

Diesel-oil에 오염된 토양의 유동상 열탈착 모델링

이 상 화* · 김 병 옥 · 이 상 득 · 박 달 근 · 이 중 기

*경원대학교 화학공학과

한국과학기술연구원 환경 공정연구부

Modeling of thermal fluidized desorption for diesel-oil contaminated soils

Sangwha Lee*, Byeong-Uk Kim, Sang Deuk Lee, Dalkeun Park and Joong Kee Lee

*Department of Chemical Engineering
Kyungwon University

ABSTRACT

Fluidized-bed thermal desorber coupled with a heat pipe was investigated for the remediation of soil contaminated with diesel oils. Thermal gravimetric analysis by Cahn-balance indicated that the desorption of diesel oils from the soil particles was mainly governed by the internal diffusion at low concentration of less than 0.5 wt. % of oils in the soil particles. In fluidized-bed experiments, increase of fluidizing gas velocity reduced the residual oils of the contaminated soils, the increase of soil feed rate decreased efficiency of fluidized-bed desorber. A mathematical model was developed by incorporating Fickian diffusion kinetics into the Kunii-Levenspiel model. Simulation results showed reasonable agreement for the performance of fluidized-bed thermal desorber.

Key words : contaminated soils, fluidized-bed, thermal desorption, diffusion, mathematical model

요 약 문

Cahn-balance[®]에 의한 TGA(thermal gravimetric analysis)와 heat pipe가 내삽된 유동상 탈착 시스템을 이용한 실험 및 이론적 고찰을 통해 유동상 열탈착조에서 디젤오염토양의 열탈착 모델링을 확립하였다. 유류에 오염된 토양의 탈착 특성을 살펴본 결과, 비다공성(nonporous) 토양("soil A")의 경우 유류 탈착 빠르게 진행되는데 반해서 다공성(porous)토양("soil B")의 경우 탈착이 지연되는 현상을 관측하였는데 이는 내부 기공에서 탈착된 유류성분이 외부로 빠져 나오는데 걸리는 시간이 비다공성 토양에 비해 상대적으로 길기 때문으로 사료된다. 또한, 확산지배 탈착 영역에서는 탈착속도는 탈착가스의 유속과는 거의 상관없는 경향을 보였다.

연속식 유동상에서의 탈착효율에 영향을 미치는 변수는 탈착조 온도, 유속, 토양 공급량 이었다. 모든 온도 범위 내에서, 유동화속도가 클수록 잔류오일의 양이 감소하는, 즉 탈착효율이 증가하는 경향을 보였다. 특히, 낮은 탈착온도 일수록 유동화 유속의 증가에 따라 뚜렷한 탈착효율의 증가효과를 관측할 수 있었다. 반면에, 일정한 유속 하에서 토양공급 속도의 증가에 따라 탈착 효율은 감소하였다. 공급속도가 높을 때에는 온도와는 상관없이 잔류오염물의 농도가 대체적으로 높았는데, 이는 screw feeder를 통해 유입되는 오염토양이 충분한 체류시간을 거치지 않고 빠져나감으로써 충분한 열적 교환 및 물질이동이 이루어지지 않았음을 나타내주고 있다.

본 연구에서는 Fickian 확산계수를 결합시킨 Kunii-Levenspiel 모델을 통하여 유동화 속도에 따른 오염토양의 탈착 경향을 살펴본 결과 탈착 효율, X_A 는 전체 물질전달계수 $(K_d)_f$ 와 유체유속과 기포상 승속도의 비(u_o/u_b)의 변화에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 모델링의 예측 결과로부터 유동층내의 확산 지배에 의한 오염토양의 탈착효율은 여러 조업변수의 조합에 의해 최적화 할 수 있음을 알 수 있었고, 아주 낮은 최소 유동화속도에서도 높은 탈착효율을 얻을 수 있다는 사실을 확인하였다.

주제어 : 오염토양, 열탈착, 확산, 수식모델링

1. 서 론

오염된 토양의 정화기술은 크게 생물학적(biological), 물리화학적(physico-chemical), 그리고 열적(thermal) 처리기술로 분류할 수 있다¹⁾. 열적 처리기술중의 하나인 유동상 열탈착 공정은 높은 열전달 및 물질전달 속도를 가지고 있어서 짧은 처리시간과 높은 제거효율을 나타내준다. 유동상 열탈착을 이용한 오염 토양의 정화에 있어서 토양에 흡착되어있는 오염성분의 열역학적인 성질뿐만 아니라 유동층내의 여러 운전 변수들(온도, 압

력, 유속)이 탈착효율에 미치는 영향을 고찰하는 것은 매우 중요하다. 왜냐하면 유동상 조건에 따라 열탈착 메커니즘이 열전달지배(heat transfer-limited)와 물질전달지배(mass transfer-limited) 영역으로 나누어지기 때문이다. 예를 들면 입자표면이 충분히 젖어 있는 경우에는 탈착효율이 물질전달 속도에 지배받지 않고 오히려 증발에 공급되는 열전달 속도에 더 큰 영향을 받게된다. 반면에 오염 성분이 소량 함유되어있는 경우에는 더 이상 열전달 속도에 영향을 받지 않고 입자의 내부기공(internal pore)을 통한 확산속도에

의존하게 된다.

