

인공토양으로부터 토양증기추출법에 의한 유기화합물의 탈착 현상에 관한 연구

이병환, 이현주, 이종협
서울대학교 화학공학과

Desorption of Organic Compounds from the Simulated Soils by Soil Vapor Extraction

Byung Hwan Lee, Hyunjoo Lee and Jongheop Yi
Dept. of Chem. Eng. Seoul National University, Seoul Korea

요약

토양오염 정화방법의 하나인 토양증기추출법(soil vapor extraction, SVE)은 오염된 토양에 진공 또는 가압의 공기를 공급하여 연속적인 공기 흐름을 유도함으로써 토양의 기공에 잔류하는 유해화합물의 증발을 촉진하여 오염물질을 제거하는 공정이다.

본 연구에서는 토양증기추출법의 효율에 영향을 주는 인자들 가운데서 토양의 수분함량과 오염물질의 종류가 오염물질의 제거효율에 미치는 영향에 대한 실험과 계산을 수행하였다. 인공토양으로 glass bead, sand, molecular sieve가 사용되었으며, 오염물질로는 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌이 사용되었다. 각 실험에 대하여 프로인들리히 등온식과 기공확산모델 등을 고려하여 계산을 수행한 결과, 수분이 없는 경우에는 탈착식에 의해, 수분이 있는 경우에는 interparticle에서의 확산 현상에 의해 오염물질의 제거속도가 지배됨을 알 수 있었다. 이러한 연구결과는 정화대상지역에 SVE를 이용한 적절한 정화방법을 설계하는데 기초자료로 이용할 수 있을 것이다.

주제어 : 토양증기추출법, 유기화합물, 수분함량, 실험, 계산

I. 이론

토양에서의 흡착현상을 나타낼 때 일반적으로 프로인들리히 등온식(식(1))을 사용한다. 이때 프로인들리히 지수 $N[-]$ 은 평형을 이루고 있는 기상 혹은 액상의 농도 영역에 따라 값이 달라진다¹⁾.

$$S = KC^N \quad (1)$$

이때 S 는 흡착농도 $[g/g^{-1}]$, K 는 프로인들리히 평형계수 $[(g/g)/(g/cm^3)^N]$ 이다.

본 연구에서 반응기내의 수분함량이 0일 때, 오염물질의 제거는 인공토양에 흡착되어 있는 유기화합물이 기상으로 탈착 및 기화한 후 반응기내를 흐르는 공기에 의하여 이동하는 과정을 통하여 일어난다. 이를 수식화하면 다음 식(2)와 같다¹⁾.

$$R \frac{\partial C_v}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_v}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_v}{\partial z} \quad (2)$$

이때

$$R = 1 + \frac{\rho_c KN}{a} C_v^{N-1} \quad (3)$$

이며,

$$C_v(z, t=0) = C_{v, \max} \quad (4a)$$

$$C_v(z=0, t) = \frac{D_L}{v_z} \frac{\partial C_v(z=0, t)}{\partial z} \quad (4b)$$

$$\frac{\partial C_v(z=L, t)}{\partial z} = 0 \quad (4c)$$

이 성립한다. 이때 C_v 는 기상에서의 유기화합물의 농도[g/cm³], t 는 시간[min], D_L 은 dispersion 상수[cm²/min], z 는 반응기의 축방향, v_z 는 공기의 superficial velocity[cm/min], ρ_c 는 반응기에 채워져있는 인공토양의 밀도[g/cm³], a 는 반응기의 기공도[-], $C_{v,max}$ 는 탈착 시작후 기상에서의 최고농도[g/cm³], L 은 반응기의 길이[cm]이다.

반응기내 수분함량이 0이 아니라면 인공토양내 기공에 채워져있는 액상에서의 유기화합물의 확산 및 기상으로의 물질전달저항을 함께 고려해 주어야 한다. 이를 수식으로 나타내면 아래 식(5)와 같다²⁾.

$$R \frac{\partial C_v}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_v}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_v}{\partial z} + k(C_v - C_v^*) \quad (5)$$

이때 R 은 식(3)과 동일하며, 초기조건과 경계조건인 식(4a)~(4c)가 동일하게 성립한다. k 는 액상에서 기상으로의 물질전달속도상수[min^{-1}], C_v^* 는 인공토양내 기공표면에서 액상과 평형을 이루고 있는 기상의 농도[g/cm³](식(9c))이다. 그리고, 인공토양내 기공에서의 확산을 수식으로 나타내면 아래 식(6)과 같다.

$$\frac{\partial C_{aq}}{\partial t} = \frac{D_{app}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{aq}}{\partial r} \right) \quad (6)$$

