분률의 변화를 보여주고 있다. 각 탄화수소는 C_{10} 99.4%, C_{12} 89.3%, C_{14} 67.0%, C_{16}에서 C_{22}까지는 32.1~52.0%가 제거되었다. 또한, Fig. 6은 Fig. 2에서 건조토양 마이크로웨이브 SVE 공정 초기 2분 동안 경유제거가 미미했던 것은 C_{10} 및 C_{12} 탄화수소만이 일부 제거되고 나머지 탄화수소는 제거되지 않았기 때문임을 보여주고 있다.

Fig. 7은 마이크로웨이브 가열 SVE 공정 습윤토양에서의 탄화수소 잔존분률의 변화를 나타내고 있다. 각 탄화수소의 제거율을 보면, C_{10}부터 C_{22}까지 모든 탄화수소가 93.6~99.8%로 제거되었다. Fig. 7은 초기 2분 동안 C_{10}과 C_{12}가 약 80~96% 이상 대부분 제거되고 C_{14}가 약 50% 제거되면서 급격한 경유 제거가 이루어 졌음을 보여주고 있다. 반응 4분경 까지 C_{14}이상의 탄화수소의 제거율도 66.5~91.6%로 급격히 증가하였다. 4분이 지나면서 대부분의 탄화수소의 잔존 분률이 감소하는 경향을 보이는 것은 토양내의 수분입자가 거의 모두 증발하였기 때문인 것으로 생각된다. 마이크로웨이브 가열 SVE에서 수분의 존재

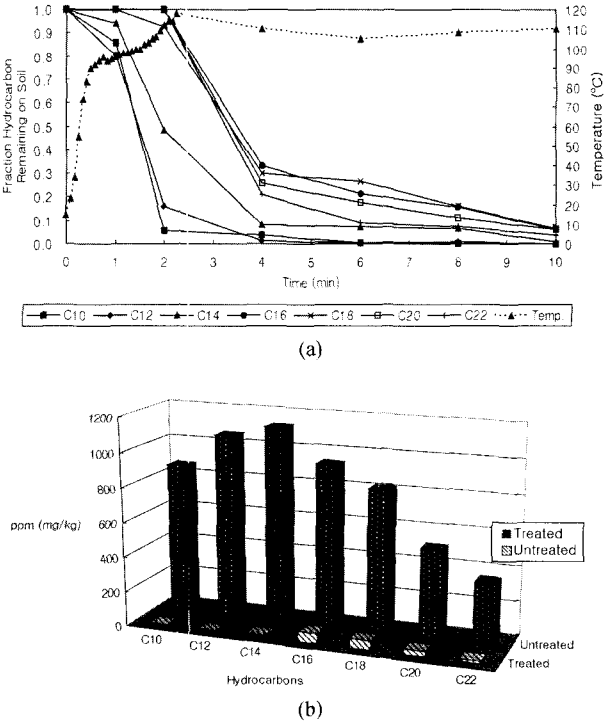

Fig. 7. (a) Diesel hydrocarbon removals for moist soil SVE with microwave heating., (b) Hydrocarbon removals after treatment.

는 경유제거에서 synergy effect를 가져오는 원동력이 되기 때문이다. 약 100°C에서 수분이 모두 증발하면서 이 synergy effect가 감소하여 경유제거속도가 감소하는 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

본 실험에서는 토양조건이 상이한 경유오염토양(건조토양, 습윤토양)을 대상으로 마이크로웨이브 가열 SVE 공정과 전통적인 SVE 공정처리에 의한 경유 제거효율과 제거속도를 알아보았다. 그리고 마이크로웨이브 가열 SVE의 공정효율 개선효과를 평가하기 위해 경유계 탄화수소의 제거현상을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 건조토양에서 마이크로웨이브 가열 유무시에 따른 경유 제거율을 조사한 결과, 먼저 20분의 반응시간 동안 건조토양에서 가열반응이 없는 SVE 공정은 24.3%의 경유를 제거한 반면, 마이크로웨이브 가열 SVE 공정은 75.9%의 경유를 제거하였다.

2. 습윤토양에서 마이크로웨이브 가열 유무시에 따른 경유 제거율의 결과를 보면, 10분의 반응시간 동안 가열반응이 없는 SVE 공정을 사용했을 때 0.5%의 경유가 제거된 반면, 마이크로웨이브 가열 SVE 공정을 이용했을 때는 97.6%의 높은 제거 효율을 보여주었다.

