

열탈착공법을 이용한 오염지역 복원기법

동 중 인

(서울시립대학교 환경공학부)

연구 목적

- 토양정화에 있어 열탈착/소각의 광범위한 적용성과 유연성에도 불구하고 운전변수와 대상유기화합물의 물질전달특성에 관련한 프로세스가 가지고 있는 제한요소, 승온된 토양매체상을 통한 유기오염물질의 물질전달원리등은 거의 알려져 있지 않음
- 연구의 목적 : 열적처리기술 개발을 위한 기초연구로서 실험과 모델개발을 통해 열전달을 이용하여 오염물질이 상 분리되는 저온 열탈착 토양층의 물질전달 원리 및 대상유기물질의 물질전달 특성, 운전변수별 대상오염물질의 적정운전조건을 찾고자 함
- 본 연구에서 행한 실험은 크게 나누어 4가지로 분류
 1. 토양 성분분석 실험
 2. 크로마토그래프 반응분석 실험
 3. 물질전달 모델개발을 통한 물질전달
 4. 토양층상 오염물질 전달실험
 5. 로타리킬른 시스템 적용성 분석

토양 성분분석 실험

1. 토양의 특성 및 관련연구

- 토양은 무기물질, 공기, 물 및 다양한 유기물질등으로 구성된 복합물질
- 토양의 주 구성성분 : Si, Al, O, Fe와 그들의 화합물
- 토양의 구조 : 대부분 일정한 형태를 가지며 사면체의 실리카 형태와 팔면체의 알루미늄 수화 형태
- 토양은 구성성분 및 수분함량에 따라 다양한 물리적·화학적 현상을 나타냄
- 토양의 구성성분 : 점토층의 알루미늄 실리카층은 여러가지 방법으로 반응의

축매역할을 함

- 토양성분의 다양성 때문에 토양 속의 유기물 함량은 분산계수 및 유기물의 흡착을 지배하는 중요한 변수로 여겨짐
- 점토와 같은 공극성 물질이 모래와 같은 비공극성 물질보다 느린 탈착곡선을 보이며, 오염토양으로부터 탈착에 있어 온도가 가장 중요한 변수
- 흡착 데이터로 판단하건데 Langmuir 등은 모델보다 Freundlich 등은 모델을 따르며 대개 물리적 흡착을 나타냄
- 토양층 두께가 깊어질수록 탈착속도는 느림

2. 실험 방법

- 입도와 물리적 성분비는 표준망체와 피펫분석장치를 이용.
- 피펫분석장치는 Stoke's law을 이용한 것으로 Pipetting은 0.02mm(20 μ)와 0.002mm(2 μ)의 입자에 대하여 행하는데 20 μ 입자는 10cm 깊이에서 2 μ 입자는 5cm 깊이에서 온도에 따른 기준하강시간이 지난 후 바로 25ml를 Pipette으로 뽑아냄
- 토양매체의 화학적 원소분석은 X선 형광분석기를 이용
- 비 표면적은 BET 표면적 측정기를 사용, 진밀도는 Auto Sorb로 측정.

3. 실험 결과

3.1 실험대상 시료의 물리적 성분 구성비

Component	Portion of Mass (%)
Very Coarse Sand	18.86
Coarse Sand	6.22
Medium Sand	5.86
Fine Sand	1.63
Very Fine Sand	7.90
Clay	18.17
Silt	31.53
Organic Component	9.88
Total	100

3.2 실험대상 시료의 물리적 성상

물리적 성분	특성치
Intraparticle porosity	0.11
Surface Area	17 m ² /g
Soil bed overall density	0.90 g/cm ³
Interparticle porosity	0.55

3.3 실험대상 시료의 입도 분포

Particle diameter (mm)	Mesh size no.	Mass (%)
2.000	<10	25.23
"	10	10.57
1.000	18	5.08
0.500	35	5.18
0.250	60	4.82
0.212	70	1.35
0.045	325	6.56
"	> 325	42.21
Total		100.00

3.4 실험대상 시료의 원소분석 결과

Element	Portion of Mass (%)
Si	56.90
Al	25.55
Fe	6.77
Ti	0.73
Mn	0.05
Ca	0.29
Mg	0.92
K	8.08
Na	0.66
P	0.05
Total	100

크로마토그래프 반응분석 실험

1. 이론적 고찰

- 칼럼내 및 토양입자의 부분(Shell)의 2개의 물질수지식 및 경계조건 세움
- 물질수지식 및 경계조건을 라플라스 변환
- Van der Laan's theorem 및 L'Hopital'rule 적용
- 1차 모멘트식을 유도

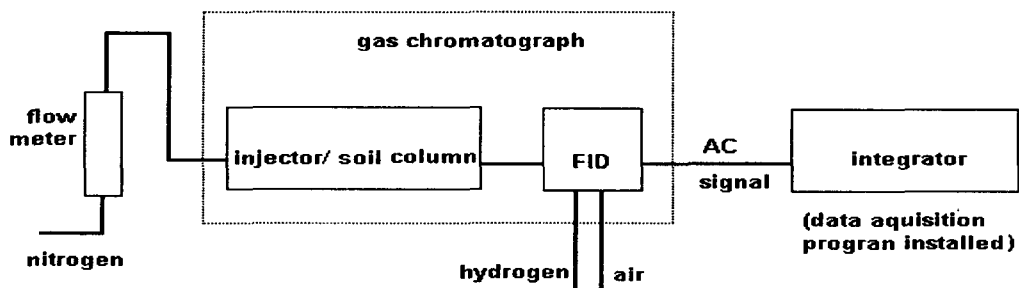
$$\mu_1 = \frac{\tau}{2} + \frac{L}{V} \left(1 + \frac{1 - \theta_b}{\theta_b} \frac{3}{R_p} K_b \right) \quad (1)$$

- 반트호프식

$$\frac{K}{T} = \left[\frac{K}{T} \right]_0 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta H_0}{RT} \right] \quad (2)$$

