

인공토양으로부터 토양증기추출법에 의한 유기화합물의
탈착 현상에 관한 실험 연구

이병환 · 이종협

청정기술연구센터 (ERC)
서울대학교 응용화학부

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

Byunghwan Lee and Jongheop Yi

*Center for Clean Technologies (ERC)
School of Chem. Eng. Seoul National University*

ABSTRACT

Soil vapor extraction (SVE) is known to be an effective process to remove the contaminants from the soils by enhancing the vaporization of organic compounds using forced vapor flows or applying vacuum through soils.

Experiments are carried out to investigate the effects of the organic contaminants, types of soils, and water contents on the removal efficiency with operating time.

In the study, simulated soils include the glass bead which has no micropore, sand and molecular sieve which has a large volume of micropores. As model organic pollutants, toluene, methyl ethyl ketone, and trichloroethylene are selected. Desorption experiments are conducted by flowing nitrogen gas. Under the experimental conditions, it is found that there are linear relationships between logarithm of removal efficiency and logarithm of number of pore volumes. The number of pore volumes are defined as the total amount of air flow through the soil column divided by the pore volume of soil column. For three organic compounds studied, the removal rate is slow for no water content, while the number of pore volumes for removal of organic compounds are notably reduced for water

contents up to 37%. For the removal of dense organic compound, such as trichloroethylene, a large number of pore volumes are needed. Also, the effects of the characteristics of simulated soils on the removal efficiency of organic compounds are studied.

After the characterization of soil surface, porosity of soil columns and types of contaminants, the results could provide a basis for the design of SVE process.

Key words : SVE, soil, organic compounds, water content, desorption

요 약 문

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 가운데에서 토양의 수분함량과 오염물질의 종류가 오염물질의 제거효율에 미치는 영향에 대하여 실험연구를 수행하였다. 인공토양으로 미세기공이 없는 glass bead, sand, 그리고 미세기공이 많고 흡착능이 강한 molecular sieve가 사용되었으며, 오염물질로는 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌이 사용되었다.

본 연구에서는 오염물질의 탈착실험을 180분 이내로 수행하였으며, 이 범위 내에서는 인공토양으로부터의 유기화합물 탈착 현상에서 제거효율과 기공부피수, 각각에 로그를 취하였을 때 선형적 특성이 나타났다. 여기에서 기공부피수란 반응기를 통과한 공기의 부피를 기공부피로 나눈 것이다. 세 가지 유기화합물 모두 수분함량이 0%일 때 가장 낮은 제거속도를 보였으며 일정량의 수분이 포함됨으로써 유기화합물 제거에 필요한 기공부피수가 현저히 줄어들음을 관찰할 수 있었다. 또한, 트리클로로에틸렌과 같이 밀도가 큰 유기화합물의 제거를 위해서는 많은 양의 기공부피수가 소요되며 따라서 작업시간이 매우 길어지게 되므로, 토양증기추출법 외에 다른 정화방법을 함께 사용하여야 한다. 또한 인공토양의 특성에 따른 유기화합물의 탈착현상에 대하여 조사하였으며, 미세기공의 유무가 오염물질의 탈착속도에 미치는 영향이 톨루엔과 메틸에틸케톤에서 상이하게 나타났음을 알 수 있었다.

이러한 연구결과는 정화대상지역의 토양특성, 오염물질 등에 대한 조사를 시행한 후 SVE를 이용한 적절한 정화방법을 설계하는데 기초자료로 이용할 수 있을 것이다.

주제어 : 토양증기추출법, 유기화합물, 수분함량, 탈착

1. 서 론

토양오염 정화방법의 하나인 토양증기추출법

(soil vapor extraction, SVE) 은 오염된 토양에 기계적으로 진공 또는 가압의 공기를 공급하여 연속적인 공기 흐름을 유도함으로써 토양의 기공에

잔류하는 유해화합물의 증발을 촉진하는 것이다. 토양증기추출법은 유기화합물로 오염된 지역을 정화하는데 유용하며, 실제로 미국 EPA¹⁾의 보고에 따르면 1995년 미국 Superfund 지역의 정화를 위하여 전체의 약 20%에 이 기술이 적용되었다.

일반적으로 0.5mmHg보다 큰 증기압을 가진 오염물질은 토양증기추출법으로 정화할 수 있으며²⁾, 이러한 물질로 휘발성유기화합물과 디젤, 등유와 같은 반휘발성 화합물들이 있다³⁾. 이러한 토양증기추출법의 효율에 영향을 주는 주요인자로는 토양의 특성과 오염물질의 특성 등이 있다.

토양증기추출법을 적용할 경우 중요한 사항중의 하나는 오염토양으로 공기를 적절한 속도로 흘리는 것이다. 토양에서 기체의 유량을 결정하는 토양의 특성으로는 공기 투과계수, 토양의 비균질성, 수분 함량 등이 있다⁴⁾. 공기 투과계수는 연구실이나 현장에서, 다공성 매질이 공기를 통과시킬 수 있는 능력을 말하며, 특별히 현장 실험에서 얻은 투과계수를 기압 투과계수라고 한다. 토양증기추출법 공정을 가동한 후 시간이 지남에 따라 토양에 포함된 수분 함량이 줄어들어 기압 투과계수가 증가하여 오염물질 제거 속도가 증가하게 된다.

또한 토양오염물질의 거동은 증기압, 헨리상수, 용해도, 흡착 계수, 화학적 조성 등과 같은 오염물질의 특성에 의해서도 결정된다. 액상인 오염물질이 기상이 되는 현상은 라울의 법칙을 따르며, 이때 증기압이 중요한 요소가 된다. 헨리법칙은 비교적 낮은 농도로 물에 용해되어 있는 오염물질과 열역학적 평형을 이루는 기상의 농도를 예측하는데 유용하게 사용된다. 용해도에 의하여 오염물질이 지하수나 토양의 수분에 녹아있는 양이 결정된다.

