

《原著》

극초단파(마이크로파)와 첨가제를 이용한 오염토양 내 준휘발성 유기오염물질 제거

정상조* · 최형진

육군사관학교 건설환경학과

Removal of Semi-volatile Soil Organic Contaminants with Microwave and Additives

Sangjo Jeong* · Hyungjin Choi

Department of Civil Engineering and Environmental Sciences, Korea Military Academy

ABSTRACT

To improve the energy efficiency of conventional thermal treatment, soil remediation with microwave has been studied. In this study, the remediation efficiency of contaminated soil with semi-volatile organic contaminants were evaluated with microwave oven and several additives such as water, formic acid, iron powder, sodium hydroxide (NaOH) solution, and activated carbon. For the experiment, loamy sand and sandy loam collected from Imjin river flood plain were intentionally contaminated with hexachlorobenzene and phenanthrene, respectively. The contaminated soils were treated with microwave facility and the mass removals of organic contaminants from soils were evaluated. Among additives that were added to increase the remediation efficiency, activated carbon and NaOH solution were more effective than water, iron powder, and formic acid. When 10 g of hexachlorobenzene (142.4 mg/kg-soil) or phenanthrene (2,138.8 mg/kg-soil) contaminated soil that mixed with 0.5 g iron powder, 0.5 g activated carbon and 1 ml 6.25 M NaOH solution were treated with microwave for 3 minutes, more than 95% of contaminants were removed. The degradation of hexachlorobenzene during microwave treatments with additives was confirmed by the detection of pentachlorobenzene and tetrachlorobenzene. Naphthalene and phenol were also detected as degradation products of phenanthrene during microwave treatment with additives. The results showed that adding a suitable amount of additives for microwave treatments fairly increased the efficiency of removing semi-volatile soil organic contaminants.

Key words : Microwave, Semi-volatile organic contaminants, Soil, Remediation, Thermal treatment

1. 서 론

열처리(thermal treatment)를 이용한 토양복원 방법은 가솔린, 디젤, 유기 용매, 살충제, 제초제 등 고농도의 휘발성(volatile), 준휘발성(semi-volatile) 유기오염물질들로 오염된 토양을 신속하게 복원할 수 있는 가장 확실한 방법 중의 하나이다. 하지만 열처리 공법은 다른 토양오염 정화공법과 비교하여 많은 에너지를 사용하기 때문에 높은 복원비용을 지불해야 하는 단점이 있다. 극초단파(마이크로파)를 이용한 토양복원 방법은 열처리 공법의 장점을 살리면서 에너지 효율을 향상시킬 수 있는 방법 중의 하나로 주목받고 있다(Kawala and Atamanczuk, 1998).

전통적인 노(furnace)를 이용한 가열은 전도, 대류, 복사에 의하여 온도가 높은 대상 물체의 표면으로부터 온도가 낮은 내부로 가열시키는 방법이다. 그러나 마이크로파를 이용한 가열방법은 전자기장의 변화에 따라 대상 물체에 포함된 물, 철 등과 같은 극성물질들이 회전하면서 분자 간의 마찰에 의해 열이 발생하는 원리로 가열 속도가 빠르고 온도분포가 균일하며 열효율이 높아 주방에서 요리할 때 널리 활용되고 있으며, 오염토양 복원분야에서도 많은 관심을 받고 있다.

전통적인 노(furnace)를 이용한 가열은 전도, 대류, 복사에 의하여 온도가 높은 대상 물체의 표면으로부터 온도가 낮은 내부로 가열시키는 방법이다. 그러나 마이크로파를 이용한 가열방법은 전자기장의 변화에 따라 대상 물체에 포함된 물, 철 등과 같은 극성물질들이 회전하면서 분자 간의 마찰에 의해 열이 발생하는 원리로 가열 속도가 빠르고 온도분포가 균일하며 열효율이 높아 주방에서 요리할 때 널리 활용되고 있으며, 오염토양 복원분야에서도 많은 관심을 받고 있다.

*Corresponding author : sangjoj@kma.ac.kr

원고접수일 : 2012. 11. 13 심사일 : 2013. 1. 17 게재승인일 : 2013. 1. 17
질의 및 토의 : 2013. 4. 30 까지

은 연구가 진행되고 있다.

마이크로파를 이용한 토양가열은 마이크로파와 반응하는 대상물질들의 특성에 따라 가열정도가 달라지며, 대상물질들은 마이크로파와의 반응특성에 따라 전도체, 절연체, 그리고 흡수체로 분류한다(Jones et al., 2002). 토양 구성물질들에 대한 마이크로파 처리 결과 가열이 잘되는 물질은 탄소와 MnO_2 , Fe_3O_4 등과 같은 금속산화물이며, 석영, 장석, 방해석 등은 가열되지 않는다(Walkiewicz et al., 1988). 마이크로파는 원하는 대상물체를 선택적으로 가열하기 때문에 마이크로파와 잘 반응하지 않는 물질들을 가열하기 위해서는 마이크로파와 잘 반응하는 철가루, 활성탄 등과 같은 첨가제를 혼합하여 정화효율을 향상시킬 수 있다(Holzwarth et al., 1998). 특히 활성탄은 마이크로파 에너지를 신속히 흡수하기 때문에 마이크로파를 이용한 가열에 많은 장점을 지니고 있다(Tai and Jou, 1999).

마이크로파와 첨가제 혼합을 이용한 토양가열은 수증기압, 용해도, 오염물질의 거동성을 증가시키고 표면장력을 감소시켜 오염물질 제거를 용이하게 한다. 유기오염물질의 분해를 촉진시키기 위한 마이크로파 활용은 Abramovitch가 최초로 시도하였다. Abramovitch et al. (1999)는 PCBs(polychlorinated biphenyls)를 분해시키기 위하여 탄소섬유(carbon fibers) 혹은 탄소막대(carbon rods)를 첨가제로 혼합하여 실험하였다. Cravotto et al.(2007)은 4-chloronaphthol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 그리고 *p*-nonylphenol을 완전히 분해시키기 위해 sodium percarbonate(SPC)를 첨가제로 혼합하여 마이크로파로 처리하였다. 마이크로파에 의해 토양 내 수분이 가열되어 증기화되면 스트리핑(stripping) 효과로 증기가 토양 외부로 배출되면서 오염물질을 제거할 수도 있다(Kawala and Atamanczuk, 1998). Cravotto et al.(2007)은 토양의 수분이 20%에서 최적의 분해를 나타내었고, 건조한 토양조건에서는 오염물질의 분해가 매우 느리게 진행됨을 보고하였다. 또한 마이크로파에 의한 토양유기물의 온도 상승은 토양유기물을 유리화(glass transition)시켜 오염물질들의 거동을 증가시킨다(Schaumann et al., 2000; Roland et al., 2008).

마이크로파를 이용한 토양오염 정화기술은 PCBs, PAHs(polyaromatic hydrocarbons) 등과 같은 유기오염물질로 오염된 토양의 in situ 정화, 중금속을 함유한 슬러지 폐기 등에 응용되고 있으며, 특히 극성을 지닌 휘발성 및 준휘발성 유기오염물질 제거에 마이크로파 처리가 효과적이다(Kawala and Atamanczuk, 1998; Abramovitch et al., 1999; Gan, 2000; Campanella et al., 2004; Liu et

al., 2004). 그러나 가정용 마이크로파 오븐에 주로 사용되는 주파수 2.4 GHz 마이크로파의 농업용 토양에 대한 투과 깊이는 수 cm에 지나지 않는 한계점이 있다(Velazquez-Marti et al., 2005).

