

저온 열탈착에 의한 유류종류별 오염토의 처리

박수호[†] · 이우범 · 김성욱* · 정선국**

전남대학교 환경시스템공학과

*코오롱워터앤에너지(주)

**㈜이엔플러스

Treatment of Various Oil-type Contaminated Soil by Low Temperature Thermal Desorption

Soo-Ho Park[†] · Woo-Bum Lee · Sung-Ug Kim* · Sun-Guk Jeong**

Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University

**KOLON Water and Energy Co., Ltd.*

***EN Plus Co., Ltd.*

Abstract

This study investigated removal efficiency of diesel, bunker-A oil and crude oil in a low temperature thermal desorption(LTTD). In addition, economic analysis was conducted to estimate the treatment cost of LTTD facility. In diesel, bunker-A and crude oil, about 81%, 79% and 75% removal of total petroleum hydrocarbons (TPHs) was found in low temperature, 200 °C, 300 °C and 400 °C. In diesel, bunker-A and crude oil, about 98%, 98% and 94% removal of total petroleum hydrocarbons (TPHs) was found in high temperature, 400 °C, 500 °C and 600 °C. The cost of oil contaminated soil treatment in LTTD was estimated 16,648 won.

Keywords : LTTD, Fuel oil, Total petroleum hydrocarbons(TPHs), Economic analysis

1. 서론

최근 급속한 산업발전으로 인하여 경우, 벙커-A유 등 유류의 소비 급증과 이를 보관하는 지하유류저장탱크(USTs, underground storage tanks)의 누출로 인한 토양 및 지하수의 오염사고가 급증하는 등 국내외 많은 지역에서 유류와 관련된 토양 및 지하수 오염이 중요한 환경문제로 대두되고 있다. 이로 인한 토양오염은 주변하천, 지하수 등 주변환경을 오염시킬 뿐만 아니라 토지 이용율이

매우 높은 국내 상황을 고려할 때 그대로 방치할 수 없는 실정이다¹⁻³⁾.

국내에는 22,000 여개의 유류저장시설이 사용 중에 있으며, 많은 시설이 경유, Bunker-A 등 다양한 유류로 오염되어 있는 것으로 추정되고 있고. 따라서 유류 누출로 인해 지하수와 보건상에 많은 영향을 미칠 것으로 생각 된다^{1,2,4)}.

유출된 유류를 제거하기 위해 다양한 복원 기술이 이용되고 있으며, 미생물을 이용하는 기술, 물리적인 토양세정, 열처리 방법 등으

[†]Corresponding author E-mail: shpark10@hanmail.net

로 구분할 수 있으며, 토양의 굴착 및 이송에 따라, In-situ, On-situ, Ex-situ 등으로 나눌 수 있다. 이러한 방법들 가운데 저온에서 오염물질을 열적으로 탈착시키는 저온열탈착 방법(LTTD : Low Temperature Thermal Desorption)의 경우 토양을 굴착하여 처리하는 Ex-situ 방법으로서 비교적 오염물질이 복잡하고, 오염농도가 높은 경우에 주로 적용될 수 있으며, 처리시간이 짧아 처리 시 필요로 하는 면적이 비교적 적게 소요되는 방법이라고 할 수 있다. 이러한 장점으로 인하여 저온열탈착 장치를 이동할 경우 현장에서 직접 처리가 가능하며, 이에 따른 오염토양의 운송비를 줄일 수 있다는 장점이 있다. 또한 처리후 오염지역에 처리된 토양을 재사용함으로써 처리된 토양의 사후관리에도 용이하다고 할 수 있다. 그러나, 오염토양의 양이 많을 경우 처리비의 경제성 문제 및 발생하는 오염가스에 대한 대기오염물질의 발생 등의 2차 오염의 문제가 발생할 수 있다^{1,4-6)}.

많은 연구자들의 연구에 의하면 저온열탈착 방법은 경제적이고 처리효율의 신뢰도가 높은 것으로 알려져 있으며, 이를 이용한 활발한 연구가 진행되고 있다. 저온열탈착 방법을 이용하여 유류오염토를 처리하여 90%이상의 처리효율을 얻는 것으로 보고되고 있으며, 토양의 종류가 점토인 경우 탄화수소를 제거하는 열처리 인자에 대한 연구도 많이 진행되고 있다⁶⁻⁹⁾.

