

## 유류오염 토양에서 발생하는 VOCs 제거를 위한 분변토의 활용 가능성에 관한 기초연구

손희정\*<sup>†</sup> · 천미희 · 김 철

\*(주)티.엔.에이, 동의과학대학  
(2007. 9. 10. 접수/2007. 10. 18. 채택)

## A Fundamental Study on the Application of Cast for Removal of VOCs Produced in the Oil-contaminated Soil

Hee-Jeong Son\*<sup>†</sup> · Mi-Hee Chun · Chul Kim

\*Terra & Aqua Environmental Co., Ltd., 6-4 Namchun-2dong, Suyoung-gu, Busan, Korea  
Department of Human Environment, Dong-eui Institute of Technology, Yangji-5ro, Busanjin-gu, Busan, 61-715, Korea  
(Received September 10, 2007/Accepted October 18, 2007)

### ABSTRACT

This study was carried out two point view that reuse of sludge and adsorption of benzene, toluene and o-xylene of VOCs in cast, carbonized cast and activated carbon. The cation exchange capacity of cast and carbonized cast were 59.2, 112 meq/100 g, respectively. The specific surface were 560, 800 m<sup>2</sup>/g, respectively. The average removal rates of benzene by 50 g cast of 50% hydrous cast, anhydrous cast, carbonized cast, activated carbon were 15.0, 41.2, 88.2, 99.4% in 60 min of retention time. The average removal efficiency of toluene by 50 g cast of 50% hydrous cast, anhydrous cast, carbonized cast, activated carbon were 12.5, 34.2, 88.2, 99.5% in 60 min of retention time. The average removal rates of o-xylene 50 g cast of 50% hydrous cast, anhydrous cast, carbonized cast, activated carbon were 8.8, 28.5, 84.8, 98.1% in 60min of retention time. The adsorption efficiency of test adsorbent was in order of Activated Carbon > Carbonized Cast > Cast.

**Keywords:** oil-contaminated soil, adsorption, cast, VOCs, activated carbon

### I. 서 론

유류에 의한 토양오염의 위해성 중 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 기상경로를 통한 대기오염 또한 복원 과정에서 발생하는 2차 오염 물질로서 이들 대부분이 위험물질로 분류되어 있고 발암성을 가지는 것으로 보고되고 있으며 우리나라에서도 토양환경보전법, 대기환경보전법, 작업장 허용 농도 기준, 먹는 물 및 먹는 샘물 등에 대해서도 허용 기준을 정하여 관리하고 있는 실정이다.<sup>1)</sup> 화학공업의 발달과 더불어 유기용제는 각종 산업 공정 즉, 페인트 생산·제조·사용공정, 화학제품 생산공장, 도금 및 전자공업에서의 세척공정에 널리 이용되는 물질로서 유

용하게 사용되어지지만 생산, 사용, 폐기되는 공정을 통하여 대기오염물의 형태나 액상 또는 폐기물로서 배출되는 것은 피할 수 없는 일이다.<sup>2,3)</sup>

VOCs(Volatile Organic Compounds)는 비점이 약 100°C 부근이거나 이하이고 25°C에서 증기압이 1 mmHg보다 큰 물질을 말하는 것으로 메탄올과 같은 알코올류, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족탄화수소류, 클로로벤젠, 트리클로로에텐과 같은 할로겐족용매가 포함된다. EPA에서 규제하는 131개의 Priority pollutant중에 31개나 차지하고 있다.<sup>4)</sup>

대기로 방출된 VOC는 대기 중에서 태양광에 의해 질소산화물(NOx)과 광화학적 산화반응을 일으켜 ground level 오존을 만들어 대기 중의 스모그현상을 야기하기도 하며, 직접 인체에 흡입되었을 경우 발암성 물질로도 알려져 있다.<sup>5)</sup>

토양 내의 VOCs 성분은 일반적으로 Soil Vapor Extraction(SVE)과 토양세척과 같은 토양정화공정 등에

<sup>†</sup>Corresponding author : Terra & Aqua Environmental Co., Ltd.

