

論 文

都市固形廢棄物 및 土壤層에 있어서 非이온性 有害有機 化學物質의 舉動에 관한 研究

(濕潤固形物廢棄物層에 있어서 氣體相 有害有機鹽素化合物을 主對象으로)

Sorption Equilibria and Transport of Gaseous Chlorinated Organic Solvent in Wet Solid Waste Layer

李 東 勳* · 田 中 信 壽**

Lee, Donghoon* · Tanaka, Nobutoshi**

ABSTRACT

Emission of hazardous and volatile organic chemicals from solid waste landfill site was become to important issue because of environmental pollution and health risk by such chemicals. Laboratory batch and continuous experiments were conducted respectively to elucidate isothermal sorption behaviors and transport phenomena (by gas through unsaturated solid waste layer) in wet solid waste-gas system. Source separated and size reduced refuse (bulky waste) and incinerated ash were used after controlling water content, and trichloroethylene (TCE) was chosen among many such chemicals because of its generality among those man-created pollutants. Isothermal TCE sorption equilibria wet solid waste-gas system can be described in linear equation and partition coefficient in this system can be estimated approximately by the simple equation derived from schematic structure of the system.

Transport equation modified by instantaneous equilibrium sorption fraction and kinetic sorption rate (overall mass transfer capacity coefficient) simulated well the column experiment results.

1. 序 論

이른바 선진기술국들의 地下水 및 公共水域이 有害한 有機化學物質의 부적절한 管理에 의해 널리 汚染되어 있는 것이 다수 보고 되고 있다. 많은 유해유기화학물질 가운데서 하이테크산업에

서부터 드라이클리닝업 등의 소규모업소에 이르기까지 安全하고 經濟的인 代替溶劑로서 널리 사용하고 있는 트리클로로에틸렌 (trichloroethylen, TCE), 테트라클로로에틸렌 (tetrachloroethylene), 트리클로로에탄 (1, 1, 1-trichloroethane) 등이 있다. 先進技術諸國들은 이미 發癌性的의 疑感이 있다는 이 물질들에 대한 WHO의 勸告案을 받아 들여 飲料水水質基準을 포함한 각종 法規로 規制하고 있으나, 우리나라에 있어서는 1991년말

* 서울市立大學校 工科大學 環境工學科 助教授

** 北海道大學 工學部 衛生工學科 教授

改定한 廢棄物管理法에 위물질들의 處理·處分 規定이 포함되게 되었고, 飲料水水質基準을 規定하려는 움직임이 있게 된 것은 1993년에 들어와서의 일이다. 그러나 이러한 규정이 制定될 수밖에 없던 배경으로 先進技術諸國에 있어서는 汚染現狀의 現況把握 및 真相糾明을 위한 많은 조사연구가 있었으나, 우리나라의 경우는 아직 그러한 물질에 의한 汚染現況조차 公式的으로 發表된 바가 없다. 따라서 우리나라도 地表水의 極甚한 汚染狀況으로 인한 地下水飲用化趨勢에 있어 이러한 물질들에 관한 조사연구에 많은 관심을 가져야 할 시기에 이르렀다고 할 수 있다.

이러한 揮發性, 非이온성, 生物學的 難分解性 物質로 인한 환경오염현상은 中杉¹⁾ 등이 지적하고 있는 바와 같이 지하수, 土壤汚染 뿐 아니라 동시에 大氣도 汚染시키는 크로스메디아오염을 일으킨다는 것에 주목할 필요가 있다. 오염원과 汚染 經路가 다양하나, 廢棄物埋立處分場은 그러한 물질들의 汚染源의 하나^{2)~6)}로, 浸出水 및 埋立가스에 의해 외부로 漏出되어 오염을 誘發시키고 있다. 본 논문에서는 廢棄物 最終處分場에서 이 물질들이 매립가스에 의해 환경으로 漏出되는 現象을 糾明하기 위한 基礎的 研究의 하나로써 固體相, 液體相, 氣體相의 3相이 존재하는 濕潤 固形廢棄物層에 있어서 TCE등과 같은 물질들이 氣體相에 存在할 때 어떠한 平衡關係를 갖고, 또 그것들이 기체의 흐름과 같이 어떻게 移動, 漏出되는지를 밝히고자 하는데 그 目的이 있다. 이러한 연구는 廢棄物最終處分場에 있어서 환경으로의 누출현상을 이해하기 위한 것 뿐 아니라, 앞으로 더욱 연구되어야 할 都市廢棄物과 産業廢棄物의 混合處分(codisposal)분야에 있어서도 유용한 課題라고 생각한다.

2. 解析方法

2.1. 氣體相-濕潤固形廢棄物間의 分配平衡에 관하여

廢棄物埋立層에 있어서 비이온성 유기화합물의 舉動을 解明하려고 하는 경우, 廢棄物層內에는 3相이 共存하는 不飽和層이 대부분인 점, 또 비

이온성 유기화합물중에는 본 논문에서 다루고 있는 TCE와 같이 높은 揮發性을 갖고 있는 점들을 고려할 때, 이러한 물질의 3相間의 分配現象에 관한 연구가 필요하다.

Chiou 등⁷⁾은 土壤을 이용하여 기체상의 휘발성 비이온성 유기화합물의 收着(sorption)에 관하여 실험을 하였는데, 토양이 乾燥狀態에 가까게 되면 TCE의 收着量이 급격하게 증가하고, 收着等溫式(sorption equilibrium)이 非線形으로 나타나나, 分子가 약간 만이라도 존재하기 시작하면 收着點이 分子에 지배되어 TCE의 收着은 급격히 줄어든다고 하고 있다. 이 현상은 前者가 表面吸着에 의한 吸着量의 급증현상인 데 반해, 後者는 고체중의 有機成分에의 溶解現象에 의한 것이기 때문이라고 설명하고 있다. 본 논문에서 다루고 있는 廢棄物層에는 충분한 水分이 존재하고 있기 때문에 후자와 같은 현상이 기본적인 메카니즘이라고 사료된다.

비이온성, 휘발성 유기화합물의 水-土壤·底質系와 水-各種固形廢棄物系(固-液系)에 있어서의 收着平衡은 다음식과 같이 線形關係에 있고⁸⁻¹¹⁾, 氣-液(水)系에서도 그 관계(헨리법칙)가 成立한다.

$$S = K_p C_L \tag{1}$$

$$C_G = H C_L \tag{2}$$

여기서 S 는 고체상에 있어서의 平衡濃度, K_p 는 固-液間分配係數, C_L 및 C_G 는 각각 액체상 및 기체상에 있어서의 平衡濃度, H 는 헨리상수를 나타낸다. 또, 휘발성비이온성화합물(TCE)의 기체상과 습윤고형 폐기물간의 平衡關係는 식(1)과 같은 선형적형태로 假定한다(실험적 확인에 관해서는 4.1에 기술한다.)

$$S' = K_p' C_G \tag{3}$$

여기서 '표시는 濕潤狀態를 의미하고, 따라서 濕潤廢棄物-氣體相間의 分配係數 K_p' 는 다음과 같이 정의된다.

$$K_p' = \frac{\text{濕潤固體 單位質量당 收着되는 TCE量}(S') [\mu\text{g/g-wet}]}{\text{氣體相中の TCE平衡濃度}(C_G) [\mu\text{g/mL}]} \tag{4}$$

K_p' 와 K_p 및 H 와의 關係를 구하기 위해 氣體

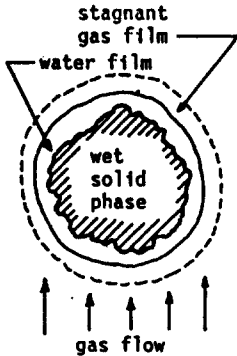


Fig. 1. Schematic structures of gas-liquid-solid phase

相, 液體相, 固體相間的 존재상태에 관한 모델을 Fig. 1과 같이 가정하여 본다. 수분상(水膜)중에 고농도의 용存物質이 존재하고 있는 경우는 分配係數를 조정할 필요가 있어¹²⁾, 그것을 $\gamma_1 K_p$, $\gamma_2 H$ 라고 둔다. S' 는 濕潤廢棄物 單位質量당 收着 TCE양이므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S' = \{(1-w)K_p\gamma_1 + w/\rho_w\} C_G / (H\gamma_2) \quad (5)$$

$$\approx (\gamma_1/\gamma_2) (K_p/H) (1-w) C_G$$

폐기물의 경우는 K_p 가 크기 때문에 $(1-w)K_p\gamma_1 \gg w/\rho_w$ 의 조건이 성립한다. 따라서 S' 는 식 (5)의 아래 식과 같이 近似式으로 나타낼 수 있다. 이 식을 식 (3)과 대치시키면 K_p' 는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_p' = \gamma_c (K_p/H) (1-w) \quad (6)$$

여기서 $\gamma_c \equiv \gamma_1/\gamma_2$ 이고, γ_c 를 보편적으로 구할 수 있으면, K_p' 의 推定은 K_p 및 H 에 의해 가능하다.

