

Pyrene으로 오염된 EPA토양의 열적처리조건에 따른 오염물질 제거 특성 연구

김 영 규 · 양 고 수

전북대학교 공과대학 토목환경공학부

Study on Pyrene Removal Characteristic From An Artificially Contaminated EPA Synthetic Soil Matrix With Varying Heat Treatment Conditions

Young Kyu Kim · Go Su Yang

Department of Civil and Environmental Engineering, Chonbuk National University

ABSTRACT

A U.S EPA Synthetic soil matrix was used for reference neat soil and pyrene contaminated soil. For the contaminated soil, 4.79 wt.% pyrene was dissolved completely into the dichloromethane, and the soil was evenly soaked with the pyrene solution. The contaminated soil samples(50 ± 0.5 mg) were heated in a modified electrical screen heater reactor, which consisted of a thin stainless foil ($3.5\text{cm} \times 13\text{cm} \times 0.00254\text{cm}$, 302 stainless steel shim), two electrodes, and a 20cm dia. \times 30cm tall cylindrical Pyrex chamber sealed at both ends by aluminum flanges. The heating rate and time conditions were selected as $455^\circ\text{C} @ 1137^\circ\text{C/s}$, $760^\circ\text{C} @ 950^\circ\text{C/s}$ and $977^\circ\text{C} @ 977^\circ\text{C/s}$. Tar samples after heating the soils were collected on the aluminum foil funnel and a glass filter paper (25mm dia. filter paper). The tar sample and remnant soil on the reactor were extracted with dichloromethane covering the filters, foils and soil by sonicating each in the waterbath for 10 minutes. The extractions were run on a HPLC.

At the low peak temperature(about $455^\circ\text{C} @ 1137^\circ\text{C/s}$) the color of tar was "white", at

the middle peak temperature (about 760°C @ 950°C/s) the color of tar was "pink brown", at the high peak temperature (about 977°C @ 977°C/s) the color of tar was "dark brown". Cyclopenta(cd)pyrene(CPEP), which is an interesting species due to mutagenic effect on human cells, was detected in tar samples only above the middle peak temperature. This species was not detected at the low peak temperature. Six isomers of bipyrene were detected. Phenanthrene(C₁₄H₁₀) and cyclopenta(def)phenanthrene(C₁₅H₁₀) were also detected, but their content was very small relative to the other listed compounds.

Key words : Pyrene, EPA Synthetic soil, tar, heating treatment

요 약 문

본 실험에 사용된 토양으로는 U. S EPA Synthetic Soil Matrix를 선택하였고, 오염된 토양을 만들기 위하여 건조 토양의 무게 백분율로 4.79%에 해당하는 양만큼의 Pyrene을 Dichloromethane에 녹여 고체상태인 Pyrene을 토양에 오염시켰다. 오염된 시료(50±0.1mg)를 전기적으로 열적처리하는 열반응기는 외경이 20cm, 높이가 30cm 인 실린더 형태로서 Pyrex재질로 제작하고 윗부분과 아래 부분은 알루미늄 플랜지로 밀폐시켰다. 내부에는 stainless steel판(3.5cm×13cm×0.00254cm, 3.5cm×13cm×0.00254cm, 302 stainless steel shim)과 두개의 전극봉으로 구성되었다. 각각의 토양을 열적처리하기 위한 조건은 최고온도가 450°C에 가온율이 1130°C/s인 경우, 최고온도 760°C에 가온율이 950°C/s인 경우 그리고 최고온도가 977°C에 가온율이 977°C/s인 경우를 선정하였다. 토양을 열처리한 후 알루미늄 foil funnel과 glass filter paper에서 타르를 포집하였으며, 타르와 잔류토양 시료내의 물질은 Dichloromethane을 이용하여 추출하였고 이를 HPLC로 측정하였다. 실험결과, 최고온도가 455°C인 경우 Tar Filter에 포집된 Tar색은 White이었으며 대부분의 성분이 Pyrene으로 나타났다. 최고온도가 760°C인 경우는 Tar의 색이 Pink brown이었으며, 약간의 그늘음덩어리(Cluster)가 전극판과 Tar Filter의 표면에서 발견되었다. 977°C의 경우 Tar색은 Dark brown이었다. Tar성분을 추출하여 HPLC로 분석한 결과, 6개의 Bipyrene의 isomer가 발견되었으며 그 중에서 bacterial cell이나 human cell에 돌연변이를 유발할 수 있는 매우 유해한 성분으로 분류되는 Cyclopenta(cd)pyrene(CPEP)는 온도 조건 455°C에서는 검출되지 않지만 760°C 및 977°C에서는 검출되는 특징을 보였다. 그밖에 미미한 양이지만 C₁₄H₁₀과 C₁₅H₁₀이 검출되었다.