평형상수는 1차 모멘트식으로 구하고 $\ln(K/T)$ vs $1/T$ 의 그래프 기울기로부터 흡착열 산정 가능

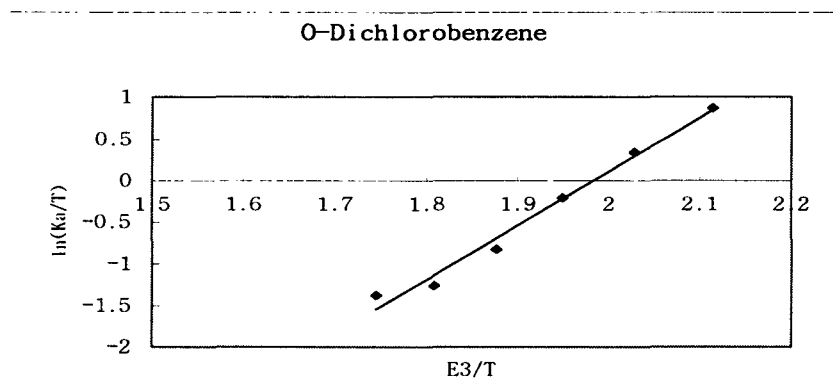
2. 크로마토그래프 반응분석 실험장치 및 방법



- 구성 : 시료주입부, 가열오븐, 토양칼럼, 감지장치
- 방법 : 칼럼온도를 목표온도로 올려놓은 다음 오염물질을 주입하여 반응한 크로마토그램의 평균체류시간과 분산 분석
- 대상물질: Toluene, n-heptane, Benzene, o-xylene
o-dichlorobenzene, TCE, PCE

3. 크로마토그래프 반응분석 결과

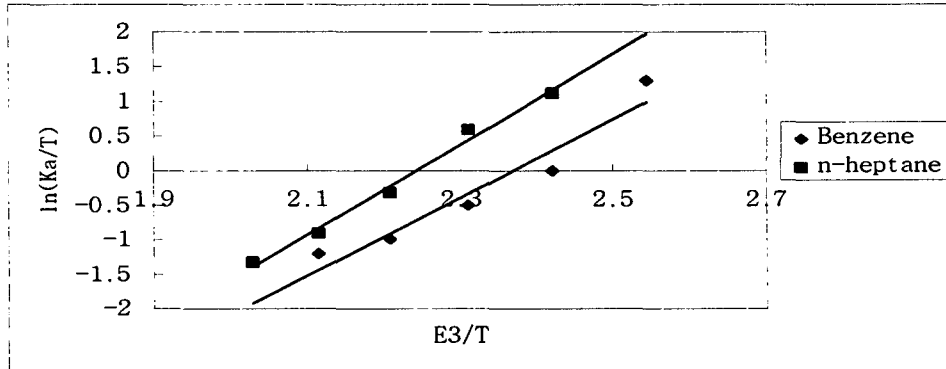
- 평형상수의 온도의존성



4. 흡착열 산정결과

- 흡착열과 증발잠열의 비교

(증발잠열의 2~3보다 작으면 물리적 흡착으로 판단)

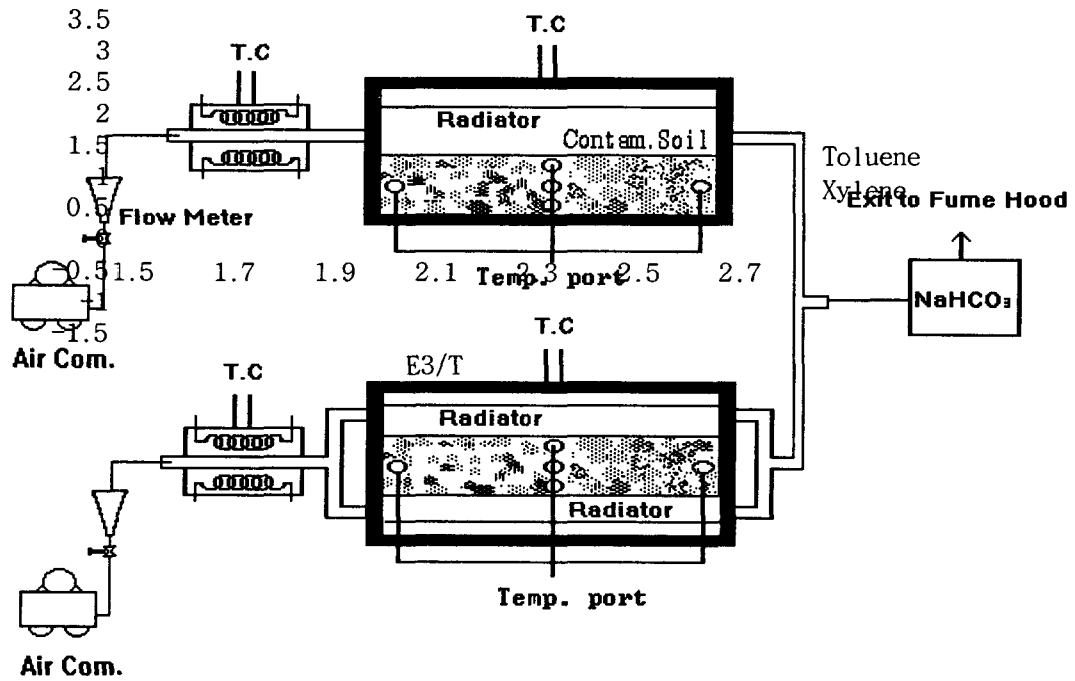


대상물질	T_b (°K)	T_c (°K)	P_c (atm)	T_{br}	L_{vb} (kcal/gmol)	$(-\Delta H/R)^*$ E-03 °K	$-\Delta H$ kcal/gmol
Toluene	383.6	591.8	40.5	0.65	7.94	4.47	8.87
n-heptane	371.6	540.3	27.0	0.69	7.57	6.02	11.96
Benzene	353.0	562.2	48.3	0.63	7.28	6.11	12.14
o-dichloro -benzene	447.1	729	40.8	0.61	8.30	5.16	10.25
o-xylene	417.0	630.3	36.8	0.66	8.72	6.96	13.82
Trichloro- ethylene	359.7	572	49.8	0.63	7.51	5.65	11.23
Tetrachlor oethylene	394.0	620.2	47.0	0.64	8.24	5.55	11.03

물질전달 기전 실험

1. 물질전달 기전 실험장치

- 목적 : 오염물질별 토양층상 물질전달 모델링 및 적정운전조 건을 찾기 위함
- 구성 : 공기공급장치, 유량계, 공기예열 장치, 열탈착장치 등
- 재질 : 스테인레스
- 장치내부용적 : 가로 10cm × 높이 11cm × 길이 21cm
- 2종류 반응기 제작실험 : 토양층의 한쪽면만 가열하는 반응기 형태 및 토양층의 양면을 가열하는 반응기 형태



- 토양층 두께별 온도측정 및 Sampling 가능

2. 물질전달 기전 실험방법

- 탈착용 승온가스 : 청정공기
- 반응기내부 및 토양내부 온도측정 : K-Type Thermocouple
- 실험대상시료 : 서울시립대학교 배봉산 주위 토양 청정토양으로 만듦
- 오염방법 : 오염물질 1%(wt%)를 토양과 1시간 잘 혼합한후 24시간 정체
- 대상오염물질 : o-dichlorobenzene, n-heptane, PCE
- 운전변수 : 탈착온도, 운반가스량, 처리시간, 매체층의 두께

