

분기추출법을 이용한 토양으로부터 휘발성 유기성분의 제거

여 상 도[†]

경북대학교 화학공학과
(1997년 10월 29일 접수, 1998년 2월 18일 채택)

Vapor Extraction of Volatile Organic Compounds from Soil

Sang-Do Yeo[†]

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received 29 October 1997; accepted 18 February 1998)

요 약

분기추출법을 이용하여 염소계 휘발성 유기성분인 trichloroethylene과 trichloroethane을 토양으로부터 추출하고 그 과정을 이해하기 위하여 토양의 기상흡착 및 탈착행태를 규명하였다. 전선분석 크로마토그래피에 근거한 동적반응방법을 도입하여 토양 충전층의 흡착등온선을 구하였고 등온선의 형태로부터 토양의 기상흡착은 물질전달 저항과 물질이동영역이 극소화된 과정임을 알았다. 토양의 흡착등온선은 BET type II 형태로 나타났으며 Brunauer가 제안한 흡착등온식을 도입하여 토양의 단층 흡착량과 이론적 다층 흡착층의 수를 구하였다. 분기추출과정을 나타내는 탈착곡선은 토양의 초기 흡착량에 따라 단순 및 단계적 감소곡선을 나타내는 이력현상을 보였다. 토양의 분기추출과정을 일반 다공성 흡착체의 흡탈착과정에 대한 수학적 모델을 이용하여 나타내었고 또한 물질전달 저항과 축방향분산을 무시한 국부평형이론을 도입하여 탈착곡선을 예측하였다. 수분을 함유한 습식분기추출은 단층 흡착층의 탈착을 촉진시켜 총 추출물의 증가를 가져왔다.

Abstract—Vapor extraction of chlorinated volatile organic compounds from soil was investigated by performing adsorption and desorption of trichloroethylene and trichloroethane. The adsorption breakthrough curves were obtained using a dynamic response technique based on the frontal analysis chromatography. The shape of the breakthrough curves indicated that the adsorption process was the system of low mass transfer resistance and axial dispersion effect. The adsorption isotherms were BET type II, which showed that the process involved the monolayer adsorption followed by the multilayer adsorption. Two types of desorption profiles indicated the hysteresis effect of vapor extraction process. The vapor extraction process was simulated by mathematical models including the local equilibrium theory. The presence of moisture in vapor stream increased the overall efficiency of the soil vapor extraction.

Key words: Soil, Vapor Extraction, Volatile Organic Compounds, Adsorption, Desorption

1. 서 론

토양의 오염은 산업폐기물의 부실한 매립과 폐기 그리고 연료나 유기용매의 유출사고 등 여러 경로를 통해 이루어지며 그 중 큰 비중을 차지하는 요인은 지하저장시설로부터의 유출이다. 특히 석유정제 및 석유화학 제품의 유출은 해양과 토양 그리고 지하수의 주된 오염원이며 그 주성분의 하나가 휘발성 유기성분(volatile organic compound, VOC)이다. VOC는 benzene과 같은 방향족 탄화수소와 trichloroethylene과 같은 염소계 불포화 탄화수소 등이 있으며 대부분 발암성 물질로 추정되고 유독성이 강하여 식수 중에는 극미량만 존재하여도 인체에 큰 영향을 미친다고 보고되어 있다. 토양의 정화는 크게 나누어 소각과 열처리 같이 오염토양을 채굴하여 처리하는 방법과 생물

학적 분해, 안정화, 세척, 분기 등과 같이 토양이 존재하는 원상태에서 정화하는 방법이 있다. 전자는 토양의 채굴 후 이동, 정화 및 매립 과정을 거치게 되며 오염토양이 대규모인 경우 그 경제성이 감소하게 되므로 가능한 후자의 방법이 널리 연구되고 있다. 특히 휘발성 유기성분으로 오염된 토양은 분기추출법을 이용하여 효과적으로 정화된다고 보고된 바 있다[1-3].

토양의 분기추출(soil vapor extraction, SVE)은 토양배기, 기체추출 등으로 불리며 오염된 토양의 부지에 직접 다공성의 표면을 가진 다수의 관을 지표면에서 수직으로 매립한 다음 공기나 기체를 토양층에 통과시켜 오염성분을 탈거시키는 방법으로 다음과 같은 장점을 가진다[4]. 1) 토양의 원 매립지의 물리적 형태를 변화시키지 않으며, 2) 여타 방법에 비해 원료비가 저렴하며 설치비가 적어 경제적이고, 3) 공기와 접촉시킴으로써 동시에 생물학적 분해를 촉진시킨다. 토양의 분기추출의 예로는 신개발지구 부지 지하에서 발생되어