Tel: 82-51-6111-8782, Fax: 82-51-6111-8783

E-mail : hjsns@hanmail.net

서도 부가적으로 발생하여 여기에 대응하는 처리공정의 개발이 다각도로 이루어져 왔다. 이러한 VOCs 배출공정에서 이들을 처리하는데 사용되어왔던 저감기술들은 이들 유기물질들의 배출규제가 더욱더 강화되면서 보다 효과적이고 경제적인 방법에 관한 많은 연구가 진행 중이다.<sup>6,7)</sup>

이들 유기용제의 제거 기술로는 활성탄 흡착, 흡수, 소각, 촉매산화, 열분해, 생물학적 여과 등의 공정이 있으나 흡착이 유용한 기술로 인정받아 널리 이용되고 있다. 흡착 기술에서 널리 이용되어지는 흡착제로는 활성탄, 제올라이트 등이 있다.<sup>8,9)</sup> 그러나 우리나라 활성탄 생산 업체에서는 탄화과정을 거친 반가공 제품을 수입하여 국내에서는 활성화 과정만 거쳐 활성탄을 생산하고 있으나 최근 수입원가의 상승으로 많은 어려움을 겪고 있다. 이에 대한 대안으로 페타이어, 페놀수지, 벚짚, 왕겨, 연탄재 등 폐기물을 활용한 활성탄 제조 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>10,11)</sup>

따라서 본 연구에서는 하·폐수 처리시 발생하는 각종 유기성 슬러지를 지렁이 먹이로 이용하여 부산물로 발생하는 분변토는 지렁이의 생육조건에 따라 차이가 있으나 비표면적이 크고 이온치환능력이 뛰어난 다공질체로 탈취제 등으로 활용되고 있는 점에 착안하여<sup>12)</sup> Vermistabilization 적용대상 슬러지의 확대와 경제적인 VOCs 제거를 위한 흡착제로서의 분변토의 활용가능성을 평가하기 위하여 Benzene, Toluene, o-Xylene에 대한 흡착능을 조사하고 활성탄과 비교 평가하였다.

## II. 연구방법

### 1. 재료

실험에 사용한 원시료는 하수 슬러지와 우분으로 이들을 7:3으로 혼합하여 30일 동안 부숙 후 지렁이 먹이로 처리하여 얻은 분변토를 수집하여 충분히 풍건하여 KS표준체로 체분석하여 10번체(2 mm)를 통과하고 20번체(0.85 mm)를 통과하지 않은 입경 0.85~2 mm의 것만을 취하여 사용하였다. 또한 분변토를 탄화시켜(동일 부피의 5% 염화 아연 용액에 침지시킨 후 도가니의 뚜껑을 덮고 500°C 전기로에서 두 시간 동안 강열) 입경 0.85~2 mm 것만을 취하여 사용하였다.<sup>4)</sup> 대조 실험을 위한 흡착제로는 활성탄을 사용하였는데 시판되는 입상 활성탄을 충분히 건조 후 분변토와 같은 방식으로 채분리하여 사용하였다. 함수율의 변화에 따른 실험을 위해 105°C Dry Oven에서 4시간 건조 후 함수율을 0%로 그리고 이를 적당량의 물로서 함수율을 45~55%로 조절한 두 시료에 대해서 시험하였다.

또한 흡착 실험에 사용한 VOCs는 대표적인 방향족 유기화합물인 Benzene, Toluene, o-Xylene을 택하였으며 99.0% 이상의 특급을 사용하였다. 시험 장치의 총 부피는 약 3500 ml이므로 약 1,000 mg/l로 조제되게 피흡착제를 일정량 시료를 투입하였다.<sup>11)</sup>

- Benzene(Specific gravity 0.879) 3.5 g (4.0 ml)
- Toluene(Specific gravity 0.866) 3.5 g(4.0 ml)
- o-Xylene(Specific gravity 0.881) 3.5 g(4.0 ml)

### 2. 실험장치 및 방법

분변토의 VOCs 흡착정도를 알아보기 위해 가스채류병, 흡착제 충전칼럼, 공기순환펌프가 설치된 장치를 제작하였으며 Fig. 1에 나타내었다. 샘플링을 위한 시료 채취구는 가스채류병과 순환펌프 중간 지점에 설치하고 원활한 가스흐름을 위한 by-pass 장치를 설치하였다.