2.2. 濕潤固形廢棄物層에서 氣體相 흐름에 의한 TCE의 移動

土壤層 등의 多空體내에서 溶質의 移動은 擴散모델로 표현되고, Jury 등¹³⁾은 그에 관한 수학적 모델을 개발하였다. 그러나 본 논문은 Jury 등의 기본개념을 폐기물 매립층에 적용하기 위한 것으로, 기-액-고체(폐기물)상간의 物質移動速度式이나 分解反應速度式을 적용, 휘발성 유해 물질의 不飽和廢棄物層에 있어서의 基本的 移動方程式을 생각하여 보았다. 그러나 廢棄物層에는 많은 종류의 物質과 形狀이 다른 물질이 들어 있기 때문에 마이크로적으로 보았을 때 物質

移動速度는 廣範圍한 分布를 갖고 있다고 볼 수 있어 無限의 速度를 갖는 瞬間收着과 有限의 速度를 갖는 것이 있다고 보아, 收着速度式을 並列型으로 하였다. 또, 分解速度는 1次反應으로 표현하여 濕潤廢棄物層에 있어서 TCE의 이동을 나타내는 基本式을 無次元化한 형태로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} - \eta \{ f \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} + (1-f)\beta(\tilde{C}-\tilde{S}) \} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tau} = f \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} + (1-f)\beta(\tilde{C}-\tilde{S}) - \kappa \tilde{S} \quad (8)$$

단, $\tau \equiv t/(L/v)$, $\xi \equiv z/L$, $\eta \equiv \rho_{sw} K_p'$
 $(1-\theta_G)/\theta_G$, $\kappa \equiv k(L/v)$, $\beta \equiv K_s a_s (L/v)$,
 $\tilde{C} \equiv C_G/C_G^0$, $\tilde{S} \equiv S'/(K_p' C_G^0)$, $Pe \equiv vL/D$ (9)

C_G^0 는 폐기물칼럼입구의 농도이다.

여기서 η 는 收着能力의 크기를, β 는 收着의 速度를 나타내는 無次元量, f 는 瞬間平衡收着率 (fraction of instantaneous equilibrium sorption), κ 는 TCE分解速度를 나타내는 무차원량이다. 또, C_G 는 기체상중의 농도, S' 는 濕潤固形廢棄物中의 濃度, ρ_{sw} 는 고형폐기물의 濕潤密度, θ 는 濕潤固形廢棄物層의 空隙比를 나타낸다.

液體로부터 습윤고체상으로의 TCE의 物質移動抵抗을 模式的으로 Fig. 1과 같이 3상으로 나타내었을 때, 즉 기체상 유체로부터 TCE가 고체상으로 이동한다고 할 때, 總括物質移動容係數 $K_s a_s$ 의 K_s 는 고체상내에서의 확산을 고체중의 有機物質로의 物質移動係數의 형태로 표현 (k_s)한다면 각 抵抗의 습으로서 다음식과 같이 표현될 수 있다.

$$K_s^{-1} = (k_G \gamma_2 H / \gamma_1 K_p)^{-1} + (k_F / \gamma_1 K_p)^{-1} + k_s^{-1} \quad (10)$$

a_s 는 고체상의 단위질량당의 表面積을 나타내나 폐기물과 같은 混合物에서는 모든 종류의 폐기물 표면이 a_s (물질이동이 일어나는 표면적)가 될지 또는 그렇지 않을지 모르기 때문에 기본적으로 容係數의 형태로 구하는 방법이 있다. 식 (10)에 나타난 氣體相境膜內의 物質移動係數 k_G , 液體相필름內의 物質移動係數 k_F , 固體相內의 物質移動係數 k_s 에 관하여서는 실제로 측정하기 곤

란한 면이 많이 있으나, 각 係數간의 物理的인 意味를 부여하고자 한다면, 기존문헌과 간단한 실험을 통해 다음과 같이 대략적인 값을 평가할 수 있다.

粒子充填層의 研究¹⁴⁾에 의하면 다음과 같은 사항이 밝혀져 있다. $Sc \cdot Re_p \equiv Pe_p \equiv D_p u_0 / D_v < 16$ 의 조건하에서는 유체와 粒子表面은 平衡狀態가 된다. 따라서 유체가 기체이고 Sc 數 ($\equiv \mu / \rho D_v$)가 작은 경우에는 $k_c \approx \infty$ 라고 간주하여도 좋다. 즉 식 (10)에서 $K_s a_s$ 에 영향을 주지 못하여 위 범위 하에서는 식 (10)의 우변 첫째항은 무시하여도 좋을 것이다.

水膜내의 物質移動係數 k_F 는 다음 식에 의하여 평가할 수 있다.

$$k_F = D_V / \delta_F \tag{11}$$

여기서 D_V 는 分子擴散係數를 의미하며, 입경 D_p 의 濕潤球型粒子(含水率 w)의 주위에 水膜이 존재하고 있다(Fig. 1)고 하고, 그 두께 δ_F 는 수막이 얇은 경우에 다음식으로 근사치를 구할 수 있다.

$$\delta_F \approx w(\rho_{sw} / \rho_w)(D_p / 6) \phi \tag{12}$$

단, ρ_{sw} 는 ρ_s 를 고체입자의 眞密度, ρ_w 를 물의 밀도라고 할 때, $\rho_{sw} = \rho_s / [1 + (\rho_s - \rho_w)w / \rho_w]$ 로 구할 수 있고, ϕ 는 수막을 형성하고 있는 水分의 分率이다.

固體相內物質移動容量係數 $k_s a_s$ 값은 실험적으로 구할 필요가 있다. 강렬한 교반상태의 회분식 收着速度실험에서 TCE의 收着速度를 측정된 결과에 의하면, $k_s a_s$ 는 소각재(입경 4.0mm 이하)가 0.25에서 0.46h⁻¹, 파쇄쓰레기는 0.79h⁻¹(입경 4.0mm이하), 비닐은 1.65h⁻¹(10~20mm)이었다(解析法 및 實驗方法은 後術).

流體의 混合擴散係數 D 에 관하여는 粒子充填層내의 流體混合에 관한 研究¹⁴⁾에서 밝혀진 바와 같이 난류역($Re_p \equiv D_p u_0 \rho / \mu \geq 100$)에서는 유체가 기체상, 액체상에 관계없이 $Pe' \equiv D_p u_0 / D$ 는 1~2의 값을 취한다. 한편 流速이 매우 느린 범위($Pe_p < 1$)에서는 흐름에 의한 혼합보다 흐름방향의 分子擴散이 支配的으로 되어, 다음식으로 D 를 추정할 수 있다.

$$D = \epsilon D_V / n \tag{13}$$

中間域($Pe_p \gg 1, Re_p \ll 100$)에 있어서는 기체상제에서는 이러한 조건이 되는 경우가 거의 없으나, 액체상제(수제)에서는 가능하다.

2.3. 定常流길립實驗에 의한 파라메타 $Pe, \eta, \beta, \kappa, f$ 의 決定法

分解速度에 관한 無次元量 $\kappa (\equiv k(L/v))$ 는 폐기물에 의해 분해가 전혀 일어나지 않거나 상대적으로 收着速度가 늦어 폐기물중 TCE를 분해시킬 수 있는 성분과 충분한 接觸을 못하여 분해가 채 일어나기도 전에 유체에 의해 廢棄物層을 빠져 나가 버리는 경우는 $\kappa=0$ 가 되는데, 본 논문의 실험조건의 경우에 있어서는 후자에 해당한다. 그 이유로는 뒤에 기술하고 있는 본 실험결과가 實驗裝置內로 注入된 TCE량(TCE_{IN})과 漏出된 TCE량(TCE_{OUT})이 거의 일치하고 있는데 반해 장시간의 회분식실험에서는 TCE의 일부가 분해¹⁵⁾되었기 때문이다.