[†]E-mail: syeo@bh.kyungpook.ac.kr

매립되어 있는 연소성 가스의 제거[5], 산업부지에서 tetrachloroethylene으로 오염된 토양의 정화[6], 가솔린으로 오염된 토양으로부터 탄화수소 증기의 제거[7] 등이 있다. 그러나 대부분의 연구들은 토양과 오염성분의 상호작용과 같은 공학적인 실험결과 없이 제거기술의 관점에서만 수행되었기 때문에 타당성 조사나 장치의 설계에 충분한 자료를 제공하지 못하였다. 분기추출은 단순히 고체 표면에 액상으로 존재하는 유기성분이 증발하는 현상이 아니라 토양에 흡착 및 흡수된 오염성분이 기상으로 탈착하는 현상으로 우선 유동상의 존재하에 토양과 오염성분의 흡착 및 탈착경로가 규명되어야 한다. 토양의 흡착 및 탈착곡선은 토양의 구조 및 조성, 토양 미생물의 함량, 오염성분의 종류, 수분의 함량 등에 영향을 받으며 토양의 흡착능과 흡착에너지, 토양입자와 기상간의 물질전달계수와 열역학적 평형관계 등을 규명하는 자료를 제공해 준다.

본 연구에서는 분기추출법을 이용하여 휘발성 유기성분으로 오염된 토양을 정화하기 위하여 동적반응방법을 도입하여 토양 충전층 내에서 오염성분의 흡착실험을 행한 다음 순수한 질소와 수분을 함유한 질소가스를 각각 사용하여 탈착실험을 수행하였다. 또한 BET 등온식과, 국부평형이론을 포함한 수학적 모델을 이용하여 흡착 및 탈착곡선을 나타내었다.

2. 실험

2-1. 동적반응방법

전선분석 크로마토그래피에 근거한 동적반응방법은 충전층 입구의 도입농도의 변화에 따른 출구농도의 반응을 측정함으로써 토양의 흡착 및 탈착거동을 조사하는 실험방법이다[8]. 흡착실험에서는 도입농도를 영에서 일정농도까지 계단변환시킨 다음 출구농도를 시간에 따라 측정하여 흡착과파곡선을 구하였고 출구농도가 도입농도와 동일해질 때 흡착이 완료되었다고 간주하였다. 흡착과파곡선은 다음과 같이 충전층의 물질수지를 이용하여 토양의 흡착량 m_{ads} 을 계산하는데 사용된다.

$$m_{ads} = m_i - m_o \quad (1)$$

여기서 m_i 와 m_o 는 각각 충전층에 도입 및 배출된 VOC의 질량이다. 그러므로 주어진 도입농도에서 시간 t 동안 흡착된 질량은 도입농도, C_i , 배출농도, $C(t)$, 기상의 부피유속, V , 그리고 VOC의 분자량, M 으로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$m_{ads} = MVC_i \left[\int_0^t \left(1 - \frac{C(t)}{C_i} \right) dt \right] \quad (2)$$

또한 도입농도의 변화에 따른 파곡선과 식 (2)를 이용하여 흡착등온선을 구할 수 있다. 흡착실험이 완료된 후 도입농도를 일정농도에서 영으로 계단변환시킨 다음 출구농도를 측정하여 탈착곡선을 구하였으며 식 (2)를 사용하여 탈착곡선으로부터 탈착량을 구하였다.

2-2. 실험방법

본 실험에 사용된 토양시료는 미국 Texas 중부에 위치한 Brazos County에서 채취하였다. 토양의 물성과 구성성분은 Texas A&M 대학의 Soil & Crop Science Department에서 분석하였으며 그 결과가 Table 1에 나타나 있다. 토양은 분쇄 및 사별과정을 거친 다음 반경 295-420 μm 인 토양입자로 선별되었으며 토양수분을 제거하기 위하여 110 $^{\circ}C$ 의 가열조에서 24시간 건조한 후 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 휘발성 유기성분은 염소계 VOC의 대표적인 성분인 trichloroethylene(TCE)과 trichloroethane(TCA)이며 그 물리적 성질은

Table 1. Physical properties of the studied soil

BET surface area	68.9 m ² /g
Bulk density	1.90 g/ml
True density	2.58 g/ml
Organic content	0.93 %
Sand	3.9 %
Clay	58.6 %
Silt	37.5 %

Table 2. Physical properties of the investigated volatile organic compounds

	Trichloroethylene (C ₂ HCl ₃)	Trichloroethane (C ₂ H ₃ Cl ₃)
Molecular weight	131.39	133.41
Normal boiling point(K)	360.4	386.7
Critical temperature(K)	572.0	606.0
Critical pressure(bar)	50.5	51.4
Vapor pressure(24 $^{\circ}C$, mmHg)	70.8	22.8