우리나라에서는 지난 20여 년 동안 오염토양 정화에 대한 연구와 복원공사를 실시하면서 휘발성이 강한 유류와 용매(solvent)에 대한 복원공법에서는 많은 발전을 이룩하였으나, 준휘발성 유기오염물질로 오염된 토양복원에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 준휘발성 유기오염물질(semi-volatile organic contaminants, SVOCs)은 오염물질의 끓는점 범위가 240~400°C인 물질로서 살충제, 불연성 소재(fire retardants) 등을 포함한다(U.S. EPA, 2012a).

Hexachlorobenzene(HCB)은 양파, 밀 등의 씨앗을 보호하기위한 살충제로서 널리 사용되었으며, 탄약, 합성 고무 등을 만들기 위해서도 사용되기도 한다(U.S. Department of health and human services, 2002). Phenanthrene은 2가지 이상의 방향족 고리로 이루어진 다환방향족 탄화수소류(PAHs)의 일종으로 석탄, 석유, 쓰레기 등 유기물질들의 불완전 연소에 의해 발생하며 대기, 지표수, 음용수 그리고 음식물에서 널리 발견된다(U.S. EPA, 1988). HCB와 phenanthrene은 미국 환경부의 국가 폐기물 최소화 프로그램에서 관리하는 국가 생산품과 폐기물에 포함되어 있는 화학물질 중에서 우선적으로 저감되거나 제거되어야 하는 유해 화학물질 목록에 포함되어 있다(U.S. EPA, 2012b).

본 연구에서는 하천변 퇴적층에서 채취한 양질사토와 사양토를 인위적으로 준휘발성 유기오염물질인 HCB와 phenanthrene으로 각각 오염시키고, 실험실에서 제작한 마이크로파 장치를 이용하여 처리 시 첨가제 혼합이 준휘발성 유기오염물질의 정화효율에 미치는 영향을 분석하였다. 실험을 통하여 주변에서 쉽게 구할 수 있는 첨가제들의 마이크로파와 반응정도를 평가함으로써 적은 에너지를 사용하면서 효과적으로 준휘발성 유기오염물질을 정화할 수 있는 방안에 대해 연구하였다. 실험 결과들은 휘발성 유기오염물질에 대한 정화공법으로는 정화가 어려웠던 준휘발성 유기오염물질로 오염된 토양을 에너지 효율적으로 정화하는데 크게 기여할 것으로 사료된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 토양시료

실험에 사용한 토양시료는 임진강변 범람원(경도: 126°47'41.1"E, 위도: 37°54'7.40"N)에서 채취하였다. 토양

Table 1. Contaminant characteristics

Contaminants	Molecular formula	Molecular weight (g/mol)	Density (g/cm ³)	Solubility in methanol (M)	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Hexachlorobenzene	C ₆ Cl ₆	284.80	2.04	0.002	231	323~326
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178.23	1.18	0.138	101	332

시료 채취지역은 민간인 통제선 이북에 위치하여 지난 50여 년 동안 사람들에 의한 훼손이 최소화된 지역으로, 홍수 시 주기적인 하천범람으로 토양입자의 퇴적이 이루어지는 층적층이다. 시료는 모래층과 점토/실트층에서 채취하였으며, 실험실로 운반된 시료는 전기오븐(40°C)을 이용하여 건조하였고, 체질(체번호 10)을 통하여 2 mm 보다 큰 자갈이나 니뭇가지 등을 제거하고, 드럼믹서를 사용하여 균질화하였다. 토성 분석결과 모래층과 점토/실트층은 각각 양질사토와 사양토로 나타났으며 유기탄소 함량은 각각 0.35%와 1.37%이다.

2.2. 실험재료

유기오염물질로 사용된 HCB, phenanthrene, 그리고 용매로 사용된 메탄올은 각각 Fluka, Acros, 그리고 Fisher scientific으로부터 구입하여 사용하였다. 토양을 인위적으로 오염시키는데 사용한 오염물질들의 특성은 Table 1과 같다. 첨가제로 사용된 포름산(formic acid, ≥95%), 철가루(iron powder)는 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였다. NaOH는 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 6.25 M 용액을 만들어 사용하였다. 입상 활성탄(granular activated carbon, 직경: 2~4 mm)은 Calgon Carbon으로부터 구입하여 사용하였다. 고성능액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)의 용리제(eluent)로 사용된 acetonitrile은 Fisher scientific으로부터 구입하여 사용하였으며, 물은 Barnstead Nanopure(Thermo Scientific)로 정수하여 사용하였다. 가스크로마토그래피(gas chromatography, GC)와 질량분석기(mass spectrometry, GC/MS)에 사용된 질소와 헬륨 가스는 한미가스테크로부터 구입하여 사용하였다.

2.3. 토양시료의 오염

과주 양질사토와 사양토 300 g을 500 ml 유리병에 넣은 후 오염물질을 메탄올에 녹인 용액 150 ml을 붓고 일주일 동안 지속적으로 교반하면서 균질하게 토양을 오염시켰다. 메탄올에 녹은 오염물질의 농도는 메탄올에 대한 용해도와 분석기기의 검출한계(detection limit)를 고려하여 설정하였다. 가스크로마토그래피를 이용하여 분석할 HCB는

메탄올에 대한 용해도의 약 90%인 1.8 mM을 설정하였으며, 고성능 액체 크로마토그래피를 이용하여 분석할 phenanthrene은 메탄올에 대한 용해도의 약 40%인 56 mM로 설정하였다. 하지만 오염된 토양을 폼후드(fume hood) 안에서 24시간 동안 건조 후 메탄올로 추출할 수 있는 HCB의 양은 양질사토와 사양토에서 각각 투입한 양의 50.5%와 54.5%였다. 또한 메탄올로 추출할 수 있는 phenanthrene의 양은 양질사토와 사양토에서 각각 투입한 양의 41.6%와 43.3%였다. 메탄올로 추출할 수 있는 HCB와 phenanthrene의 양은 사양토에서 양질사토 보다 다소 많았으나 그 차이는 크지 않았다. 투입된 오염물질 중 검출되지 않은 오염물질들은 폼후드 건조과정에서 메탄올과 함께 휘발되거나 토양 속에 강하게 흡착되어 메탄올로 추출할 수 없는 것으로 판단된다. 오염된 토양시료는 폼후드 안에서 24시간 동안 건조시킨 후 1 L 유리병에 담아 실험실 내에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2.4. 오염토양의 마이크로파 처리

오염토양의 탈착 실험은 가정용 마이크로파 오븐을 개조한 장치를 이용하여 실시하였다(Fig. 1). 실험장치는 가정용 마이크로파 오븐(동양매직 MWO-20MS, 800W, 2.4 GHz) 상부에 구멍(지름: 10 cm)을 만들어 반응기로 질소가스를 공급하고 가스상 오염물질을 추출할 수 있도록 하였다.