따라서 본 논문에서는 기초식(8)을 $\kappa=0$ 로 하여 사용하였고, 실험방법에서 기술한 실험장치의 형상과 실험방법(定常流 트레이서 應答實驗)에 따라 다음과 같은 境界條件과 初期條件을 이용하여 해석하였다.

$$\dot{C} - \dot{C}^{IN} - \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial \dot{C}}{\partial \xi} \right) = 0 \text{ at } \xi=0, \tau>0 \tag{14}$$

$$\left(\frac{\partial \dot{C}}{\partial \xi} \right) = 0 \text{ at } \xi=1, \tau>0$$

$$\dot{C} = 0, \dot{S} = 0 \text{ at } 0 \leq \xi \leq 1, \tau=0 \tag{15}$$

기초식을 Laplace 變換을 이용하여 풀면

$$\frac{\bar{C}_{OUT}}{\bar{C}_{IN}} = \frac{Pe(p_1 - p_2) \text{Exp}(Pe)}{p_1^2 \text{Exp}(p_1) - p_2^2 \text{Exp}(p_2)} \equiv a_0 + a_1(-s) + a_2(-s)^2 / 2 + \dots \tag{16}$$

여기서

$$p_1, p_2 \equiv (Pe/2) [1 \pm (1 + 4sm/Pe)^{1/2}],$$

$$m \equiv 1 + \eta f + \eta(1-f) / [1 + s / \{\beta(1-f)\}]$$

그리고 식 (16)의 제 1식을 제 2식과 같이 라플라스연산자(s)에 관해 전개하여 a_0, a_1, a_2, a_3 을 구하면¹⁶⁾

$$a_0 = 1 \tag{17}$$

$$a_1 = 1 + \eta \tag{18}$$

$$a_2 = \{Pe^2 + 2Pe - 2 + 2\text{Exp}(-Pe)\} / (1 + \eta)^2 / Pe^2 + 2\eta/\beta \tag{19}$$

$$a_3 = \{Pe^3 + 18Pe^2 + 6Pe - 36 - 18Pe \text{Exp}(-Pe) - 24 \text{Exp}(-Pe)\} \{(1+\eta)/Pe\}^3 + 6\{Pe^2 + 2Pe + 6 + 2 \text{Exp}(-Pe)\} Pe\eta(1+\eta)/\beta - 6\eta/\{\beta^2(1-f)\} \quad (20)$$

여기서 f 는 a_3 에 포함되어 있으므로 高次의 特性, 즉 breakthrough curve의 上昇形態에 영향을 주게되는 것을 알 수 있다.

① 非收着性物質의 breakthrough curve에서의 Pe 數 決定

이 경우 $\eta=0$ 이므로 식 (18), (19)에서

$$a_1 = 1 \quad (21)$$

$$a_2 = \{Pe^2 + 2Pe - 2 + 2 \text{Exp}(-Pe)\} / Pe^2 \quad (22)$$

또 a_1, a_2 는 실험에 의해 얻어진 breakthrough curve $F(t)$ (Fig. 2(a)) 또는 washout curve로부터 식 (23), (24)와 같이 적분에 의해 數值的으로 구한다.¹⁶⁾ breakthrough curve에서 모멘트 a_1, a_2 을 구할때 (L/v) 로 수정한 것은 식 (17)~(20)에서 유도한 모멘트 a_1, a_2, a_3 가 실시간 t 를 (L/v) 로 무차원화한 식 (7)에 의해 도출한 무차원 모멘트이기 때문이다.

$$a_1 = \int_0^\infty \{1 - F(t)\} dt / (L/v) \quad (23)$$

$$a_2 = 2 \int_0^\infty t \{1 - F(t)\} dt / (L/v)^2 \quad (24)$$

實驗曲線에 있어서 充填칼럼의 入口와 出口의 測定遲延時間을 補正한 후, a_1, a_2 를 구한다. 그 중 a_2 를 식 (22)에 대입하면 Pe 수를 구할 수 있다. 또 식 (21)와 (23)으로부터 구한 (L/v) 값이 實驗條件(Table 1)의 L, v 에 의해 구한 값과 일치하여야 한다(실험데이터의 誤謬가 있거나 칼럼내 유체의 死空間이 있으면 일치하지 않는다).

② 分配係數 K_p 의 決定

Fig. 2(b)에 나타낸 바와 같이 pulse상으로 TCE를 주입시킨 경우, a_1 은 다음과 같은 적분에 의해 수치적으로 구한다.

$$a_1 = \left[\int_0^\infty t g_{OUT}(t) dt / (TCE)_{OUT} - \int_0^\infty t g_{IN}(t) dt / (TCE)_{IN} / (L/v) \right] \quad (25)$$

이 값을 식 (18)에 대입함으로써 η , 즉 K_p 가 구해진다. 物質收支상, $(TCE)_{IN} \equiv \int_0^\infty g_{IN}(t) dt$ 와 $(TCE)_{OUT} \equiv \int_0^\infty g_{OUT}(t) dt$ 가 일치할 필요가 있다

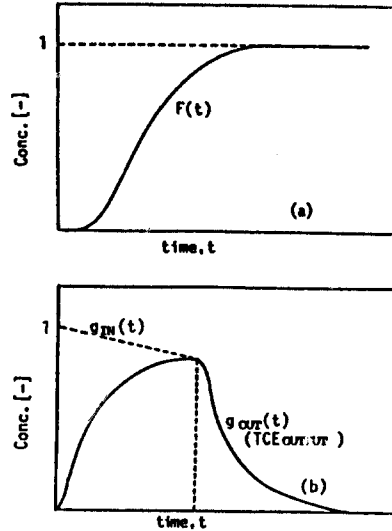


Fig. 2. Schematic diagrams of tracer response

(실험데이터의 오류가 있거나, 칼럼내에서 TCE의 분해가 일어나는 경우에는 일치하지 않는다.)

③ β, f 의 決定法

K_p 와 마찬가지로 모멘트를 이용하여 구하는 것이 가능하나, 고차의 모멘트는 수치계산상 誤差가 크기 때문에 식 (7)을 境界條件, 初期條件(식 (14), (15))에서 數值積分(앞에서 기술한 Pe 와 η 를 사용)하여 계산치가 실험치에 일치하도록(자승오차 값이 최소가 되도록) β, f 를 정한다.

이상의 手順을 행함으로써 定常流, 連續흐름칼럼實驗에 있어서 非收着性物質의 결과로부터는 Pe 數, TCE와 같은 收着性物質의 결과로부터는 η, β, f 가 구해진다.

2. 4. 飽和水-固形廢棄物系의 回分式實驗에 의한 $k_s a_s$ 測定實驗 解析

容器內에 물과 폐기물, 그리고 TCE를 넣고 강렬하게 교반해 나가면서 水中의 TCE 농도의 經時變化를 측정하는 회분식 실험을 고려하여, V_L 을 액체상의 부피, W_s 를 고체상의 건조질량이라고 할 때, 收着速度式과 物質收支式은 각각 다음과 같이 쓸 수 있다. 단, TCE의 收着速度에 비해 分解速度는 느려 이 실험의 타임스케일에서는 무시할 수 있다.

$$\frac{dS}{dt} = f \cdot K_p \frac{\partial C_L}{\partial t} + (1-f) \cdot K_s a_s \cdot (K_p C_L - S)$$

(26)

$$V_L \frac{dC_L}{dt} + W_s \frac{ds}{dt} = 0 \quad (27)$$

용기내로 TCE를 주입한 순간($t=0^-$)의 水中 TCE濃度를 C_L^* 라고 놓고, 또 고체와의 瞬間收着이 달성되었을 때($t=0^+$)의 고체중 TCE 농도를 S^0 , 수중 TCE 농도를 C_L^0 라고 놓으면, $S^0 = fK_P C_L^0$ 가 되고, $t=0^-$ 와 $t=0^+$ 간

$$\alpha C_L^0 + S^0 = C_L^0 (\alpha + f \cdot K_P) = C_L^* \quad (28)$$

$$\therefore C_L^0 = \alpha C_L^* / (\alpha + f \cdot K_P) \quad (29)$$

라고 나타낼 수 있다. 여기서 $\alpha \equiv V_L / W_s$ 이다.

$t=0^+$ 에서 $C_L = C_L^0$, $S = S^0 = fK_P C_L^0$ 의 초기조건을 이용하여 식 (26), (27)을 풀고, 식 (29)를 대입하면,

$$\ln \left\{ \frac{C_L}{C_L^*} \cdot \frac{\alpha + K_P}{\alpha} - 1 \right\} = \ln \left\{ \frac{K_P(1-f)}{\alpha + f \cdot K_P} \right\} - \left\{ \frac{\alpha + K_P}{\alpha + f \cdot K_P} (1-f) \cdot k_s a_s \cdot t \right\} \quad (30)$$

가 되어, t 대 $\ln \{ (C_L / C_L^*) (\alpha + K_P) / \alpha - 1 \}$ 의 관계를 플롯트하면 그림상의 勾配와 切片으로부터 $f, k_s a_s$ 를 구할 수 있게 된다. 여기서 C_L^* 은 收着劑(폐기물)가 들어 있지 않은 콘트롤실험의 농도를 측정하여 얻을 수 있다.