한편 분변토 등 시료의 pH는 시료 25 g을 증류수로 100 ml되게 한 후 1시간 동안 때때로 저어 여과하여 측정하였으며, 휘발성 물질은 KS M 1802(활성탄의 시험방법)에 준하여 시험하였다. 밀도 및 공극율은 다음의 식으로 계산하였다<sup>4)</sup>.

$$D_b = \frac{S}{V} \tag{1}$$

Db : Bulk density (g/ml)

S : Sample weight (g)

V : Sample Volume (ml)

$$D_r = \frac{D_w(W_s - W_A)}{(W_s - W_A) - (W_{sw} - W_w)} \tag{2}$$

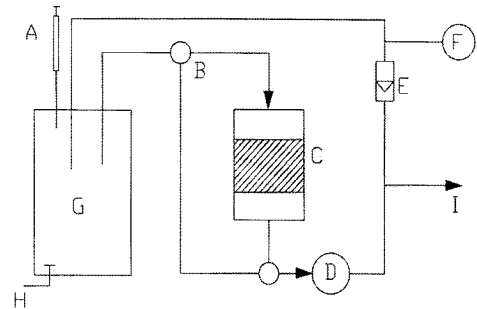


Fig. 1. Schematic diagram of adsorption experimental apparatus.

A: Gas tight syringe(Sample inject port), B: 2 Way valve, C: Glass Column (1200 ml), D: Air pump (5~2000 l/min), E: Air flow meter, F: Sampling port, G: Mixing Chamber (2000 ml), H: Heater plate, I: Vent.

Dr : Real density (g/ml)  
 DW : Specific gravity of water  
 DA : Weight of Specific gravity bottle (g)  
 DW : Weight of Specific gravity bottle in water (g)  
 DSW : Weight of Specific gravity bottle in water and sample (g)

$$\text{Porosity}(\%) = 100 - \frac{D_a}{D_r} \times 100 = 100 \times \left(1 - \frac{D_a}{D_r}\right)$$

CEC는 토양의 화학분석 방법에 의해 시험하였으며<sup>4)</sup> 흡착효율 시험을 위해 일정한 투입량을 각각 채취 용기에 직접 주입하고 Heat를 가동하면서 공기순환펌프를 20분간 순환시켜 실험물이 완전히 휘발하도록 하였다. 이때 공기의 유량은 2 l/min으로 조절하였다. 이후 일정 시간 간격(30, 60 min)으로 시료 채취를 통하여 일정량씩(100 μl) 취해 가스 크로마토그래피 분석기에 직접 주입하고 그 농도를 분석하였다. 또한 충전 무게를 달리하여 동일하게 시료를 취해 분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 이화학적인 특성

본 연구에 이용된 분변토의 이화학적인 특성 분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

분변토의 평균 함수율은 49%로 나타났으며 이를 풍건 후 완전히 건조하여 휘발성 물질을 측정된 결과 53.7%, 탄화 분변토는 40.2%를 나타내었다. 용출 후 pH는 7.0, 9.5로 탄화 후 다소 증가하였다. 분체에서는 고체입자 사이의 공간에 들어있는 기체나 액체의 부피를 고려하여야 하기 때문에 가밀도(겉보기 밀도)와 진밀도를 알아본 결과 탄화 분변토와 거의 차이가 없었으나 양이온치환용량은 분변토는 59.6 meq/100 g인데 비해 탄화 분변토는 112 meq/100 g으로 상당히 높음을