첨가제는 주변에서 쉽게 구할 수 있는 물질 중 마이크로파와 잘 반응하는 물질들을 사용하였다. 물과 철가루는 극성물질로 마이크로파 조사로 인한 분자간의 마찰력에 의해 열을 발생시킨다. 포름산은 마이크로파에 의한 가열 중 수소를 공급하여 환원을 통해 오염물질들을 분해시키기 위해 사용하였다. 철가루, 활성탄, NaOH 용액은 마이크로파의 흡수체로 유기오염물질들의 정화 실험에 각각 사용하였으나, 이들 첨가제들을 혼합한 후 첨가제들이 마이크로파 처리의 효율증진에 미치는 영향에 대한 연구는 지금까지 이루어지지 않았다(Abramovitch et al., 1999; Liu et al., 2004; Jou, 2006, Liu and Yu, 2006).

마이크로파를 이용한 오염물질 제거 실험을 위해 오염된 토양시료 10 g과 첨가제(고체: 0.5 g, 액체: 1 ml)를 균

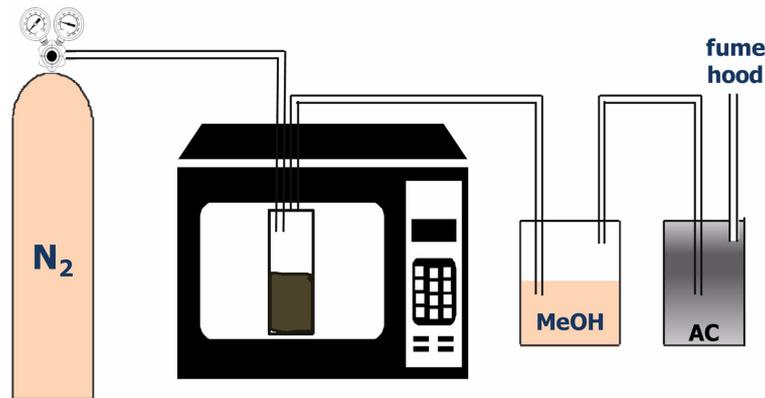


Fig. 1. Schematic view of microwave remediation set up. where AC: activated carbon, MeOH: methanol.

일하게 혼합하여 시험관(test tube)에 넣고, 이것을 250 ml 가스세척병(Pyrex gas-washing bottle, Sigma-Aldrich)에 넣어 마이크로파 오븐 내부에 설치하였다. 주파수 2.4 GHz 에서 마이크로파의 투과깊이에 의한 가열 제한이 없도록 시험관의 내부 직경은 1.7 cm인 것으로 선정하였다. 가스 세척병의 입구는 스테인레스강(stainless steel) 튜빙을 통해 질소 gas와 연결하고, 출구는 테플론 튜빙을 통해 얼음 욕조 내에 있는 60 ml 메탄올 가스포집 장치와 연결하였다.

마이크로파 오븐 내부에 위치한 오염토양 시료는 3분 동안 질소가스(40 ml/min)를 이용하여 반응기 내부에 있는 공기를 제거하고 질소로 충전하였다. 가열 실험동안 질소가스의 공급을 중단하고 3분 동안 마이크로파를 이용하여 오염토양을 가열하였다. 마이크로파를 이용하여 오염토양을 가열하는 동안 부피 팽창 및 수증기 상변화 등으로 배출되는 가스들은 가스포집장치를 이용하여 포집하였다. 마이크로파 처리 후에는 다시 질소가스를 공급하여 반응기 내부에 있는 가스상 오염물질을 30분 동안 가스포집 장치에서 추가적으로 포집하였다.

2.5. 토양시료 온도 측정

마이크로파와 첨가제를 이용한 열처리 시 토양의 온도 변화는 Testo사(독일)의 177-T4 모델 Type K 탐침을 사용하여 측정하였다. 토양의 온도 측정을 위하여 250 ml 가스세척병의 덮개를 제거 후 동일한 조건에서 마이크로파로 3분간 처리하였으며, 처리 후 시료의 온도를 즉시 측정하였다. 토양의 온도 측정은 시료의 원하는 위치에 온도계 탐침을 위치시킨 다음 약 10~20초 동안 평형시간을 부여한 후 측정하였고, 시료당 4~5 지점의 온도를 측정한 후 최고온도를 그 시료의 온도로 기록하였다.

2.6. 오염물질의 추출 및 분석

토양 오염물질들의 제거 및 분해 효율을 평가하기 위하여 마이크로파로 처리된 토양은 메탄올을 이용하여 토양 속에 남아 있는 오염물질 및 분해 산물을 추출하였다. 추출을 위하여 약 1 g의 마이크로파 처리 토양을 50 ml 유리병에 넣고 메탄올을 채운 후 초음파 장치(Power Sonic 410, 화신테크)를 이용하여 2시간 동안 초음파 처리하였다. 초음파 처리된 시료는 교반기(Glas-Col, 10~20 rpm)를 이용하여 24시간 동안 교반하였고, 교반된 시료는 약 12시간 동안 빠르게 세워 중력에 의해 무거운 입자를 가라앉힌 후 1시간 동안 Sorvall RC 5C plus(Thermo Scientific, 2000 rpm)을 이용하여 원심분리하였다. 원심분리 후 액상 시료 2 ml를 채취하여 분석에 사용하였다.

추출된 오염물질 및 포집된 가스 성분들은 GC, GC/MS, 그리고 HPLC를 이용하여 분석하였다. HCB의 정량 분석은 전자포획검출기(electron capture detector; μ ECD)를 갖춘 가스 크로마토그래피(Agilent 7890A)를 이용하여 분석하였다. 분리 칼럼은 DB-624(J&W Scientific, 길이: 30 m, 내부직경: 0.320 mm, 필름두께: 1.80 μ m)를 사용하였으며, 시료는 280°C의 주입구에서 50:1의 split ratio로 주입하였다. 칼럼 내부 질소가스의 유량은 1 ml/min, 오븐의 온도는 60°C(1분) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 150°C(10분) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 230°C(10분)으로 설정하였다. 검출기의 온도는 300°C로 설정하였다. Phenanthrene의 정량분석은 Diode Array UV Detector(파장: 250 nm)를 갖춘 고성능액체크로마토그래피(Agilent 1200 series)를 이용하여 분석하였다. 분리 칼럼은 Agilent Eclipse XDB-C18(5 μ m, 4.6 \times 150 mm)을 사용하였으며 분석간 칼럼의 온도는 46°C를 유지하였다. 용리제는 acetonitrile(90%)과 증류수(10%)를 혼합하여 사용하였으며, 유량은 1 ml/min이었다.