그러나 콘트롤실험을 행하지 않은 경우에는 $\alpha \gg fK_P$ 인 경우, 식 (29)에서 $C_L^0 \approx C_L^*$ 가 되어, 식 (31)과 같이 되고, $\alpha \gg fK_P$ 의 관계가 성립하지 않은 경우에는 시행착오적으로 實測 C_L / C_L^0 와 計算 C_L / C_L^0 가 잘 일치할 수 있도록 探索할 필요가 있다.

$$\ln \left\{ \frac{C_L}{C_L^0} \cdot \frac{\alpha + K_P}{\alpha} - 1 \right\} = \ln \left\{ \frac{K_P(1-f)}{\alpha} \right\} - \left\{ \frac{\alpha + K_P}{\alpha} (1-f) \cdot k_s a_s \cdot t \right\} \quad (31)$$

수중에 미세한 입자가 있어 고액분리가 어려운 경우에는 실험조건에 헤드스페이스를 두어, 식 (2)의 관계를 이용하면 앞의 식 (30)과 마찬가지로 형태의 식 (32)를 구할 수 있다. 여기서 C_G, V_G 는 각각 헤드스페이스의 평형농도, 부피를 말한다.

$$\ln \left\{ \frac{C_G}{C_G^*} \cdot \frac{\alpha + \omega}{\alpha} - 1 \right\} = \ln \left\{ \frac{\alpha \omega (1-f)}{\alpha + f \omega} \right\} - \left\{ \frac{\alpha + \omega}{\alpha + f \omega} (1-f) \cdot k_s a_s \cdot t \right\} \quad (32)$$

단, $\alpha \equiv (V_L / H + V_G) / W_s$, $\omega \equiv K_P / H$

3. 實驗材料 및 方法

3.1. 實驗材料

실험재료는 多樣한 成分을 함유한 이유로 실험의 再現性을 기대하기 어려운 폐기물실험의 문제점을 가능한 줄이기 위하여 파쇄쓰레기와 소각재를 選定, 一定 粒徑이하의 것을 이용하였다. 시료별 含水率 조절을 위해서 風乾狀態의 試料에 사용시 마다 蒸溜水를 添加하여 強렬하게 교반, 밀봉하여 수일간 냉장고에 보관시킨 후, 실험 약 2시간전에 꺼내 室溫狀態로 하였으며, 매번 그 중 일부를 취하여 含水率을 측정하였다. TCE는 Aldrich Chem Co.의 제품을 사용하였으며, 분석은 ECD 가스크로마토법으로 하였다.

3.2. 氣體相-濕潤固形廢棄物間의 分配係數 측정실험

실험은 고무설템과 테프론밸브가 붙어 있는 마개(mininert valve)와 평균용량 44.3mL의 갈색유리병을 이용하여 等溫收着實驗을 하였다. 온도는 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 하였고, 실험순서는 다음과 같다.

1) 갈색유리병 5개에 함수율을 조절한 收着劑를 0에서 4g까지 각각 넣는다. 또 실험중에 젖은 미세입자가 회전교반에 의해 덩어리상태로 되거나 병내부 구석에 붙어 버리는 것을 방지하기 위하여 非收着性物質인 유리섬유를 병의 상하부에 약간씩 넣어 준다.

2) 標準가스를 준비한다. 표준가스는 평균용량 127.5mL의 갈색유리병에 TCE원액 1 μL 주입하고 재빨리 마개를 한다. 마개에는 구멍이 있고 그 구멍은 테프론으로 코팅된 설템으로 막은 것이다. 약 30분간 방치한다.

3) 收着劑가 들어 있는 병의 테프론밸브를 열고 2)에서 준비한 표준가스를 500 μL 용량의 가스 타이트시린지를 이용하여 100 μL 씩 주입한 후 재빨리 밸브를 닫는다.

4) $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 恒溫室에서 一定速度(약 20~30rpm)로 약 1일간 회전교반시킨 후 분석한다.

예를 들어 소각재에 대하여 平衡에 到達하기까지의 經時的 濃度變化를 Fig. 3에 나타내었다.

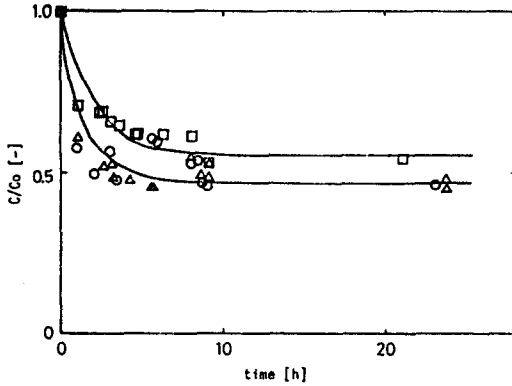


Fig. 3. Change of TCE concentration depending on time in batch isotherm sorption experiments of Ash B sorbent (particle size; <0.5mm, moisture content; 4.72% (○), 17.26% (△), 28.1% (□), 15°C)

분석결과를 폐기물이 들어 있지 않은 병을 컨트롤로 하여 계산에 의하여 分配係數를 구하였다.

3.3. 補正係數 γ_1, γ_2 와 γ_C 에 관한 實驗

溶存物質에 의한 γ_1, γ_2 및 γ_C 의 影響을 살펴보기 위하여 소각재 (0.5mm이하)와 각종 농도의 전해질 (NaCl) 용액을 10mL 용량의 바이알 (최대 용량 13mL)에 넣고 각 조건하에서의 等溫收着 實驗 (25°C)을 행하였다. 용액의 NaCl 농도는 0, 0.974, 2.776, 3.611, 4.407, 5.165 M/L로 하였고, 또 각 농도별로 컨트롤실험도 並行하였고, 전 실험을 複數로 행하였다. 바이알에 注入된 TCE의 양은 1.433 μ g이었다.

$$H = \frac{C_G^0}{(M_T - C_G^0 V_G^0) / V_L^0} \quad (33)$$

$$\gamma_2 = \frac{C_G^2 (M_T - C_G^0 V_G^0)}{C_G^0 (M_T - C_G^2 V_G^2)} \quad (34)$$

$$\gamma_1 = \frac{\gamma_2 H}{K_p C_G^1 W_s} \left(M_T - C_G^1 V_G^1 - \frac{C_G^1 V_L^1}{\gamma_2 H} \right) \quad (35)$$

$$K_p = \frac{H}{W_s} \left(\frac{M_T}{C_G^C} - V_G^C - \frac{V_L^C}{H} \right) \quad (36)$$

$$\gamma_C = \gamma_1 / \gamma_2 \quad (37)$$

여기서 C_G 는 기체상의 平衡濃度 [μ g/mL], M_w 는 실험에 사용한 收着劑 (濕潤廢棄物)의 질량 [g-wet], V_G 는 기체상의 체적 [mL], W_s 는 실험

에 사용한 收着劑의 건조질량 [g-dry], M_T 는 TCE 투입량 [μ g], H 는 헨리상수 [-]이고, 첨자 0는 純水만이 들어 있는 바이알, C 는 純水와 收着劑가 들어 있는 바이알, 1은 NaCl 용액과 收着劑가 들어 있는 바이알, 2는 NaCl 용액만이 들어 있는 바이알을 지칭한다.

3.4. 回分式 實驗에 의한 固體相內 物質移動容量係數 (k_{sas}) 測定 實驗

이 실험에 사용된 시료는 파쇄쓰레기, 소각재의 비교를 위한 비닐조각으로, 비닐을 제외한 나머지는 4.0mm 망목의 체를 통과한 것이다. 강렬한 교반상태에서의 收着速度를 측정하기 위한 실험은 두가지 방법으로 행하였다. 하나는 Fig. 4에 나타난 바와 같이, 하나의 收着反應槽 (갈색병, 1, 110mL)에 收着劑 (약 50g정도)와 純水 및 일정량의 TCE 標準溶液을 주입하고 마그네틱 스테러로 강렬교반시키면서 일정시간간격으로 10mL 용량의 유리주사기를 이용하여 시료를 採取, 分析하는 것이고, 또 한가지 방법으로 收着劑 (3g)와 純水 (30mL)를 넣은 수신편의 遠心分離管 (용량 44.3mL, 갈색유리병)를 준비하여 일정량의 TCE (5.732 μ g)를 주입한 후 교반시키면서 일정 시간간격으로 1회에 한병씩 분석하는

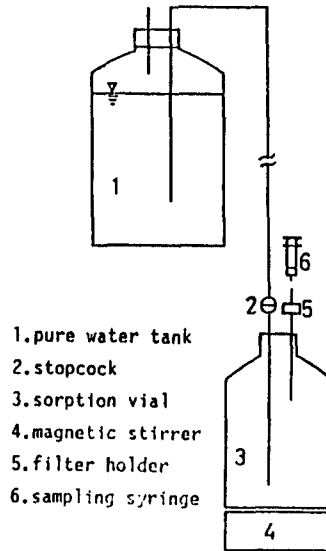


Fig. 4. Experimental apparatus for measuring approximate mass transfer capacity coefficient in solid phase

Table 1. Experimental Conditions

Run No.	Sorbent ^{a)}	L[cm]	v[cm/h]	ϵ [-]	ρ_{sv} [g/cm ³]	C ⁰ (TCE) [μ g/L]	w[% , wet]
1	S.R.R. ^{c)}	14.3	76.8	0.318	1.63	24.7	29.8
2	S.R.R. ^{c)}	14.1	63.3	0.390	1.79	32.7	19.7
3	Ash A	14.3	63.8	0.381	2.14	33.0	14.6
4	Ash A	14.3	13.1	0.329	2.16	32.0	13.8
5	Sand ^{b)}	28.1	80.7	0.40	2.65	36.6	0.06

a) All packed sorbents except sand were fractions passed through 4.0mm-sieve
 b) Sand(effective diameter: 0.7mm) was taken from sand filter of water treatment plant.
 c) Ignition Loss-21.7%

방법이다.