3. 마이크로웨이브 가열 유무시의 건조 및 습윤토양의 경유제거 속도를 비교한 결과, 마이크로웨이브 가열 SVE 공정 사용 시에 건조 토양에서는 1.4×10^{-2} min^{-1}에서 1.0×10^{-1} min^{-1}로 약 7배, 습윤 토양에서는 5.0×10^{-4} min^{-1}에서 7.9×10^{-1} min^{-1}로 약 1850배의 높은 경유제거속도를 보여주었다.

4. 마이크로웨이브 가열이 없는 SVE 공정에서 건조토양과 습윤토양에서의 탄화수소 제거분석실험 결과, 두 실험에서 C_{10}은 67.7~78.4%, C_{12}는 28.2~38.3%, C_{14} 이상의 탄화수소는 0~18.5% 제거되었다.

5. 마이크로웨이브 가열 SVE 공정에서는 건조토양에서 C_{10}이 99.4%, C_{12}가 89.3% 제거되었으며, C_{14} 이상의 탄화수소는 32.1~67.0%의 제거율을 보여주었다.

6. 마이크로웨이브 가열 SVE 공정에서는 습윤토양에서 C_{10}부터 C_{22}까지의 모든 탄화수소가 93.6~99.8%로 제거되어졌다.

실제 마이크로웨이브 기술을 현장에 최적화하여 응용하기 위해서는 다양한 토양 성상과 실제 오염된 토양 등을 대상으로 더욱 up-scale 된 실험과 다른 복원 기술과의 경제성에 대한 비교 평가가 추후 연구되어져야 할 것이다.

사 사

본 연구는 2003년도 한국외국어대학교 교내 학술연구비지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Kostecki, P.T., Calabrese, E.J. Petroleum contaminated soils: remediation techniques, environmental fate, risk assessment, Lewis Publishers, Chelsea, MI (1989).
2. Padersen, T.A., Curtis, J.T. Soil Vapor Extraction Technology. Noyes Data, Park Ridge, NJ, pp. 316 (1991).
3. Poppendieck, D.G., Loehr, R.C., Webster, and M.T., "Predicting hydrocarbon removal from thermally enhanced soil vapor extraction system: 1. Laboratory studies", *J. of Hazard. Mater.*, **B69**, pp 81-93 (1999).
4. Ayen, R.J., Palmer, C.R., and Swanstorm, C.P., In: Winson, D.J., Clarke, A.N., editors, Thermal desorption in hazardous waste site soil remediation, Chapter 6, Marcel Dekker, New York, pp. 265-310 (1994).
5. Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, D.M., Environmental Organic Chemistry, Chap 4, Wiley, New York (1993).
6. Cole, G.M., Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites, Chapter 6, Lewis Publishers, pp. 64-66 (1994).
7. Jacob, J., Chia, L.H.L., and Boey, F.Y.C., "Review-thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials", *J. of Mater. Sci.*, **30**(21), pp. 5321-7 (1995).
8. Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W., Miles, N.J., "Microwave heating application in environmental engineering-a review", Resources, Conservation and Recycling, **34**, pp. 75-90 (2002).
9. Windgasse, G., and Dauerman, L., "Microwave treatment of hazardous wastes. Removal of volatile and semi-volatile organic contaminants from soil", *J. Microwave Power Electromagn. Energy*, **27**(1), pp. 23-31 (1992).
10. Zhu, N., Gu, H., Windgasse, G. and Dauerman, L., "Microwave treatment of hazardous wastes. Remediation of soils contaminated by non- volatile organic chemicals like dioxins", *J. Microwave Power Electromagn. Energy*, **27**(1), pp. 54-61 (1992).
11. Sedhom, E., Dauerman, L., Ibrahim, N., and Windgasse, G., *J. Microwave Power Electromagn. Energy.* **27**(2), 81p (1992).
12. Kawala, Z., Atamanczuk, T., "Microwave enhanced Thermal Decontamination of Soil", *Environ. Sci. Technol.* **32**, pp. 2602-2607 (1998).
13. Standard method 5520, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edn., United Book, Baltimore, Maryland (1998).

14. EPA 600/4-79-020, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 3rd edn., US Environmental Protection Agency, Washington DC (1983).
15. EPA 530/SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Waste, 3rd edn., US Environmental Protection Agency, Washington DC (1995).
16. EPA 510-B-95-006, How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers, US Environmental Protection Agency (1995).