본 연구에서는 유류종별(경유, 벙커-A유 및 원유)로 일반 토양을 일정농도로 오염시킨 후 직간접식 저온열탈착 장치를 이용하여 유류종별로 처리효율을 분석하였다. 이를 통해, 최적의 처리운전 조건을 수립하였으며, 향후 현장 적용을 위한 데이터로 활용하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 저온열탈착 장치

저온열탈착 장치는 로타리 킬른형의 직·간접 가열 방식을 이용하였으며, 킬른 외부에 버너를 설치하여 내부를 간접식으로 가열하고 킬른 하단부에 추가로 버너를 설치하여 직접 가열할 수 있도록 설계하였다. 저온열탈착 장치의 투입구는 외부 공기의 유입을 최대한 억제하기 위하여 2중으로 투입구를 제작하였으며, 킬른의 내부재질은 SUS 316을 사용하여 고온 및 내식성을 가지도록 하였다. 실험에 사용된 저온열탈착 장치는 Fig. 1에 나타나 있다.

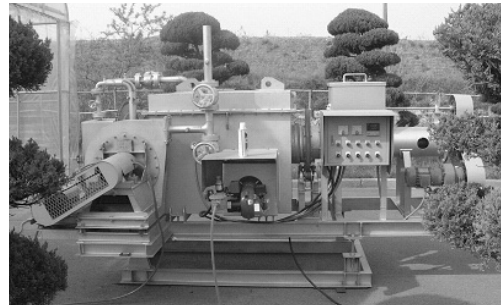


Fig. 1. Direct and In-direct thermal desorption facility.

킬른 내의 오염토양의 체류시간은 킬른의 회전 속도 및 경사도에 의하여 결정되도록 하였다. 로타리 킬른의 경사도 및 회전수와 킬른의 체류관계는 Fig.2 및 Fig.3에 나타나 있다. 또한 운전 중 킬른의 온도는 킬른의 외

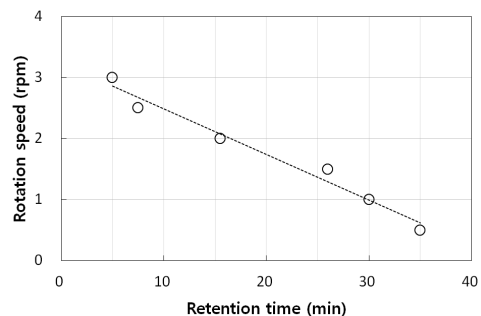


Fig. 2. Relation of rotation speed with retention time.

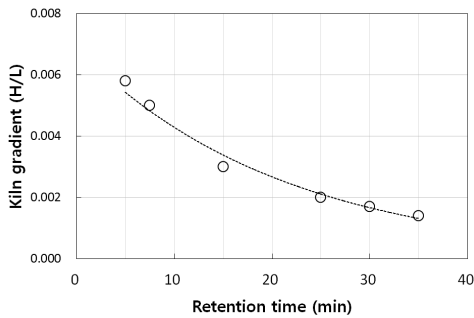


Fig. 3. Relation of kiln gradient with retention time.

벽에 부착된 열전대를 통하여 관측 되었다. 따라서 실제적인 킬른 내부의 온도와 모니터링 온도의 차이를 고려하기 위하여 약 2m 정도의 열전대를 킬른 내부에 직접 삽입하여 온도 보정을 실시하였다. 각각의 오염토양 시료는 킬른이 목적하는 온도에 도달한 후 투입되었으며, 토양 투입 후 초기에 약간의 온도변화가 있었으나, 킬른에서의 급작스러운 온도변화는 관찰되지 않았다. 각각의 실험 사이에 간섭효과를 최소화하기 위하여, 1 set의 실험이 끝난 후 600℃ 까지 승온하고 내부가스를 통기하여 완전히 제거하였다.

2.2. 오염토양 시료의 준비

실험에 사용된 토양, 함수율 및 오염물질 종류 및 농도는 Table 1에 요약되어 있다. 본 연구에서는 토양을 시료로 하여 1차적으로

유류에 대한 오염을 조사한 후, 경유, 벵커-A 유 및 원유로 간접적으로 오염시켜 시료로 하였다. 토양시료의 경우 별도의 전처리를 시행하지 않았으나, 일부 실트 질이 많거나, 암석이 혼합된 토양은 시료에서 제외시켰다. 함수율도 시료에 유류로 오염시키기 전에 물을 첨가하여 조절하였다. 유류 및 함수율은 사전 휘발에 따른 오차를 줄이기 위하여 실험직전에 제조하였다^{10,11)}.