주제어 : Pyrene, EPA 합성토양, 타르, 열처리

1. 서 론

토양의 오염은 수질, 대기, 폐기물과 밀접한 관

계를 맺고 있어 오염된 강우나 수질이 토양에 스며들 경우, 토양은 물론 지하수의 오염을 유발하며, 폐기물이 부적절하게 처분된 경우에도 침출수의 영

향으로 인하여 토양 및 지하수를 오염시키게 된다.

Lighty등에 따르면 superfund에 의해 지정된 오염된 토양에서 오염물질을 제거 하는데 열적인 처리방법이 최적의 방법중의 하나라는 것을 보여주었다¹⁾. 열적처리 방법은 최대처리온도와 가온율(Heating Rate)이 중요하며, 방법으로는 Air stripping, Thermal stripping, Catalytic oxidation, Incineration, Plasma(Electrical discharge)heating, Irradiation of the ground with Microwave 등이 있다. 물론 이들 방법은 물리 화학적 처리, 생물학적 처리 등의 방법에 비해 효율적인 측면과 신속히 처리할 수 있다는 시간적인 측면에서 매우 우수하다고 볼 수 있다. 하지만 다른 두 방법과 마찬가지로, 이 열적인 처리방법도 처리후 혹은 처리 도중에 2차적인 오염물질을 생성하여 발생할 수 있는 확률이 높다고 할 수 있다. 열적처리 방법중의 소각로의 경우를 예로 들면, 소각로(Incinerator)는 오염된 유기 물질을 크게 줄일 수 있고(99.99%줄임), 소각 중에 발생하는 열에너지를 활용할 수 있다는 점, 또한 다량의 폐기물을 짧은 시간 내에 처리할 수 있는 등의 여러 장점이 있다. 그러나 Smith등의 연구 결과와 같이 유해 폐기물 및 일반 폐기물의 소각 처리시 다양한 종류의 유해한 성분들, 예를들어 Dioxin Polychlorinated Bipheyls, Poly Aromatic Hydrocarbons (PAHs)등이 형성되어 방출되며, 소각의 부산물로 형성되는 그을음의 입자(Soot Particles) 에도 이러한 물질이 흡수되거나, 표면에 흡착되어 방출될 수 있다²⁾. 그러므로 이 소각 장치를 오염된 토양처리, 일반 및 유해 폐기물을 처리하는데 널리 사용하기 위해서는 방출된 유독성분 및 그을음의 양이 각각의 환경 오염 허용치 내에 있어야 하며, 소각대상 물질에 대한 성상에 따른 열적 특성을 고려한 소각장치의 설계와 소각로 운용이 필수적이라고 하겠다.

Wu등은 색층 반응분석(Chromatographic

response analysis)법을 이용하여 순수열적 탈착 조건과 소각로에서 이뤄질 수 있는 열적 탈착조건 하에서 유해 유기물질의 토양에 대한 증기-고체간의 확산 계수 등을 측정하였다³⁾. Dauerman등은 Microwave heating에 의한 토양오염 제거 연구에서 부식토 및 고령토에 anthraquinone을 흡착시키고, Microwave heating에 의한 제거율을 조사한 결과 이 Microwave heating에 의한 처리방법으로 오염된 화학물질(anthraquinone)을 제거할 수 없음을 관측하였고 그 원인으로는 이 화학물질이 Microwave heating 처리를 하는 동안에 토양에 화학적인 반응에 의해서 부착되어 오히려 제거하기가 어렵다고 보고했다⁴⁾. 이는 토양오염을 열적처리 하는데 있어서 토양과 그 오염된 화학물질 사이에 화학적인 반응이 유발될 수 있고, 나아가 오히려 그 오염된 물질을 제거하는데 방해가 된다는 것을 단적으로 설명하고 있다. 따라서 제거대상 오염물질의 열적 특성을 연구하는 것이 처리방법을 선정하는데 있어서 뿐만 아니라 열적처리 장치의 설계 및 운용하는데 있어서도 매우 중요하다고 할 수 있겠다.

그러나 상기의 언급한 연구와 이 분야에 대한 많은 귀중한 연구에도 불구하고 아직도 오염물질에 대한 열적 특성연구는 거의 미비한 상태에 있으며, 특히 국내적으로는 거의 전무한 상태로 보아야 할 것이다. 본 연구에서는 인공적으로 Pyrene을 U. S EPA Synthetic Soil Matrix에 오염시키고 열반응기(Heating reactor)를 이용하여 열처리의 온도(Temperature), 온도증가율(Heating rate), 잔류시간(Heating time)등에 따른 오염된 물질(Pyrene)의 제거율, 처리중이나 후에 발생하는 Tar량과 Tar의 성분 분석 및 처리후 soil에 남겨진 성분을 분석하여 장래 열적처리 기술개발 및 운용에 주요한 기본 자료를 축적하는데 연구의 목적을 두고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

실험용 토양으로는 U.S. EPA Synthetic Soil Matrix를 선택하였고, 오염이 된 경우와 되지 않은 경우를 비교 분석하였다.