Table 1. Physico-chemical characteristics of adsorbent used in this study

Parameter	Items		
	Cast	Carbonized cast	Activated carbon
pH (-)	7.0	9.5	10.2
Volatile organic content (%)	53.7	40.2	98.2
Bulk density (g/ml)	0.47	0.50	0.48
Real density (g/ml)	1.14	1.25	1.05
Porosity (%)	58.8	60.0	54.3
CEC (meq/100 g)	59.6	112	189
Specific surface (m <sup>2</sup> /g)	560	800	1020

보여주고 있다. 활성탄보다는 낮지만 일반 토양 6~15 meq/100 g, 연탄재 2.5~2.8 meq/100 g보다는 상당히 높아<sup>11)</sup> 흡착 효율이 상당히 높을 것으로 예상되어진다.

#### 2. Benzene의 흡착평가

분변토, 탄화 분변토 그리고 활성탄에 대한 함수율과 체류시간에 따른 Benzene의 흡착실험 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서와 같이 분변토를 이용할 경우 함수율이 0%일 때 보다 50%에서 낮게 나타나 함수율에 따라 차이를 보였다. 이러한 사실은 분변토가 흡착에 많이 영향을 미쳐 수분이 가해진 경우 그에 상응하는 분변토의 양이 줄어들어서 그리고 Benzene이 물과 잘 섞이지 않는 소수성 액체이기 때문에 물표면에 흡착하지 못하는데 기인한 것으로 사료되어 분변토가 흡착성능을 가짐을 증명해 준다. 수분이 50%일 때 체류시간 30분일 경우 9.2~30.8%, 체류시간이 60분일 경우 15.0~58.9%까지 제거되었으며, 시료량의 증가에 따라서도 흡착효율은 일률적으로 증가하였고, 수분이 0%일 때도 마찬가지로 체류시간을 30분일 경우 40.2~67.9%, 체류시간이 60분일 경우 41.2~77.2%로 나타나고, 충전량을 늘릴수록 제거율이 높음을 알 수 있었다. 또한 체류시간의 증가에 따라서도 제거효율이 높게 나타났다.

Fig. 3에서는 탄화 분변토 충전량이 25 g일 때 체류시간 30분에서는 80.2%, 60분일 경우 87.1%로 나타났고, 활성탄을 이용했을 경우보다 흡착효율은 분변토는 약 15% 정도 낮게 나타났다. 충전량이 50 g일 때에는 탄화 분변토는 평균 87.5%, 활성탄은 99.5%의 제거율로 만족할 만한 처리효율을 얻었다.

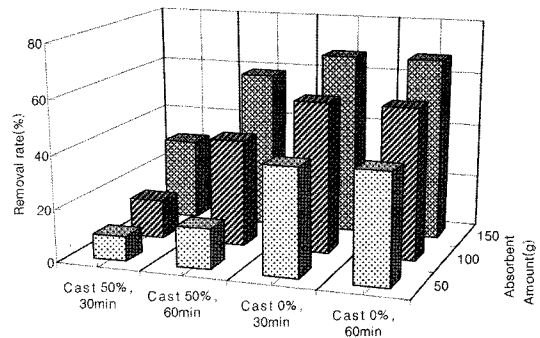


Fig. 2. Removal efficiencies of benzene on the different conditions of moisture, retention time and packed amount in cast.

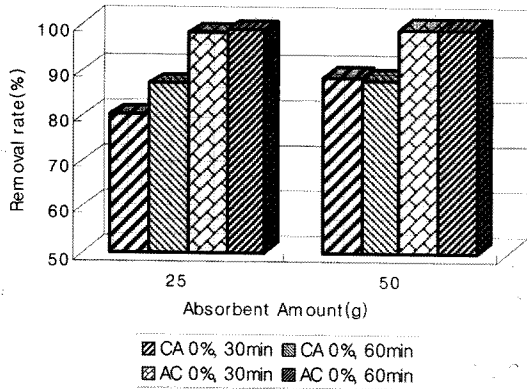


Fig. 3. Removal efficiencies of benzene on the different conditions of retention time and packed amount in carbonized cast and activate carbon.