일반 처리조건하에서 오염된 토양의 열탈착 효율은 오염성분의 낮은 탈착속도에 주로 의존하게 된다. 토양으로부터의 오염성분의 탈착은 흔히 'biphasic periods'를 나타내주는데, 예를 들어 초기의 급격한 방출에 뒤이어 상당히 긴 시간동안의 오염성분의 배출이 확산에 의해 지배받는다. Wu & Gschwend²⁾는 입자내부의 즉각적인 평형상태의 유지, 선형적인 흡착등온관계, 외부 유체의 흐름이 충분한 난류를 형성한다는 가정하에, radial diffusion model을 이용하여 토양입자로부터 오염성분의 탈착속도를 성공적으로 나타내었다. 그러나 Lighty et al. 등³⁾이 그들의 열탈착 시스템을 이용하여 실험한 결과는 토양 입자로부터 오염성분의 탈착은 오히려 흡 탈착 평형에 의해 결정되며 이는 Wu & Gschwend와 상반된 결과를 나타내준다. 그들은 토양층으로부터의 오염성분의 방출속도가 유체의 유속에 선형적으로 비례함을 실험적으로 증명하였고, 또한 확산지배에 의한 이론적 계산값이 실험적으로 측정된 전체 탈착속도에 비해 상대적으로 매우 크음을 나타내었다.

본 연구의 목적은 유류(diesel oils) 성분에 오염된 토양의 유동상 열탈착 시스템을 연구하여, 유동상내의 물질 전달현상을 확산계수 및 조업변수(유속, 압력, 온도)등과 연관시킬 수 있는 유동상 열탈착 모델링을 확립하는 것이다. 최종적으로 유동상 열탈착 모델링을 통해 오염토양 정화기술의 최적화를 이루기 위한 조업변수의 영향과 처리된 토양층의 유분의 농도를 산출하고자 한다.

2. 이론적 고찰

일반적으로 유동층 내부의 온도 분포는 유동화 입자간의 매우 빠른 혼합효과 때문에 거의 일정하게 유지된다는 가정하에 확산지배에 의한 유동상 물질전달 현상에 대해 살펴보고자 한다.

2.1 확산지배 건조속도

구형 입자의 기공 안에 기상 혹은 액상으로 존재하는 오염성분의 탈착과정이 Fick's law에 의한 확산에 의해 지배받는다면 시간에 따른 입자내의 평균농도는 다음과 같이 표현될 수 있다⁴⁾.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-4(n\pi)^2 D_e t / d_p^2] \quad (1)$$

여기서, W₀은 입자의 초기 농도를 나타내주며 W_∞는 주변과 준 평형상태(quasi equilibrium)를 이루는 유동 입자내의 농도를 나타내 준다.

토양입자내의 오염성분의 유효확산계수 D_e는 일정하다고 가정하고 식 (1)을 건조속도에 대한 관계식으로 바꾸어 주면 다음과 같다.

$$\gamma_d = \frac{dW_t}{dt} = -\frac{4\pi^2 D_e}{d_p^2} (W - W_\infty) \quad (2)$$

$$= -\frac{24D_e}{R_p^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-4(n\pi)^2 D_e t / d_p^2] (W_0 - W_\infty)$$

식(2)에 의하면 확산지배 건조속도 rd는 입자의 평균농도차 (W-W_∞)에 비례하는 일차반응식 형태를 나타내 준다. 따라서 확산에 의한 건조가 진행될수록 입자내의 오염성분의 농도는 점점 감소하게 되며 건조속도도 감소하게 된다.

연속식 유동층에서의 건조속도를 산출하기 위해서는 토양입자들의 다양한 체류시간 분포(residence time distribution)를 고려해야한다. 입자의 평균 체류시간을 고려하여 연속식 유동층 내에서의 확산지배 건조속도를 구하면 다음과 같다.

$$\gamma_d = \int_0^{\infty} \gamma_d E(t/\tau) d(t/\tau) = \frac{6D_e(W_0 - W_\infty)}{R_p^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 + (n\pi)^2 F_0} \quad (3)$$

where, E(t/τ) = exp(-t/τ), F₀ = D_eτ/R_p²

여기서 τ는 토양입자의 연속식 유동층 내에서의

평균체류시간을 나타낸다. 결국 식(3)은 연속식 유동층 내에서의 입자들의 평균 체류시간에 따른 평균 건조속도를 나타내준다.

2.2 유동상 열탈착 모델

유동층에서의 물질전달은 기포상(bubble phase)과 농후상(emulsion phase)외에 중간 구름상(cloud & wake)을 고려한 K-L(Kunni-Levenspiel) 모델을 기본으로 하여 오염된 토양으로부터의 탈착 메커니즘을 해석하였다. 다시 말하면 토양 입자 내부의 기공에 흡착된 오일의 탈착은 유동층 조건의 변화에 따라 일어나게 되고, 탈착된 성분은 토양의 내부를 빠져나와 유동상 주변으로 분산되어 결국은 기포상을 통해 빠져나간다.