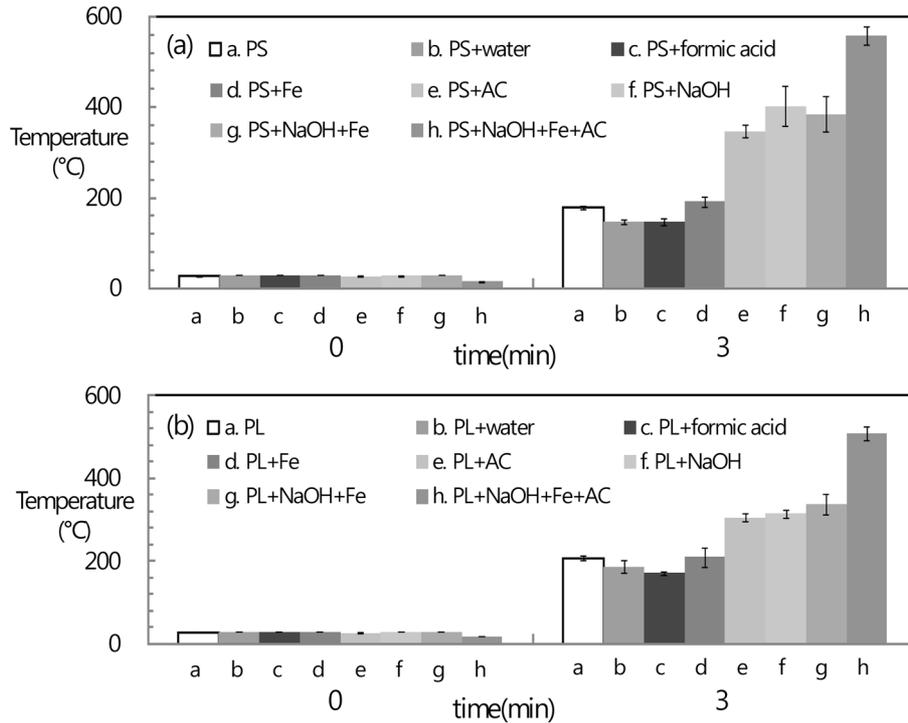


Fig. 2. Temperature of (a) Paju loamy sand and (b) Paju sandy loam after 3 minute microwave treatments with several additives. where PS: Paju loamy sand, Fe: iron powder, AC: activated carbon, NaOH: 6.25 M NaOH, PL: Paju sandy loam.

HCB와 phenanthrene의 분해 산물은 질량분석계(mass spectrometry, Agilent 5975C)를 갖춘 가스크로마토그래피(Agilent 7890A)를 이용하여 미국 환경부의 분석방법 8270D(U.S. EPA, 2012c)에 따라 정성적으로 분석하였다. 분리 칼럼은 DB-1MS(J&W Scientific, 길이: 30 m, 내부 직경: 0.250 mm, 필름두께: 0.25 μm)를 사용하였으며, 시료는 250°C의 주입구에서 splitless로 주입하였다. 칼럼 내부 헬륨가스의 유량은 1 ml/min, 오븐의 온도는 40°C(4분) → 10°C/min → 250°C(10분)으로 설정하였다. Mass spectra는 이온화 에너지(ionization energy) 70 eV, 이온 소스 온도 230°C에서 scan mode로 검출하였다. 시료의 마이크로파를 이용한 처리, 추출, 그리고 분석은 2회 이상 실시하였으며 그 평균값으로 오염물질들의 제거 효율을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비오염토양의 가열특성

마이크로파와 첨가제를 이용한 비오염토양의 가열 특성은 Fig. 2와 같다. 마이크로파에 의해 3분간 처리된 양질사토와 사양토의 가열특성은 대체로 유사하였다. 양질사토와 사양토 10 g을 첨가제 혼합없이 마이크로파로 3분간

가열시 토양온도는 상온에서 207°C와 179°C까지 각각 상승하였다. 양질사토와 사양토는 첨가제로 사용된 1 ml의 H₂O, 1 ml의 포름산, 그리고 0.5 g의 철가루를 추가하였을 때 각각 171~209°C와 148~192°C 분포를 보여, 혼합된 첨가제가 토양 온도 상승에 기여하는 정도는 미미하였다. 그러나 0.5 g의 활성탄과 1 ml의 6.25 M NaOH 용액은 동일한 조건에서 양질사토와 사양토를 347~403°C와 305~315°C로 각각 상승시켜 첨가제의 효과가 양질사토에서 보다 현저하게 나타났다. 세 가지 첨가제를 조합(i.e., 0.5 g 철가루 + 0.5 g 활성탄 + 1 ml 6.25 M NaOH)하여 혼합하였을 때 토양온도는 500°C 이상으로 상승되었다. 일부 시료에서는 실험간 열점(hot spot)이 형성되어 토양 입자의 일부가 용융되기도 하였다.

마이크로파를 이용한 오염토양 처리 시 활성탄과 NaOH 용액의 토양가열 효과는 물, 철가루, 그리고 포름산에 비해 뛰어났다. 또한 활성탄과 NaOH 용액이 토양에 포함되는 비율이 증가할수록 토양 가열 효과는 크게 나타났다. 활성탄과 NaOH 용액의 혼합은 토양의 온도를 신속하게 상승시켜 동일한 에너지를 투입하면서도 보다 효율적인 오염토양 정화를 가능하게 할 수 있을 것으로 사료된다.

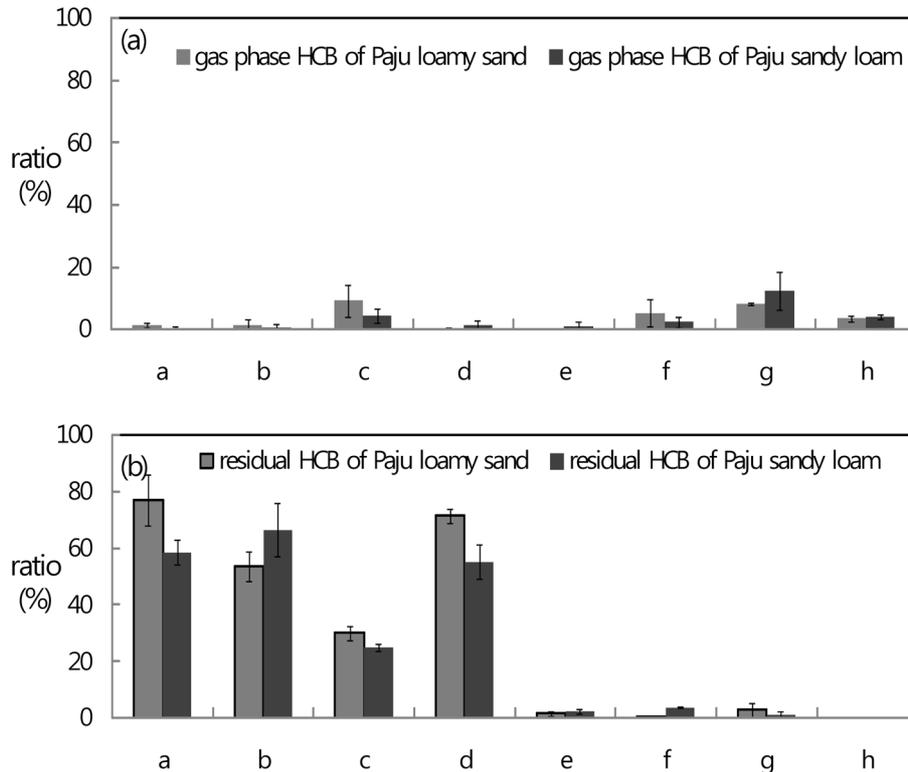


Fig. 3. (a) Gas phase hexachlorobenzene (HCB) removed from contaminated Paju loamy sand and Paju sandy loam with 3 minute microwave treatments with additives; (b) residual HCB extracted from microwave treated Paju loamy sand and Paju sandy loam. where a: contaminated soil 10 g (CS), b: CS + 1 ml H₂O, c: CS + 1 ml formic acid, d: CS + 0.5 g iron powder, e: CS + 0.5 g activated carbon, f: CS + 1 ml 6.25 M NaOH, g: CS + 0.5 g iron powder + 1 ml 6.25 M NaOH, h: CS + 0.5 g iron powder + 0.5 g activated carbon + 1 ml 6.25 M NaOH.