액상인 오염물질이 토양 입자나 유기물에 흡착하는 성질은 오염물질의 정화나 이동현상에 있어 매우 중요한 부분이다. 흡착 현상은 주로 고액 분배계수(K_d)나, 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})를 사용하여 나타내며 K_d 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \frac{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})} \quad (1)$$

여기서 C_s 는 흡착제에 흡착되어 있는 물질의 농도이며, C_w 는 용액에 용해되어 있는 화학물질의 농도이다. 비극성 유기화합물의 토양에 대한 흡착은 토양의 천연유기물질에 의해 영향을 받으므로 다음과 같이 나타낼 수 있다⁵⁾.

$$K_{om} = \frac{K_d}{f_{om}} \frac{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})} \quad (2)$$

여기서 K_{om} 은 유기물-물 분배계수이고, f_{om} 은 고체에서 천연유기물이 차지하는 무게비이다. 또한 Karickhoff⁶⁾와 Schellenberg⁷⁾ 등은 방향족 및 염소계 화합물에 대하여 다음과 같은 선형식이 성립한다는 것을 보였다.

$$\log K_{om} = c \cdot \log K_{ow} + d \quad (3)$$

토양에서 오염물질의 50% 이상이 토양에 흡착되어 있는 상태로 존재한다. 따라서, 토양특성에 따른 오염물질의 흡착 및 탈착 현상을 규명하는 것이 토양오염물질의 이동현상 예측 및 SVE를 이용한 정화공정 설계에 대단히 중요하다.

Arocha 등⁸⁾은 토양을 두 가지 크기의 기공을 가진 흡착제로 파악하고 톨루엔의 흡착 속도론에 대해 고찰하였다. 그들은 수분이 포함되어 있지 않은 양토(loam)와 점토(clay)에서 톨루엔 증기가 확산하며 흡착할 때 무게분석과 기체 크로마토그래피법으로 평형 및 속도론 데이터를 제시하였다. 상대 분압이 0.6 이하일 때 프로인들리히 등온선이 평형 데이터와 잘 일치한다는 결과를 도출하였다. 이와 같이 토양입자에 유기화합물이 흡착하는 현상은 프로인들리히 등온식으로 잘 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 또한 기상으로부터의 톨루엔의

흡착은 두 가지 단계를 거치는 것으로 나타났다. 첫 번째는 빠른 확산과 거대기공에서의 흡착에 의한 것이고, 두 번째는 좀더 느린 확산과 토양입자 내부에 존재하는 미세기공에서의 흡착에 의해 속도가 결정되는 단계이다. 흡착 평형에 도달하는데 수일이 걸리기 때문에 이보다 기간을 짧게하여 실험할 경우 두 번째 단계, 즉 느린 확산의 효과를 볼 수 없게 된다. Arocha 등은 구형 입자에 톨루엔의 흡착 현상을 모사하기 위하여 수치 모사를 행하였다. 거대기공과 미세기공에서의 흡착 현상을 구별하여 해석하기 위해 토양이 두 가지 크기의 기공을 가지고 있는 것으로 보고 수치 모사를 하였다. 시간에 따른 흡착량을 도시한 결과 거대기공에서 흡착이 먼저 일어난 후, 일정 시간 흡착량의 변화를 보이지 않다가 미세기공에서 흡착이 일어나는 것으로 나타났다.

Farrell 등¹⁰⁾은 기상의 유기화합물이 토양에 흡착하는 현상을 네 가지 과정으로 설명하였다. 무기물로 이루어진 표면으로의 흡착, 천연 유기물질로의 분배, 표면을 둘러싼 수분으로의 분배, 미세기공으로의 흡착 등이다. 흡착 등온선이 비선형성을 나타내는 것은 주로 미세기공으로의 흡착때문으로, 천연 유기물 성분을 포함하지 않은 유리 혹은 실리카젤 등에서도 흡착 등온선이 비선형성을 나타내었다. 그리고, 흡착과 탈착이 서로 다른 과정으로 이루어지는 히스테리시스 현상이 관찰되는데, 이것은 이미 흡착되어 있는 유기물들끼리 결합을 이루어 더욱 강한 흡착능을 띠기 때문이다.

Arocha 등이 유기물질의 흡착 속도론에 관해 연구한데 반해, Farrell 등¹¹⁾은 트리클로로에틸렌의 탈착 속도론에 대하여 연구하였다. 흡착 현상과 유사하게 탈착 현상도 두 단계로 나누어져 일어남이 관찰되었다. 첫 번째 단계는 탈착후 10분 이내로, 탈착이 빨리 일어나며 흡착되어 있는 대부분의 트리클로로에틸렌이 이 단계에서 탈착되었다. 두 번째 단계는 그 이후로 탈착이 매우 느리게 일어나

며 수개월에서 수년까지 반응이 일어났다. Farrell 등은 이와 같은 속도론의 특성을 모사하기 위해 기공 확산 모델을 사용하였으나, 탈착에 있어서 두 가지 단계를 한꺼번에 설명할 수 없는 한계를 보였다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Arocha 등⁸⁾이 제안한 두 가지 기공 크기를 가진 토양 모델을 탈착 속도론에도 적용할 수 있다.

Lord¹²⁾는 수증기추출법의 효율성을 조사하기 위한 실험 및 계산을 수행하였다. 실험실에서 충전층 반응기를 사용하여 실험하였는데, 오염물질로 등유를, 토양은 모래와 미사(silt)를 사용하고 흡착시간을 2주로 하여 실험하였다. 특히 그는 모래와 미사의 혼합비를 바꿔가며 실험하였다. 모래와 미사의 비가 50:50인 경우 탈착 현상이 매우 느리고, 독특하게 일어남을 관찰하였다. 특히, 모래가 75%와 100%일 때에는 등유의 토양에 대한 흡착 시간과 탈착 시간간에 큰 관련이 없었으나, 모래와 미사의 혼합비가 50:50인 경우 흡착 시간이 2일, 2주, 2달로 길어짐에 따라 탈착에 필요한 수증기의 양도 많아짐이 관찰되었다. 그리고, 등유의 제거효율이 반응기를 통과하는 수증기의 속도가 아닌 누적량과 관련이 있음을 밝혔다. Lord는 이와 같은 실험결과 수증기의 투과계수와 정화속도를 기초 자료로 하여 등유로 오염된 실제 현장을 정화하는데 필요한 시간을 산출하였다. 그러나, 다양한 종류의 토양과 오염물질이 토양오염에 관련되어 있을 경우 그의 방법은 매우 많은 시간이 요구된다는 단점이 있다. 또한, 그의 실험은 토양의 비균질성과 오염물질의 토양내 분포를 고려하지 않았다는 단점이 있다.