탈착온도 : 140 ~ 330℃

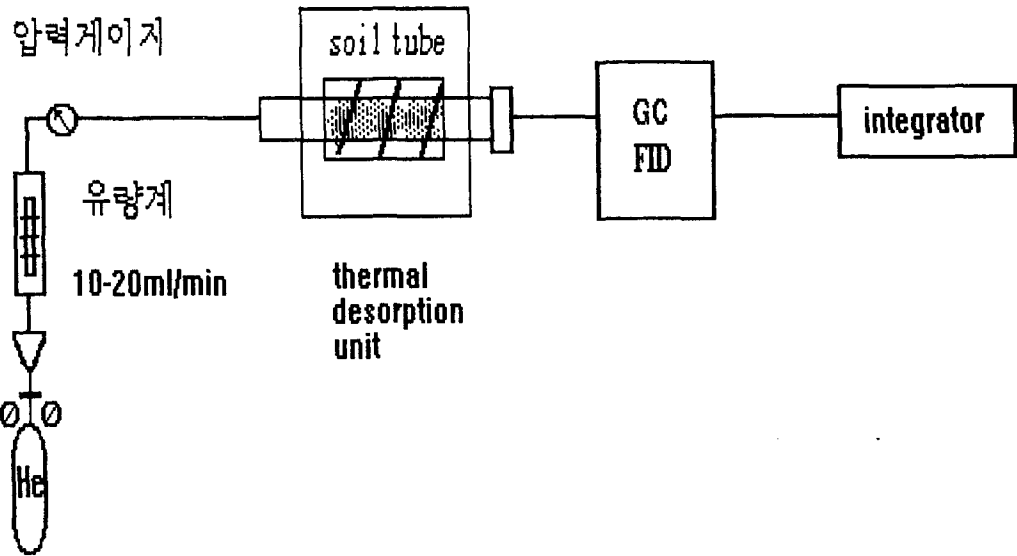
운반가스량 : 100 ~ 400 cc/min

처리시간 : 1 ~ 3시간

매체층 두께 : 1 ~ 10cm

- 매체시료 직경 : 0.71 ~ 0.50mm

3. 오염매체 분석시스템



- 구성 : 헬륨가스, TDU, GC-FID, Integrator
- 처리전·후 시료를 Pyrex 튜우브에 Sampling하여 TDU장치에 넣어 320°C에서 탈착하여 오염물질을 탈착하여 GC-FID 들어가게 함으로서 정량

토양층상 물질전달 실험

1. 토양층상 물질전달 모델개발

- 모델은 1차원 물질전달 시스템을 모사하기 위한
경계조건은 토양층 상부 및 하부층

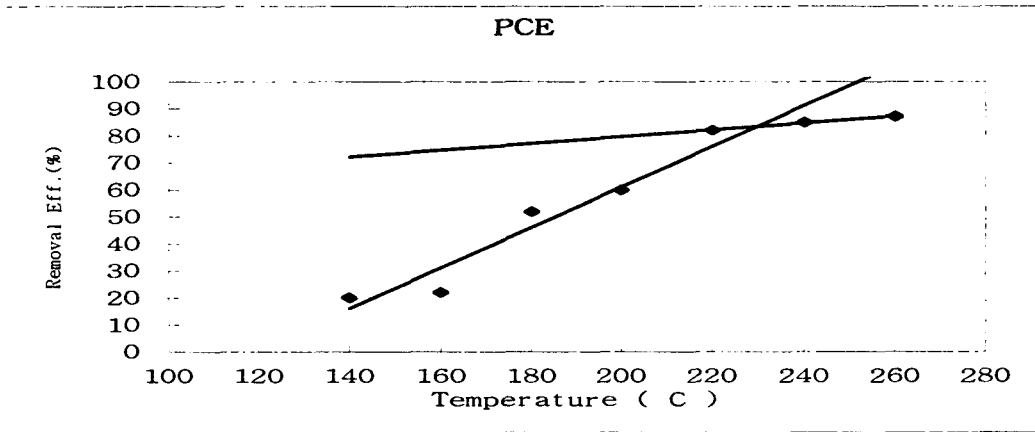
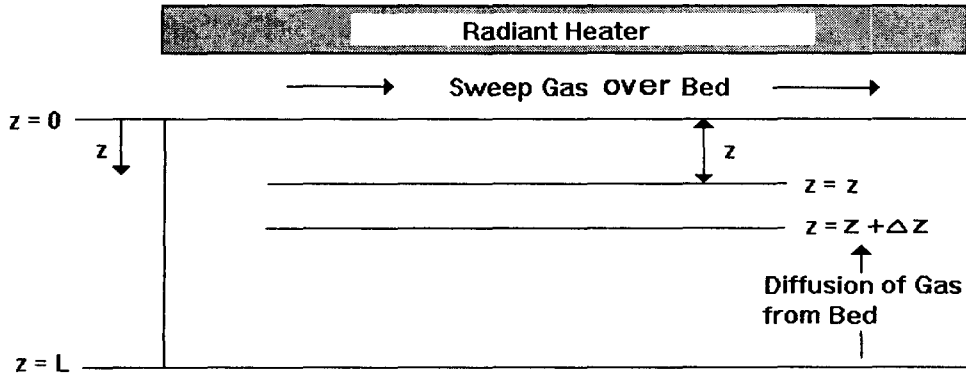
2. 한방향 토양층 탈착모델 개념

- 토양층상 물질수지식을 세워보면

$$\epsilon \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} = - \frac{\partial N_A}{\partial Z} \quad (1)$$