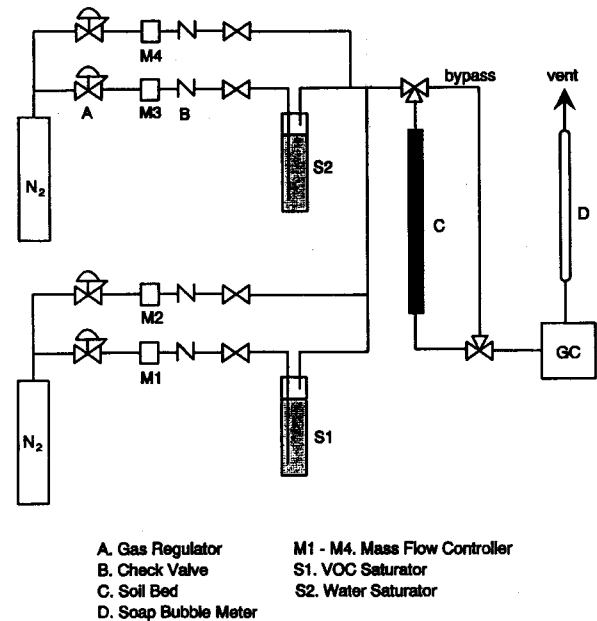


Fig. 1. Experimental apparatus for adsorption and desorption of VOCs on soil.

Table 2에 나타나 있다. 시약은 Aldrich Chemical Co.에서 구입하여 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타나 있으며 기상의 포화 부분, 토양 충전층 부분 그리고 시료의 분석 부분으로 구성되어 있다. 충전층(7.75 mm 내경, 9.5 mm 외경, 310.0 mm 길이)에는 14.5 g의 토양이 투입되었으며 흡착실험 전에 충전층을 12시간 동안 150 $^{\circ}C$ 로 가열하였고 동시에 순수한 질소를 통과시켜 비가역 흡착된 성분을 제거하였다. 토양의 흡착과 분기추출을 위한 기상으로는 질소를 사용하였으며 도입 압력과 유량은 각각 압력조절기(A)와 유량조절기(M1-M4)로 제어되었다. 흡착실험을 행하기 전에 먼저 기상의 흐름을 우회경로(bypass)로 통하게 한 다음 유량조절기(M1)를 이용하여 질소의 흐름을 원하는 유량으로 조절하였다. 질소는 액상의 VOC가 투입된 포화기(saturator, S1)를 통해 분산됨으로써 포화되는 반면 유

량조절기(M2)를 이용하여 순수한 질소를 동시에 공급함으로써 원하는 농도의 기상을 토양 충전층에 도입하였다. 도입 기상의 유량과 농도가 정상상태에 도달한 다음 기상의 흐름을 우회경로에서 토양 충전층으로 변화시킴으로써 흡착실험을 행하였다. 질소의 도입유량은 평균 1.2 ml/sec로 유지되었으며 충전층의 배출농도는 온라인 시료채취 밸브(Valco)와 FID 그리고 Poropak P(Alltech) 컬럼이 장착된 기체 크로마토그래프(SRI, model 8610)를 이용하여 분석하였다. 기상의 유속은 거품유속기를 사용하여 측정하였다.

토양의 분기추출과정은 흡착이 완료된 후 기상의 흐름을 우회경로로 변경하여 충전층을 고립시킨 다음 유량조절기(M3, M4)를 이용하여 순수한 질소를 도입함으로써 시작되었다. 분기추출은 각각 전식 및 습식추출로 나누어지며 전자의 경우 유량조절기(M4)를 이용하여 건조한 질소만을 토양 충전층에 도입하였고 후자의 경우 유량조절기(M3)를 이용하여 질소를 증류수가 투입된 포화기(S2)에 분산시켜 수분으로 포화되게 하였다. 질소의 도입 유량이 정상상태에 도달한 후 기상의 흐름을 우회경로에서 충전층으로 변화시켜 분기추출을 행하였다. 추출과정에서 유출되는 질소의 농도는 시간에 따라 측정되었으며 유출농도가 분석감도를 초과할 때 추출이 완료된 것으로 간주하였다. 분기추출시 수분의 영향은 동일한 흡착량을 가진 토양의 전식 및 습식추출 결과를 비교함으로써 조사하였다. 모든 흡착 및 분기추출 실험은 상온인 24 °C에서 수행되었다.