3.5. 濕潤廢棄物칼럼에 있어 氣體의 흐름에 의한 TCE의 移動에 관한 實驗

濕潤廢棄物層중에 있어서 定常狀態로 連續적으로 흐르는 氣體相에 의한 TCE의 移動現象의 實驗的 檢證을 行하기 위해 다음과 같은 방법을 이용하였다.

實驗裝置는 Fig. 5에 나타내었다. 실험장치에 사용된 모든 材料는 非收着性材料인 스테인레스 스틸 및 동과 같은 금속과 테프론으로 하였다. 캐리어가스인 超純度窒素가스(99.9999%)는 高壓가스통①에서 TCE標準가스 發生器④로 微量으로 흘러들어 가도록 하였다. 그러나 거기서 발생된 TCE 표준가스도 유량이 커서, 대부분 大氣로 排氣시키고, 일부를 폐기물이 充填되어 있는 칼럼 ⑧로 흘러 보냈다(breakthrough 과정중 기체의 흐름방향: ①→②→③→④→⑤→⑥→⑦→⑧→⑨). 칼럼은 內徑 3.5cm, 外徑 5cm, 길이 15cm의 스테인레스 스틸파이프로, 상하마개부분에는 유리섬유 및 스테인레스스틸제 망으로 充填內容物이 빠져나지 않도록 하였다(상하 각 약 2mm정도). 표준가스발생기 ④는 擴散 tube 방식의 permeater(유량범위 0.2~2L/min, PD-1B, Gastec)를 사용하였다.

非收着性 tracer는 질소가스를 사용하였고, 질소의 농도는 TCD 가스크로마토그래프로 분석하였다. 실험진행도중에도 표준가스의 농도를 일정한 간격으로 측정해 실험의 正常狀態를 확인하였다. 칼럼의 washout 과정은 삼방콕 ③과 ⑤를 재빨리 轉換시켜 carrier gas가 표준발생기

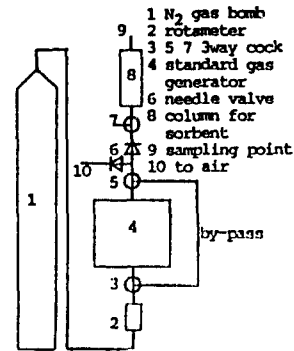


Fig. 5. Experimental Apparatus

를 bypass하도록 하여, 즉 純窒素만이 칼럼으로 흘러 가도록 하여 행하였다.

폐기물시료로서 사용된 파쇄쓰레기(대형쓰레기를 破碎후, 磁選分離한 것)와 소각재는 4.0mm의 체를 통과한 것이고, 또 收着能力이 전혀 없다고 사료되는 모래로 비교실험을 하였다. 각 실험조건에 관한 내용은 Table 1에 나타내었다.

4. 結果 및 考察

4.1. 氣體相-濕潤固形廢棄物間의 分配平衡

等溫收着實驗(20°C)의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에 의해 기체상중 TCE의 흡윤고형 폐기물에서의 收着에 대한 等溫線이 식 (3)과 같이 線形的으로 나타낼 수 있다는 것을 알 수 있다. 이 식에 의해 구한 기체상-흡윤고형폐기물간의 TCE 分配係數를 각각의 含水率과 함께 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Comparisons of K_p' between observed and calculated and relationships between γ^c and water soluble matter of sorbents

Sorbent ^{a)}	K_p [ml/g]	w [%]	K_p' [m]/g-wet]		γ^c		Water Soluble Matter	
			Obs.	Cal.	Cal.	Av. ^{b)}	Cl ⁻ [mg/g]	DOC [mg/g]
L.F. Ash	35.0	1.8	188.0	—	(1.79)	0.98	144	3.8
			154.5	—	(1.63)			
			81.2	86.2	0.94			
			84.7	83.7	1.01			
S.R.R.	11.0	0.1	27.9	—	(0.83)	0.65	41.1	73.8
			20.6	21.5	0.62			
			18.6	19.1	0.63			
			19.3	17.4	0.72			
			16.3	17.0	0.62			
Ash A	17.0	0.1	27.7	27.1	(0.54)	0.52	318	150
			25.2	23.9	0.55			
			20.8	22.0	0.49			
			21.4	21.4	0.52			
Ash B	11.4	0.6	29.0	—	(0.84)	0.64	432	93.5
			20.0	20.9	0.61			
			18.4	19.8	0.59			
			19.8	18.3	0.69			
			17.4	16.8	0.66			

a) All sorbents were fractions passed through 0.5mm-sieve.

b) average except the values in parentheses

L.F. Ash: Incinerator residues landfilled longer than several years

Ash A and B: residues from municipal solid waste incinerator A and B

S.R.R.: Source separated and size reduced waste (Ignition Loss=17%)

—: not estimated

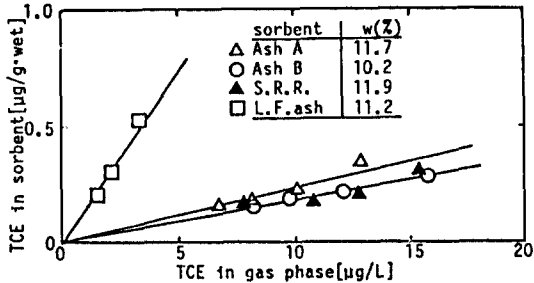


Fig. 6. Linearity of sorption isotherm between gas phase and wet sorbent (particle size; <0.5 mm, 20°C)

습수율과 分配係數와의 관계에 있어, Table 2 에 나타낸 分配係數(K_p')은 함수율(w)이 0에 가

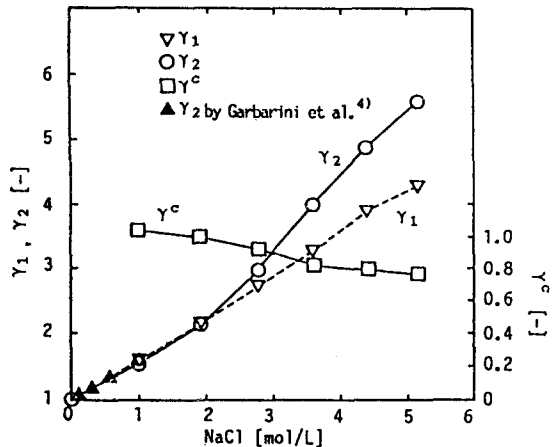


Fig. 7. Effect of NaCl electrolyte on correction coefficients γ_1, γ_2 and γ^c at 25°C (Ash A; <0.5mm)

가운 경우를 除外하고, 식 (5)와 같이 함수율의 증가와 함께 약간 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Table 2의 K_p' 와 K_p 및 $H^{(7)}$ 를 이용하여 식 (5)에 의해 구한 補正係數 γ_c 와 그 평균치를 이용하여 계산한 K_p' 의 計算值를 Table 2에 함께 나타내었다.

따라서 함수율이 극단적으로 낮은 경우를 제외하고는 K_p' 는 基本的인 物性值인 K_p 와 H 를 알 수 있으면 식 (5)에 의해 추정할 수 있다는 것을 알 수 있다. Table 2에 의하면 水溶性 共存物質의 濃도가 높은 경우는 $\gamma_c \approx 0.5$, 낮은 경우는 $\gamma_c \approx 1$ 정도로 하던 적당하다고 볼 수 있다.

γ_1, γ_2 와 溶存物濃도와와의 관계를 알아보기 위해서 γ_1, γ_2 및 γ_c 에 대한 純水中의 NaCl 濃도의 影響을 조사한 실험결과와 Garbarini⁽¹²⁾ 등에 의한 γ_2 의 실험치를 Fig. 7에 함께 나타내었다. 이 그림에 의해, 鹽의 濃도가 증가함에 따라 γ_1 및 γ_2 가 모두 증가하고 있는 것을 알 수 있으나 增加程度는 달라 γ_c 는 減少하고 있는 것을 알 수 있다. 이 그림에서는 γ_c 가 1에서 0.8까지 감소하고 있으나 Table 2에 함께 나타낸 계산치는 그 보다 훨씬 작은 값도 나타나 있는 것은, 濕潤廢棄物의 수분중에 함유되어 있는 용존물에는 NaCl 뿐만 아니라 각종의 물질도 포함되어 있어 그것이 加算的으로 影響을 주었기 때문인 것으로 思料된다.