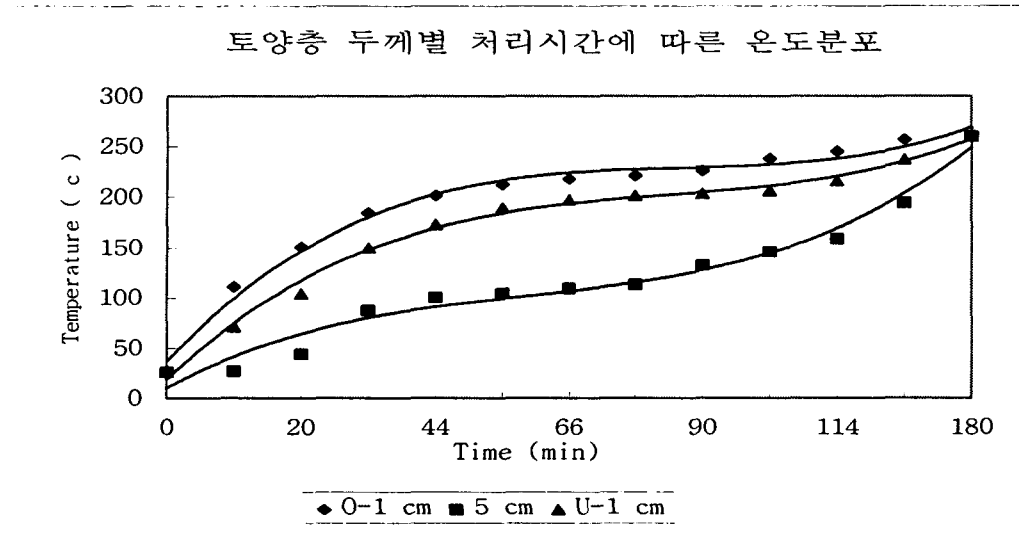
$$N_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial Z} \quad (2)$$

3. 온도 변화에 따른 오염물질 제거효율

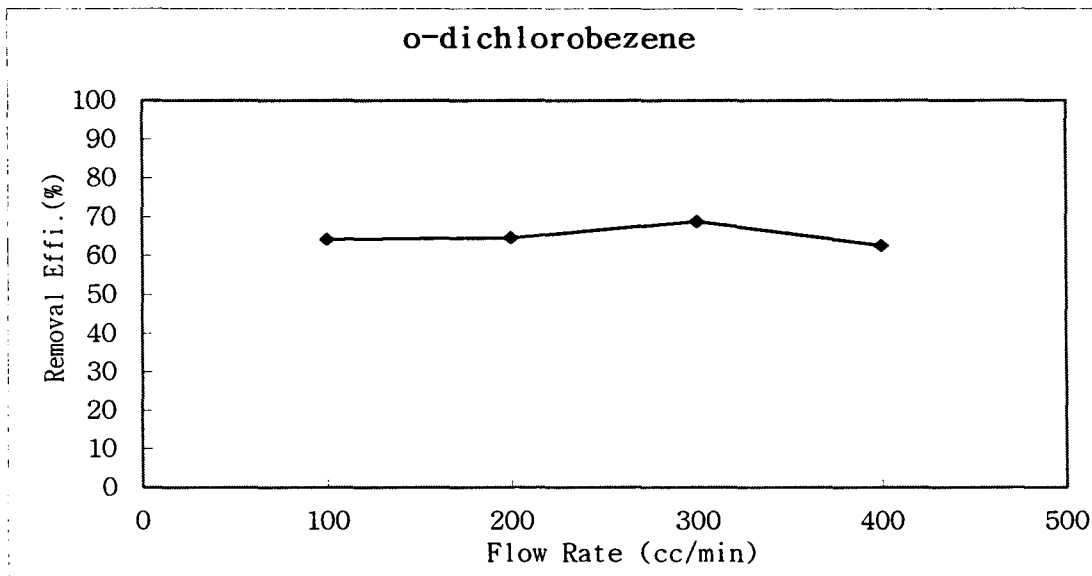


4. 토양층 두께별 처리시간에 따른 온도변화

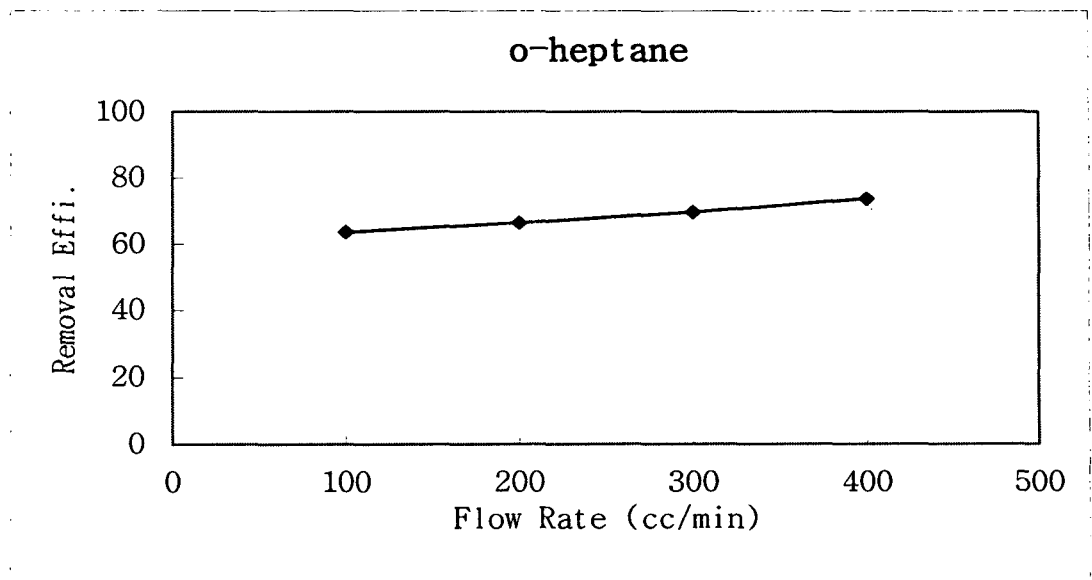
O-1: 위로부터 1 cm 깊이 U-1: 아래로부터 1 cm 깊이
 목표처리 온도 : 260℃