또, 특정한 오염물질과 토양에 대한 실험을 수행하지 않고 이론적인 접근법으로 토양오염정화 속도를 산출하는 연구도 수행되었다. 이때 고려되는 것은 크게 토양의 특성과 오염물질의 물리적 화학적 특성인데, 특히 오염물질의 특성을 중심으로 수증기추출법에 대한 이론 및 실험 연구를 Hunt 등

^{13),14)}이 수행하였다. Lord가 한 연구와 유사한 연구가 Johnson 등^{15),16)}에 의하여 수행되었다.

본 연구에서는 이러한 여러 가지 토양증기추출법에 영향을 주는 인자들 가운데에서 토양의 수분 함량과 오염물질의 종류가 오염물질의 제거효율에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 실험적으로 연구되었다.

2. 이 론

Harner 등¹⁷⁾은 유기화합물의 옥탄올-공기 분배 계수를 구하기 위하여 표면에 옥탄올을 입힌 유리 섬유를 사용하여 실험을 수행하였다. 이 방법은 공기-물 분배계수를 구하는 방법으로도 사용되는데, 수용액상으로부터 기상으로의 물질전달저항을 무시할 수 있고, 평형상태이며, 반응기내 수용액이 축 방향으로 잘 혼합되어 있다면 반응기내 수용액에 대한 물질수지식을 아래와 같이 세울 수 있다.

$$V_w \frac{dC_w}{dt} = -GC_A \quad (4)$$

여기서 V_w 는 물의 부피이고, C_w 는 물에 녹아있는 유기화합물의 농도, G 는 공기의 유속, C_A 는 출구에서의 공기의 농도를 말한다. 이때 C_A 와 C_w 사이에 평형관계가 성립한다고 가정하면, 공기-물 분배계수(K_{AW})는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$K_{AW} = C_A / C_w \quad (5)$$

여기서 C_{Ai} 는 출구에서 배출되는 공기의 초기농도이다. 식 (5)를 (4)에 대입하여 적분을 하면 아래와 같은 식이 나온다.

$$\ln \frac{C_A}{C_{Ai}} = - \frac{GK_{AW}}{V_w} t \quad (6)$$

식 (6)에서 반응기 출구로부터의 농도를 무차원화시켜 자연로그를 취한 $\ln(C_A/C_{Ai})$ 를 시간 t 에 대하여 도시했을 때 기울기로부터 K_{AW} 를 구할 수가 있다.

3. 실험

3.1. 실험 장치 및 시료

본 연구에서 시료로 인공토양이 사용되었다. 실제 토양은 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. 본 연구에 사용된 인공토양의 특성이 Table 1에 나타나 있다.

인공토양에서의 흡착 및 탈착현상의 규명을 위하여 헨리 상수, 점도, 밀도, 생분해도, 용해도 등

Table 1. Simulated soils used in the study

	Size[mm]	Pore volume [cc/g]	Pore size [Å]	Surface area [m ² /g]
Glass bead	0.5	—	—	1.57 × 10 ⁻³
Sand	0.45—0.6	0.005455	42.2132	5.1694
Molecular sieve 13X	1.41—2.38 (8-12mesh)	0.148	10	459

Table 2. Soil contaminants applied in the study

Contaminants	m.w.	Henry's constant (at 15°C)	Octanol-water partition coefficient (log K_{ow})	Vapor pressure [mmHg]	Density	Solubility in water
Toluene	92.13	0.2081	2.69	22.4	0.866	0.05 ¹⁶
MEK	72.10	0.0165	0.29	81.8 ²⁰	0.805 ^{20,4}	35 ¹⁰
TCE	131.40	0.2821	2.42	60 ²⁰	1.466	0.1 ²⁵

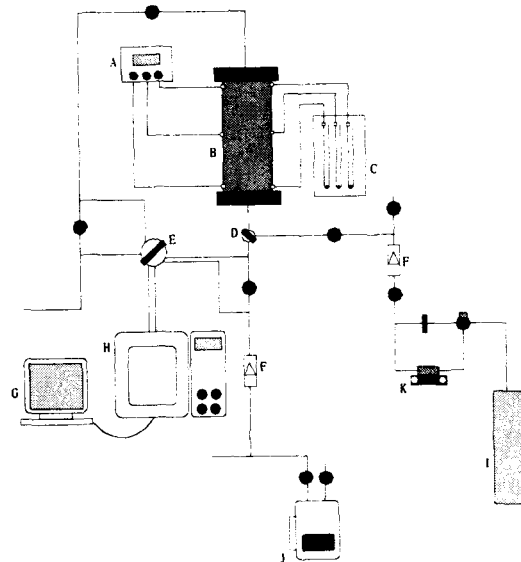
의 값들이 상대적으로 차이를 보이는 물질인 톨루엔, 메틸에틸케톤 (methyl ethyl ketone, MEK) 과 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene, TCE) 등 세 종류의 유기화합물을 오염물질로 선정하였다. 메틸에틸케톤은 다른 화합물에 비하여 헨리상수가 낮고 물에 대한 용해도가 크며, 트리클로로에틸렌은 밀도가 상대적으로 크고 생분해도가 낮은 물질이다. 본 실험에서 충전층 반응기는 직경 2cm, 높이 10cm인 것을 사용하였다. 본 연구에 사용된 오염물질들의 물성이 Table 2에 나타나 있다.