3. 이론 및 결과

3-1. BET 흡착등온식

흡착등온식은 기상의 농도와 흡착제 단위질량당 흡착되는 흡착량, X의 관계를 나타내며 흡착과과곡선으로부터 구해진다. BET 흡착등온식은 다층 흡착을 유도하는 인력은 흡착질의 응축을 유발하는 인력과 동일하고 단층 흡착을 유발하는 인력과는 상이하다는 가정하에 성립한다[9]. BET 등온식으로부터 흡착제의 단층 흡착량, 이론적 다층 흡착층의 수, 흡착제의 표면적을 구할 수 있으며 또한 흡착질의 흡착열을 계산할 수 있다. Brunauer 등[10]에 의해 제안된 3개의 매개변수를 가진 BET 등온식은 다층 흡착인 경우에 적용되며 전 범위의 기상농도에서 유효하다.

$$\frac{X}{X_m} = \frac{cy}{1-y} \frac{1-(n+1)y^n + ny^{n+1}}{1+(c-1)y - cy^{n+1}} \quad (3)$$

여기서 y는 기상의 상대농도, X_m 은 단층 흡착량, n은 이론적 흡착층

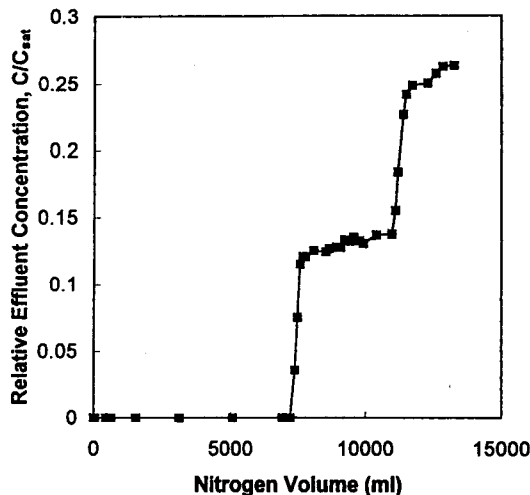


Fig. 2. Adsorption breakthrough curve of trichloroethylene at 24 °C.

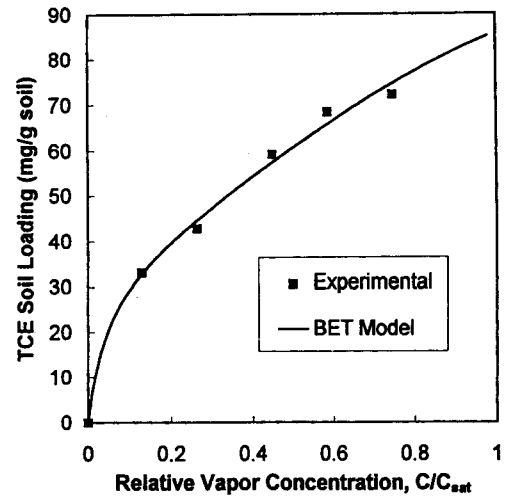


Fig. 3. Adsorption isotherm of trichloroethylene on soil at 24 °C.

의 수, c는 BET 상수이다.

Fig. 2는 토양 충전층에 대한 TCE 도입농도의 2단계 계단변화에 따른 배출농도를 나타낸 전형적인 흡착과과곡선이다. 기상의 포화농도, C_{sat} 에 대한 배출농도, $C(t)$ 의 비인 상대농도를 충전층을 통과한 질소의 부피에 대해 나타낸 것으로 도입농도는 영에서 0.13 C_{sat} 그리고 0.13 C_{sat} 에서 0.26 C_{sat} 으로 각각 변환되었다. 각 계단변화에 따른 토양의 흡착과과곡선은 경사가 큰 형태를 보였으며 이는 충전층내의 물질전달 저항이 작으며 물질이동영역이 미소함을 의미한다. TCE와 TCA의 흡착과과곡선의 형태는 전 범위의 농도에서 Fig. 2와 유사하였다. 토양의 흡착량은 흡착과과곡선과 식 (2)에 의하여 계산되며 도입농도의 변화에 따른 흡착량을 흡착등온선으로 나타내었다. Fig. 3과 4는 24 °C에서 측정된 TCE와 TCA의 흡착등온선이다. 흡착등온선은 다층 흡착이 일어나는 형태인 BET type II 등온선으로 나타났으며 실험값은 식 (3)의 매개변수를 구하는데 사용되었다. 또한 흡착등온선으로부터 도입기상이 포화상태에 있을 때 그 성분의 최대 흡착량인 포화 흡착량을 외삽에 의하여 구하였다. BET 등온식의 매개변수와 포화 흡착량, X_m 을 Table 3에 나타내었다. 토양에 대한 단층 흡착량은 TCE가 TCA에 비해 4.7배 높았으며 단층 흡착량에 대한 포화 흡착량의 비는 각각 2.24와 1.32로 나타났다.