5. 탈착용 운반가스 유량 변화에 따른 제거효율

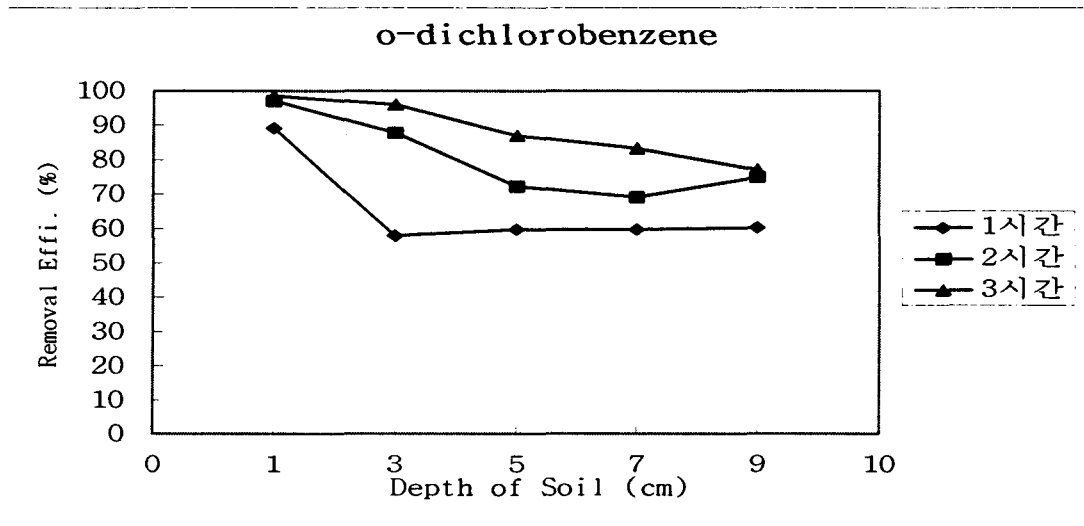


- 토양층 두께: 2.8 cm
- 한쪽방향 물질전달
- 1시간 운전
- 운전온도 310℃

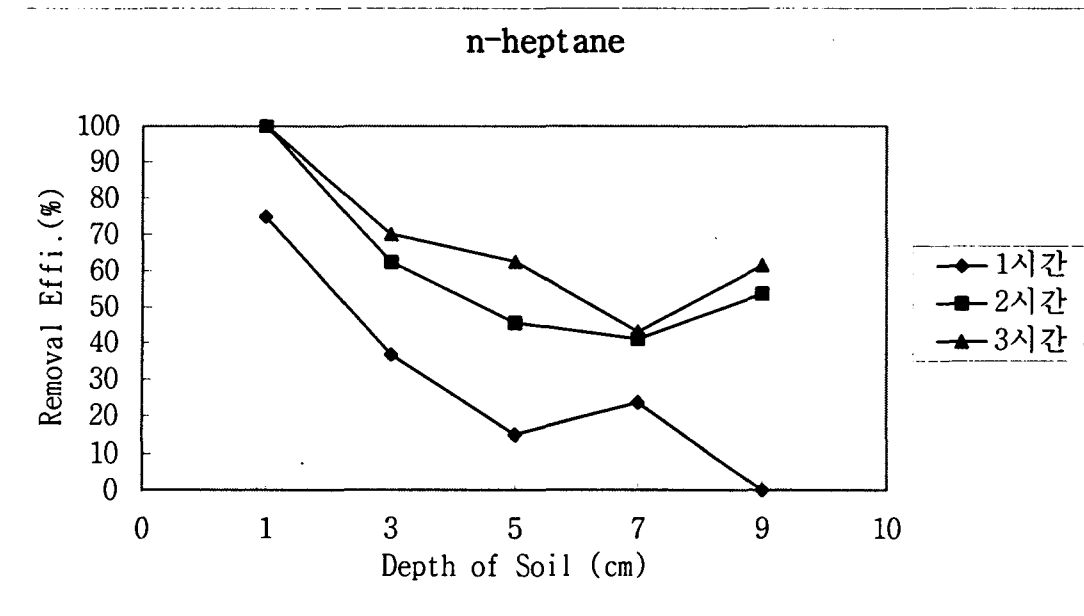


- 토양층 두께: 2.8 cm
- 한쪽방향 물질전달
- 1시간 운전
- 운전온도 190℃

6. 한방향 물질전달장치로부터 토양층 두께별 처리시간에 따른 처리효율 변화



· 한방향물질전달 장치 · 토양층 전체두께: 10 cm
 · 운반가스 온도: 310℃



· 한방향물질전달장치 · 토양층 전체두께: 10 cm
 · 운반가스 온도: 260℃

6. 결 론

- 크로마토그래프 반응분석 실험을 행하여 흡착열을 산정하였으며 흡착은 물리적 흡착으로 판단, 평형상수는 온도에 대하여 로그적 직선성을 나타냄
- 양방향, 한방향 물질전달장치에서 오염물질별 적정운전조건을 찾아냄. 운반가스량 변화에 따른 처리효율의 영향은 크지 않으며, 주로 열전달이 오염물질 지배하는 제한요소로 판단
- 적정온도조건을 살펴보면, o-dichlorobenzene의 경우 310℃이상, o-heptane은 210℃이상, PCE의 경우 240℃이상
- 토양층 두께별 처리효율은 저온에서 고온으로 갈수록, 처리시간이 증가할수록 처리효율의 차가 줄어들음
- 양방향 및 한방향 물질전달장치 처리효율 비교해 보면 양방향 물질전달장치의 처리효율이 높게 나타남
- 열탈착효율 예측결과 운전조건 특히 온도 설정 조건차이에 따라 약간의 차이가 있으나 실험결과치와 비슷한 경향을 나타냄. 모델식을 세워 o-dichlorobenzene 및 n-heptane의 확산계수를 산정하였음. (o-dichlorobenzene ; $0.225 \text{ cm}^2/\text{min}$, n-heptane ; $0.0675 \text{ cm}^2/\text{min}$)

오염토양처리용 로타리킬른시스템 적용성분석

1. 서 언

- 로타리킬른은 고형폐기물의 소각과 액상 및 기체상폐기물의 열분해에 광범위하게 사용
- 킬른의 장점 : 공정이 간단하고 폐기물의 체류시간 조절이 가능, 소각시 효율적인 난류에 의한 공기와의 접촉이 좋음. 소각 전처리가 크게 요구되지않고 소각 속도 조절이 용이.
- 킬른의 단점 : 연소 가스중 분진 함량이 높고, VOCs의 연소시에 후연소기가 필요하다. 킬른의 길이에 따른 연소조건이 변화하고 무기물처리를 위한 고온소각시(슬래그 생성온도) 금속킬른의 수리비용이 증대.
- 휘발성 반 휘발성 유해 유기물질 처리용으로 킬른을 적용시 이러한 제한요소를 극복하기 위한 대책에 연구의 초점.

2. 실험방법 및 장치구성

- 시험 대상 시료토양의 특성은 위의 토양성분측정시험 결과와 동일하다
- 오염방법 : 처리대상 토양매체의 1wt%의 오염물질과 혼합. 1일간 정체하여 대기과 평형상태에 도달하였을 때 실험대상시료로서 사용.
- 오염물질은 산업체에서 다량 발생하는 휘발성 물질 2종과 반휘발성 물질 한 종을 선정하였다.