3. Toluene의 흡착평가

피혁 슬러지를 이용한 분변토, 탄화 분변토, 활성탄에 대해서 함수율과 체류시간에 따르는 Toluene의 흡착효율 결과는 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 벤젠의 흡착특성과 유사한 결과로서 함수율이 0%일 때보다 50%일 때 낮다. 함수율이 증가하여도 수분이 톨루엔의 흡착을 방해하여 낮은 처리효율을 나타내었다. 함수율 50%일 때 체류시간 30분에서 7.8~22.4%, 체류시간이 60분일 경우 12.5~40.2%까지 제거되었으며, 충전량의 증가에 따라서도 흡착효율은 일률적으로 증가하였고, 수분이 0%일 때도 마찬가지로 체류시간 30분일 경우 32~50.7%, 60분일 경우 34.2~62.1%로 나타나고, 충전량을 늘릴수록 제거율이 높아졌다. 또한 체류시간의 증가에 따라서도 제거효율이 점진적으로 증가하는 것으로 나타났다.

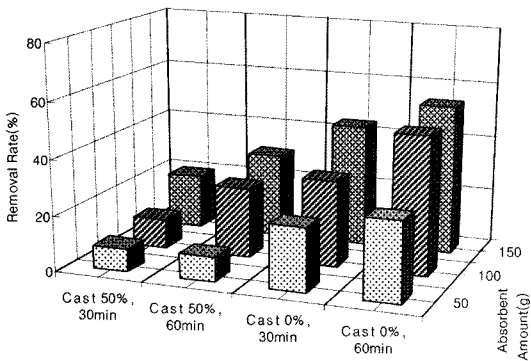


Fig. 4. Removal efficiencies of toluene on the different conditions of moisture, retention time and packed amount in cast.

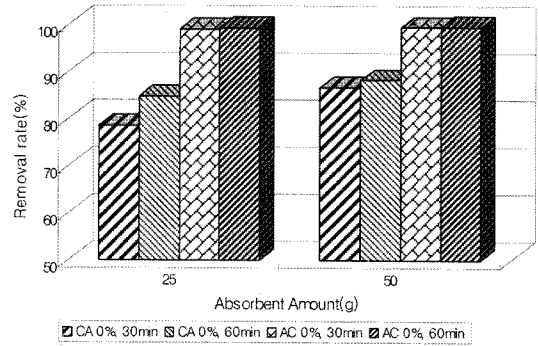


Fig. 5. Removal efficiencies of toluene on the different conditions of retention time and packed amount in carbonized cast and activate carbon.

Fig. 5에서는 탄화 분변토와 활성탄을 이용했을 경우 제거율은 충전량이 25 g일 때 체류시간 30분에서는 78.6%, 99.0%이며, 60분일 경우 84.7%, 99.2%로 활성탄을 이용했을 경우보다 흡착효율은 약 15%정도 낮게 나타났다. 충전량이 50 g일 때에는 탄화 분변토는 평균 87.5%, 88.2%, 활성탄은 99.5%, 99.5%의 매우 높은 제거율을 나타내었다.

3. o-Xylene의 흡착평가

분변토, 탄화 분변토, 활성탄에 대한 함수율과 체류시간에 따른 o-Xylene 흡착효율 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 o-Xylene 또한 벤젠과 톨루엔과 비슷한 경향을 나타내었으며 이는 같은 계열의 화합물이기 때문이다. 수분이 50%일 때 체류시간 30분일 경우 8.2~19.8%, 체류시간이 60분일 경우

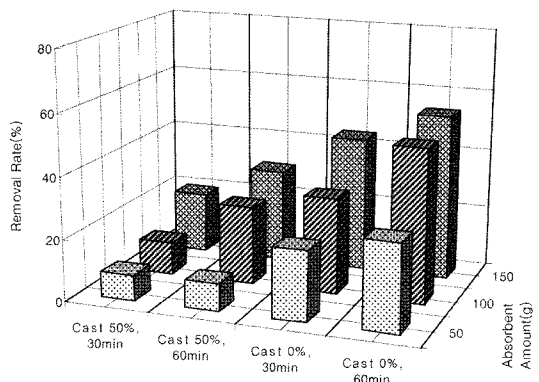


Fig. 6. Removal efficiencies of o-xylene on the different conditions of moisture, retention time and packed amount in cast.