본 연구에서 실험에 사용한 장치 구성도는 Fig.1과 같다. B가 충전층 반응기(지름 20mm, 길이 100mm)로, 이곳에 약 40g의 인공토양을 채우고 50 μ l의 오염물질을 시린지로 주입하여 흡착시켰다. 실험 도중 충전층 반응기에서의 온도와 압력 분포를 관찰하기 위하여 압력계(manometer, C)와 온도계(A)를 충전층 반응기에 연결하였다. 충전층 반응기 출구에서의 농도를 분석하였으며 GC(H, DONAM DS6200)를 사용하였다.

3.2. 실험 방법

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 흡

착시키고 양을 측정하였다. 그리고, 오염물질의 손실을 적게 하기 위해 빠른 시간내에 충전층 반응기를 실험 장치에 연결하였다. 본 연구를 위한 실험 장치도는 Fig.1에 나타나 있다. 유량을 일정하게 유지하면서(30ml/min) 질소를 연속적으로 흘려주면서 출구에서의 오염물질 배출농도를 단위 시간마



A. thermometer B. soil column C. manometers
D. three-way valve E. sampling valve F. flowmeter
G. personal computer H. gas chromatograph
I. nitrogen J. contaminants K. mass flow controller

Fig. 1. Experimental Apparatus.

다 GC로 분석하고, 온도, 압력 분포를 측정하였다.

오염물질 농도 분석은 GC로 실시하였으며, 증전층 반응기의 출구에 샘플링 밸브를 연결, 온라인으로 채취하여 GC로 측정하였다¹⁸⁾.

토양증기추출법에 영향을 미치는 인자로, 본 연구에서는 반응기내의 수분함량과 인공토양의 종류 등을 실험 변수로 설정하였다.

4. 결 과

토양의 수분함량은 토양내 기공도와 투과계수에 영향을 준다. 일반적으로 수분함량이 높으면 토양내 기공도를 감소시켜 SVE 공정의 효율을 감소시킨다. SVE 공정의 효율을 높이기 위해서는 토양내 기체 흐름이 원활해야 하는데, 이를 위해서는 기공도가 커야 한다. 그러나, 수분함량이 매우 낮을 경우, 오염물질이 토양에 강하게 흡착하여 잘 기화하지 않으므로 SVE 공정의 효율이 떨어지게 된다¹⁹⁾. 토양내 기체의 상대 습도가 94~98.5%일 때 SVE 공정에 가장 적합한 것으로 보고되어 있다²⁰⁾.

본 연구에서 인공토양으로부터 오염물질이 탈착될 때 수분함량이 탈착속도에 미치는 영향을 조사하였다.

Glass bead로부터 수분함량에 따른 오염물질의 탈착현상을 Fig.2~4에 나타내었다. 각 그림에서 가로축에는 반응기를 통과한 공기의 양을 기공부피수(number of pore volume)로 나타내었다. 여기서 기공부피(V_p)는 반응기 부피(V_c)에서 인공토양(V_s)과 수분(V_w)이 차지하고 있는 부피를 뺀 부피를 말하며, 기공부피수(N_p)는 반응기를 통과한 공기의 부피(V_a)를 기공부피(V_p)로 나눈 것이다.

$$V_p = V_c - (V_s + V_w) = V_v \quad (7)$$

$$N_p = V_a / V_p \quad (8)$$

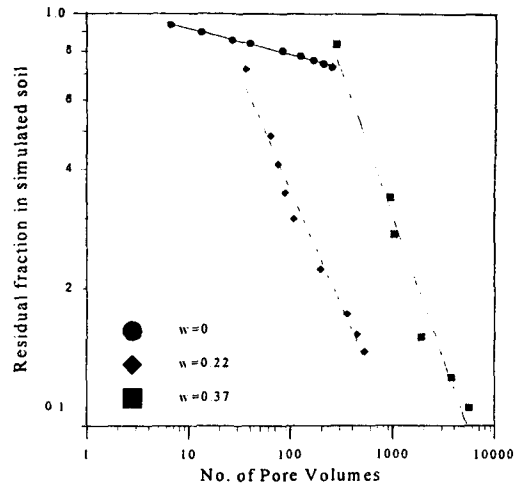


Fig. 2. Effect of water content on desorption of toluene from glass bead ($R^2 = 0.994(w=0), 0.983(w=0.22), 0.970(w=0.37)$).

수분함량은 반응기 전체 체적에 대한 부피비로 나타내었다. 세로축으로는 다음과 같이 탈착 현상이 일어난 후 반응기에 남아있는 오염물질의 분율(R_s)을 초기양에 대한 비로 나타내었다.

$$R_s = M_r / M_i \quad (9)$$

여기서 M_r 은 반응기에 남아있는 유기화합물의 양이고, M_i 는 반응기에서 유기화합물의 초기양이다.

Glass bead는 친수성 표면으로써 유기화합물과 수분이 공존할 경우 유기화합물보다 수분과 더 큰 상호작용을 갖게 된다. 따라서, glass bead에 유기물이 흡착되어 있을 때 수분이 첨가되면 물이 흡착점을 점유하여 탈착 반응이 쉽게 일어나게 된다. 본 실험결과에서도 수분함량이 0%일 때 본 연구대상인 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌의

오염물질 탈착량이 가장 적었으며 수분함량이 증가함에 따라 탈착이 급격히 일어남을 보였다. 그러나, 수분함량이 과다할 경우 증발되는 유기화합물의 양은 헨리상수에 의하여 결정되어 그 값이 일정하게 된다. 이와 같은 현상이 본 연구대상인 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌의 세가지 오염물질에서 공통적으로 나타났다. 그러나, 각 오염물질의 특성에 따라 서로 다른 탈착현상을 보였다.

톨루엔은 다른 두 오염물질에 비해 빠른 속도로 제거되었으며, 본 연구대상 화합물중에서 제거효율이 가장 높았다(Fig. 2). 수분함량이 37%인 경우, 실험 시작 후 기공부피수가 약 5620일 때 제거효율이 90%에까지 다다랐다. 또한 수분함량이 0%인 경우와 그렇지 않은 경우간에 제거효율의 차이가 매우 커 최대 63%의 차이를 보였다.