3-2. 분기추출의 수학적 모델

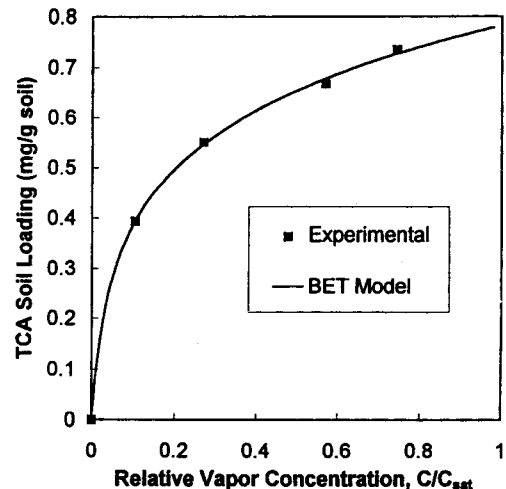


Fig. 4. Adsorption isotherm of trichloroethane on soil at 24 °C.

Table 3. Result of BET analysis of adsorption isotherms at 24 °C

	$X_m(\text{mg/gsoil})$	n	c	$X_a(\text{mg/gsoil})$	X_a/X_m
Trichloroethylene	38.34	3.54	19.93	85.86	2.24
Trichloroethane	8.16	1.91	5.03	10.77	1.32

토양입자에 대한 휘발성 유기성분의 흡착 및 탈착행태는 일반적인 다공성 흡착제와 유사하다. 유기성분의 이동경로는 1) 기체 연속 상에서의 이동, 2) 기상에서 토양입자로의 물질전달, 3) 토양기공에서의 확산, 4) 토양표면에서의 흡착 및 탈착으로 구성되어 진다. 토양 충전층내에서의 흡탈착 거동을 예측하기 위하여 다음과 같은 가정을 제시하였다. 1) 충전층의 온도는 균일하게 일정하고, 2) 반지름 방향의 농도구배는 무시할 수 있으며, 3) 유동상의 물리적 성질은 일정하며, 4) 기체의 흐름은 축방향으로 분산되는 형태이다. 위의 가정에 근거하여 충전층에 대한 물질수지를 취하면 다음과 같은 결과식이 얻어진다[11].

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} - \frac{1}{Pe_b} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3L}{R_p} \frac{Bi}{Pe_p} (C - C_s) = 0 \quad (4)$$

여기서 C 는 기상의 흡착질 농도, C_s 는 토양입자 표면의 농도, $z(=x/L)$ 는 무차원거리, x 는 충전층의 축방향 거리, L 은 충전층의 길이, R_p 는 토양입자의 반경, $\tau(=tv/L)$ 는 무차원시간, v 는 기상의 표면속도, ε 는 공극률이다. 정의된 무차원군으로는 충전층의 Peclet Number $Pe_b = Lv/D_L$, 입자의 Peclet Number $Pe_p = R_p v/D_p$, 그리고 Biot Number $Bi = kR_p/D_p$ 가 있으며, 여기서 D_L , D_p , k 는 각각 축방향 분산계수, 입자내의 유효확산도, 경막물질전달계수이다. 식 (4)에 대한 경계조건은 다음과 같이 표시된다[15].

$$\frac{\partial C}{\partial z} = Pe_b (C - C_s) \quad \text{at } z = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{at } z = 1 \quad (6)$$

여기서 C_s 는 충전층의 초기 도입농도이다.

한편 토양입자에 대한 물질수지를 취하면 다음과 같은 결과식이 얻어진다.

$$\left[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial C_p} \right] \frac{\partial C_p}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_p} \frac{L}{R_p} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \frac{\partial C_p}{\partial \rho} \right] \quad (7)$$

여기서 C_p 는 토양의 공극에 존재하는 기상의 농도, q 는 토양입자의 흡착질농도, ε_p 는 입자의 공극률이며, $\rho(=r/R_p)$ 는 입자의 반경을 나타내는 무차원 변수이다. 식 (7)에 대한 경계조건은 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_p}{\partial \rho} = 0; \quad \frac{\partial q}{\partial \rho} = 0 \quad \text{at } \rho = 0 \quad (8)$$

$$Bi(C - C_s) = \frac{\partial C_p}{\partial \rho} \quad \text{at } \rho = 1 \quad (9)$$

여기서 q 와 C_p 는 $q=f(C_p)$ 와 같은 형태의 흡착등온식의 관계로 나타난다. 분기추출에 해당하는 탈착과정에 대한 초기조건은 다음과 같다.

$$\tau = 0 \quad C = C_o, \quad C_p = C_o, \quad q = f(C_o), \quad \forall (z, \rho) \quad (10)$$

여기서 C_o 는 초기 배출농도이다.