토양의 전처리로 토양의 일정량을 2일간 Anhydrous calcium sulfate가 주입된 데시케이터 속에서 건조하였다. 오염된 토양을 만들기 위하여 건조된 토양중에서 적당량을 취하고 이 토양의 무게 백분율로 4.79%에 해당하는 양만큼의 Pyrene을 정량하여 Dichloromethane에 완전 용해 하였다.

Dichloromethane양은 Pyrene을 완전 용해하는데 필요한 양의 2배를 사용하였다. 건조된 토양은 준비된 Pyrene용액으로 균등히 흠뻑 젖게 하였다. 그리고 다시 깨끗한 대기중에 2일간 방치하여 Dichloromethane을 토양으로부터 완전히 증발시켰다. 오염된 토양을 제작하는 과정은 많은 시행착오를 거쳐서 정립된 방법으로 이를 통하여 거의 균일하게 대기중에서 고체상태인 Pyrene을 토양에 오염시켰다.

오염된 토양에 대한 열적인 특성 연구를 위하여 제작된 열 반응기(Heating reactor)는 Fig. 1과 같으며, 이 Heating reactor는 V. Bucala⁹⁾에 의해서 사용되었던 것과 유사한 장치이다⁹⁾.

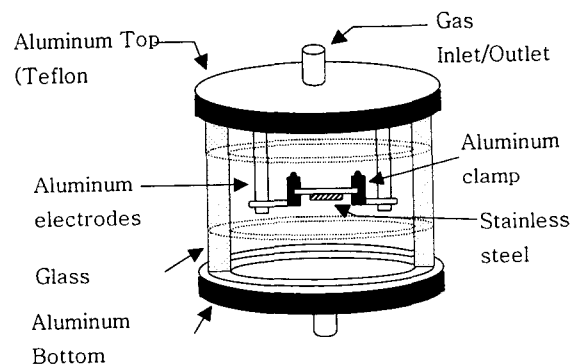
Reactor는 외경이 20cm(OD)이며, 높이가 30cm인 실린더 형태로서 Pyrene재질로 제작하고 윗부분과 아래 부분은 알루미늄 플랜지와 고무링을 사용하여 거의 완전 밀폐할 수 있도록 되어있다. Heating 방법은 전기를 사용하고 reactor의 윗부분에 두개의 전극과 연결된 전극 봉이 reactor내에 설치되어 있으며, 두 전극 봉은 시험편(두께 0.0025mm인 얇은 stainless steel판)을 장착할 수 있는 Mount가 부착되어 있다. 시험편은 판 중앙에 내경이 1.9cm이고 깊이가 0.28cm인 원형

홈을 만들어져 있으며, 이 원형 홈에 준비된 토양 시료가 단층(mono-layer)이 되도록 하였다. 전기 장치는 짧은 시간내에 이 시험 판을 다양한 범위의 가온율 (100~6000℃/s) 및 가온시간을 조정할 수 있도록 설계되었다.

토양을 처리하는 온도 및 가온율 등은 빠르게 응답하는 K형식의 열전대(0.00127 Thick film Cement-On Thermocouple, Type II, Omega Engineering Inc.)를 시험편의 원형홈 밑부분에 접촉시키고 Strip Chart Recorder/Data Acquisition System(Bascom-Turner Instruments Model 4120)을 이용하여 측정하였다.

시험편은 얇은 stainless steel판으로 3.5cm×13cm×0.00254cm (302 stainless steel shim)의 규격이며 시험편의 표면에 오염된 이물질을 제거하고 시험편의 재질을 부드럽게 하기 위하여 7psig 조건에서 1000℃, 1초간 열처리하였다. 시험편을 열처리하기 위해 시험편을 반응로내에 있는 전극봉의 Mount에 장착하여 반응로를 밀폐하였다.