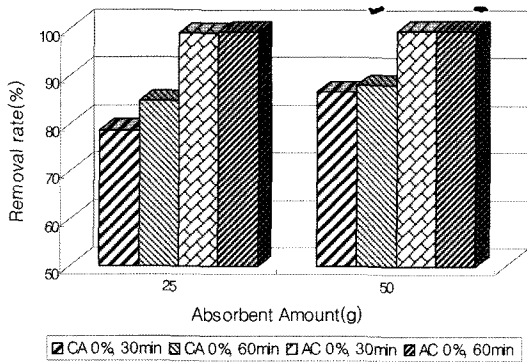


Fig. 7. Removal efficiencies of o-xylene on the different conditions of retention time and packed amount in carbonized cast and activate carbon.

8.8~30.5%까지 제거되었으며, 시료량의 증가에 따라서도 흡착효율은 일률적으로 증가하였고, 수분이 0%일 때도 마찬가지로 체류시간을 30분일 경우 22.8~44.1%, 체류시간이 60분일 경우 28.5~54.1%로 나타나고, 충전량을 늘릴수록 제거율이 높음을 알 수 있었다. 또한 체류시간의 증가에 따라서도 제거효율이 높게 나타났다.

위의 그림에서와 같이 탄화 분변토 충전량이 25 g일 때 체류시간 30분에서는 67.7%, 60분일 경우 80.1%로 나타났고 활성탄을 이용했을 경우보다 흡착효율은 탄화 분변토는 약 25% 정도 낮게 나타났다. 충전량이 50 g일 때에는 탄화 분변토는 평균 84.8%, 활성탄은 98.1%의 제거효율을 나타내었다. 활성탄의 경우 50 g일 경우 처리효율이 0.9% 상승하는 것으로 보아 아직 흡착효율이 있다는 것을 의미하는 것으로 보여진다.

#### 4. 흡착량 평가

흡착할 수 있는 휘발성 방향족 유기 용제류에 대한 흡착성을 평가한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서와 같이 동일 조건 즉 시료 50 g, 체류시간 60분일 때 Benzene의 경우 50% 분변토 이용하면 15.0%, 0%분 변토 이용시 41.2%, 탄화 분변토 이용시 88.2%, 활성탄 이용시 99.4%의 제거율을 가지며,

Toluene의 경우 50% 분변토 이용하면 12.5%, 0% 분변토 이용시 34.2%, 탄화 분변토 이용시 88.2%, 활성탄 이용시 99.5%의 제거율을 가지고, o-Xylene은 50% 분변토 이용하면 8.8%, 0% 분변토 이용시 28.5%, 탄화 분변토 이용시 84.8%, 활성탄 이용시 98.1%의 제거율을 가진다. 흡착량 측면에서 고려해 볼 경우 Cast는 흡착효율이 활성분변토와 활성탄에 비해 상당히 낮음을 알 수 있었다. 한편 흡착량은 50 g의 흡착제가 흡착할 수 있는 양을 나타낸 것이므로 활성분변토와 활성탄의 실질적 흡착 가능량은 Table 2에 보여진 흡착 효율보다 매우 높을 것으로 예상된다.