위의 방정식과 경계조건의 해는 Yu와 Wang[12] 그리고 Madras 등[13]에 의하여 사용된 바 있는 orthogonal collocation on finite element method에 의해 구하였으며 식 (4)에 사용된 축방향 분산계수 D_L , 입자내의 유효확산도 D_p , 경막물질전달계수 k 는 각각 Suzuki와

Smith[14], Smith[15], 그리고 Wakao와 Kaguei[16]가 도입한 방법으로 계산하였다. 그 결과 분기추출 시간에 따른 배출농도의 변화를 나타내는 탈착곡선을 예측하였다.

3-3. 국부평형이론

국부평형이론(Local Equilibrium Theory, LET)은 위의 수학적 모델에서 고려한 축방향 분산과 물질전달 저항의 영향을 무시한 간단화된 모델로서 흡착등온선으로부터 탈착곡선의 예측을 가능하게 한다. 충전층내의 흡착질에 대한 물질수지를 취하면 다음과 같다.

$$v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (11)$$

식 (11)은 농도구배에 따른 시간의 함수로서 다음과 같이 나타난다[9].

$$t = \frac{L}{v} \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{dq}{dC} \right] \quad (12)$$

여기서 dq/dC 는 시간 t 에서의 흡착등온선 기울기에 해당한다. 그러

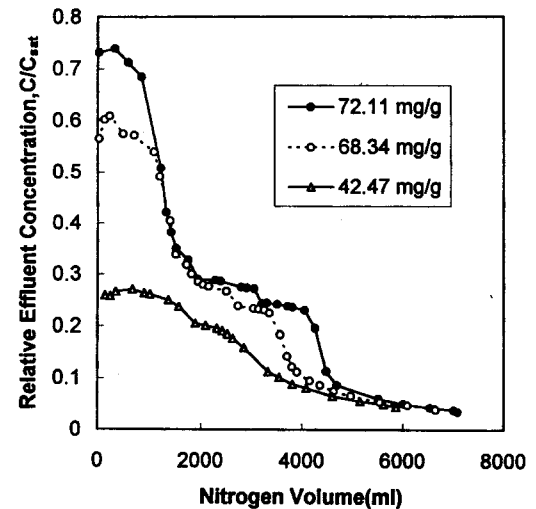


Fig. 5. Desorption profiles of trichloroethylene at various initial soil loadings of 42.47, 68.34 and 72.11 mg/g soil.

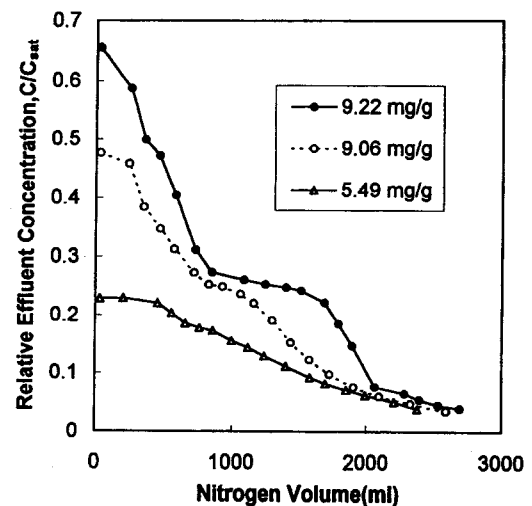


Fig. 6. Desorption profiles of trichloroethane at various initial soil loadings of 5.49, 9.06 and 9.22 mg/g soil.

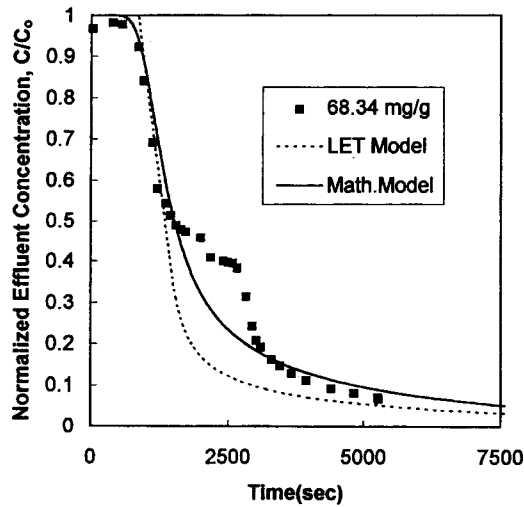


Fig. 7. Experimental and theoretical desorption profiles of trichloroethylene at initial soil loading of 68.34 mg/g soil.