2.3. 분석방법

토양의 TPHs분석은 오염정도에 따라 5~25 g의 시료를 비커에 넣고 초음파추출기(Sonic & Materials, USA)를 이용하여 추출하고, 회전증발농축기(Heidolph, Germany)로 2 mL까지 농축한 후 HP-5MS 칼럼(30 m)이 장착된 GC-FID(Agilent, USA)로 분석하였으며, GC 분석조건은 Table 2에 나타내었다. TPHs 표준용액은 TPH-7JM (Chemservice, USA)를 구입해 희석하여 사용하였으며, 함수율은 105℃에서 분석하였다¹⁰⁻¹²⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토성분석

저온열탈착 장치에 투입한 토양성분을 분석한 결과, 공극률은 48%, 토양입자 비중은 2.59이며 건조밀도는 1.64 g/cm³로 분석되었

Table 1. Experimental condition of oil contaminated soil

Item	Specification
Applied soil diameter	less then 1 cm
Moisture contents	about 15%
Composition	less then 5% Silt
Heating temperature	200-600 ℃
Retention time	15 min

Table 2. Operation conditions of GC-FID(Agilent 6890) analysis

Item	Conditions
Column	HP-5MS(30 m Length×0.2 mm ID×0.33 μ m thickness)
Carrier gas	Helium(1.0 mL/min)
Split ratio	1:10
Inlet temperature	300
Transfer line	300
Oven temperature	50 $^{\circ}$ C(2 min) $\rightarrow$ 8 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 320 $^{\circ}$ C(10 min)
Detector temperature	300 $^{\circ}$ C

다. 수분저장능력(Field capacity)은 토양이 포화되었을 때의 함수율을 나타내며, 사용된 토양은 39%이었다. 토양의 입도분포는 자갈 질이 8%, 굵은 모래질이 51%, 가는 모래질이 28%, 실트 및 점토질이 13% 함유하고 있었다. 토양의 평균입도는 약 10 mm 였다.

3.2. 처리온도에 따른 유류종류별 처리효율

3.2.1. 경유

경유로 오염시킨 토양의 초기 TPHs 농도를 10,868 mg/kg로 하여 저온열탈착 장치의 온도를 200 $^{\circ}$ C, 300 $^{\circ}$ C, 400 $^{\circ}$ C로 나누어 운전 하였으며, 체류시간은 15분, 오염된 토양의 함수율은 약 15%로 하였다. 저온열탈착 온도에 따른 TPHs 농도 및 제거효율 변화를 Fig. 4에 도시하였다.

실험 결과, 200 $^{\circ}$ C에서는 제거된 TPHs 농도가 2,016 mg/kg, 300 $^{\circ}$ C 및 400 $^{\circ}$ C에서는 각각 634 mg/kg, 226 mg/kg으로 나타났다. 200 $^{\circ}$ C까지는 다소 낮은 제거효율을 보이고 있으며, 이후 제거효율은 증가하다가 400 $^{\circ}$ C 이후에서는 안정된 처리효율을 보이고 있다. 이는 초기에 오염토양 내에 포함되어 있는 수분을 제거하기 위하여 열량이 소모되어 유류의 저온열탈착 효율이 감소되는 것으로 판

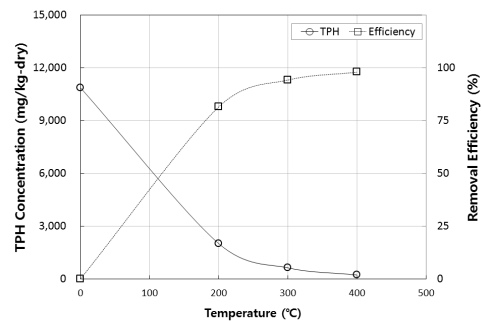


Fig. 4. The TPHs removal according to operation temperature in diesel oil contaminated soils.

단되며, 또한 수분에 의한 열전달율의 감소에 따른 것으로 판단된다. TPHs의 성분에 따른 결과를 보면, 낮은 온도에서는 TPHs의 성분 중 분자량이 작은 성분이 제거되며 온도가 증가할수록 분자량이 큰 성분이 제거되는 것으로 나타났으며, 이는 분자량에 따른 성분의 비등점이 달라 온도에 따른 성분제거율이 다른 것으로 사료된다.