4.2. 濕潤廢棄物칼럼에 있어 氣體相의 흐름에 의한 TCE의 移動에 관한 實驗

濕潤廢棄物層을 充填시킨 칼럼내에서 定常流氣體에 의한 非收着性物質(질소가스)의 breakthrough 및 washout 실험결과를 Fig. 8에, 收着性物質(TCE)의 경우에는 Fig. 9에 점으로 나타내었다. 縱軸은 入口濃度 C^0 로 무차원화한 값이고, 橫軸은 非收着性 트레이서의 경우에는 實測滯留時間(L/v)로, TCE의 경우에는 $(1+\eta)(L/v)$ 로 무차원화한 값이다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 TCE의 總注入量과 總流出量은 파쇄쓰레기, 소각재 칼럼 모두 본 실험조건하에서 거의 一致, 즉 $(TCE)_{IN} \equiv \int_0^\infty g_{IN}(t) dt \approx (TCE)_{OUT} \equiv \int_0^\infty g_{OUT}(t) dt$ 의 관계에 있는 것을 확인, 기체상 TCE가 濕潤廢棄物 칼럼을 통과하는 동안 거의 分解되지

Table 3. Observed and estimated Pe numbers and observed K_p' by column experiments

Run No.	Pe			
	observed	estimated	K_p'	
gas-fluid	1	12	9.6	17.2
	2	5	6.4	17.2
	3	4	6.7	24.4
	4	1.2	1.3	—
	5	6.5	15.7	0.9

않았고, 非收着性 트레이서의 응답곡선으로부터 구한 實測滯留時間(L/v)도 실험조건 (Table 1)의 L 과 v 값을 이용하여 구한 체류시간과 거의 일치하고 있어 실험상에는 문제가 없는 것을 알 수 있었다. TCE의 분해가 일어나지 않은 것은 기체의 흐름이 收着速度에 비해 상대적으로 빨리 고체상과의 接觸에 의해 분해될 수 있는 시간이 충분치 못하였기 때문인 것으로 사료된다.

非收着性 物質인 질소가스의 breakthrough 실험결과를 이용하여 Pe數를 구한 값(2.3. 절 ①)을 Table 3에 나타내었고, 그 값을 이용하여 계산한 값을 Fig. 8에 실선으로 실측값과 함께 나타내었다. 즉 칼럼내의 混合은 확산모델로 양호하게 simulation이 가능하고 混合程度는 비교적 큰 것을 알 수 있다.

混合擴散係數에 관하여 理論的 解析에서 기술한 바에 따라 考察하여 보면 다음과 같다. $D_p = 0.2\text{cm}$ 로 하고, $\nu = 0.15\text{cm}^2/\text{s}$ (공기), $D_v \approx 720\text{cm}^2/\text{h}$ (공기중 N_2 가스, 계산치⁽¹⁸⁾)라고 하면, $Pe_p < 0.01$ 이 되어 D 는 식 (13)로 부터 구할 수 있다. $n = 2^{19}, 2^{20}$ 라고 하면 Pe수는 v 에 비례하여 Table 3에 나타낸 값과 같이 계산되어 칼럼실험에 의해 구한 값과 거의 일치한다.

β 와 f 값의 결정시에 사용한 Pe數는 칼럼실험에서 구한 실측치를 사용하였는데, 본 연구에서의 측정에 의하면 질소가스중 TCE의 分子擴散係數 D_v 는 약 $360\text{cm}^2/\text{h}$ 정도여서 실제로 질소가스에 의해 混合擴散되는 이 경우에 있어서는 $Pe \equiv vL/D$ 와 식 (13)의 관계에 의거 실측치의 2배를 사용하였다.