이때

$$D_{app} = \frac{D_p}{1 + \frac{\rho_g}{\varepsilon_i} [K_F n C_{aq}^{n-1}]} \quad (7)$$

$$D_p = K_r \frac{D_{aq}}{\chi} \quad (8)$$

이며,

$$C_{aq}(z, r, t=0) = C_{aq,max} \quad (9a)$$

$$\frac{\partial C_{aq}(z, r=0, t)}{\partial z} = 0 \quad (9b)$$

$$C_{aq}(z, r=R, t) = \frac{C_v(z, t)}{H_c} \quad (9c)$$

이 성립한다. 이때 C_{aq} 는 액상에서 유기화합물의 농도[g/cm³]이며, D_{app} 는 유기화합물의 apparent diffusion coefficient[cm²/min], r 은 토양입자의 반경방향, D_p 는 유기화합물의 기공확산계수[cm²/min], ρ_g 는 토양입자의 밀도[g/cm³], K_F 는 토양입자내 기공에서의 프로인들리히 평형계수[(g/g)/(g/cm³)ⁿ], n 은 프로인들리히 지수[-], K_r 은 restrictivity factor[-], D_{aq} 는 액상 확산계수[cm²/min], χ 는 tortuosity factor[-], $C_{aq,max}$ 는 액상에서의 최대농도[g/cm³], R 은 토양입자의 반경[cm], H_c 는 헨리상수[-]이다.

II. 실험

본 연구에서 시료로 인공토양이 사용되었다. 실제토양은 복합적인 요인이 작용하여, 여러 가지 혼합 요인을 분리하여 분석하려는 본 실험 목적에 부합하지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 미세 기공이 없어 흡착능이 작은 glass bead로부터 sand와 흡착능이 강한 molecular sieve 등의 인공토양을 사용하였다. 인공토양에서의 흡착 및 탈착현상의 규명을 위하여 헨리 상수, 점도, 밀도, 생분해도, 용해도 등의 값들이 상대적으로 차이를 보이는 물

질인 톨루엔, 메틸에틸케톤 (methyl ethyl ketone, MEK) 과 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene, TCE) 등 세 종류의 유기화합물을 오염물질로 선정하였다. 본 실험에서 충전층 반응기는 직경 2cm, 높이 10cm인 것을 사용하였다.

인공토양에 포함되어 있을지도 모르는 기존의 유기화합물을 제거하기 위해 인공토양을 아세톤으로 세척한 후 100°C에서 10시간 이상 오븐에서 건조시켰다. 인공토양을 충전층 반응기에 충전시키면서 오염물질과 물을 시린지와 피펫을 사용하여 흡착시키고 양을 측정하였다. 그리고, 오염물질의 손실을 적게 하기 위해 빠른 시간내에 충전층 반응기를 실험 장치에 연결하였다. 유량을 일정하게 유지하여(30ml/min) 질소를 연속적으로 흘려주면서 출구에서의 오염물질 배출농도를 단위 시간마다 GC로 분석하였다³⁾.

III. 결과 및 토론

식(2)와 (4a)~(4c)를 무차원화하면 각각 아래 식(10), (11a)~(11c)가 된다.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{D_L}{RLv_z} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (10)$$

$$C(Z, \theta=0) = 1 \quad (11a)$$

$$C(Z=0, \theta) = \frac{D_L}{Lv_z} \frac{\partial C(Z=0, \theta)}{\partial Z} \quad (11b)$$

$$\frac{\partial C(Z=1, \theta)}{\partial Z} = 0 \quad (11c)$$

식(5)와 (6), 그리고 (9a)~(9c)를 무차원화하면 각각 아래 식 (12), (13), (14a)~(14c)가 된다.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{D_L}{RLv_z} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{kL}{Rv_z} \left(C - \frac{C_v^*}{C_{v, \max}} \right) \quad (12)$$

$$\frac{\partial C_{AQ}}{\partial \theta} = \frac{LD_{app}}{v_z R^2} \frac{1}{X^2} \frac{\partial}{\partial X} \left(X^2 \frac{\partial C_{AQ}}{\partial X} \right) \quad (13)$$

$$C_{AQ}(Z, X, \theta=0) = 1 \quad (14a)$$

$$\frac{\partial C_{AQ}(Z, X=0, \theta)}{\partial Z} = 0 \quad (14b)$$

$$C_{AQ}(Z, X=1, \theta) = \frac{C_{v, \max}}{C_{aq, \max}} \frac{C(Z, \theta)}{H_c} \quad (14c)$$

이때 $C=C_v/C_{v, \max}$, $\theta=(v_z/L)t$, $Z=z/L$, $C_{AQ}=C_{aq}/C_{aq, \max}$, $X=r/R$ 이다.

수분이 없는 sand가 톨루엔으로 오염되었을 경우 SVE 공정을 적용하여 탈착 속도를 측정하였다. 이 결과에 의하면 토양과 톨루엔의 탈착 관계식이 톨루엔의 잔존농도에 따라 달라진다. 즉, 본 연구에서 적용한 sand와 톨루엔의 흡착관계식인 식(1)에서 초기에는 $N=1$ 의 값을 가지나, 어느정도 오염물질의 농도가 낮아진 후에는 $N=0.95$ 의 값을 가지는 것으로 나타났다. 그리고, 불포화토양, 즉 오염물질과 물이 공존하는 계에서 유기화합물을 SVE 공정으로 제거할 경우 반응기를 통과하는 기체의 흐름에 의한 오염물질의 확산 현상이 오염물질의 제거 속도를 지배하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 실험결과와 함께 Fig.1과 Fig.2에 나타내었다.