K-L의 bubbling-bed 모델⁵⁾을 연속식 유동층 내에서의 열탈착 현상에 적용시키기 위해서 확산지배에 의한 전체 유동상 건조속도가 시간에 의존하지 않는 0차(zero order) 탈착반응으로 가정하였다. 또한 확산지배에 의한 입자내 탈착속도는 연속식 유동상에서의 토양입자의 평균 체류시간을 일정하게 유지시키면 식(3)에서와 같은 일정한 평균 건조속도를 얻을 수 있다. 결론적으로 농후상에 잔존하는 토양으로부터 탈착된 오일은 구름층을 거쳐 기포상을 통해 빠져나가는 정상상태로 가정하여 전체 물질전달 관계식을 표현하면 다음과 같다.

$$u_b \frac{dC_{Ab}}{dt} = \overline{(K_d)_b} = (K_{bc})_b (C_{Ac} - C_{Ab}) + \gamma_b \rho_{mf} \gamma_d \quad (4)$$

$$(K_{bc})_b (C_{Ac} - C_{Ab}) = \gamma_c \rho_{mf} \gamma_d + (K_{cc})_b (C_{Ac} - C_{Ac})$$

$$(K_{cc})_b (C_{Ac} - C_{Ac}) = \gamma_c \rho_{mf} \gamma_d$$

여기서 $\overline{(K_d)_b}$ 는 일정한 평균체류시간과 주입되는 토양의 농도가 평균적으로 일정하여 탈착속도가 0차 반응이라는 가정하에 정의된 평균 총괄물질전달 계수이다. 또한 $\gamma_b, \gamma_c, \gamma_e$ 는 단위기포 부피

를 기준으로 각각 기포상, 구름상, 농후상 내에 존재하는 토양입자의 부피를 나타낸다. 그리고 ρ_{mf} 는 최소유동화 조건하에서 유동상에서의 고체입자의 밀도를 나타내주며, $\overline{(\gamma_d)}$ 는 연속식 유동층 조건하에서 유동상 입자의 평균 건조속도를 나타내준다.

이때 $\gamma_b, \gamma_c, \gamma_e$ 간의 상관관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma_e = \frac{(1 - \epsilon_{mf})(1 - \delta)}{\delta} - \gamma_b - \gamma_c \quad (5)$$

이때 일정하게 공급되는 오염된 토양 입자들은 거의 대부분이 농후상에 존재한다고 가정한다(i. e. $\gamma_b=0$). 따라서 유동화 가스와 함께 유동층을 빠져나가는 탈착된 성분의 농도는 다음과 같이 표현된다.

$$C_{Ab0} = C_{Ai} + \overline{(K_d)_b} \int_0^h \frac{dh}{u_b}, \overline{(K_d)_b} = (1 - \epsilon_{mf}) \frac{1 - \delta}{\delta} \rho_{mf} \gamma_d \quad (6)$$

기포의 상승속도, u_b 는 기포직경 db 의 함수이며 db 는 유동층의 직경이나 높이의 함수이다. 따라서 유동층을 빠져나가는 탈착성분의 농도는 Mori-Wen식⁶⁾을 이용하여 u_b 에 대한 표현식을 구할 수 있다.

$$\frac{d_b - d_{bm}}{d_{bo} - d_{bm}} \exp(-0.3h/D_t) \quad (7)$$

위 모델식에 따르면 일정한 조건하에서 $\overline{(K_d)_b}$ 는 $\overline{(\gamma_d)}$, δ , ϵ_{mf} , ρ_{mf} 의 함수로 나타낸다.

예를 들어 δ 값의 증가는 전체적으로 유동층 내에서의 물질전달속도의 감소를 가져오며, u_b 값의 변화도 물질전달에 영향을 줄 것이다. 그밖에 유동층의 크기(직경 및 높이)도 기포크기에 영향을 미치게되어 전체적인 유동층내의 물질전달에 영향을 줄 것이다.

최종적으로 연속식 순환 유동층에서 최종 탈착

성분의 농도를 산출하기 위해서는 공급되는 토양내에 함유되어 있는 유분의 농도 감소가 기포상을 통해 빠져나가는 유분의 양과 물질수지(material balance)가 맞아야 한다. 이에 대한 관계식이 아래에 나타나 있다.

$$F_o X_A W_o = (C_{Abo} - C_{Ai}) u_o A_t \quad (8)$$

여기서 $(C_{Abo} - C_{Ai})$ 는 식 (6)에 의해 주어지며 X_A 는 건조 진행도를 나타내준다. 식 (8)를 X_A 에 대한 관계식으로 나타내면 다음과 같다.

$$X_A = \frac{(K_d)_b u_o A_t}{F_o - W_o} \int_0^h \frac{dh}{u_b} \quad (9)$$

이때 u_b 는 유동층의 크기에 상관없이 평균적으로 일정하다고 가정하면 식(9)을 간단하게 정리할 수 있다.

$$X_A = \frac{u_o A_t}{F_o W_o} \left(\frac{L_r}{u_b} \right) (K_d)_b (K_d)_b = (1 - \epsilon_{mf}) \frac{1 - \delta}{\delta} \rho_{mf} \gamma_i \quad (10)$$

위의 관계식을 살펴보면 X_A 는 u_o , $(K_d)_b$ 에 비례하나 F_o 에는 반비례하는 관계를 나타내준다. 최종적으로 얻어진 모델식 (10)을 검증하기 위해서 유동상 열탈착 반응기를 이용하여 u_o 와 F_o 등의 변화에 따른 X_A 값의 변화를 살펴보고 그 밖의 영향인자인 u_b 와 δ 는 적당한 관계식을 이용한 computer simulation을 통해 고찰하고자한다.