3.2. HCB 오염토양 정화

HCB로 오염된 양질사토와 사양토를 마이크로파와 첨가제를 이용하여 3분간 가열하였을 때 HCB의 분포는 Fig. 3과 같다. 오염된 토양에 첨가제를 혼합하지 않고 마이크로파를 이용하여 3분간 가열시 가스상으로 포집되는 HCB의 비율은 0.4~1.5%에 지나지 않았으며, 58.5~76.8%가 토양 속에 잔류하였다. 이러한 분포는 첨가제로 1 ml H₂O, 0.5 g 철가루를 혼합하여도 유사하게 나타났다.

가스상으로 포집되는 HCB의 비율은 오염된 토양 시료에 1 ml 포름산, 1 ml 6.25 M NaOH, 0.5 g 철가루 + 1 ml 6.25 M NaOH, 그리고 0.5 g 철가루 + 0.5 g 활성탄 + 1 ml 6.25 M NaOH를 첨가제로 혼합하였을 때 각각 4.5~9.3%, 2.4~5.3%, 8.2~12.3%, 그리고 3.5~4.1%로 증가하였다. 또한 오염된 양질사토와 사양토에서 가스상으로 포집되는 HCB의 비율은 유사하였다.

HCB로 오염된 양질사토와 사양토에 첨가제 혼합없이 3분간의 마이크로파 처리만으로는 토양 내의 HCB를 완전히 탈착 시키거나 분해할 수 없었으며, 잔류한 HCB의

비율은 58.5~76.8%였다. 첨가제로 1 ml의 H₂O와 0.5 g의 철가루를 혼합하고 마이크로파 처리를 하였을 때 토양 속에 남아있는 HCB의 비율은 53.6~71.3%로서 첨가제를 혼합하지 않았을 때와 유사하였다. 하지만 첨가제로 1 ml의 포름산을 혼합한 후 마이크로파로 처리하였을 경우 처리 후 추출되는 HCB의 비율은 25~30%로서 첨가제를 혼합하지 않았을 때와 비교하여 약 절반으로 감소하였다. 또한 오염토양에 1 ml 6.25 M NaOH, 0.5 g 활성탄, 그리고 0.5 g 철가루 + 1 ml 6.25 M NaOH를 각각 혼합한 후 마이크로파로 처리하였을 때는 처리 후 추출되는 HCB의 비율은 0.4~3.8%로 급격히 감소하였다. 또한 첨가제로 0.5 g 철가루 + 0.5 g 활성탄 + 1 ml 6.25 M NaOH를 혼합한 후 마이크로파 처리하였을 때에는 HCB는 양질사토에서는 더 이상 검출되지 않았으며, 사양토에서는 0.1%만 추출되었다. 마이크로파와 첨가제를 이용하여 HCB로 오염된 토양의 오염물질 제거 시 양질사토와 사양토의 토성에 따른 현저한 차이는 발견되지 않았으며 유사한 비율로 제거되었다. 결론적으로 HCB 142.4 mg/kg-

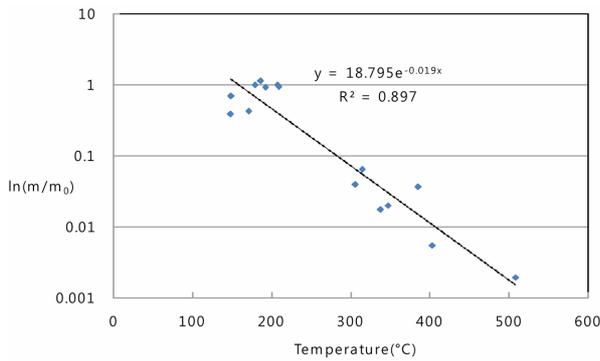


Fig. 4. The relationship between soil temperature and ratio of extracted mass of hexachlorobenzene (HCB) from microwave treated soil with additives (m) compared to extracted mass of HCB from contaminated soil treated by microwave without additives (m_0).

soil의 농도로 오염된 양질사토와 사양토 10 g에 1 ml 6.25 M NaOH 혹은 0.5 g의 활성탄을 혼합하고 3분간 마이크로파를 이용하여 가열하였을 때 메탄올을 이용하여 추출할 수 있는 오염물질의 양은 95% 이상 감소하였으며, 첨가제로 0.5 g 철가루 + 0.5 g 활성탄 + 1 ml 6.25 M NaOH을 혼합한 후 마이크로파로 가열하였을 때 대부분의 오염물질을 제거할 수 있었다.

HCB로 오염된 양질사토와 사양토로부터 마이크로파에 의해 제거되는 HCB의 양은 첨가제 혼합에 의한 토양의 온도 상승과 밀접한 관계를 나타내었다(Fig. 4). 물, 철가루, 포름산과 같이 첨가제로서 가열효과가 미미하여 온도가 약 200°C까지 상승한 토양시료에서는 HCB의 제거도 크지 않았으나, NaOH 용액, 활성탄 등과 같은 첨가제 혼합으로 300°C 이상 가열되었던 토양 시료에서는 대부분의 HCB가 양질사토, 사양토에 관계없이 제거되었다. 실험결과 동일한 에너지를 사용하더라도 적절한 첨가제를 혼합하면 마이크로파에 의한 HCB 오염토양 정화 효율을 크게 개선할 수 있었다.

3.3. 오염토양 정화 시 HCB의 분해산물

마이크로파와 첨가제 혼합을 이용한 오염토양 처리 시 발생하는 HCB 분해산물들은 GC/MS의 분석을 통하여 정성적으로 확인하였다. HCB는 탈염소반응을 통하여 pentachlorobenzene, tetrachlorobenzene 등의 중간 분해산물을 거쳐 벤젠으로 분해된다(Golubina et al., 2006). HCB로 오염된 양질사토와 사양토를 마이크로파로 처리한 후 포집된 가스 분석에서 첨가제로 0.5 g 철가루 + 1 ml 6.25 M NaOH, 0.5 g 철가루 + 0.5 g 활성탄 + 1 ml 6.25 M NaOH가 혼합된 시료에서 HCB의 분해 산물인

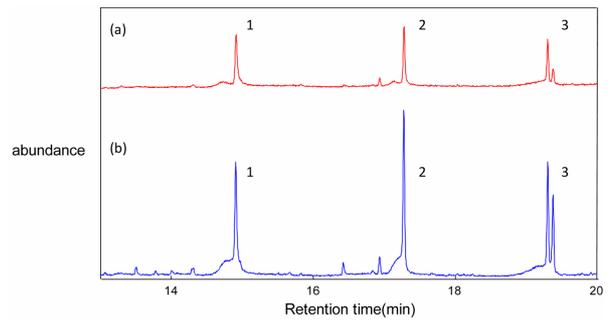


Fig. 5. GC-MS (scan) chromatogram of (a) removed contaminants in gas phase during 3 minute microwave treatment for 10 g of hexachlorobenzene contaminated Paju loamy sand with 0.5 g iron powder + 0.5 g activated carbon + 1 ml of 6.25 M NaOH and (b) removed contaminants in gas phase during 3 minute microwave treatment for 10 g of hexachlorobenzene contaminated Paju sandy loam with 0.5 g iron powder + 0.5 g activated carbon + 1 ml of 6.25 M NaOH. 1: tetrachlorobenzene, 2: pentachlorobenzene, 3: hexachlorobenzene.

pentachlorobenzene과 tetrachlorobenzene이 검출되어, 마이크로파 처리 시 HCB가 분해됨을 정성적으로 확인하였다(Fig. 5). 마이크로파 처리 후 잔류토양으로부터는 0.5 g 철가루를 첨가제로 혼합한 HCB 오염토양을 처리한 경우 pentachlorobenzene이 검출되었다. 하지만 마이크로파를 이용하여 다른 첨가물을 혼합한 HCB 오염토양 처리 시 분해산물들은 오염물질의 농도와 분석기기의 검출 한계로 발견할 수 없었으며, 이들에 대한 정량적인 평가도 제한되었다.