Glass bead로부터 메틸에틸케톤을 탈착시킬 때

수분함량이 탈착에 미치는 영향을 Fig.3에 나타내었다. 오염물질로 사용한 메틸에틸케톤의 양은 50 μ l, 0.0403g이다. 메틸에틸케톤의 물에 대한 용해도는 35로, 본 실험에서 사용한 메틸에틸케톤을 녹이기 위해 필요한 물의 양은 0.115 cm^3 이다. 수분함량이 11%, 22%일 때 넣어준 물의 양이 각각 3 cm^3 , 6 cm^3 로 본 실험에서 사용한 메틸에틸케톤을 모두 녹이기에 충분한 양이었다. 따라서, 본 실험에서 수분이 포함되어 있는 시료는 사용된 메틸에틸케톤이 모두 물에 녹아있다고 가정할 수 있다.

반응기로부터의 출구농도와 시간과의 관계를 나타낸 Fig.5에서 기울기를 구하여 식 (6)을 사용하여 K_{AW} 값을 구하였다. 이때 탈착실험 8분 후부터의 결과를 사용하여 기울기를 구하였다. 식 (6)을 사용하기 위해서는 반응기 축 방향으로의 완전한 혼합이 전제되어야 한다. 그러나, 본 실험에서는 실험 초기에 오염물질이 반응기 전체에 걸쳐 균일

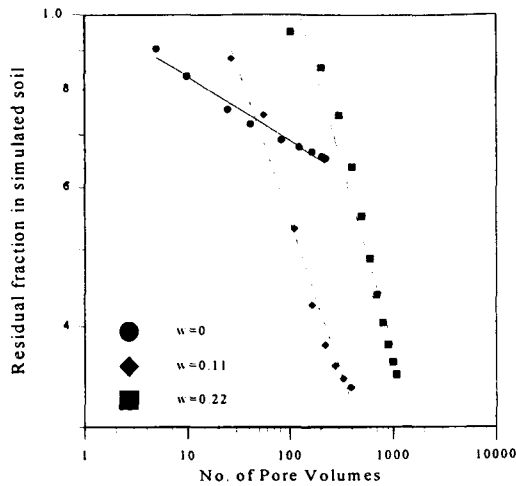


Fig. 3. Effect of water content on desorption of methyl ethyl ketone from glass bead ($R^2 = 0.976(w=0)$, $0.982(w=0.11)$, $0.953(w=0.22)$).

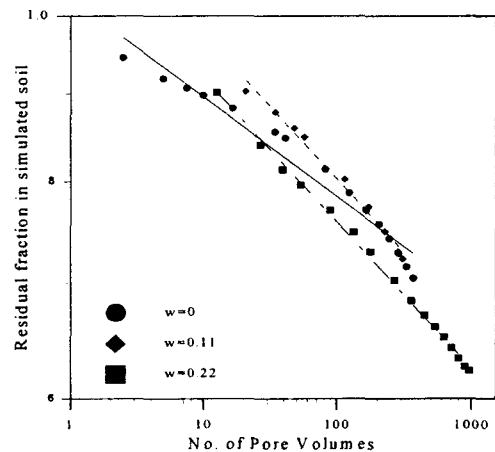


Fig. 4. Effect of water content on desorption of trichloroethylene from glass bead ($R^2 = 0.960(w=0)$, $0.987(w=0.11)$, $0.997(w=0.22)$).

하게 분포되었다고 볼 수 없으며 따라서 반응기내의 메틸에틸케톤이 축 방향으로 완전하게 혼합되어 있다고 볼 수 없다. 따라서, 실험 시작 후 8분이 경과하여 농도가 선형적으로 감소하기 시작하였을 때를 기점으로 하여 실험결과를 도시하여 나타내었다. 이로부터 구한 K_{AW} 값은 약 3×10^3 이었다.

Glass bead로부터 트리클로로에틸렌을 탈착시킬 때 수분함량이 미치는 영향에 대하여 Fig. 4에 나타내었다. 제거효율은 수분함량이 0%일 때 150분간 탈착시켜 기공부피수가 약 370일 때 30%가 제거되어 가장 낮은 값을 보였고, 수분함량이 22%일 때 180분간 탈착시켜 기공부피수가 약 960일 때 38%의 제거효율로 가장 큰 값을 나타내었다. 그러나, 톨루엔이나 메틸에틸케톤에 비해 제거효율이 수분함량에 크게 영향을 받지 않았는데, 이것은 토양에서 트리클로로에틸렌과 같이 밀도가 물에 비해 큰 유기화합물이 물 아래 존재하여 제거가 어렵기 때문이다.

실험결과에 나타난 바와 같이 기공부피수와 반

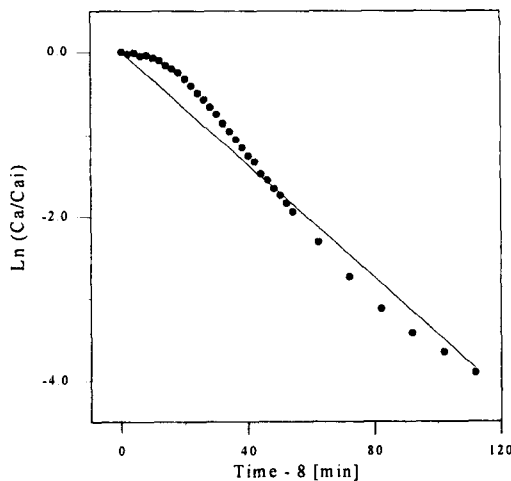


Fig. 5. Calculation of K_{AW} for methyl ethyl ketone($R^2 = 0.981$).

응기에 남아있는 유기화합물의 양 사이에는 각각 로그를 취하였을 때 선형적인 관계가 성립한다. 토양으로부터 유기화합물 탈착 현상의 선형성/비선형성은 미세기공의 유무에 의해 좌우되는데⁸⁾ 본 연구에서와 같이 미세기공이 없는 glass bead의 경우 유기화합물의 제거는 선형성을 가진다(Fig. 2~4). 이러한 결과를 바탕으로 하여 glass bead로부터 유기화합물 제거효율이 90%일 때 소요되는 기공부피수를 추정하여 Fig. 6에 나타내었다. 인공토양인 glass bead가 일정한 수분량을 포함하고 있을 때 소요되는 기공부피수가 수분이 없을 때에 비해 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌, 세 가지 오염물질에 대하여 약 10^{13} , 10^9 , 10^5 배로 현저하게 줄어들었으며, 본 연구대상의 오염물질인 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌에 대하여 수분함량이 각각 약 20%, 약 10%, 약 10% 이상일 때 오염물질의 탈착효율이 일정함을 알 수 있었다.