Reactor내부의 공기를 제거하기 위해서는 He가스로 reactor내부를 7psig로 가압 한 후 진공펌프로 내부의 공기를 배출하여 -750mmHg까지 진공



Side View : Screen Heater Reactor (without thermocouple and thermocouple support)

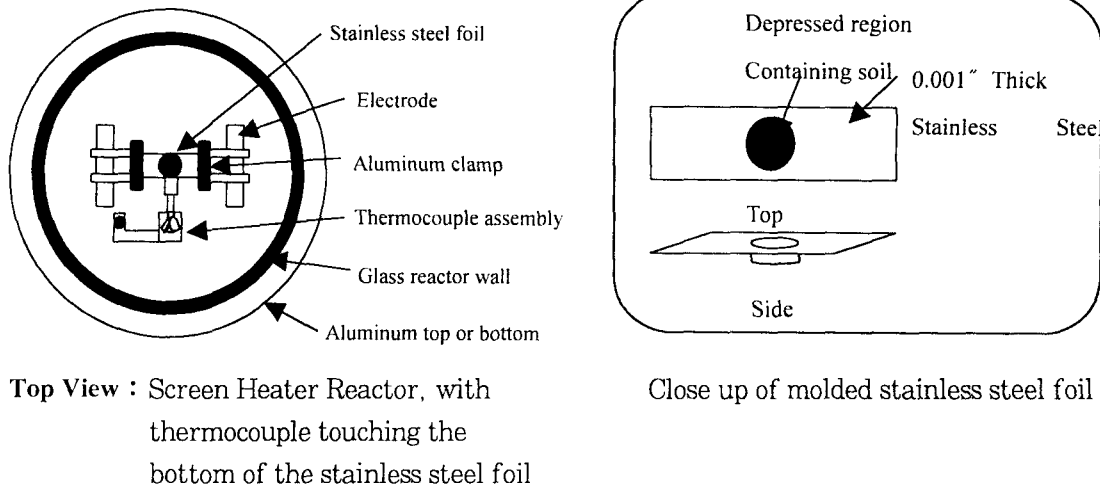


Fig. 1. Schematic of the modified screen heater reactor. a)reactor from top view, b)reactor from side view, c)close up of the molded foil(hot stage)

상태로 5분간 유지 하였다. 이러한 Flushing작업을 3회 반복하였다.

Tar포집용 필터는 직경이 25mm인 Glass filter paper(Gelman Sci, Type a/E)가 stainless steel로 된 지지판에 의해서 지지되었다. Funnel은 얇은 Aluminum foil로 만들어졌으며, 반응 후에 발생하는 Tar 성분 등이 가능한 한 많이 filter에 포집되기 위하여 지지판의 앞부분에 부착하였다. 반응로의 벽과 밑 그리고 윗부분은 얇은 Aluminum foil로 가로막아 응축된 Tar 및 반응 중에 손실된 토양을 회수하였다.

각각의 토양 샘플을 열처리하기 위한 조건인 가온율과 최고온도는 Saito등의 결과를 바탕으로 선정하였으며, 특별히 Tar의 색이 변화되는 온도조건을 선정하였다⁹⁾. 최고온도가 450℃이며 가온율이 1130℃/s인 경우, 최고온도 760℃이고, 가온율이 950℃/s인 경우, 그리고 최고온도가 977℃이며, 가온율이 977℃/s인 경우를 선정하였다. 1회 시험을 위한 토양의 양은 50±0.1mg이었으며 시

험편의 원형홈 속에 수작업에 의해서 토양 시료가 거의 단층(mono-layer)이 되도록 한 후 시험편을 반응로내의 두 전극봉의 Mount에 장착하였다. 토양을 열처리하기 전에 반응로내에 존재하는 공기를 제거하기 위해서 시험편을 전 처리하는데 사용하였던 Flushing작업을 7회 반복하였다.

그리고 8회째에는 He가스를 반응로에 7psig로 다시 채우고 계속해서 0.5 l/min의 유속으로 He가스가 반응로 유입하도록 하면서 진공펌프의 밸브를 조절하여 서서히 He가스가 반응로로부터 배출되어 반응로의 압력이 3psig가 유지되도록 하였다. 이때의 반응로의 온도는 20℃로 일정하였다. 이러한 조건하에서 전원을 공급하여 시험편에 놓여있는 토양을 가열하였다. 가열이 끝나자마자 진공펌프의 밸브를 완전히 열고 20분간 Tar를 포집하였다. 이때 반응로로 유입되는 He가스는 계속해서 0.5 l/min로 유지하였다. 포집후에 반응로의 압력을 대기압으로 하고 반응로의 윗부분을 열어 Aluminum foil, 열처리 후 남겨진 토양, funnel

등을 반응전후의 무게의 변화량을 측정하였고, 반응로의 내부와 전극봉 등에 응집된 Tar의 성분을 채취하기 위하여 glass filter(7cm O.D Glass Mimumum foil, Whatman)를 Dichloromethane에 적시어 각부분의 표면을 닦아 내었다. Tar필터와 glass필터는 같이 Teflon lined cap의 유리병 속에 보관하였고 Aluminum foil등과 잔류토양도 각각 같은 종류의 병에 분리하여 보관하였다.