3.4. phenanthrene 오염토양 정화

HCB와 더불어 준휘발성 오염물질인 phenanthrene을 대상으로 HCB와 동일한 오염물질 제거 실험을 실시하였다. Phenanthrene으로 오염된 양질사토 및 사양토를 첨가제와 혼합한 후 마이크로파로 3분간 처리하였을 때 phenanthrene의 분포는 Fig. 6과 같다. Phenanthrene 오염 토양에 첨가제를 혼합하지 않고 마이크로파를 이용하여 3분간 가열시 가스상으로 포집되는 phenanthrene의 비율은 0.0~0.6%에 지나지 않았으며, 73.6~99.0%가 토양 속에 잔류하였다. 이러한 분포는 첨가제로 1 ml H₂O, 1 ml 포름산, 그리고 0.5 g 철가루를 혼합하여도 가스상으로 포집되는 phenanthrene의 비율은 0.0~1.9%였고, 56.3% 이상이 토양에 잔류하였으며, 잔류하는 phenanthrene의 비율은 양질사토가 사양토와 비교하여 유사하거나 다소 높게 나타났다.

가스상으로 포집되는 phenanthrene의 비율은 오염된 토양 시료에 0.5 g 활성탄, 0.5 g 철가루 + 1 ml 6.25 M

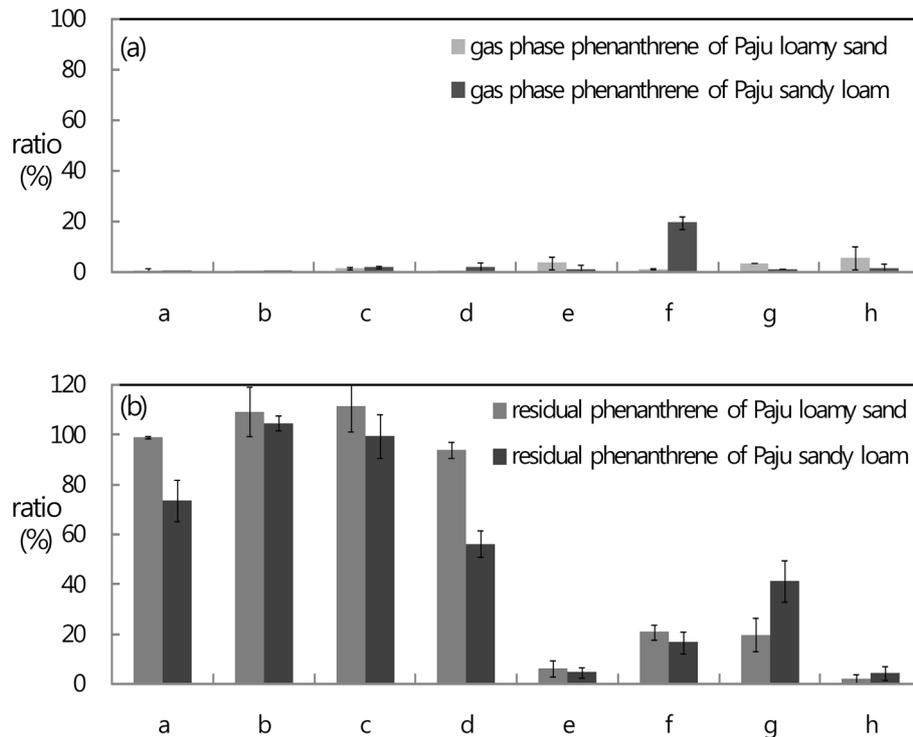


Fig. 6. (a) Gas phase phenanthrene removed from contaminated Paju loamy sand and Paju sandy loam with microwave and additives; (b) residual phenanthrene extracted from microwave treated Paju loamy sand and Paju sandy loam. where a: contaminated soil 10 g(CS), b: CS + 1 ml H₂O, c: CS + 1 ml formic acid, d: CS + 0.5 g iron powder, e: CS + 0.5 g activated carbon, f: CS + 1 ml 6.25 M NaOH, g: CS + 0.5 g iron powder + 1 ml 6.25 M NaOH, h: CS + 0.5 g iron powder + 0.5 g activated carbon + 1 ml 6.25 M NaOH.

NaOH, 그리고 0.5 g 철가루 + 0.5 g 활성탄 + 1 ml 6.25 M NaOH를 첨가제로 혼합하였을 때 1.1~5.5%로 다소 증가하였고, 오염된 양질사토와 사양토에서 가스상으로 포집되는 phenanthrene의 비율은 유사하였다. 그러나 오염된 사양토에 1 ml 6.25 M NaOH를 혼합하고 마이크로파 처리 시 가스상으로 포집되는 phenanthrene의 비율은 19%까지 증가하기도 하였으나 정확한 원인은 알 수 없었다.

첨가제 혼합없이 phenanthrene으로 오염된 양질사토와 사양토에 대한 마이크로파 처리를 통한 오염물질 제거 효과는 미미하였다. 또한 첨가제로 1 ml의 H₂O, 1 ml 포름산, 그리고 0.5 g 철가루를 각각 혼합하고 마이크로파 처리 시에도 오염물질 제거 비율이 50%를 넘지 않았다. 그러나 첨가제로 1 ml 6.25 M NaOH, 0.5 g 활성탄을 각각 혼합하고 마이크로파 처리 후 잔류된 phenanthrene의 비율은 4.6~20.9%로 감소하였다. 하지만 첨가제로 0.5 g 철가루 + 1 ml 6.25 M NaOH를 혼합한 토양에 대한 마이크로파 처리 후 잔류된 phenanthrene의 비율은 19.8~41.3%로 양질사토에서는 1 ml 6.25 M NaOH를 추가한 경우와 유사하였으나, 사양토에서는 오히려 잔류된 phenanthrene의 비율이 16.6%에서 41.3%로 증가하였다. 이는 철가루

가 phenanthrene의 제거에 기여하는 효과 크지 않음을 보여준다. 그러나 첨가제로 0.5 g 철가루 + 0.5 g 활성탄 + 1 ml 6.25 M NaOH를 혼합한 토양에 대한 마이크로파 처리 후 잔류된 phenanthrene의 비율은 1.9~4.3%로 95% 이상 제거됨을 알 수 있다. 마이크로파를 이용하여 phenanthrene으로 오염된 토양의 오염물질 제거 시 양질사토와 사양토의 토성에 따른 차이가 첨가제의 종류에 따라 다르게 나타나기도 하였는데, 그 정확한 원인은 알 수 없었다.