3. 실험방법 및 재료

Diesel로 오염된 토양의 열탈착 특성을 살펴보기 위해 두 가지 방법의 실험이 수행되었다. 첫째, Cahn-balance장치에 의한 TGA(thermal gravimetric analysis)를 통해 오염토양 입자들의 탈착 특성을 살펴보았다. 이때 얻은 열중량 분석 데이터는 토양입자 내부로부터 탈착된 오염물질의 확산 특성을 살펴보는 데 사용되었다. 둘째, heat

pipe가 장착된 유동상 열탈착 시스템을 이용하여 유동화가스의 속도, 온도, 오염토양의 공급속도에 따른 탈착효율을 살펴보았다. 공급되는 토양중의 디젤오일의 함유율은 약 1.0 wt. %이며 screw feeder를 통해 연속적으로 유동층내로 주입되고 처리된 토양은 토출구를 통해 밖으로 배출되는 연속식 유동상 탈착시스템이다.

Heat pipe가 장착된 유동층 반응기가 Fig. 1에 나타나 있다. 반응기 외경은 60 mm이고 반응기 중심에 위치한 heat pipe의 외경은 19 mm이다. Chromel-alumel 열전쌍은 유동층 바닥으로부터 4 cm의 일정한 간격을 두고 축 방향으로 5 개가

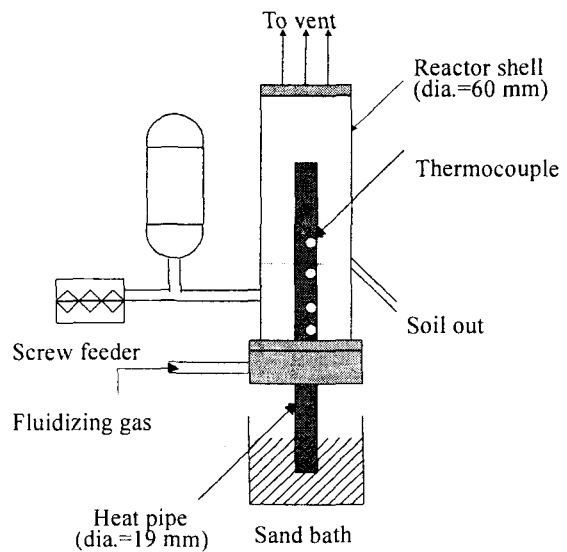


Fig. 1. Schematic diagram of fluidized-bed desorber coupled with a heat pipe for remediation of contaminated soils.

Table 1. The physical properties of soils.

Properties	Soil A	Soil B
Avg. diameter (mm)	0.34	0.15
BET area (m ² /g)	6.34	27.17
Bulk density (g/cm ³)	1.32	0.89

배열되어 유동층내의 온도분포를 측정하였다. 유동층의 중심에 위치한 heat pipe를 통해 열이 공급되어 오일 및 수분의 증발열로 이용된다. 오일에 오염된 토양은 screw feeder에 의해 유동층내로 공급되면서 고온으로 승온되면서 유분의 탈착이 이루어지고 정화된 토양은 토출구를 통해 배출되고 유동화 기체는 탈착된 유분을 함유하여 밖으로 배출된다. 유동화 기체의 성분은 N_2 가스로 하였으며 최소 유동화 유속은 $7.5 \text{ cm/sec} (@ 25^\circ\text{C})$ 로 측정되었다. 공급되는 토양중의 오일의 함유율은 약 1.0%로 하였고 이때 수분의 함유율은 약 2%가 존재하는 것으로 측정되었다.

본 연구에서 사용한 토양은 채취 후 2~3일 동안 공기가 잘 통하는 위치에서 건조한 후 일정크기의 표준체에 의해 걸러 주었다. 오염된 토양의 제조는 일정량의 오일을 주의 깊게 토양에 떨어뜨린 후 즉시 흔들어주어 오일이 전체에 퍼지도록 한 후 약 1주일간 상온에서 보관을 한다. 표준적인 방법에 의해 측정된 토양의 물리적 성질은 Table 1에 나타나 있다.

4. 결과 및 고찰

4.1 Cahn-balance를 이용한 열탈착 실험

디젤오일 10.0 wt. % 로 오염된 토양을 500 ml/min의 N_2 가스로 흘려주면서 200°C , 250°C , 그리고 300°C 하에서 탈착실험을 진행하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 다공성 입자인 soil B가 Soil A보다 탈착속도가 상대적으로 느리게 진행됨을 알 수 있었다. 이는 오일의 상당부분이 다공성 입자 내부에 흡착되어 탈착시 빠져 나오는데 확산에 의한 물질전달 저항 효과에 기인한다고 볼 수 있다. 반면 비다공성 Soil A 입자에서는 오일의 대부분이 입자 표면에 흡착되어 있어서 탈착이 더욱 효과적으로 일어나게 된 것으로 사료된다. 그리

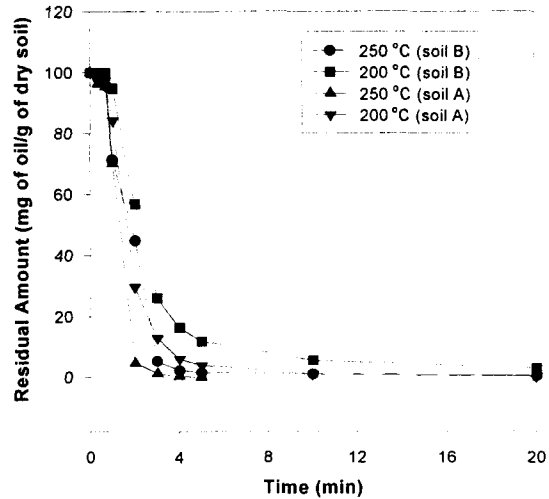


Fig. 2. Temperature effect on the desorption of diesel oil from contaminated soils.