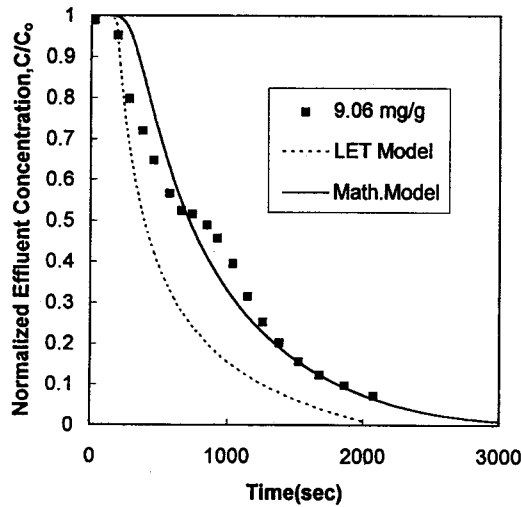


Fig. 8. Experimental and theoretical desorption profiles of trichloroethane at initial soil loading of 9.06 mg/g soil.

므로 식 (12)는 흡착등온식인 식 (3)과 Table 2에서 주어진 상수를 이용하여 분기추출 시간에 따라 배출되는 기상의 농도변화인 탈착곡선을 나타내게 된다.

Fig. 5와 6은 TCE와 TCA의 토양 초기 흡착량에 따른 탈착곡선형태의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 흡착량 42.47 mg/g(TCE)와 5.49 mg/g(TCA)은 Table 3에 나타나 있는 각 성분의 단층 흡착량 38.34 mg/g(TCE)과 8.16 mg/g(TCA)에 근접한 값으로 그에 해당하는 탈착곡선은 시간에 따라 연속적으로 감소하였다. 그러나 초기흡착량이 단층흡착량에 비해 비교적 큰 경우 탈착곡선은 시간에 따라 단계적 감소를 보이는 이력현상을 나타내었으며 그 경향은 초기 흡착량이 클수록 증가하였다. 이력현상은 흡착과정과 상이한 경로를 거쳐 일어나는 탈착현상이며 흡착등온선의 형태가 BET type II인 흡착계에서 발생하는 일반적인 현상이다[11]. 탈착곡선 초기의 급격한 감소구간과 그에 이어지는 배출농도가 일정한 계단형태에 해당하는 구간은 토양에 다층으로 흡착된 성분의 탈착과정이며 두번째의 급격한 감소는 토양의 흡착상태가 다층에서 단층흡착 형태로의 전이과정에 해당한다. 또한 단층 흡착층의 탈착과정에서는 초기 흡착량에 관계없이 모든 탈착곡선은 동일곡선상에 수렴하였다. 그러므로 토양의 분기추

Table 4. Parameters used for the calculation of Eqs. (4) and (12)

$L(m)$	0.25
$R_p(m)$	0.000357
$v(m/sec)$	0.05087
ϵ	0.5
ϵ_p	0.1

Table 5. Axial dispersion coefficient, effective diffusivity and mass transfer coefficient for desorption profiles

	Trichloroethylene	Trichloroethane
$D_L(m^2/sec)$	2.1493×10^{-4}	2.1484×10^{-4}
$D_p(m^2/sec)$	1.4364×10^{-7}	1.4023×10^{-7}
$k_f(m/sec)$	3.3694×10^{-2}	3.2969×10^{-2}

Table 6. Percentage VOC removal by dry and wet desorption after the same volume of nitrogen used

	Initial loading (mg/g)	Dry desorption (%)	Wet desorption (%)
Trichloroethylene	42.47	70.17	77.74
	68.34	78.82	83.76
	72.11	89.27	96.20
Trichloroethane	5.49	67.16	73.04
	9.06	64.21	72.28
	9.22	86.84	89.74

출시 매우 낮은 흡착량에 도달하기 위하여 소모되는 추출 시간은 토양의 초기 흡착량에 관계없이 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 그 결과 분기추출의 율속단계는 단층 흡착층의 탈착과정인 토양과 휘발성 유기성분간에 존재하는 흡착력의 극복에 있음을 알았다.

Fig. 7과 8은 각각 실험과 수학적 모델인 식 (4)(그림 상의 실선) 그리고 국부평형이론(그림 상의 점선)으로부터 구한 TCE와 TCA의 탈착곡선을 나타내고 있다. 분기추출시 배출되는 기상의 농도를 초기 배출농도 C_0 에 의하여 표준화시킨 값인 C/C_0 를 추출시간에 따라 나타내었다. 계산에 사용한 측정된 변수의 값을 Table 4에 표시하였고, 식 (4)에서 사용된 매개변수인 축방향 분산계수 D_L , 입자내의 유효확산도 D_p , 경막물질전달계수 k_f 의 결과를 Table 5에 나타내었으며 그 값이 두 성분에 대하여 유사함을 알 수 있었다.