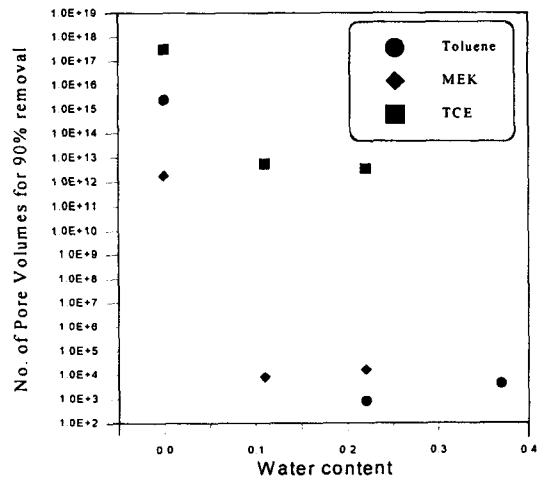


Fig. 6. Number of pore volume for 90% removal of toluene, methyl ethyl ketone, and trichloroethylene from glass bead.

이러한 연구결과로부터 오염제거효율을 높이기 위한 수분함량을 예측할 수 있다. 동일한 수분함량의 glass bead로부터 트리클로로에틸렌을 제거하기 위해서는 톨루엔과 메틸에틸케톤에 비해 약 $10^8 \sim 10^9$ 배의 기공부피수가 소요되었다.

토양증기추출법을 이용한 실제 공정에서 장기간에 걸쳐 유기화합물을 제거할 때 수분함량이 일정 수준 이상 감소되지 않도록 조절해주어야 할 필요성이 여기에 있다. 또한 DNAPL인 유독성의 염소계 화합물의 제거가 LNAPL인 톨루엔, 메틸에틸케톤보다 많은 시간을 요하는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 또한 인공토양의 종류를 달리 했을 때 수분함량이 오염물질의 제거에 미치는 영향이 어떻게 달라지는가 조사하였다. 이를 위해 표면 특성이 친수성이고 기공이 없는 glass bead 대신 기공이 존재하는 sand를 사용하여 톨루엔에 대하여 동일한 실험을 행하였으며 그 결과를 Fig.7에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 수분함량에 따른 제거효율의 변화가 glass bead에서처럼 크게

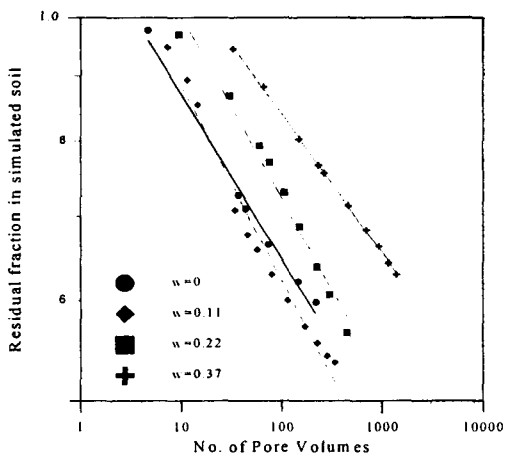


Fig. 7. Effect of water content on desorption of toluene from sand.

나타나지 않았으며, 수분함량이 0%인 경우와 수분이 포함되어 있는 경우간에 제거효율의 차이가 최대 6%로 매우 작았다. Fig.8에 sand로부터 톨루엔 90%를 제거하기 위해 소요되는 기공부피수를 구하여 glass bead의 경우와 비교하였다. Sand의 경우 glass bead에 비하여 $10^3 \sim 10^7$ 배의 기공부피수가 소요되었으며, 수분이 포함되어 있는 경우 수분함량에 따른 필요 기공부피수의 변화폭도 glass bead에 비하여 컸다.

또한 본 연구에서는 동일한 오염물질을 사용하였을 때 인공토양의 특성이 오염물질의 제거에 미치는 영향을 조사하고자 실험을 수행하였다. 오염물질로는 톨루엔과 메틸에틸케톤을 사용하였고 인공토양은 Table 1에 나타난 세가지를 사용하였다.

톨루엔을 오염물질로 하여 인공토양을 바꿔가며 탈착 현상을 실험한 결과를 Fig.9에 나타내었다. 제거효율이 인공토양의 미세기공 부피에 반비례하는 것으로 나타났으며, glass bead와 molecular

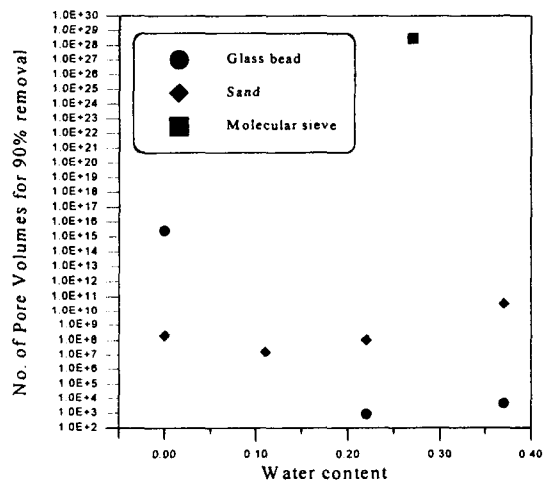


Fig. 8. Number of pore volume for 90% removal of toluene from glass bead, sand, and molecular sieve.