3.2.2. 벙커-A유

벙커-A유로 오염시킨 토양의 초기 TPHs 농도를 12,091 mg/kg로 하여 저온열탈착 장치의 온도를 300 $^{\circ}$ C, 400 $^{\circ}$ C, 500 $^{\circ}$ C로 나누어 운전하였으며, 체류시간은 15분, 오염된 토양

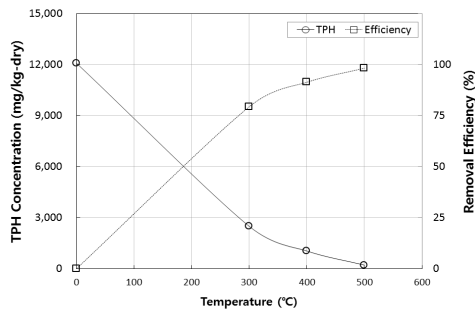


Fig. 5. The TPHs removal according to operation temperature in bunker-A oil contaminated soils.

의 함수율은 약 15%로 하였다. 저온열탈착 온도에 따른 TPHs 농도 및 제거효율 변화를 Fig. 5에 도시하였다.

실험 결과, 300°C에서는 제거된 TPHs 농도가 2,494 mg/kg, 400 °C 및 500 °C에서는 각각 1,044 mg/kg, 212 mg/kg으로 나타났다. 300 °C의 제거효율은 약 79%로 다소 낮은 제거효율을 보이고 있으며, 400 °C 및 500 °C에서는 제거효율이 각각 90% 및 98%로 나타났으며, 온도가 증가할수록 제거효율이 점차 안정되는 경향을 보이는 것으로 나타났다. 이는 경유와 비슷한 결과로 초기에 오염토양내에 포함되어 있는 수분의 영향에 의한 것으로 사료된다. TPHs의 성분에 따른 결과를 보면, 낮은 온도에서는 TPHs의 성분 중 분자량이 작은 성분이 제거되며 온도가 증가할수록 분자량이 큰 성분이 제거되는 것으로 나타났으며, 이는 분자량에 따른 성분의 비등점이 달라 온도에 따른 성분제거율이 다른 것으로 사료된다.

3.2.3. 원유

원유로 오염시킨 토양의 초기 TPHs 농도를 11,069 mg/kg로 하여 저온열탈착 장치의 온도를 400~600 °C 까지 100 °C 간격으로 나누어 운전하였으며, 체류시간은 15분, 오염된 토양의 함수율은 약 15%로 하였다. 저온열탈

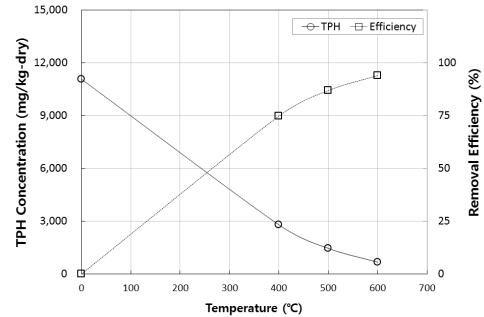


Fig. 6. The TPHs removal according to operation temperature in crude oil contaminated soils.

착 온도에 따른 TPHs 농도 및 제거효율 변화를 Fig. 6에 도시하였다.

실험 결과, 400 °C에서는 제거된 TPHs 농도가 2,795 mg/kg, 500 °C 및 600 °C에서는 각각 1,456 mg/kg, 670 mg/kg으로 나타났다. 400°C의 제거효율은 약 75%로 다소 낮은 제거효율을 보이고 있으며, 500 °C 및 600 °C에서는 제거효율이 각각 87% 및 94%로 나타났으며, 온도가 증가할수록 제거효율이 점차 안정되는 경향을 보이는 것으로 나타났다. 이는 경유 및 bunker-A유와 비슷한 결과로 초기에 오염토양내에 포함되어 있는 수분에 의하여 열량이 소모되는 것에 기인한 것으로 사료된다. TPHs의 성분에 따른 결과를 보면, 낮은 온도에서는 TPHs의 성분 중 분자량이 작은 성분이 제거되며 온도가 증가할수록 분자량이 큰 성분이 제거되는 것으로 나타났으며, 이는 분자량에 따른 성분의 비등점이 달라 온도에 따른 성분제거율이 다른 것으로 사료된다.

3.3. 운전비용 산정

국내에서는 현재 다양한 방법에 의해 유류로 오염된 토양이 처리되고 있으며, 토양증기추출법 및 토양통기법이 가장 많은 비율을 차지하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 저온열탈착 운전 시 소비되는 경제성 분석을 하였다.