각각 병속에 보관된 샘플은 병속에 Dichloromethane을 주입 후에 Sonicor sonicator에서 10분 동안 성분을 추출하였다. 추출물질은 10ml Gastight Syringe에 0.2 μ m PTFE Syringe Filter를 부착하여 걸러내었다. 걸러진 샘플은 종류에 따라 3.0~0.5ml까지 증발 농축하였다. 샘플은 HPLC (VYDAC 201TP54)를 사용하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 분석

3.1 오염된 토양의 열적처리조건에 따른 부산물의 생성과 특성

실험장치 및 샘플링하는 방법에 대한 재현성을 위하여 오염된 토양 (4.79% pyrene, 무게기준)을

처리하는 각 온도 및 가온율을 일정하게 하고 3번씩의 실험을 통하여 평균 최고온도와 평균 Tar Filter에 포집된 Tar 및 총 Tar발생량과 평균 토양의 무게손실 등을 측정하였다. 토양의 샘플량은 각 실험의 경우에 거의 일정량인 50 \pm 0.1mg이었다. 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 최고온도의 경우 \pm 5%의 온도차이를 보이고 있으며, Tar의 경우는 평균치로부터 \pm 5%이었고, 토양의 반응후의 무게손실은 평균치로부터 \pm 2%이었다. 이러한 결과 등은 Saito등에 의해서 얻어진 결과와 유사하였다. 최고 평균온도가 455 $^{\circ}$ C인 경우 Tar Filter에 포집된 Tar색은 White이었으며 대부분의 성분이 순수 pyrene으로 분석결과에 의해서 나타났다⁶⁾. 760 $^{\circ}$ C인 경우는 Tar의 색이 Pink brown이었으며, 약간의 그을음 덩어리(Cluster)가 전극 관과 Tar Filter의 표면에서 발견되었다. 977 $^{\circ}$ C의 경우 Tar색은 Dark brown 이었으며, 760 $^{\circ}$ C인 경우에 비해 더 많은 양의 그을음이 발견되었다. 그러나 발생한 그을음의 양을 정량적으로 분석하기에는 너무 작은 양이었다. 반응 후에 발생하는 총 Tar량은, 즉 Tar Filter와

Aluminum foil 및 funnel등으로부터 채취한 Tar의 총 발생량, 최고온도가 증가함에 따라서 증가하고 있는 양상을 보이고 있으나 Tar Filter에

Table 1. Average heating rate and Tar formation in pyrolysis of 4.79%(wt) Pyrene contaminated EPA Soil

Avg. Peak Temp. (Avg. Heating Rate)	Avg. wt of Tar on Filter (Avg. Tot wt of Tar)	Avg. Soil Weight loss (%)	Color of Tar
455 $^{\circ}$ C (1137 $^{\circ}$ C/s)	1.47mg (2.05mg)	5.1	White
760 $^{\circ}$ C (950 $^{\circ}$ C/s)	1.23mg (2.2mg)	12.1	Pink Brown
977 $^{\circ}$ C (977 $^{\circ}$ C/s)	1.37mg (3.28mg)	17.3	Dark Brown

포집된 Tar의 량은 거의 일정하였다.

HPLC의 Chromatogram인 Fig. 2는 오염된 토양을 977℃로 처리한 후 Tar Filter에 포집된 Tar성분을 추출하여 얻어진 결과이다. 오염물질인 순수 Pyrene을 분석한 결과 retention time 18.7min은 Pyrene이며, 2.02min때의 성분과, Pyrene이 검출되기 직전의 18.11min의 성분은 원래의 Pyrene성분이 함유하고 있는 불순물질임이 분석되었다. Phenanthrene과 Cyclopenta(def) phenanthrene 등은 14.32min, 16.11min에 각각 검출되었다. 22.4min에 검출된 성분은 cyclopenta(cd)pyrene(CPEP)인데, 이 성분은 bacterial cell이나 human cell에 돌연변이를 유발할 수 있는 매우 유해한 성분으로 분류되고 있다^{7,8)}. Bipyrene의 6개의 isomer가 retention time 36.4, 37.3, 38.6, 40.3, 42.3, 51.1 min에서 각각 검출되었다.