3-4. 수분의 영향

습식분기추출은 수분을 함유한 질소를 사용하여 탈착을 행한 방법으로 건식분기추출과의 결과를 비교하여 Table 6에 나타내었다. 흡착량이 동일한 토양에 대하여 동일 양의 건조한 질소와 수분으로 포화된 질소를 각각 사용하였을 때 습식추출의 경우 추출률이 월등히 증가함을 보였다. 이는 분기추출 과정에서 토양상에 기상 수분의 대체 흡착이 일어나 유기성분의 탈착을 촉진시키기 때문이다. 또한 동일 양의 질소를 사용했을 때 추출률은 토양의 초기 흡착량을 따라 증가함을 보였다. 그러므로 수분의 존재는 다층 흡착층 보다 분기추출의 율속단계인 단층 흡착층의 탈착에 더욱 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. Thibaud 등[17]은 수분의 존재가 탈착을 향상시키는 정도는 토양에 대한 유기성분의 흡착력이 강할수록 증가한다고 보고한 바 있다.

4. 결 론

분기추출법을 이용하여 토양으로부터 휘발성 유기성분을 추출한

결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 토양의 흡착과파곡선으로부터 토양 충전층내의 TCE와 TCA의 기상 흡착과정은 물질전달 저항과 축방향분산효과가 극소화된 형태임을 알았다.

(2) 토양의 흡착등온선은 다층 흡착층을 이루는 BET type II의 형태이며 3개의 매개변수를 가진 흡착등온식으로부터 단층 흡착량과 이론적 흡착층의 수를 구하였다.

(3) 분기추출과정은 토양의 초기 흡착량에 따라 이력현상을 나타내었으며 매우 낮은 흡착량에 도달하기 위한 추출시간은 초기 흡착량의 영향을 받지 않았다.

(4) 토양의 분기추출과정은 다공성 흡착제를 위한 수학적 모델과 국부평형이론으로 설명되었으며 분기추출시 수분의 존재는 추출과정의 율속단계인 단층 흡착층의 탈착을 촉진시켜 총 추출물의 증가를 가져왔다.

감 사

본 연구는 두산그룹 재단법인 연강재단의 환경관련 학술연구 지원사업에 의해 수행된 것입니다. 본 연구를 지원한 연강재단에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wilson, D. J., Clarke, A. N. and Clarke, J. H.: *Separ. Sci. Technol.*, **23**, 991(1988).
2. Lin, T. F., Little, J. C. and Nazaroff, W. W.: *Environ. Sci. Technol.*,

- 28**, 322(1994).
3. Farrell, J. and Reinhard, M.: *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 53(1994).
4. Petersen, T. A. and Curtis, J. T.: *Soil Vapor Extraction: Reference Handbook*, EPA report EPA/540/2-91/003(1991).
5. Malot, J. J.: *Cleanup of a Gasoline Contaminated Site Using Vacuum Extraction Technology*, "Petroleum Contaminated Soils", Calabrese, E. J. and Kostecki, P. T. eds, Lewis Publishers, Chelsea, MI (1989).
6. Ball, R. and Wolf, S.: *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 187(1990).
7. Thornton, J. S. and Wooton, W. L.: *J. Environ. Sci. Health*, **17**, 31(1982).
8. Rhue, R. D. and Rao, P. S.: *Chemosphere*, **21**, 537(1991).
9. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, New York(1984).
10. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. and Teller, E.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723(1940).
11. Thibaud-Erkey, C., Guo, Y., Erkey, C. and Akgerman, A.: *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2127(1996).
12. Yu, Q. and Wang, N. H. L.: *Computers Chem. Eng.*, **13**, 915(1989).
13. Madras, G., Thibaud, C., Erkey, C. and Akgerman, A.: *AIChE J.*, **40**, 777(1994).
14. Suzuki, M. and Smith, J. M.: *Chem. Eng. J.*, **3**, 256(1972).
15. Smith, J. M.: "Chemical Engineering Kinetics", 3rd ed., McGraw Hill, New York(1981).
16. Wakao, N. and Kaguei, S.: "Heat and Mass Transfer in Packed Beds", Gordon and Breach Science Publishers, New York(1982).
17. Thibaud, C., Erkey, C. and Akgerman, A.: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2373(1993).