칼럼실험에 의한 결과로 구한 K_p' 값을 Table

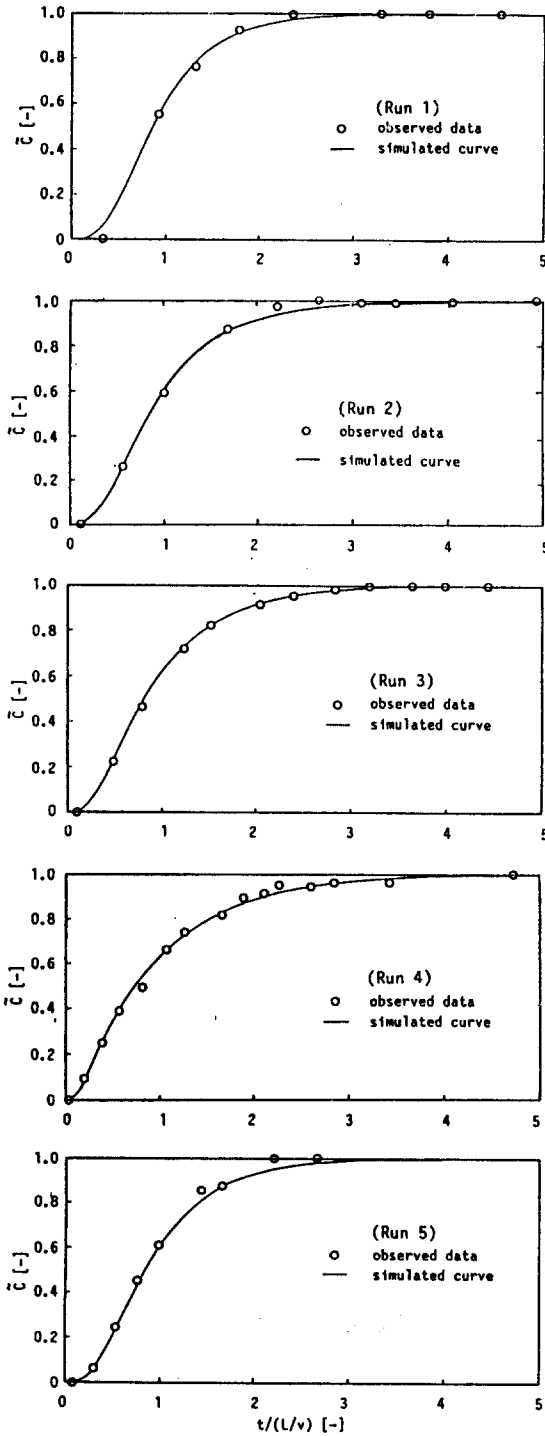


Fig. 8. Observed and simulated N_2 -gas breakthrough curves

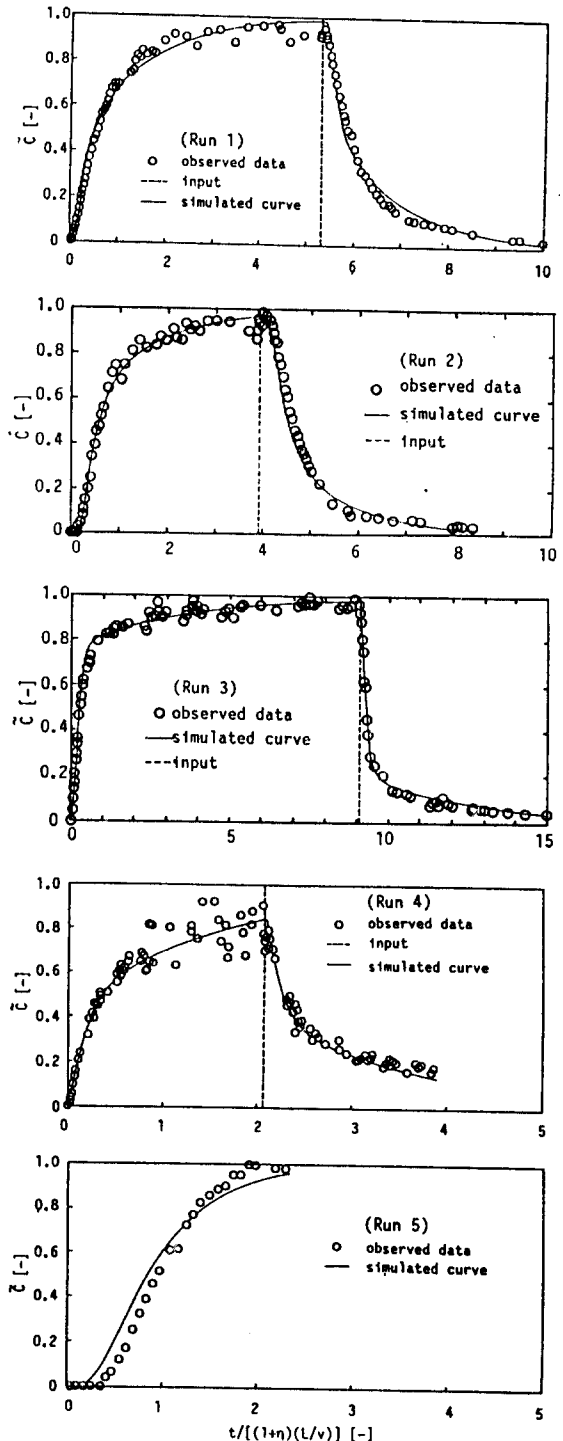


Fig. 9. Observed and simulated TCE breakthrough and washout curves

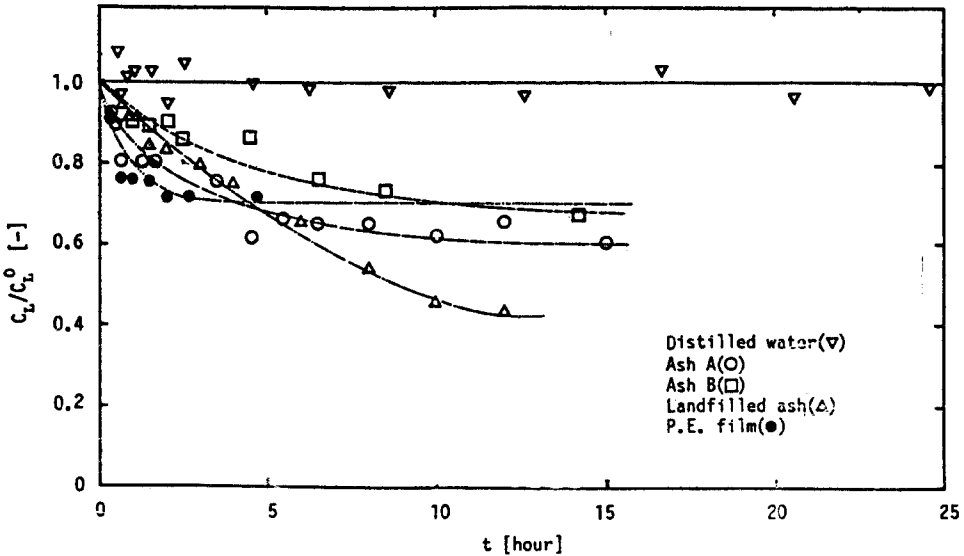


Fig. 10. Plot of the change in TCE of liquid phase over time in short term batch experiment for several wastes

3에 함께 나타내었다. 이 값들은 Table 2에 따로 회분식 실험에 의해 구한 값들과 대개 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 이상에서 기술한 Pe 수와 K_p' 값을 이용하여 2.3절의 ③의 방법에 따라 β, f 값을 探索法으로 구하였다. 그 결과를 Table 4에 나타내었다. β 값으로부터 K_{sas} 를 계산한 값도 함께 나타내었다. 또 그 경우(最適 fitting된 경우)의 계산치를 Fig. 9에 實線으로 나타내었다. 실험치와 계산치가 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다.

固體相內物質移動容量係數 k_{sas} 값을 구하기 위하여 강렬교반상태에서의 收着速度測定實驗을 한 결과로 經時的 농도변화를 Fig. 10에 나타내었다. 이것에 의하면 收着劑 種類別에 따라 다르나, 대체적으로 약 3 내지 10시간 이내에 平衡에 달하고 있다. k_{sas} 값을 계산하기 위하여 식 (31)에 의한 예를 Fig. 11에, 식 (32)에 의한 예를 Fig. 12에 나타내었고, 각각의 계산조건과 결과를 Table 5에 나타내었다.

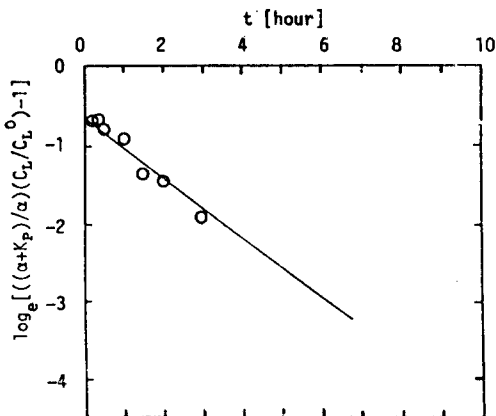


Fig. 11. Plot for evaluating k_{sas} (Ash A)

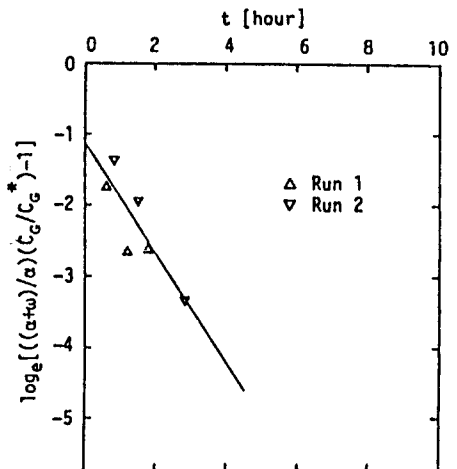


Fig. 12. Plot for evaluating k_{sas} (S.R.R.)

Table 4. Parameters for simulations and optimized $f, \beta(K_{sas})$ and estimated k_{fas}

Run No.	used parameters		optimized values			estimated k_{fas}
	Pe	η	$f[-]$	$\beta[-]$	$K_{sas}[h^{-1}]$	
gas-fluid 1	24	59.7	0.32	0.0277	0.14	4.6~6.2
2	10	47.6	0.53	0.0449	0.20	6.6~8.8
3	8	84.9	0.21	0.0057	0.025	1.3~1.7
4	2.4	81.7	0.22	0.0176	0.016	0.8~1.1
5	13	3.5	1.0			— —

Table 5. Estimated k_{sas} and used values for calculation

Sorbent	$k_{sas}[h^{-1}]$	$f[-]$	$K_p[mL/g]$	$C_L^0[\mu g/L]$	$V_L[mL]$	$W_s[g \cdot dry]$
Ash A	0.25	0.01	11.6	118.0	1,110	48.0
Ash B	0.27	0.05	17.3	145.3	1,110	47.0
L.F. ash	0.46	0.15	36.4	154.1	1,110	9.0
P.E. film	1.65	0.00	88.2	236.3	1,110	5.0

Sorbent	$k_{sas}[h^{-1}]$	$f[-]$	$K_p[mL/g]$	$C_G^*[\mu g/L]$	$H[-]$	$V_L[mL]$	$V_G[mL]$	$W_s[g \cdot dry]$
S.R.R.	0.79	0.26	6.0	45.8	0.337 ⁺	30	14.3	2.9

+ 22.C

칼럼실험에서 구한 K_{sas} 값을 위의 k_{sas} 값과 비교하면 파쇄쓰레기(Run 1, 2)는 약 1/4, 소각재(Run 3, 4)는 약 1/10이하로, 본 칼럼실험에서 이용한 입자의 조건(크기, 종류 등)에서는 고체 내 물질이동이 총괄적 물질이동에 큰 영향을 주지 않는, 즉 速度制限段階라고는 말할 수 없다. 따라서 기체상-습윤고형폐기물계에 있어서는 水膜內에서의 擴散이 速度制限要素라고 사료된다. 파쇄쓰레기의 K_{sas} 는 함수율이 높음에도 불구하고 소각재에 비하여 큰 값을 나타내었는데 그것은 파쇄쓰레기가 吸濕性이 뛰어나 상당부분이 고체상의 内部水分으로 存在하여 表面에 수막의 두께가 상대적으로 얇아졌거나, ϕ 값이 작아졌기 때문인 것으로 사료되나, 같은 파쇄쓰레기에 있어서는 함수율이 큰 경우가 수막이 두껍거나, ϕ 값이 커져 K_{sas} 가 작은 값을 나타내는 것이라고 推定된다(Run 1, Run 2).

이상으로부터 식 (10)의 總括的物質移動容量係數는 $K_{sas} = k_{fas} / (\gamma_1 K_p)$ 로 근사적으로 간단히 나타낼 수 있어, 칼럼실험결과와 fitting 계산으로부터 얻은 K_{sas} 값과 앞의 回分式 實驗結果

(K_p 과 γ_1, γ_1 은 3~4로 가정)로부터 k_{fas} 를 구하여 Table 4에 함께 나타내었다.

f 에 관해서는, 수착성이 전혀 없는 모래의 경우를 제외하고는 대략 0.2~0.5의 값을 나타내고 있고, 정확하게 測定하는 것은 어려우나, 약간의 차이로 인한 모델의 전반적인 曲線에 대한 影響은 그리 크지 않고, 또 濕潤廢棄物層의 粒子表面에 水膜이 分布되어 있는 狀況에 따라 달라질 것으로 思料되어, 본논문에서는 이에 관한 연구를 충분히 하지 않았으나, 앞으로 좀더 명확히 할 필요는 있다고 사료된다.