고 높은 온도에서 탈착이 더 빠르게 진행되는 것을 알 수 있었는데 예를 들면 300°C 에서는 약 5분 안에 탈착이 거의 완료가 되는데 반해 200°C 에서는 거의 한시간 이상이 소비되는 것을 확인할 수 있었다.

탈착특성을 자세히 알아보기 위해서 semi-log scale로 250°C 의 데이터를 다시 도시한 결과가 Fig. 3에 나타나 있는데, 특히 soil A의 경우에는 토양에 잔류된 오염물질의 농도에 관계없이 거의 일정하게 탈착이 진행되는 것을 알 수 있다. 그러나 Soil B의 경우에는 한계농도(약 $1.5 \text{ mg of oil/g of dry solid}$) 이하에서는 탈착속도가 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 앞서도 언급하였듯이 soil B가 다공성 입자로서 내부 기공에서 열탈착된 디젤오일이 외부로 빠져 나오는데 걸리는 시간이 비다공성의 soil A에 비해 상대적으로 길기 때문으로 사료된다. 또한 soil B의 250°C 탈착 데이터를 살펴보면 초기의 일정한 높은 탈착속도를 보여주다가 임계농도 이후에는 탈착속도가 뚜렷이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 탈착 속도의

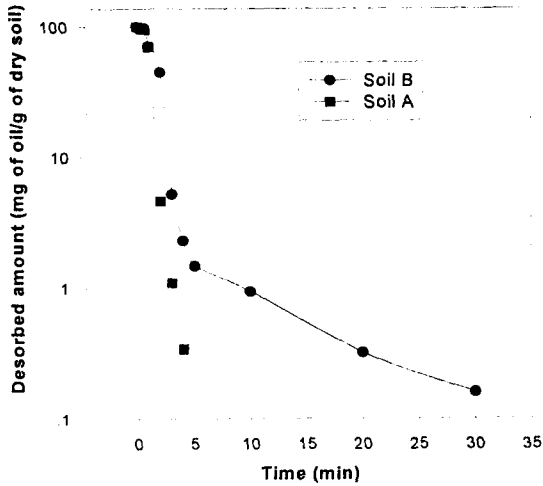


Fig. 3. Temperature effect on the desorption rate of diesel oil from contaminated soils at 250 °C.

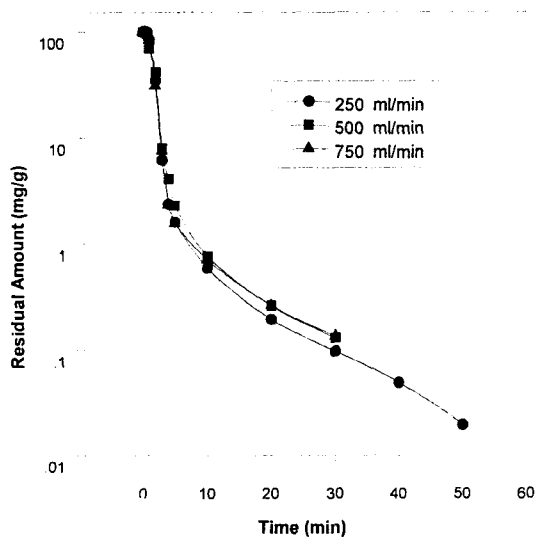


Fig. 4. The effect of N₂ flow rate on the desorption rate of diesel-oil from contaminated soil B.

감소는 토양입자 내부의 기공 구조 및 토양과 오일 간의 상호작용 등에 기인하는 것으로 사료된다.

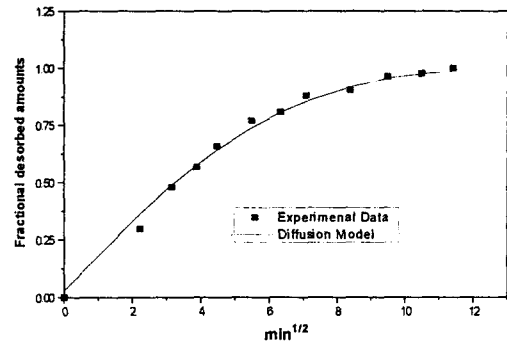


Fig. 5. Fractional release data fitted by Fickian diffusion kinetics for diffusion-controlled desorption at 200 °C.