반응로의 위, 아래 및 벽면에 부착되었던 Aluminum foil가, Tar filter 지지판의 입구에 부착되었던 Aluminum funnel로부터 얻어진 Tar성분의 분석결과도 Fig. 2와 똑같은 결과이었

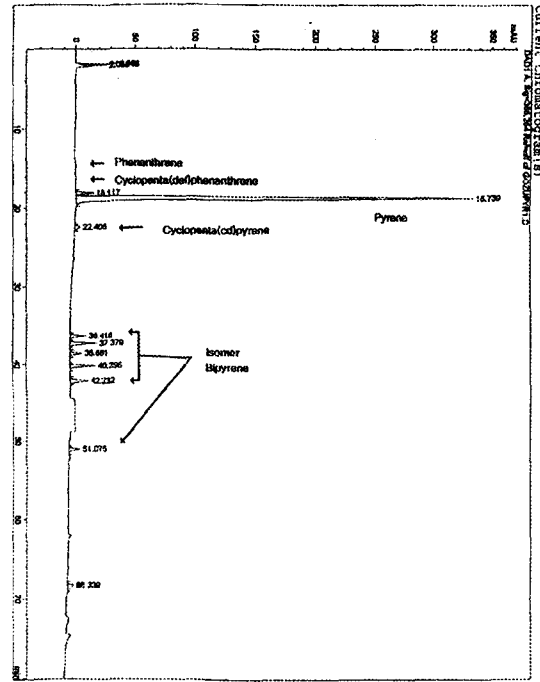


Fig. 2. A HPLC Chromatogram for tar extract from tar filter sampled after heat treatment of 4.79%(wt) Pyrene contaminated EPA Soil with a peak temp 977℃ & a 977℃/s heating rate.

Table 2. Analysis of Tar sample from pyrolysis of Pyrene(4.79%) contaminated EPA Soil with a HPLC

Avg.Peak Temp. (Avg. Heating rate)	Pyrene (C16H10; 18.8)	Cyclopenta (cd)pyrene (C18H10; 22.4)	Iso-Bipyene (36.4)	Iso-Bipyene (37.4)	Iso-Bipyene (38.7)	Iso-Bipyene (40.3)	Iso-Bipyene (42.3)
455℃ (1137℃/s)	13600 (1)		31 (0.2)	61 (0.4)	57 (0.4%)	144 (1.0)	
760℃ (950℃/s)	9466 (1)	135 (1.4%)	262 (2.7%)	463 (4.9%)	230 (2.4%)	377 (3.9%)	432 (4.5%)
977℃ (977℃/s)	7472 (1)	135 (1.8%)	218 (2.9%)	371 (4.9%)	172 (2.3%)	322 (4.3%)	296 (3.9%)

에서 얻어진 Tar filter를 Dichloromethane으로 추출하고 2ml까지 증발 농축하여 2 μ 씩 HPLC에 주입하여 얻어진 결과이다.

Phenanthrene과 Cyclopenta(def) phenanthrene 등은 처리온도가 977 $^{\circ}$ C인 경우에서도 거의 미량이고 다른 온도의 경우에는 거의 검출하기 어려워 Table에 나타내지 않았다. Table 2는 각 온도에 따라 검출된 주성분의 retention time과 그때 성분 등이 차지한 면적을 표기하였다. 비록 각 성분에 대한 절대적인 정량분석의 결과는 아니다 할지라도 처리의 온도에 따른 각 성분의 발생 정도를 잘 비교할 수 있다. 처리온도가 비교적 낮은 온도인 455 $^{\circ}$ C인 경우에는 대부분의 Tar성분이 Pyrene성분이었으며, 기타 몇몇의 Bypyrene isomer가 발견되었다.

그러나 온도가 증가함에 따라서 Tar 성분 중에 Pyrene이 차지하는 비율은 줄어들고 반면에 Cyclopenta(cd)pyrene (CPEP)을 비롯한 Bipyrene의 6개의 isomer 성분이 증가하는 양상을 보이고 있다. 특히 박테리아나 인간의 세포조직에 돌연변이를 일으키는 물질로 알려진 CPEP는 455 $^{\circ}$ C 온도 조건에서는 검출되지 않았으나 그 이상의 온도인 760 $^{\circ}$ C 및 977 $^{\circ}$ C인 경우에는 모두가 검출되었다. 또한 760 $^{\circ}$ C인 경우에 Bipyrene의 6개의 isomer들은 450 $^{\circ}$ C의 온도조건에 비해 오히려 검출된 양이 증가하는 것으로 나타났다.