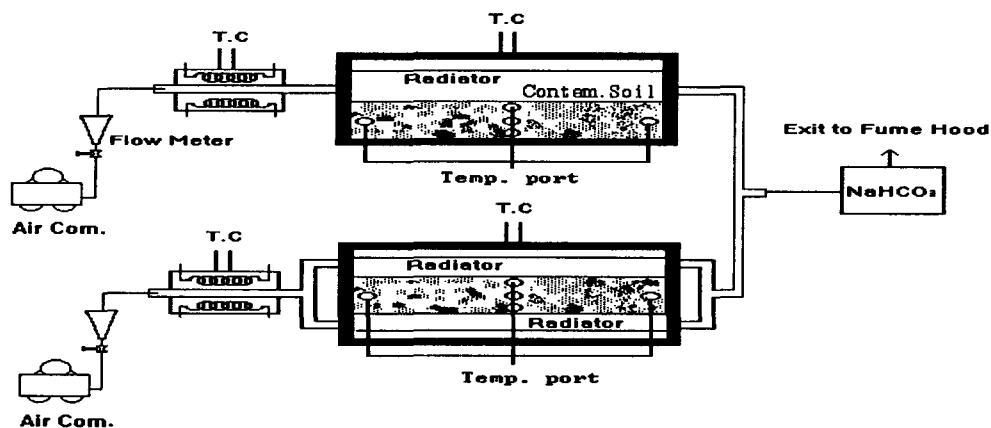
Physical constants of selected contaminants

Compound	Empirical Formula	Molecular Weight	Vapor Pressure (mmHg) at 20°C	B.P (°C)	Density at 25°C (g/cm ³)	Viscosity (mPa/s) at 25°C	Polarity
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	92.13	20	110.6	0.866	0.560	Non
o-dichloro-benzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.01	5	174.1	1.300	1.324	Non
Tetrachloro-ethylene	C ₂ Cl ₄	165.85	20	121.0	1.622	0.844	Non

3. Batch식 토양탈착실험

- Batch식 열탈착장치 재질 : 스테인레스로 제작
- 장치내부 용적 : 가로 10cm × 높이 11cm × 길이 21cm
- 실험방법 : 반응기의 온도를 목표처리온도로 올려놓은후 batch식으로 토양을 투입하여 처리시간별로 토양층 두께별 토양입자를 샘플링하여 토양상에 남아있는 유기물의 양을 분석하여 정량화함

Batch식 토양탈착 실험장치



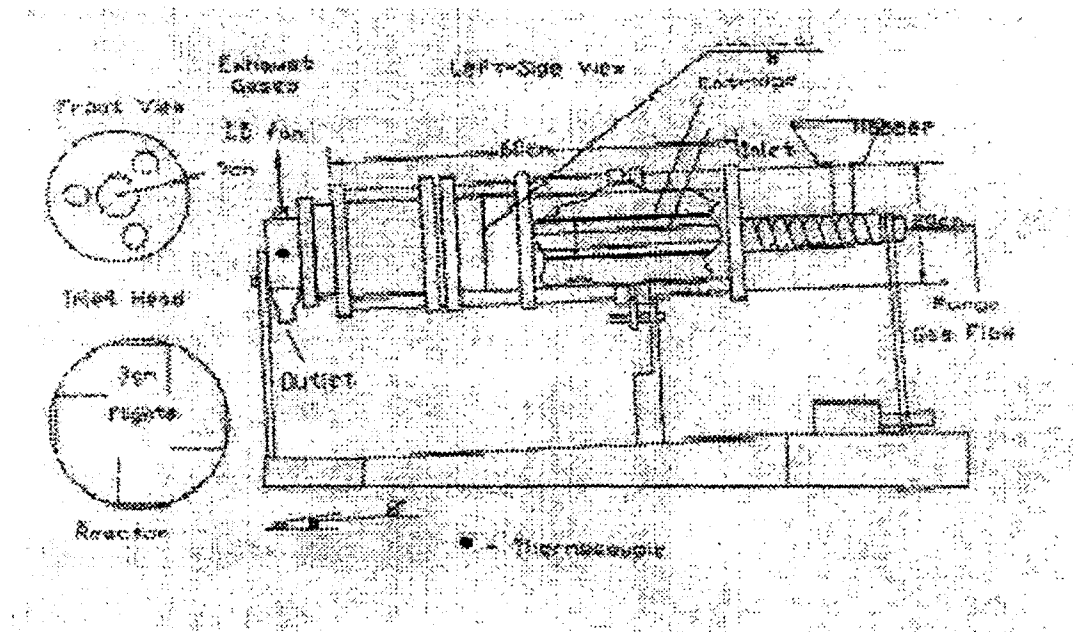
4. 연속주입식 로타리킬른 탈착실험

▶ 실험장치구성 : 로타리킬른 열탈착장치로 주입부, 로타리킬른 회전탈착부, 토양 배출부, 탈착가스배기부, 분석부분 등으로 구성됨

▶ 실험방법

- 처리대상 시료를 일정량씩 스크류 주입장치를 통해 주입
- 100℃로 예열시킨 공기를 3L/min으로 킬른 본체로 주입
- 로타리킬른 본체안은 토양과 가열공기와의 혼합을 크게 하기 위해 킬른내 L자형 날개(Flights)를 달아 승온가스와의 접촉시간 및 혼합율을 최대한 늘림
- 킬른의 회전속도를 조절함으로써 체류시간을 변화시키면서 온도별로 처리효율 실험을 실시함
- 오염토양은 킬른내에서 열탈착시키며 배출구를 통해 배출하며 배가스는 후드를 통해 대기로 배출시킴
- 처리된 토양은 샘플링을 하여 GC FID를 이용해 토양내에 남아있는 오염물질의 양을 정량화하여 처리효율을 분석