N₂가스의 유속을 각각 250 ml/min과 750 ml/min으로 흘려주면서 soil B의 탈착특성을 살펴보았다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 질소가스의 유속과는 상관없이 일정한 탈착 속도를 나타내주었다. 따라서 확산지배 건조구간에서의 탈착속도는 외부의 유체의 속도에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

식(1)을 이용하여 확산 지배에 의한 탈착 구간에서의 TGA 실험 데이터를 사용하여 확산계수값을 구하였다. Fig. 5에서 보는바와 같이 Fick's law를 잘 만족하지 않지만 평균적인 확산계수값을 얻을 수 있었다. 200 °C에서 얻은 확산지배 탈착구간의 TGA 데이터만을 취하여 fitting하여 구한 확산계수값은 $0.21577 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 이고 250 °C에서 얻은 경우는 $0.1096 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$ 으로 얻어졌다.

4.2 연속식 유동상 열탈착

유동층의 최소유동화속도는 실험온도 범위 내에서 약 7.5 cm/sec으로 관측되었다. 디젤유 1.0 wt. %로 오염된 토양을 실험에 사용하였고, 탈착 시스템은 유동층 내부에 장착된 heat pipe로부터

열을 공급받아 처리된 토양이 일정한 속도를 가지고 토출구를 통해 방출되는 순환식으로 작동되었다. 토출구로부터 일정시간의 간격으로 채취한 토양은 Cahn-balance 장치를 이용하여 잔류오일의 양을 측정하였다. Fig. 6은 유동화가스의 유속에 따른 탈착효율을 살펴본 그림이다. 유동화속도가 클수록 잔류오일의 양이 감소하는, 즉 탈착효율이 증가하는 경향을 나타냈다. 모든 온도 범위 내에서 위와 같은 경향을 얻을 수 있었고, 특히 낮은 온도일수록 유동화유속의 증가에 따른 좀더 뚜렷한 탈착효율의 증가를 관측할 수 있었다. 이와 같은 결과는 앞서 유도된 유동상 열탈착 모델식에서 예견된 결과이기도 하다.

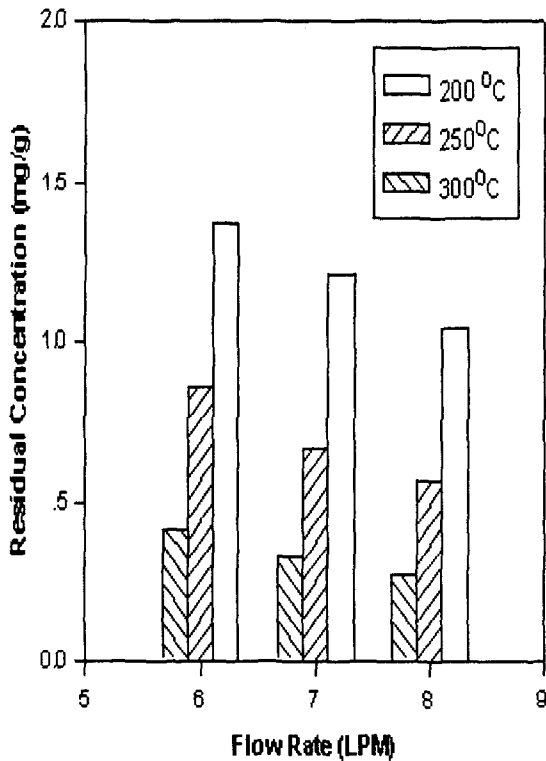


Fig. 6. The effect of fluidizing gas velocity on the residual concentration of diesel-oil in soil B.

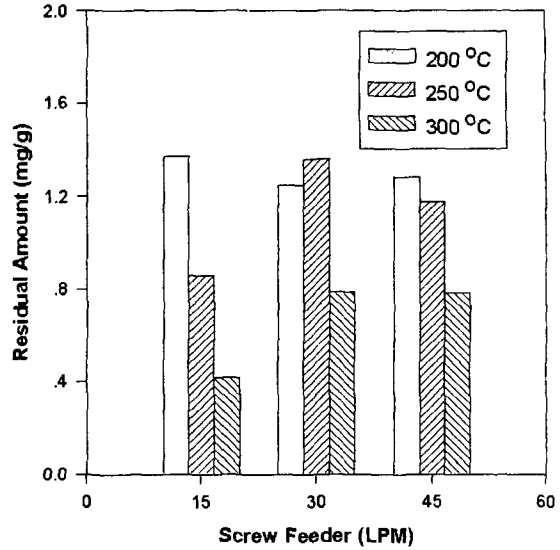


Fig. 7. The effect of feed rate on the residual concentration of diesel-oil in the soil B.

Fig. 7은 오염토양의 공급 속도에 따른 탈착효율을 살펴본 그림이다. 유동상 탈착모델식에서 예측할 수 있듯이 공급속도가 증가할수록 탈착효율은 떨어지는 현상을 관측할 수 있었다. 특히 높은 공급속도에서는 온도와는 상관없이 잔류오염물의 농도가 대체적으로 높았는데, 이는 screw feeder를 통해 유입되는 오염토양이 충분한 체류시간을 거치지 않고 빠져나감으로써 충분한 열적 교환 및 물질 이동이 이루어지지 않았음을 나타내주고 있다.