Table 3. Operation costs for LPG and electric power per day

Item	Cost per hour	Operation time	Total cost	Cost per weigh
LPG	4.16 kg/hr	8 hr/day	38,328 won	15,970 won
Electric power	3.75 kwh	8 hr/day	1,628 won	678 won

Table 4. Amount used and a unit cost for LPG and electric power

Item	Amount used	Unit cost
LPG	4.16 kg/hr	1,151 won/kg
Electric power	3.75 kwh	55.1 won/kwh

저온열탈착 장치 운전시 소모되는 비용산정 및 하루 처리량은 400 ℃, 운전시간은 15분을 기준으로 산정하였으며, 비용산정은 LPG 및 전력사용량으로 계산하였다.

400 ℃로 운전하여 1일(8시간 가동)할 경우 버너 1대당 가스사용량은 2.08 kg/hr이며, 전력사용량은 모터 3개, 버너 2대에서 3.7 kW/hr이다. 따라서, 1일 8시간을 가동기준으로 하여 가스사용량은 총 33.3 kg, 전력사용량은 29.6 kW이다, LPG 단가는 2010년 3월을 기준으로 1,151원/kg이며, 전력단가는 55.1원/kWh 이다(Table 3).

저온열탈착 장치를 1일 8시간 가동한다고 가정하며, LPG 소요량은 33.3 kg, 전력사용량은 29.6 kW이며, 이를 가격으로 산정하면 38,328원 및 1,628원이다. 저온열탈착 장치를 8시간 가동할 경우 오염토양을 처리할 수 있는 양은 체류시간 15분을 기준으로 1일 약 2.4 톤으로 예상되며, 따라서, 오염토양 1톤당 처리비용은 16,648원으로 산정되었다(Table 4).

4. 결 론

저온열탈착 장치를 이용하여, 경유, 병커-A유 및 원유에 대한 처리효율 및 경제성분석을 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 오염토양을 체류시간 15분, 함수율을 약

15%로 한 다음 경유로 오염시킨 토양의 초기 TPHs 농도를 10,868 mg/kg로 하여 저온열탈착 장치의 온도를 200 ℃, 300 ℃, 400 ℃로 나누어 운전한 결과 처리효율을 각각 81%, 94% 및 98%로 얻었다.

2) 병커-A유로 오염시킨 토양의 초기 TPHs 농도를 12,091 mg/kg로 하여 저온열탈착 장치의 온도를 300 ℃, 400 ℃, 500 ℃로 나누어 운전한 결과 제거효율은 각각 79%, 90% 및 98%로 나타났으며,

3) 원유로 오염시킨 토양의 초기 TPHs 농도를 11,069 mg/kg로 하여 저온열탈착 장치의 온도를 400~600 ℃까지 100 ℃ 간격으로 나누어 운전한 결과 제거효율은 각각 75%, 87% 및 94%로 나타났다.

4) 실험한 3가지 종류의 유종에서 모두 낮은 온도에서는 분자량이 적은 성분이 제거되었으며, 높은 온도로 증가할수록 분자량이 큰 성분이 제거 되었다.

5) 400 ℃, 1일 8시간 가동 기준으로 하였을 때, 오염토양 처리비용은 톤당 16,648원으로 나타났다.

사 사

본 연구는 2009년도 중소기업청 산학공동 기술개발지원사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. 양지원, 이유진(2007), 국내 오염토양 복원 현황과 기술 동향, 한국화학공학회지, 45(4), pp. 311-318.
2. 하상안, 염해경(2007), 저온 열 탈착에 의한 유류 오염토의 처리 조건의 연구, 대한 환경공학회지, 29(8), pp. 956-960.
3. 주진철(2008), 미국 내 토양 및 지하수 오염복원 기술 동향, 한국지반공학회지, 24(2), pp. 9-15.
4. 환경부(2009), 환경통계연감.
5. Haaepa, P. and Tuhkanen, T.(2006), Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment, Journal of Hazardous Materials, 136(2), pp. 244-250.
6. 이원준(2006), 저온 열탈착 기술(LTTD)을 이용한 Bunker A유의 유류오염 토양 정화를 위한 운전조건의 검토, 한국폐기물학회지, 23(8), pp. 706-711 (2006).
7. NAVAL Facilities Engineering Service Center(1998), Application Guide for thermal desorption Systems.
8. Lee, J. K., Kim, B. U. and Park, D. (1999), Thermal treatment of petroleum contaminated soils by a fluidized bed desorber, Korean J. Chem. Eng., 16(5), pp. 684-687.
9. US EPA(1993), Bioremediation using the Land Treatment Concept, 600/R-93/164.
10. 환경부(2007), 토양오염공정시험방법
11. Pradyot Patnaik(1997), Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Solid Wastes, CRC Press.
12. Alan J. Handley(1999), Extraction Methods in Organic Analysis, Blackwell.