▶ 로타리킬른 열탈착장치



▶ 로타리장치 제작 특성

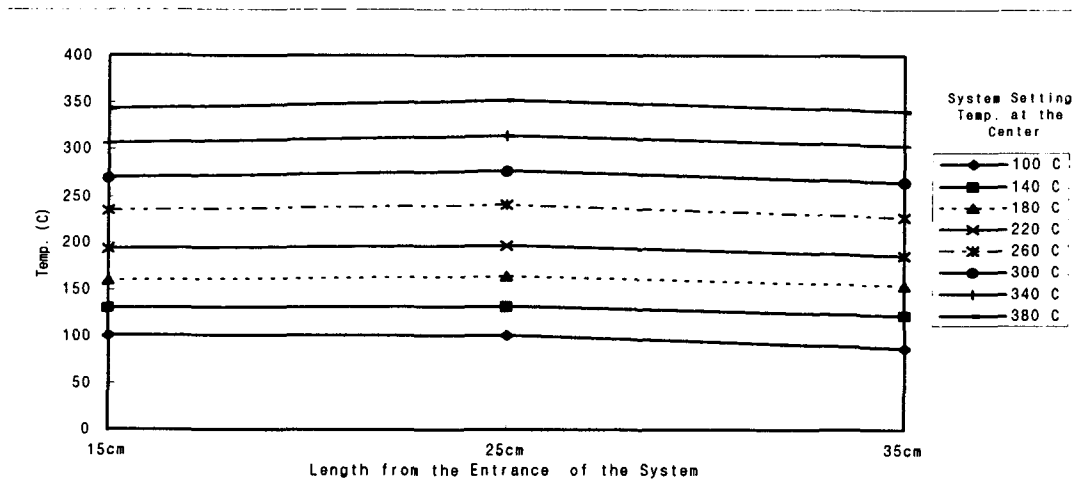
- 공기에열기 : 가열된 공기 공급
- 가열방법 : 전기히터를 이용하여 처리온도 유지
- 시료채취 : 주입전, 처리후 지점에서 샘플링 가능
- 회전방법 : 본체 고정부위와 회전로와의 접촉부위는 트러니언을 이용
- 회 전 력 : Grit Gear를 이용
- 내부구조 : ㄴ자 Flight(승온가스와의 접촉면적을 최대로 함)
- 반응기내 및 토양내부 : 온도 측정 가능
- 경사 : 조정 가능

5. Operating Conditions

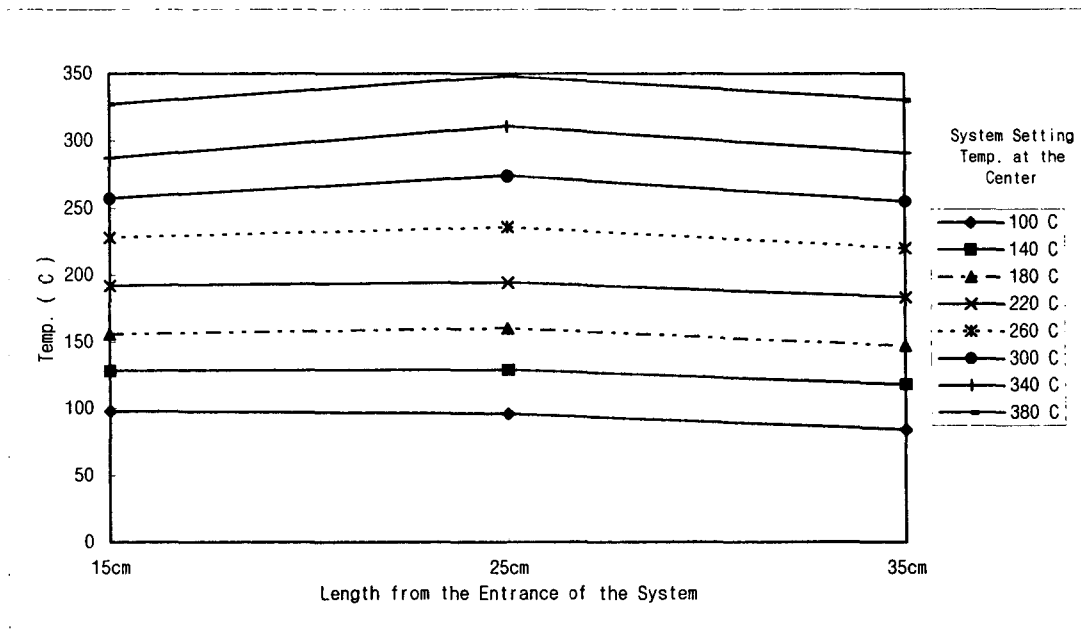
운 전 변 수	범 위
주 입 량	1 kg/hr
체 류 시 간	30min ~ 2hr
경 사	8 °
수분함유율	5%
농 도 변 화	10000 ppm
온 도 변 화	100 ~ 400℃
가열공기량	3 l/min