Sharkey등은 450 $^{\circ}$ C에서 pyrene을 4시간 동안 봉합된 유리 밀폐관에 넣어 열분해 한 결과 잔류물질 중의 주요 성분은 Dihydropyrene과 Dipyrenyl, light Hydrocarbons 및 H₂이었다. 9) Mukherjee 등은 비교적 높은 온도인 900~1200 $^{\circ}$ C 조건에서 Drop tube furnace를 사용하여 열분해 한 결과 Bipyrenes, Triphenylene, CPEP, Benzo(g,h,i) fluoroanthene 등을 포함한 다양한 종류의 방향족의 화합물 등이 Tar에서 검출되었다. 10) 상기의 두 연구결과를 고려할 때

CPEP등의 유해성분 등은 특별한 온도의 조건에서 형성된다는 것을 알 수 있다. 생물학적 측면에서 매우 중요한 성분중의 하나인 CPEP은 아마도 온도에 대한 Threshold를 가지고 있는 것으로 예상된다. 즉, 본 시험결과에서도 비교적 최고 온도가 낮은 455 $^{\circ}$ C(1137 $^{\circ}$ C/s Heating rate)인 경우에는 이 성분이 검출되지 않았고 그 이상의 온도인 760 $^{\circ}$ C 및 977 $^{\circ}$ C인 경우에는 모두가 검출되었다.

Table 3.은 열적처리 후에 남겨진 토양을 Dichloromethane으로 추출하고 농축하여 HPLC의 분석으로 얻어진 결과이다. 결과에서 보듯이 열처리 후의 토양 추출물 속에는 Pyrene이외에는 검출되지 않았다. Table에 나타난 Pyrene은 정량분석 되지 않았으며 Pyrene peak가 차지하는 면적을 나타내었다.

Pyrene의 끓는점은 대기압하에서 393 $^{\circ}$ C인데 Table 3에서 보는 바와 마찬가지로 상당량의 Pyrene이 여전히 잔류토양에 남아있는 것을 측정하였다. 이러한 현상은 비록 처리온도가 Pyrene의 끓는 온도보다도 높다하더라도 불충분한 잔류시간

Table 3. Analysis of extraction from Soil residue in pyrolysis of Pyrene(4.79%)Contaminated EPA Soil with a HPLC

Avg.Peak Tempt. (Avg. Heating rate)	Pyrene (Area)	Normalized (Concentration factor, wt of residue soil)
455 $^{\circ}$ C (1137 $^{\circ}$ C/s)	13141	138(Area)/mg of residue soil
760 $^{\circ}$ C (950 $^{\circ}$ C/s)	149	6.8(Area)/mg of residue soil
977 $^{\circ}$ C (977 $^{\circ}$ C/s)	1280	0.9(Area)/mg of residue soil

Table 4. Average heating rate and Tar formation in pyrolysis of EPA Neat Soil

Avg. Peak Temp. (Avg. Heating rate)	Ave. wt of Tar on Filter (Ave. Tot wt of Tar)	Avg. Soil Weight loss (%)	Color of Tar
406 °C (1015 °C/s)	0.0 mg (0.22mg)	1.36	ND
760 °C (939 °C/s)	0.015 mg (0.32mg)	4.49	ND
977 °C (955 °C/s)	0.086 mg (0.56mg)	10.12	ND

및 토양과 Pyrene간의 복잡한 화학적 작용에 의한 것으로 설명될 수 있겠다. 이러한 매우 급작스런 가열 조건하에서의 짧은 반응 시간은 토양 입자로부터 Pyrene성분을 탈착시켜 다른 성분으로 분해 시키기에 불충분하기 때문에 비록 처리시 최고온도가 비교적 높은 온도인 경우에도 잔류토양에 Pyrene 성분이 검출 되었다.

Table 4.는 오염되지 않은 토양을 열처리한 결과이다. 각 온도의 조건에서 열처리 후의 발생하는 Tar 성분에는 유기화합물질은 검출되지 않았으나, Tar filter에서는 토양속의 mineral 성분으로부터 방출된 무기화합물질이 포집된 것으로 예측된다. 또한 모든 온도의 조건에서 Tar의 색은 무색으로 색깔의 변화가 관측되지 않았다. 또한 열처리 전후의 오염되지 않은 토양 손실량을 표기한 Table 1 과 오염된 EPA 토양에 대한 질량 손실량을 표기한 Table 4를 이용하여 도시한 Fig. 3은 Saito가 가운을 1000°C/s에서 실험한 결과(실선)와 본 연구의 결과가 유사한 것으로 최고온도가 증가함에 따라서 같은 경향으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

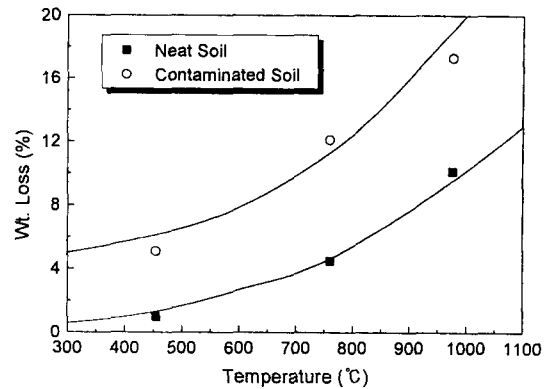


Fig. 3. Effect of peak temperature on soil weight loss in contaminated soil and neat EPA Soil.