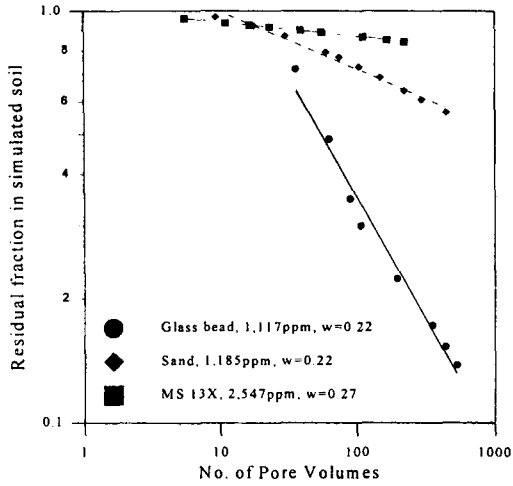


Fig. 9. Effect of simulated soils on desorption of toluene.

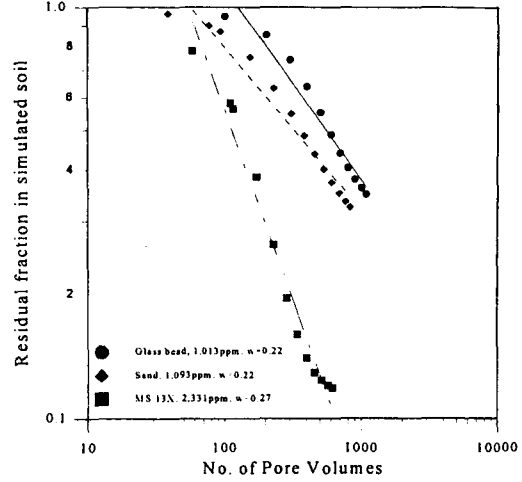


Fig. 10. Effect of simulated soils on desorption of methyl ethyl ketone.

sieve 간에 약 70%의 제거효율 차이를 보였다. Farrell 등¹⁰⁾에 의하면 유기화합물이 토양에 흡착하고 탈착할 때 서로 다른 경로를 통해 이루어지는 히스테리시스 현상이 관찰되는데, 이것은 물이 차 있는 매우 작은 크기의 미세기공에 물과 잘 섞이지 않는 유기화합물이 들어갈 경우 서로간의 결합력 때문에 유기화합물이 더욱 강한 흡착능을 띠기 때문이다. 본 실험에서 glass bead에서보다 sand, molecular sieve에서 톨루엔의 제거 효율이 떨어지는 것도 이와 같은 이유때문이다.

동일한 인공토양들을 사용하여 인공토양의 종류가 물과 잘 섞이는 유기화합물인 메틸에틸케톤의 탈착에 미치는 영향에 대해서 Fig.10에 나타내었다. 톨루엔을 사용했을 때와는 다르게 제거효율은 인공토양의 미세기공 부피에 비례하였으며, 특히 molecular sieve에서의 제거효율은 다른 인공토양을 사용한 것과 20~23%의 차이를 보였다. 이러한 현상이 나타난 것은 물에 대한 메틸에틸케톤의 용해도가 다른 오염물질들과 달리 매우 커 입자내

미세기공의 영향을 받지 않았기 때문으로 고려된다.

5. 결 론

본 연구에서는 토양증기추출법에 영향을 주는 인자들 가운데에서 토양의 수분함량과 오염물질의 종류가 오염물질의 제거효율에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 실험적으로 연구하였다. 본 연구에서는 충전층 반응기를 사용하여 반응기에 유기화합물로 오염된 인공토양을 채우고 질소를 흘려주어 오염물질을 탈착시키며 분석을 수행하였다. 인공토양으로는 미세기공이 없는 glass bead와 sand, 미세기공이 많고 흡착능이 강한 molecular sieve가 사용되었으며, 오염물질로는 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌이 사용되었다.

본 연구에서는 오염물질의 탈착실험을 180분 이내로 수행하였으며, 이 범위 내에서는 인공토양으로부터의 유기화합물 탈착 현상에서 제거효율과 기

공부피수, 각각에 로그를 취하였을 때 선형적 특성이 나타났다. 세 가지 유기화합물 모두 수분함량이 0%일 때 가장 낮은 제거속도를 보였으며 일정량의 수분이 포함됨으로써 유기화합물 제거에 필요한 기공부피수가 현저히 줄어들음을 관찰할 수 있었다. 표면특성이 친수성인 glass bead는 유기화합물보다는 물을 잘 흡착하여 수분 함량이 0%일 때에는 유기화합물이 glass bead에 강하게 흡착되어 탈착 반응이 쉽게 일어나지 않았지만, 인공토양에 수분이 포함되어 있는 경우에는 유기화합물보다 물이 glass bead에 더욱 잘 흡착하기 때문에 물이 흡착 점을 점유하여 탈착 반응이 쉽게 일어났다. 본 실험결과에서도 수분함량이 0%일 때 오염물질의 탈착량이 가장 적었으며, 이와 같은 현상이 세가지 오염물질, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌에서 공통적으로 나타났다. 그러나, 각 오염물질의 특성에 따라 서로 다른 탈착현상을 보였다.

인공토양의 종류를 달리 했을 때 수분함량이 오염물질의 제거에 미치는 영향이 어떻게 달라지는가 조사하기 위하여 sand를 사용하여 톨루엔에 대하여 glass bead에서와 동일한 실험을 수행하였다. 그 결과 기공의 존재가 제거효율을 감소시킴을 알 수 있었다. 그리고, 최적 수분함량도 토양의 종류가 달라짐에 따라 바뀌었다.

또한 본 연구에서는 동일한 오염물질을 사용하였을 때 인공토양의 특성이 오염물질의 제거에 미치는 영향을 조사하고자 실험을 수행하였다. 오염물질로는 톨루엔과 메틸에틸케톤을 사용하였는데 각 오염물질의 특성에 따라 서로 다른 제거효율을 나타내었다.

트리클로로에틸렌과 같이 밀도가 큰 유기화합물의 제거를 위해서는 많은 양의 기공부피수가 소요되며 따라서 작업시간이 매우 길어지게 되므로, 토양증기추출법 외에 다른 정화방법을 함께 사용하여 정화작업에 적용시켜야 한다. 또한 인공토양의 특성에 따른 유기화합물의 탈착현상에 대하여 조사하

였으며, 미세기공의 유무가 오염물질의 탈착속도에 미치는 영향이 톨루엔과 메틸에틸케톤에서 상이하게 나타났음을 알 수 있었다.