6. 실험결과 및 고찰

처리장치내 온도분포

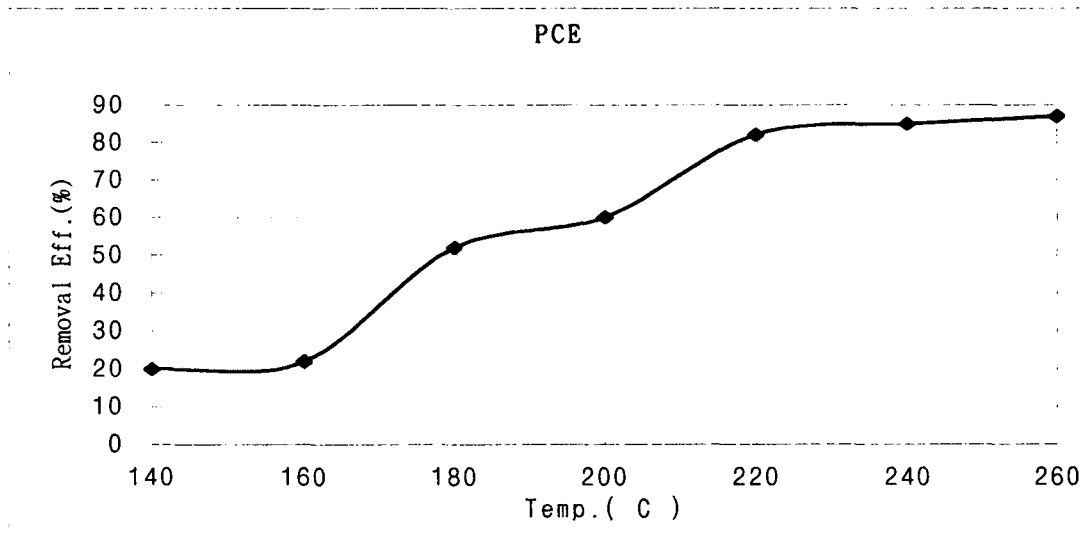


토양속 온도분포

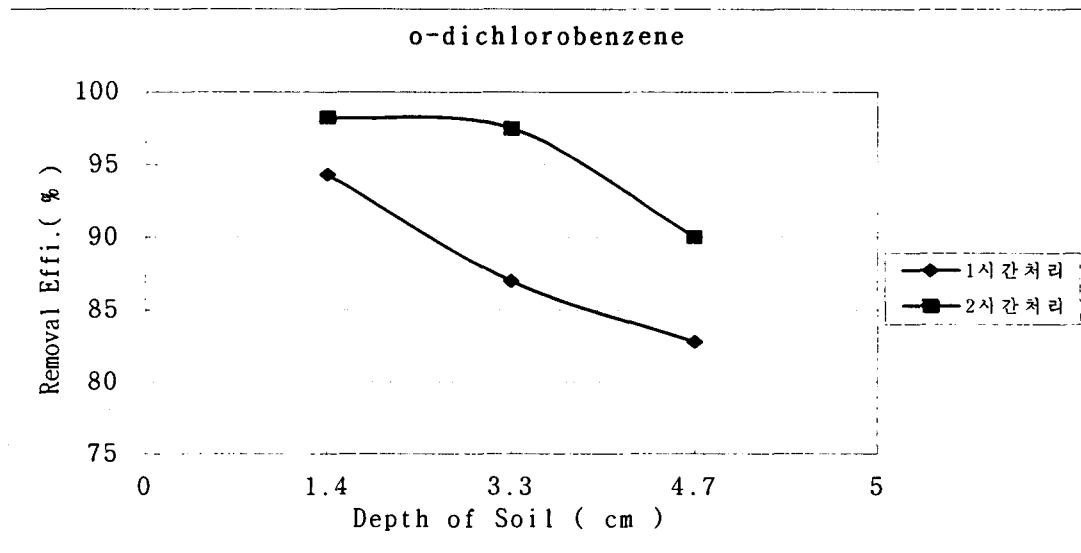


7. Batch Type 장치 실험결과

Desorption Efficiency of PCE

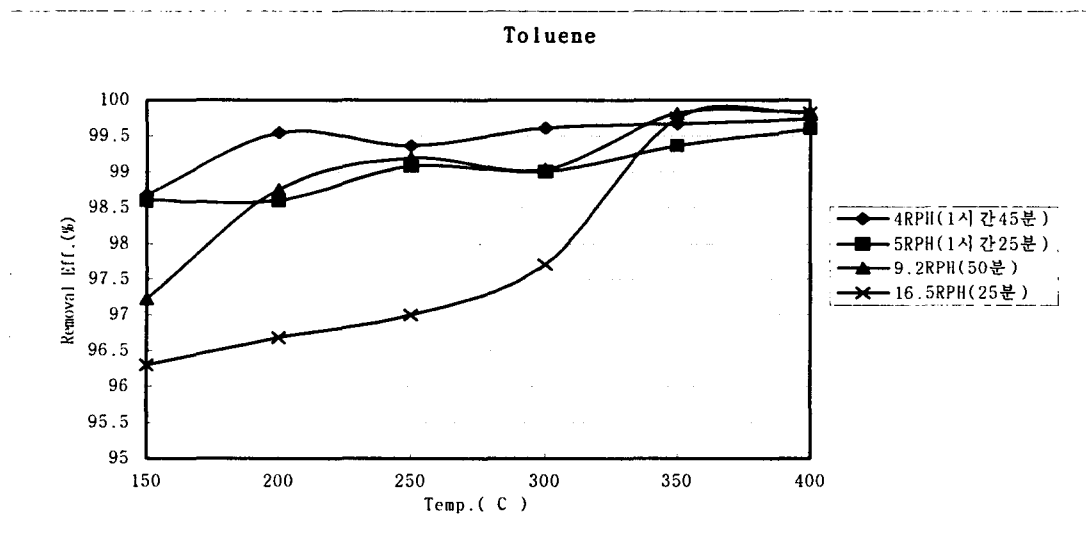


Desorption Efficiency of o-dichlorobenzene

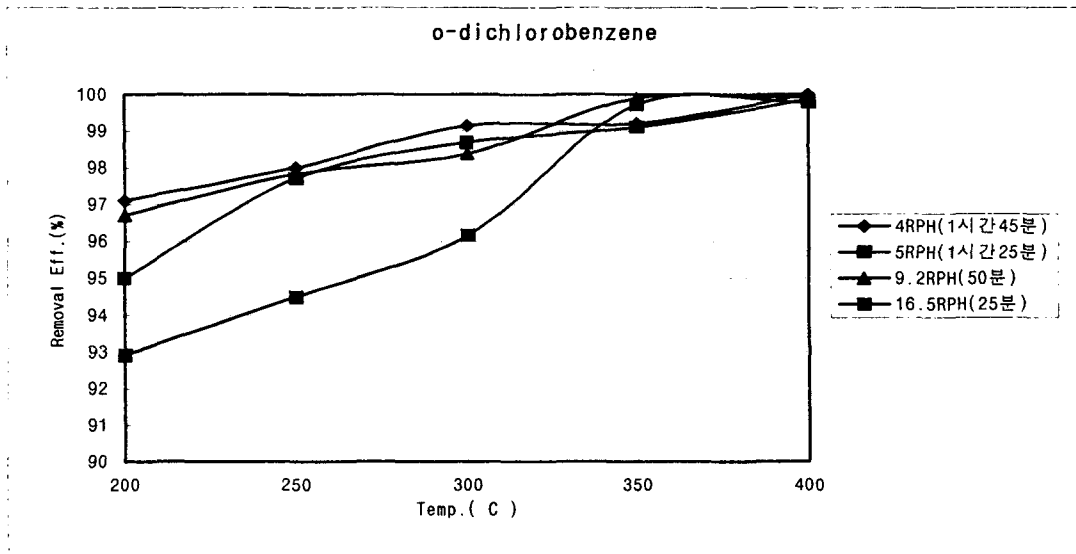


8. 로타리킬른 처리장치 실험결과

Desorption Efficiency of PCE



Desorption Efficiency of o-dichlorobenzene



결론

- 오염된 오염매체로부터 휘발성 유기물질 및 반휘발성 유기물질의 탈착특성 및 처리장치개발을 위한 기초실험을 실시하고 시스템간의 성능을 비교
- Batch식 토양탈착실험치와 로타리킬른장치 모두 오염유기물질의 탈착률은 온도에 민감한 변화를 나타냄
- 장치의 성능을 비교하여 보았을 때 로타리킬른의 처리효율이 Batch식 처리장보다 높게 나타났으며, 특히 낮은 온도범위에서 처리성능의 차이가 두드러지게 관찰됨
- 로타리킬른 실험장치의 경우 토양주입율 1kg/hr, 처리온도 150 ~ 400°C에서 실험한 결과 물질과 온도 및 체류시간에 따라 처리효율이 정도의 차이는 있지만 전체적으로 1시간 이상의 체류시간이면 충분한 열탈착이 이루어진다고 판단됨
- 전체적인 탈착특성 및 성능과약을 위해서는 연속적 실험데이터의 축적이 필요하다고 사료됨
- 본 기초실험 연구결과 로타리킬른을 이용한 저온열탈착기술은 휘발성 유기화합물에 오염된 토양을 처리하는데 있어 적용성이 충분히 있는 것으로 판단됨