유동상 열탈착 모델링 식(10)을 이용하여 확산 지배에 의해 탈착이 진행되는 경우 유속의 변화에 따른 탈착효율과 총괄 물질전달 계수간의 상관관계를 살펴보았다. Fig. 8에서 보는바와 같이 유동화속도를 증가시킴에 따라 X_A 와 $(K_d)_b$ 및 u_o/u_b 의 상당한 변화를 살펴볼 수 있었다. 유동층내의 탈착효율은 최소유동화속도 근처에서 높은 효율을 보여주며 유동화가스의 속도가 증가함에 따라 급격한 감소가 일어난 후 점차적으로 증가하였다. 그러나 u_o/u_{mf} 가 3.0 이상인 경우에는 탈착효율의 뚜렷한

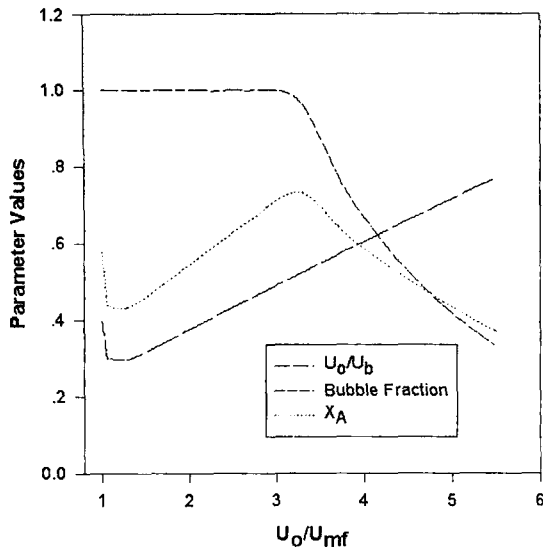


Fig. 8. The simulation of desorption efficiency and other parameters of fluidized-bed desorber with the increase of fluidizing gas velocity.

감소를 관측할 수 있었다.

이와 같이 유동화속도의 변화에 따른 탈착효율의 증가 및 감소경향은 탈착효율에 영향을 주는 $(K_d)_b$ 및 u_0/u_b 의 변화에 기인한다고 볼 수 있다. 다시 말하면 초기의 탈착효율의 변화경향은 u_0/u_b 의 변화에 기인하며 이는 낮은 u_b 와 상대적으로 높은 u_0 의 조합에 의해 탈착효율이 지배받음을 알 수 있다. u_b 가 상대적으로 작을 경우에는 탈착된 오염 성분이 기포상에 접촉 흡수될 확률이 높아지는 것을 의미하며 반면에 높은 u_b 는 탈착된 성분이 빨리 유동층외부로 빠져나가 유동층 내부에 탈착된 오염 성분이 축적되는 현상을 방지하는 것을 의미하므로 결국 u_0/u_b 값이 증가할수록 탈착효율도 증가하는 것이다. 반면에 높은 유동화속도에서는 기포상이 차지하는 분율이 상대적으로 증가함으로써 유동화 가스의 대부분이 유동층내에 분산되어있는 토양입자와의 접촉이 잘 이루어지지 않고 바로 빠져나가

는 양이 증가하기 때문으로 해석할 수 있다. 다시 말하면 토양입자내부로부터 탈착된 성분이 기포상까지 분산되는 총괄 물질전달 계수 값이 감소함을 의미하므로 전체적인 탈착효율의 감소를 나타내준다.

따라서 이와 같은 탈착 경향을 통해서 유동층내의 확산 지배에 의한 오염토양의 탈착효율은 여러 조업변수의 조합에 의해 최적화 할 수 있고 아주 낮은 최소 유동화속도에서도 높은 탈착효율을 얻을 수 있는 결론을 얻었다. 결론적으로, 주어진 열탈착공정에서 일정한 탈착속도와 확산지배 탈착속도 구간이 존재할 경우에는 오염토양의 정화를 위한 오염성분의 허용 기준치를 만족하기 위해서 어느 구간이 지배적으로 영향을 미치게 되는지를 고찰함으로써 열탈착 공정의 설계 및 처리된 입자내의 최종 농도를 예측할 수 있을 것이다.

5. 결 론

회분식 열탈착 유동층에서 얻은 실험 데이터는 heat pipe의 초기 가열시 induction period가 약 10~20분 정도가 소요되므로, 본 연구에서는 정상 상태에 쉽게 도달될 수 있는 연속식 유동상 열탈착 시스템에 대한 실험 및 이론적 고찰을 통해 유동상 열탈착 모델링을 확립하였다. 유류에 오염된 토양의 열탈착 특성을 살펴보기 위해 두 가지 방법의 실험이 수행되었다. 첫째 Cahn-balance장치에 의한 TGA(thermal gravimetric analysis)를 통해 오염토양 입자들의 물질전달 특성을 살펴보았고, 둘째 heat pipe가 장착된 유동상 탈착 시스템을 이용하여 오염된 토양의 탈착효율을 살펴보았다.

Cahn-balance장치를 이용하여 유류에 오염된 두종류의 토양의 탈착 특성을 살펴본 결과, 비다공성(nonporous) soil A인 경우에는 빠른 시간 안에 대부분의 유류의 탈착이 진행되었다. 그러나 다공성(porous) soil B의 경우에는 탈착이 지연되는 현

상을 관측하였는데 이는 내부 기공에서 탈착된 유류성분이 외부로 빠져 나오는데 걸리는 시간이 비다공성의 soil A에 비해 상대적으로 길기 때문으로 사려된다. 또한 확산 지배 탈착구간에서는 유체의 유속과는 상관없이 거의 일정한 탈착속도를 나타내 주었다.