본 실험연구 결과에서 얻어진 자료들을 기초로 하여 오염물질의 물리화학적 특성과 토양의 표면특성, 공기투과계수, 토양의 비균질성, 수분함량 등을 고려하여 SVE 공정에 대한 효율성을 예측할 수 있는 모사연구가 필요하고, 이 결과는 실제 오염현장을 대상으로 하여 검증될 필요가 있다. 즉, 이러한 연구결과는 정화대상지역의 토양특성, 오염물질 등에 대한 조사를 시행한 후 SVE를 이용한 적절한 정화방법을 설계하는데 기초자료로 이용할 수 있을 것이다.

6. 사용기호

C_A	outlet air concentration
C_{Ai}	initial exit air concentration
C_S	total sorbate concentration associated with the sorbent ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
C_w	total chemical concentration in the solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
C_w	water concentration
f_{om}	weight fraction of solid which is natural organic matter ($\text{kg om} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ solid}$)
G	air flow rate (ml/min)
K_d	solid-water distribution ratio
K_{om}	organic matter-water partition coefficient
K_{ow}	organic-water partition coefficient
M_i	initial quantity of organic compound
M_r	residual quantity of organic compound
N_p	number of pore volume
R_s	residual fraction in simulated soil
t	time (min)
V_a	accumulated volume of air
V_c	volume of column

V_p	pore volume
V_s	volume of soil
V_v	void volume
V_w	volume of water (ml)
V_w	volume of water in column

감사의 글

본 연구를 지원하여 준 서울대 청정기술연구센터(ERC)와 한국과학재단(KOSEF)에 감사드리며, 실험을 도와준 환경표준과 결과처리를 도와준 이원영군에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] USEPA, Cleaning Up the Nation's Waste Sites : Markets and Technology Trends : Executive Summary, 1996 edition, NTIS, Springfield, Virginia(1996).
- [2] Risk Reduction Engineering Laboratory and Office of Emergency and Remedial Response, Guide for Conducting Treatability Studies Under CERCLA : Soil Vapor Extraction, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio(1991).
- [3] Micheals, P. A., Terra Vac In Situ Vacuum Extraction System : Application Analysis. Laboratory, R.R.E. EPA/540/A5-89/003. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, July(1989).
- [4] Kruger, C. A. and Morse, J. G., Decision-Support Software for Soil Vapor Extraction Technology Application : HyperVentilate, EPA, Cincinnati, Ohio(1993).
- [5] Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. and Imboden, D. M., Environmental Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, NY(1993).
- [6] Karickhoff, S. W. "Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils," *Chemosphere*, **10**, 833(1981).
- [7] Schellenberg, K., Leuenberger, C. and Schwarzenbach, R. P. "Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials," *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 652(1984).
- [8] Arocha, M. A., Jackman, A. P. and McCoy, B. J. "Adsorption Kinetics of Toluene on Soil Agglomerates : Soil as a Biporous Sorbent", *Environ. Sci. Tech.*, **30**(5), 1500(1996).
- [9] Friesel, P., et al. "Interactions of Halogenated Hydrocarbons with Soils", *Anal. Chem.*, **319**, 160(1984).
- [10] Farrell, J. and Reinhard, M. "Desorption of Halogenated Organics from Model Solids, Sediments, and Soil under Unsaturated Conditions. 1. Isotherms," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(1), 53(1994).
- [11] Farrell, J. and Reinhard, M. "Desorption of Halogenated Organics from Model Solids, Sediments, and Soil under Unsaturated Conditions. 2. Kinetics", *Environ. Sci. Technol.*, **28**(1), 63(1994).
- [12] Lord, A. E., Jr., Sansone, L. H., Koerner, R. M., and Brugger, J. E. "Vacuum-Assisted Steam Stripping to Remove Pollutants from Contaminated Soil-A Laboratory Study," Proceedings, 17th Annual Conference on Land Disposal, Remedial Action and Treatment of Hazardous Waste, Cincinnati, OH, April, sponsored by the Risk Reduction Engineering Laboratory, U.S. Environmental Protection

- Agency, Cincinnati, OH, 38-51(1991).
- [13] Hunt, J. R., Sitar, N., and Udell, K. S. "Nonaqueous Phase Liquid Transport and Cleanup 1. Analysis of Mechanisms," *Water Resources Research*, **24**(8), 1247(1988).
- [14] Hunt, J. R., Sitar, N., and Udell, K. S. "Nonaqueous Phase Liquid Transport and Cleanup 2. Experimental Studies," *Water Resources Research*, **24**, 1259(1988).
- [15] Johnson, P.C., Stanley, C. C., Kemblowski, M. W., Byers, D. L., and Colthart, J. D. "A Practical Approach to the Design, Operation and Monitoring of In-Situ Soil Venting Systems," *Groundwater Monitoring Review*, **10**(2), 159(1990).
- [16] Johnson, P. C., Kemblowski, M. W., and Colthart, J. D. "Quantitative Analysis for the Cleanup of Hydrocarbon-Contaminated Soil by In-Situ Soil Venting," *Ground Water*, **28**(3), 413(1990).
- [17] Harner, T. and Mackay, D. "Measurement of Octanol-Air Partition Coefficients for Chlorobenzenes, PCBs, and DDT," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1599(1995).
- [18] 이병환, 토양증기추출법을 이용한 유기화합물의 제거효율에 관한 연구, 공학석사학위논문, 서울대학교 화학공학과(1997).
- [19] Reible, D.D. "Introduction to Physico-Chemical Processes Influencing Enhanced Volatilization." Presented at the Workshop on Soil Vacuum Extraction, R.S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma, April 27-28(1989).
- [20] Davies, S. H. "The Influence of Soil Characteristics on the Sorption of Organic Vapors." Presented at the Workshop on Soil Vacuum Extraction, R.S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma, April 27-2(1989).