Phenanthrene 2,138.8 mg/kg-soil의 농도로 오염된 양질사토와 사양토 10 g에 첨가제로 0.5 g 활성탄, 1 ml 6.25 M NaOH, 그리고 0.5 g 철가루 + 1 ml 6.25 M NaOH를 각각 혼합한 후 마이크로파 처리를 하였을 때는 58% 이상의 오염물질을 제거하는데 그쳤다. 그러나 동일한 오염토양에 첨가제로 0.5 g 철가루 + 0.5 g 활성탄 + 1 ml 6.25 M NaOH를 혼합한 후 마이크로파 처리 시 95% 이상의 오염물질을 제거할 수 있었다. 오염토양으로부터 phenanthrene을 완전히 제거하기 위해서는 3분 보다 긴 마이크로파 처리 시간이나 보다 많은 양의 활성탄 및 NaOH 용액의 추가가 요구된다.

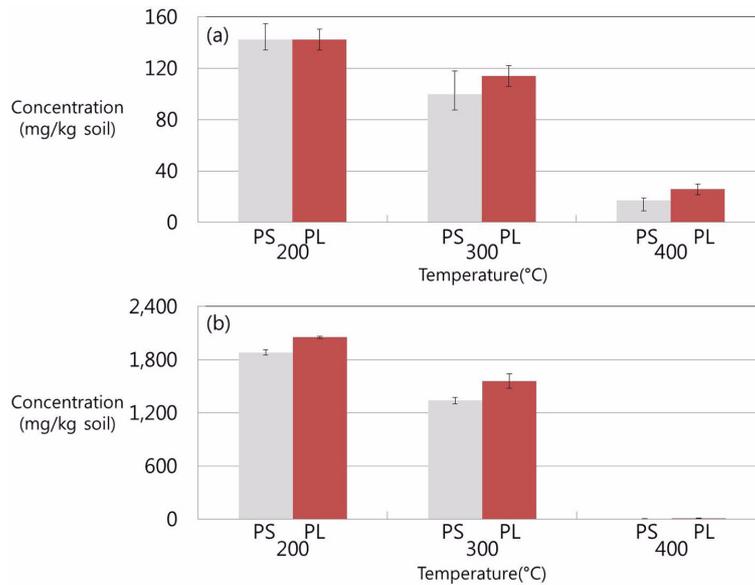


Fig. 7. (a) Methanol extractable hexachlorobenzene after 10 minute furnace treatment on contaminated Paju loamy sand (PS) and Paju sandy loam (PL) at different temperature; (b) Methanol extractable phenanthrene after 10 minute furnace treatment on contaminated Paju loamy sand and Paju sandy loam at different temperature.

3.5. 오염토양 정화 시 phenanthrene의 분해산물

첨가제를 혼합한 phenanthrene 오염토양을 마이크로파를 이용하여 처리할 때 포집된 가스나 처리 후 토양으로부터 phenanthrene의 분해 산물을 GC/MS로 정성적으로 분석하였다. Phenanthrene은 초임계조건 산화반응에서 나프탈렌(naphthalene), 페놀(phenol) 등의 중간 분해산물을 거쳐 이산화탄소, 일산화탄소, 그리고 물로 분해된다(Onwudili and Williams, 2007). Phenanthrene으로 오염된 양질사토와 사양토를 마이크로파로 처리한 후 포집된 가스 분석에서 첨가제로 1 ml 6.25 M NaOH와 0.5 g 철가루 + 0.5 g 활성탄 + 1 ml 6.25 M NaOH를 혼합한 경우 phenanthrene의 분해 산물인 나프탈렌과 페놀이 검출되어, 마이크로파 처리 시 phenanthrene이 분해됨을 정성적으로 확인하였다. 첨가물을 혼합한 phenanthrene 오염토양에 대한 마이크로파 처리 후 잔류토양으로부터는 phenanthrene 분해산물들을 오염물질의 농도와 분석기기의 검출 한계로 발견할 수 없었으며, 이들에 대한 정량적인 평가도 제한되었다.

3.6. 마이크로파와 첨가제를 이용한 오염토양 정화

첨가제와 마이크로파를 이용한 오염토양 정화 시 첨가제의 종류에 따라 효율 증진의 정도는 다양하게 나타났다. 첨가제로 혼합된 0.5 g 활성탄과 1 ml 6.25 M NaOH는 HCB와 phenanthrene으로 오염된 토양(10 g) 모두에서 정

화효율을 크게 증진시켰다. 특히 0.5 g 철가루 + 0.5 g 활성탄 + 1 ml 6.25 M NaOH 첨가제를 동시에 혼합한 오염토양은 3분 동안의 마이크로파 처리로 토양오염물질의 95% 이상을 제거할 수 있었다. 하지만 첨가제로 혼합된 0.5 g 철가루와 1 ml H₂O는 오염토양으로부터 HCB와 phenanthrene을 제거하는데 효과가 없었다. 오히려 첨가제를 가열시키기 위해 마이크로파 에너지를 소모함으로써 첨가제가 없을 때 보다 효율이 감소되기도 하였다. 포름산 1 ml는 HCB의 제거에는 다소 효과적이었으나 phenanthrene의 제거에는 효과가 없었다. 따라서 적합한 첨가제 선택 및 혼합은 에너지 효율적인 마이크로파를 이용한 토양 정화에 중요한 요소이다.

마이크로파와 첨가제를 이용한 오염토양 정화시 HCB와 phenanthrene 중 어느 물질에 대해 보다 효과적인지 여부는 오염물질의 초기 농도가 서로 달라 직접적인 비교는 어려웠다. 그러나 준휘발성 유기오염물질로 오염된 토양을 NaOH 용액, 활성탄 등 첨가제를 혼합한 후 마이크로파를 이용하여 처리할 경우 가스상으로 제거되는 오염물질의 비율은 20% 보다 적었으며, 분해되거나 탄화되는 오염물질의 비율은 57% 보다 많았다.

이론적으로는 균질하게 오염된 시료를 단히게 내에서 마이크로파로 처리하고 가스상, 고체상 등에 있는 오염물질들을 포집하였기 때문에 처리 전 후의 물질수지(mass balance)를 통하여 분해되거나 고형화된 오염물질들을 계

산할 수 있다. 즉 0.5 g 활성탄, 1 ml 6.25 M NaOH 등의 첨가제를 오염토양과 혼합 후 마이크로파 처리하였을 때 가스상이나 잔류상 오염물질의 함이 초기 오염물질의 질량 보다 적게 나타나는데, 이는 HCB와 phenanthrene이 고온의 환경 하에서 일부는 분해되고 일부는 토양유기물을 비롯한 오염토양, 혼합된 첨가제 등과 반응하여 탄화되거나 특성이 변화되어 메탄을 용매로서는 추출이 되지 않기 때문이다.