5. 結 論

不飽和廢棄物埋立層內에 氣體相으로 존재하고 있는 揮發性 非이온性 有機化學物質의 濕潤廢棄物(固體相)로의 收着現象을 이해하기 위해 휘발성 비이온성유기화학물질로서 trichloroethylene (TCE)을, 廢棄物로서 파쇄쓰레기(S.R.R.)와 소각재(ash)를 이용하여, TCE의 氣體相-濕潤廢棄物間의 回分式等溫收着實驗(sorption isotherm

Experiments)을 행하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 氣體相中 TCE의 濕潤固形廢棄物에의 收着等溫線도 수중에서의 경우¹¹⁾와 마찬가지로 線形式으로 나타낼 수 있다.

2) 含水率이 비교적 높은 경우에는 水膜이 고체를 둘러 쌓고, 또 그 주위가 기체상으로 둘러 쌓여 氣體相-液體相-固體相間에 平衡이 이루어졌다고 假定하였을 때, 식 (6)으로 TCE의 기체상-습윤고형폐기물간의 分配係數 K_p' 를 나타낼 수 있다는 것을 확인하였다.

3) 식 (6)에 있는 補正係數 γ_c 는 폐기물중에 水溶性成分이 많이 함유되어 있는 경우에는 $\gamma_c = 0.5$ 정도로 낮게 볼 필요가 있다. 또, K_p 의 補正係數 γ_1 과 H 의 補正係數 γ_2 는 모두 水膜中 溶存物質의 濃度上昇과 함께 높아지나, 增加傾向이 달라 γ_c 는 1보다 작은 값을 갖는 것을 高濃度食鹽溶液을 이용하여 確認하였다.

濕潤廢棄物層內에서 기체상의 定常流 흐름에 의한 揮發性 非이온性 有機化學物質의 舉動을 해석하기 위해 파쇄쓰레기와 조각재층에 있어서 TCE를 대상으로 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 瞬間平衡收着率 f 와 收着速度係數 K_{s,a_s} 를 이용한 竝列型收着모델로 濕潤廢棄物갈럼에 있어서 非收着性氣體의 흐름에 의한 氣體相 TCE의 移動現象(breakthrough-washout)을 잘 豫測할 수 있었다.

2) 粒子充填層의 이론에 의해 濕潤廢棄物層의 기체상 흐름에 의한 混合擴散係數의 概略值를 推定할 수 있음을 알 수 있었다.

3) 본 실험에서 이용한 粒子徑(4.0mm이하)에서는 濕潤廢棄物-氣體相系에 있어 收着速度係數는 수막에 의한 저항이 速度制限要素라고 推定된다.

4) 본 실험조건하에서는 濕潤廢棄物層內에서 氣體相 流體中의 TCE가 거의 分解되지 않았다.

感謝의 글

本 研究는 1991年度 教育部支援 韓國學術振興

財團의 自由公募課題 學術研究助成費에 의하여 연구되었으며, 이에 感謝를 표합니다.

[Nomenclature]

- a_0, a_1, a_2, a_3 : zeroth, first, second, and, third moment [-]
- a_s : effective specific surface area [cm²/g]
- C : tracer concentration(TCE or N₂) [μ g/L] [-]
- \bar{C} : dimensionless concentration($\equiv C/C^0$) [-]
- C^0 : inlet concentration of tracer [μ g/L, mg/L], [-]
- \bar{C} : Laplace transform of C [-]
- D : axial dispersion coefficient [cm²/h]
- D_E : TCE diffusivity in solid phase [cm²/h]
- D_p : particle diameter [cm]
- D_v : molecular mass diffusivity [cm²/h]
- $F(t)$: see Fig. 2
- f : fraction of instantaneous equilibrium sorption [-]
- $g(t)$: see Fig. 2
- H : Henry's constant defined by Eq.(2) [-]
- K_p : distribution coefficient between water and solid [mL/g]
- K_p' : distribution coefficient between gas and wet solid [mL/g]
- K_{s,a_s} : overall mass transfer capacity coefficient [h⁻¹]
- k_F : mass transfer coefficient in liquid film [m/h]
- k_S : equivalent mass transfer coefficient in solid [g/m²h]
- L : length of packed layer [cm]
- m : defined in Eq. (16)
- n : tortuosity [-]
- p_1, p_2 : defined in Eq. (16)
- S : TCE concentration in solid [μ g/g]
- S' : TCE concentration in wet solid [μ g/g-wet]
- \bar{S} : dimensionless $S(\equiv S/(K_p C^0), S'/(K_p' C^0))$ [-]

s : Laplace transform operator (dimensionless)	[-]	21-28 (1991).
t : time	[h]	2) Dewalle, F.B. and Chian, E.S.K., JAWWA, Vol. 73, No. 4, 206-211 (1981).
u_0 : superficial velocity ($\equiv v\epsilon$)	[cm/h]	3) Petura, J.C., JAWWA, Vol. 73, No. 4, 200-205 (1981).
v : mean pore velocity	[cm/h]	4) Sabel, G.V. and Clark, T.P., Was. Manag & Res., Vol. 2, 119-130 (1983).
w : water content(wet basis)	[-]	5) Forkard, G.K., Wat. Poll. Cont., Vol. 85, No. 1, 63-70 (1986).
z : axial distance	[cm]	6) Sawhney, B.L. and Kozloski, R.P., J. Envir. Qual., Vol. 13, No. 3, 349-352 (1984).
β : parameter for rate of sorption ($\equiv K_S a_S(L/v)$)	[-]	7) Chiou, C.T. and Shoup, T.D., E.S. & T., Vol. 19, No. 12, 1196-1200 (1985).
γ_1, γ_2 : correction coefficients for K_P and H	[-]	8) Karickhoff, S.W., Brown, D.S. and Scott, T.A., Wat. Res., Vol. 13, 241-248 (1979).
γ^c : $\equiv \gamma_1/\gamma_2$	[-]	9) Schwarzenbach, R.P. and Westall, J., E.S. & T., Vol. 15, No. 11, 1360-1361 (1981).
δ_F : water film thickness	[-]	10) Chiou, C.T., Porter, P.E. and Schmedding, D.W., E.S. & T., Vol. 17, No. 4, 227-231 (1983).
ϵ : porosity(void fraction)	[-]	11) 李東勳, 田中信壽, 神山桂一, 衛生工學研究論文集, 第25卷, 15-20 (1989).
η : sorption ability($\equiv (1-\epsilon)K_P \rho/\epsilon$)	[-]	12) Garbarini, D.R. and Lion, L.W., E.S. & T., Vol. 19, No. 11, 1122-1128 (1985).
μ : viscosity	[g/cm·s]	13) Jury, W.A., Spencer, W.F. and Farmer, W.J., J. Environ. Qual., Vol. 12, No. 4, 558-564 (1983), Vol. 13, No. 4, 567-572 (1984), Vol. 13, No. 4, 573-579 (1984).
ν : dynamic viscosity($\equiv \mu/\rho$)	[cm ² /s]	14) 鈴木基之, 化學工學協會編, 固體反應プロセス工學, 愼書店, 10-20 (1979).
ξ : dimensionless length($\equiv z/L$)	[-]	15) 李東勳, 韓國上下水道學會誌, 第 4 卷, 第 2 號, 8-18 (199).
ρ : true density	[g/cm ³]	16) 堀田和之, プロセス動特性, 培風館 (1975).
ρ_w : density of water	[g/cm ³]	17) 李東勳, 田中信壽, 神山桂一, 水質汚濁研究, 第13卷, 第 4 號, 255-259 (1990).
ρ_s : density of solid	[g/cm ³]	18) 化學工業協會編, 化學工學便覽, 第 3 版, 丸善 (1963).
ρ_{sw} : apparent density of wetted solid	[g/cm ³]	19) 田中信壽, 高畑恒志, 神山桂一, 衛生工學研究論文集, 第22卷, 37-47 (1986).
τ : dimensionless time($\equiv t/(L/v)$)	[-]	20) Moore, C.A., et al., ASCE, Vol. 108, No. EEI, 89-106 (1982).
ϕ : fraction of water contributed to film on solid surface	[-]	
Pe : Peclet number($\equiv vL/D$)		
Pe_P : Peclet number($\equiv D_P v_0/D_U$)		
Pe' : Peclet number($\equiv D_P u_0/D$)		
Re_P : Reynolds number($\equiv D_P u_0/\nu$)		
Sc : Schmidt number($\equiv \nu/D_U$)		

[Subscript and symbol]

F : water film	G : gas phase
L : liquid phase	S : solid phase
SW : wet solid phase	IN : inlet
OUT : outlet	' : apparent

參 考 文 獻

1) 中杉修身, 廢棄物學會誌, Vol. 2, No. 1,