## IV. 결 론

본 연구에서는 VOCs에 대한 분변토의 흡착특성을 활성탄과 비교함으로써 이들 함유 가스처리를 위한 흡착제로서 분변토의 활용가능성을 평가하기 위하여 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분변토, 탄화분변토의 pH는 9.0, 9.5, 휘발성물질은 53.7, 40.2%, 가밀도는 0.47, 0.50 g/ml, 진밀도는 1.14, 1.25 g/ml, 양이온치환용량(CEC)은 59.6, 112 meq/100 g, 비표면적은 560, 800 m<sup>2</sup>/g으로 일반적인 이화학적 특성은 유사하였으나 탄화할 경우 흡착에 중요한 영향을 끼치는 CEC 및 비표면적은 1.5배 이상 증가하였다.

2. 분변토의 Benzene 제거율은 함수율 50%, 0%일 때 각각 9.2~58.9%, 40.2~77.2%, 탄화분변토는 최대 87%, Toluene은 각각 7.8~40.2%, 탄화분변토는 최대 88%의 제거효율을 얻었으며, o-Xylene의 경우는 각각 8.2~30.5%, 22.8~54.1%, 탄화분변토는 최대 85%의 효율을 얻었다. 함수율이 높을수록 제거효율이 낮아지는 것은 이들 VOCs가 소수성물질인 결과로 습식흡착·흡수에 의한 제거방법은 적합하지 않은 것으로 판단된다.

3. 분변토, 탄화분변토 그리고 활성탄 모두 Benzene > Toluene > o-Xylene의 순으로 흡착효율을 보였으며, 충전량이 많을수록 60분 이내에서는 접촉시간이 많을수

Table 2. Adsorption amount of cast, carbonized cast and activated carbon with packed amount 50 g

adsorbents	Benzene		Toluene		o-Xylene	
	Efficiency (%)	Adsorption amount(g)	Efficiency (%)	Adsorption amount(g)	Efficiency (%)	Adsorption amount(g)
50% Cast	15.0	0.525	12.5	0.4375	8.8	0.308
0% Cast	41.2	1.442	34.2	1.197	28.5	0.9975
Carbonized cast	88.2	3.087	88.2	3.087	84.8	2.968
Activated carbon	99.4	3.479	99.5	3.4825	98.1	3.4335

록 제거효율은 높게 나타났다. 이러한 결과는 슬러지 재활용측면에서의 유기성슬러지의 지렁이 먹이로서의 다양화와 부산물인 분변토의 흡착제로서의 활용 가능성이 긍정적임을 확인하는 결과이다.

### 참고문헌

1. Malcolm Pratt, Remedial Processes for Contaminated Land, Inst. Chemical Engineers, USA, pp.113-120, 1993.
2. 손희정, 전성균, 하상안 : 흡착제로서 분변토 재활용에 관한 연구. 한국환경보건학회지, **15**(3), 44-49, 2000.
3. 한국산업안전공단 : 산업안전 업무편람. 1991.
4. 농업진흥청 : 토양화학분석방법. 1988.
5. 환경부 : 토양생물을 이용한 유기성슬러지 처리기술 개발에 관한 연구. 1996.
6. 顏山 芳明, 塗料係有機溶劑(VOCs)による 大氣汚染問題とその對策, 資源環境對策, **28**(11), 1992.
7. 손종렬, 장명배, 조광명 : VOCs처리를 위한 미생물의 토양복원화 특성. 한국환경보건학회지, **17**(1), 52-56, 2002.
8. 문옥란, 신대윤, 고춘남 : 석탄회부착활성탄의 제조 및 중금속제거에 관한 연구. 한국환경보건학회지, **14**(4), 1-8, 1999.
9. 강신목, 하상안 : Bio필터를 이용한 VOC 가스 중 Toluene 제거율과 필터특성 연구. 한국환경보건학회지, **13**(2), 88-94, 1998.
10. Kerel Verschueren, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 2nd, Van Nostrand Reinhold Co. 1983.
11. 국립환경연구원. 화학물질의 환경 위해성 평가연구 (III). 1993.
12. H. J. Th. Bloemen, J. Burn : Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment, Blackie Academic & Professional, 1993.