활성탄, NaOH 용액 등의 첨가제를 오염토양과 혼합하고 마이크로파를 이용하여 처리 시 토양의 색깔은 처리 전과 비교하여 다소 검게 변하여 오염물질과 토양유기물들이 탄화되었음을 보여주었다. 오염토양의 탄화는 실험에 사용한 동일한 오염토양 4~5 g을 200°C, 300°C, 그리고 400°C 전기로에서 10분간 처리하여 토양의 색깔 변화와 메탄올로 추출 가능한 오염물질의 양에 대한 비교를 통하여 고찰하였다(Fig. 7). 메탄올로 추출 가능한 HCB와 phenanthrene의 양은 200°C와 300°C에서는 오염토양 처리 후 상온과 큰 변화가 없었으나 400°C에서는 오염토양 처리 후 HCB와 phenanthrene 모두 급격히 감소되었다. 또한 phenanthrene으로 오염된 토양의 경우 400°C에서 10분간 처리 후 토양의 색깔이 현저히 검게 변화되어 토양유기물과 오염물질이 탄화되었음을 관찰할 수 있었다. 마이크로파와 첨가제 혼합으로 고온 환경하에서 탄화되어 메탄올로서 추출되지 않는 준휘발성 유기오염물질들은 물에 추출되어 나올 가능성이 매우 낮기 때문에 향후 자연 환경에 미치는 위해성은 매우 낮을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 준휘발성 유기오염물질로 오염된 토양을 마이크로파를 이용하여 정화하였으며, 마이크로파 에너지의 효율을 증진시키기 위하여 물, 포름산, 철가루, NaOH 용액, 활성탄 등을 첨가제로 혼합하여 오염물질의 제거율을 평가하였다. 실험을 위해 파주의 임진강변 범람원 퇴적층에서 채취한 양질사토와 사양토를 인위적으로 HCB (142.4 mg/kg-soil)와 phenanthrene(2,138.8 mg/kg-soil)으로 각각 오염시킨 후 실험실에서 제작한 마이크로파 장치를 이용하여 3분간 처리한 후 정화효율을 비교하였다.

실험결과 마이크로파를 이용하여 HCB와 phenanthrene으로 오염된 토양을 정화할 수 있었으나, 혼합한 첨가제의 종류에 따라 효율은 다르게 나타났다. HCB 오염토양에 첨가제 없이 마이크로파 처리를 하였을 때 토양에 잔류된 HCB는 59~77%, 첨가제로 물, 철가루를 혼합하였을

때 토양에 잔류된 HCB는 54~71%로 정화효율 증진에 효과가 없었다. 하지만 활성탄, NaOH 용액, 그리고 이들을 혼합한 첨가제를 추가하였을 때 토양에 잔류된 HCB는 4%를 넘지 않아 정화효율이 크게 향상되었다. 마이크로파 조사 후 가스상으로 포집되는 HCB는 포름산, NaOH 용액이 추가될 때 다소 증가하였으나 그 양은 첨가제 혼합없이 오염토양 처리 시 토양 내에 잔류된 오염물질의 12%를 넘지 않았다. 일부 포집된 가스상과 잔류된 토양으로부터 HCB를 비롯하여 분해 산물인 pentachlorobenzene과 tetrachlorobenzene이 GC/MS로 검출되었다. 철가루 + 활성탄 + NaOH를 혼합한 첨가제를 추가한 phenanthrene 오염토양에 대한 마이크로파 처리 시 phenanthrene은 95% 이상 제거되었다. 일부 포집된 가스상과 잔류된 토양으로부터 phenanthrene을 비롯하여 분해 산물인 나프탈렌과 페놀을 GC/MS로 검출하였다. 마이크로파를 이용한 양질사토와 사양토의 오염물질 탈착 및 분해 특성은 대동소이 하였다.

본 연구결과 주변에서 쉽게 구할 수 있는 적절한 첨가제를 오염토양에 혼합한 후 마이크로파 처리 시 정화효율을 현저히 향상시킬 수 있음을 발견하였다. 마이크로파를 이용하여 오염토양의 온도를 신속히 상승시키기 위해서는 보다 많은 양의 첨가제 혼합이 요구되나 너무 많은 양의 첨가제는 열점을 형성하고 토양을 고형화시키기 때문에 유의하여야 한다. 본 연구결과는 마이크로파와 첨가제를 이용하여 준휘발성 유기오염물질들로 오염된 토양을 에너지 효율적으로 정화하는데 크게 기여할 수 있으리라 판단된다.

사 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2010-0010366). 실험준비에 도움을 주신 김항덕 선생님께 감사드리며, 익명의 심사위원들에게도 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Abramovitch, R.A., Huang, B.Z., Abramovitch, D.A., and Song, J., 1999, In situ decomposition of PAHs in soil and desorption of organic solvents using microwave energy, *Chemosphere*, **39**, 81-87.
- Campanella, L., Grossi, R., Martini, E., and Visco, G., 2004, Degradation of pollutants by microwaves, *Current Topics in Analytical Chemistry*, **4**, 35-46.

- Cravotto, G., Carlo, S.D., Ondruschka, B., Tumiatti, V., and Roggero, C.M., 2007, Decontamination of soil containing POPs by the combined action of solid fenton-like reagents and microwaves, *Chemosphere*, **69**, 1326-1329.
- Gan, Q., 2000, A case study of microwave processing of metal hydroxide sediment sludge from printed circuit board manufacturing wash water, *Waste Management*, **20**, 695-701.
- Golubina, E.V., Lokteva, E.S., Lunin, V.V., Telegina, N.S., Stakheev, A.Y., and Tundo, P., 2006, The role of Fe addition on the activity of Pd-containing catalysts in multiphase hydrodechlorination, *Applied Catalysis A: General*, **302**, 32-41.
- Holzwarth, A., Lou, J., Hatton, T.A., and Laibinis, P.E., 1998, Enhanced microwave heating of nonpolar solvents by dispersed magnetic nanoparticles, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **37**, 2701-2706.
- Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W., and Miles, N.J., 2002, Microwave heating applications in environmental engineering - a review, *Resources Conservation and Recycling*, **34**, 75-90.
- Jou, C.G., 2006, An efficient technology to treat heavy metal - lead - contaminated soil by microwave radiation, *Journal of Environmental Management*, **78**, 1-4.
- Kawala, Z. and Atamanczuk, I., 1998, Microwave-enhanced thermal decontamination of soil, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2602-2607.
- Liu, X. and Yu, G., 2006, Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl contaminated soil, *Chemosphere*, **63**, 228-235.
- Liu, X., Quan, X., Bo, L., Chen, S., and Zhao, Y., 2004, Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation, *Carbon*, **42**, 415-422.
- Onwudili, J.A. and Williams, P.T., 2007, Reaction mechanisms for the decomposition of phenanthrene and naphthalene under hydrothermal conditions, *Journal of Supercritical Fluids*, **39**, 399-408.
- Roland, U., Buchenhorst, D., Holzer, F., and Kopinke, F.D., 2008, Engineering aspects of radio-wave heating for soil remediation and compatibility with biodegradation, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 1232-1237.
- Schaumann, G.E. and Antellmann, O., 2000, Thermal characteristics of soil organic matter measured by DSC: A hint on glass transition, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **163**, 179-181.
- Tai, H.S. and Jou, C.J.G., 1999, Application of granular activated carbon packed bed reactor in microwave radiation field to treat phenol, *Chemosphere*, **38**, 2667-2680.
- U.S. Department of health and human services, 2002, Toxicological profile for hexachlorobenzene.
- U.S. EPA, 1988, Drinking water criteria document for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).
- U.S. EPA, 2012a, <http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>
- U.S. EPA, 2012b, <http://www.epa.gov/waste/hazard/wastemin/index.htm>
- U.S. EPA, 2012c, <http://www.epa.gov/wastes/hazard/test-methods/sw846/online/index.htm>
- Velazquez-Marti, B., Gracia-Lopez, C. and Plaza-Gonzalez, P.J., 2005, Determination of dielectric properties of agricultural soil, *Biosystems Engineering*, **91**, 119-125.
- Walkiewicz, J.W., Kazonich, G., and McGill, S.L., 1988, Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds, *Mineral and Metallurgical Processing*, **5**, 39-42.