본 연구에서는 앞 절의 실험 부분에서 서술한 대로 모델 시스템으로 인공토양 (glass bead, sand, molecular sieve)과 유기화합물 (톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌)을 선택하여 수분의 존재 유무에 따른 탈착 현상을 실험으로 관찰하였으며, 오염물질의 제거속도를 지배하는 현상에 대한 해석을 시도하였다.

이 결과는 유기화합물로 오염된 토양을 SVE 공정에 의하여 정화할 경우 기초자료로 이

용될 수 있다.

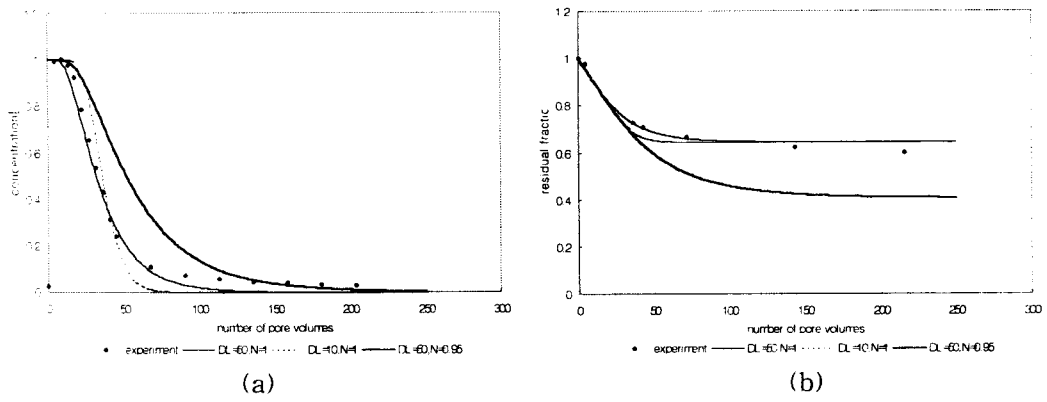
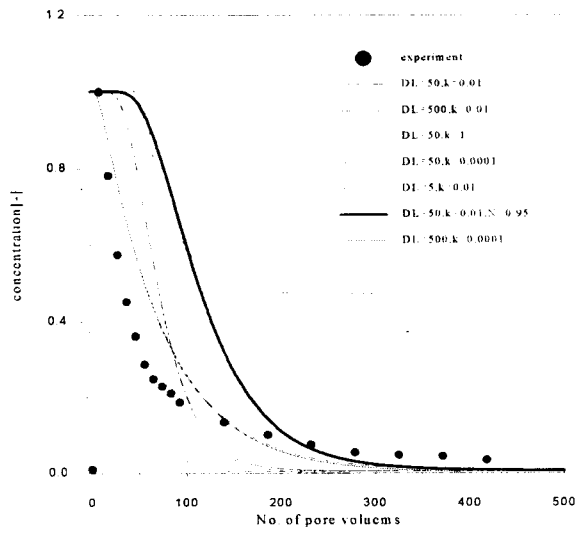


Fig.1. Experiment and simulation: desorption of toluene from sand with water content 0
 (a) effluent concentration (b) residual fraction.



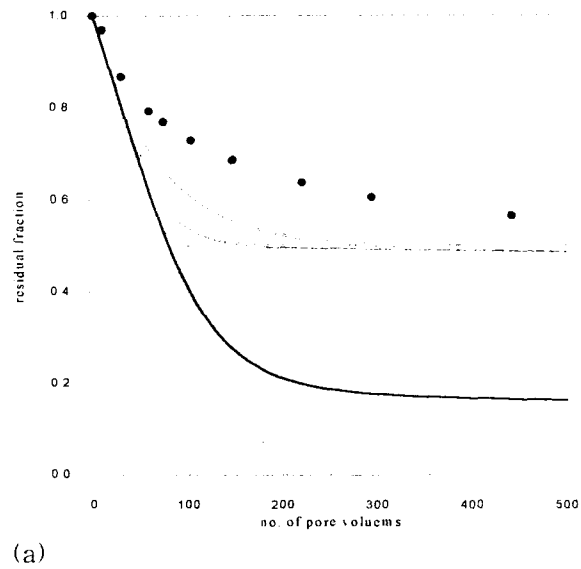


Fig.2. Experiment and simulation: desorption of toluene from sand with water content 0.22 (a) effluent concentration (b) residual fraction.

참고문헌

- 1) Spurlock, F. C., Huang, K. and Genuchten, M. T. V. "Isotherm Nonlinearity and Nonequilibrium Sorption Effects on Transport of Fenuron and Monuron in Soil Columns," *Environ. Sci. Technol.* **29**(4), pp1000-1007 (1995).
- 2) Werth, C. J., and Reinhard, M. "Effect of Temperature on Trichloroethylene Desorption from Silica Gel and Natural Sediments. 2. Kinetics," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(3), pp697-703 (1997).
- 3) 이병환, 토양증기추출법을 이용한 유기화합물의 제거효율에 관한 연구, 공학석사학위논문, 서울대학교 화학공학과(1997).