연속식 유동상 실험에서는 조업변수(온도, 유속, 토양의 공급량)에 따른 탈착효율을 살펴보았다. 실험결과 유동화속도가 클수록 잔류오일의 양이 감소하는, 즉 탈착효율이 증가하는 경향을 나타낸다. 모든 온도 범위 내에서 위와 같은 경향을 얻을 수 있었고, 특히 낮은 온도일수록 유동화유속의 증가에 따른 좀더 뚜렷한 탈착효율의 증가를 관측할 수 있었다. 반면에 일정한 유속 하에서 토양공급 속도의 증가에 따라 탈착효율은 감소하였다. 특히 높은 공급속도에서는 온도와는 크게 상관없이 잔류오염물의 농도가 대체적으로 높았는데, 이는 screw feeder를 통해 유입되는 오염토양이 충분한 체류 시간을 거치지 않고 빠져나감으로써 충분한 열적 교환 및 물질이동이 이루어지지 않았음을 나타내주고 있다.

이러한 실험결과들은 본 연구에서 제안된 유동상 열탈착 모델식(10)의 예측결과와 잘 일치하였다. 유동상 열탈착 모델의 'computer simulation'을 통해 유동화 속도에 따른 오염토양의 탈착 경향을 살펴본 결과 탈착효율, X_A 는 전체 물질전달계수 $(K_d)_t$ 와 u_w/u_b 의 변화에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 모델링의 예측 결과로부터 유동층내의 확산 지배에 의한 오염토양의 탈착효율은 여러 조업변수의 조합에 의해 최적화 할 수 있음을 알 수 있었고, 아주 낮은 최소 유동화속도에서도 높은 탈착효율을 얻을 수 있다는 사실을 확인하였다.

기호 설명

- a' : specific surface of solid per volume of bed, G/Φ
 s, d_p (1/cm).
 A_t : cross-sectional area of fluidized-bed (cm^2).
 $C_{(Ab, Ac, Ae)}$: concentration of A in the bubbles, cloud and wake, and emulsions, respectively (g/cm^3).
 C_{Ai} : concentration of A in the entering gas stream (g/cm^3).
 \bar{C}_A : mean concentration of A in solid particles (g/cm^3).
 De : effective diffusivity (cm^2/sec).
 db : bubble diameter (cm).
 dp : equivalent diameter of particle (cm).
 F_o : soil feed rate (g/sec).
 k_d : mass transfer coefficient between the wet solid surface and the neighboring void space.
 $(K_d)_b$: overall rate constant for mass transfer ($g/cm^3 \cdot sec$).
 L_r : height of a bubbling fluidized bed (cm).
 r_d : diffusion-controlled drying rate ($g/g \cdot sec$).
 R_p : radius of particle (cm).
 u_o : superficial fluid velocity through a bed of solid (cm/sec).
 u_b : velocity of a bubble rising through a bed (cm/sec).
 u_{mf} : superficial velocity at minimum fluidization (cm/sec).
 u_t : terminal velocity of a falling particle (cm/sec).
 V_f : volume flow rate of fluidizing gas (cm^3/sec).
 W : mass of gas or liquid contained or adsorbed in unit mass of dry solids ($g/g \cdot dry \text{ solid}$).
 W_o : initial mass of gas or liquid contained or adsorbed in unit mass of dry solids ($g/g \cdot dry \text{ solid}$).
 W_∞ : mass of gas or liquid contained or adsorbed in

unit mass of dry solids at infinite time (g/g-dry solid).

W_t : total weight of solid in the fluidized bed(g).

X_A : degree of desorbed fraction.

Greeks

$\gamma_{b, c, e}$: dimensionless ratios of solids dispersed in bubbles, clouds and emulsions respectively to the total volume of bubbles in the bed (dimensionless)

δ : fraction of fluidized bed consisting of bubbles.

ϵ_{mf} : void fraction in a bed at minimum fluidizing conditions.

ϵ_s : porosity of the solid.

ρ_{mf} : density of fluidized-bed at minimum fluidizing conditions (g/cm³).

ϕ_s : sphericity of a particle.

τ : retention time (sec).

참 고 문 헌

1. Angus, J. B., Wilson, S. C., Alcock, R. E., and K. C. Jones, "Kinetic constraints on the loss of organic chemicals from contaminated soils : Implications for soil-quality limits," *Chemical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(1), pp. 1~43 (1995).
2. Wu, S. C., and P. M. Gschwend, "Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils," *Environ. Sci. Technol.*, 20, pp. 717~725 (1986).
3. Lighty, J. S., Silcox, G. D., and D. W. Pershing, "Fundamentals for the Thermal Remediation of Contaminated Soils : Particle and Bed Desorption Models," *Environ. Sci. Technol.*, 24, pp. 750~757 (1990).
4. Crank J., "The Mathematics of Diffusion (2nd. Ed.)," Oxford University Press, Oxford (1975).
5. Kunii, D. and O. Levenspiel, "Fluidization Engineering," John Wiley & Sons. (1969).
6. Mori, S., and C. Y. Wen, "Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds," *AIChE J.*, 21, 109~115 (1975).

1. Angus, J. B., Wilson, S. C., Alcock, R. E., and K.