2.2 오염 토양중의 Pyrene제거를 위한 열적조건

Table 1과 Table 4에서 얻은 같은 열처리 조건 하의 반응전후 평균 토양 무게차 결과를 이용하여 토양으로부터 Pyrene의 제거율을 다음 계산식에 의해서 계산하였고 그 결과는 Table 5, Fig. 4와 같다⁵⁾.

$$\text{Removal}(\%) = \frac{WLC - WLn(1-Lc)}{Lc} \times 100$$

여기서 ; WLC (오염 토양의 반응전후의 토양의 무게 변화량 / 주입된 오염토양 시료 량), WLn (오염되지 않은 토양의 반응전후의 무게변화량 / 주입된 토양의 량), Lc ; 토양의 오염도 (= 0.0479, 토양의 오염된 Pyrene량/오염된 토양의 전체무게)

이 계산 식은 열처리 과정 중에 토양 속의 오염 물질인 Pyrene성분이 토양에 아무런 영향을 미치지 않는다는 가정 하에서 제안된 식으로 Table 5에 의하면 최고온도가 760°C일때 이미 Pyrene

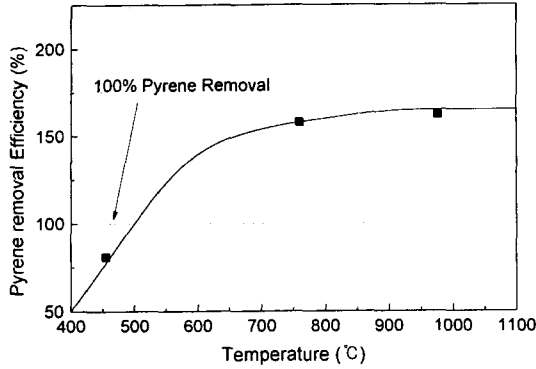


Fig. 4. Pyrene removal efficiencies in various peak temperature.

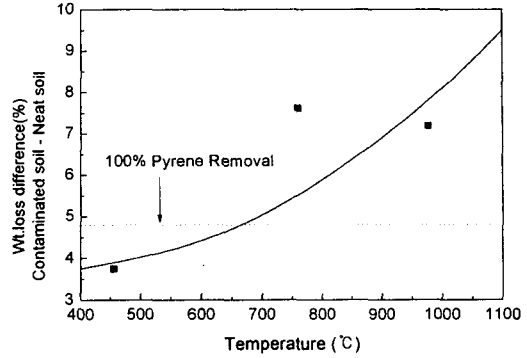


Fig. 5. Difference between weight losses experienced by contaminated soil and neat EPA soil.

제거율이 100%가 훨씬 초과하는 158%로 계산되었다.

Saito 등은 열처리 온도가 700°C (1000°C/s, Heating rate) 이상에서 토양으로부터 오염물질 (Pyrene) 제거율이 100% 이상인 결과를 얻었는데, 이러한 현상을 높은 온도에서 오염물질과 토양 간의 반응에 의한 결과로 설명했고, 진정한 제거율을 계산하기 위해서는 원소 및 전체의 Mass

Balance 뿐만 아니라 각각 생성물질에 대한 고려를 해야 한다고 제안하였다. 또한 Saito 등은 530°C 이상의 온도 조건에서는 오염물질이 토양으로부터 완전 제거될 수 있는 조건으로 예측하였다.

그러나 본 연구에서는 Table 3의 결과에서 보는 바와 같이 상당량의 Pyrene이 여전히 760°C 이상의 온도 조건에서도 잔류토양에 남아있는 것으로 측정되었다. 물론 Saito 등의 분석 방법은 주로 반응 전과 반응 후의 발생하는 가스 CO, CO₂ 및 C₁-C₂ Hydrocarbon 및 토양 및 Tar 등을 포함하여 전체의 Mass Balance를 고찰하였던 것으로, 잔류토양에 대한 오염물질 (Pyrene)의 존재 여부를 분석하지 않았다.

Table 5. Removal (%) of pyrene from contaminated EPA Soil with 4.79% in weight

Avg. Peak Tempt. (Avg. Heating rate)	Pyrene Removal (%)
455°C (1137°C/s)	80.9(%)
760°C (950°C/s)	158(%)
977°C (977°C/s)	162(%)

Fig. 5는 Fig. 3에서 나타난 열처리 전후의 pyrene 제거에 따른 오염토양의 질량감소를 peak 온도에 대해 도시한 것으로, Saito가 가운을 1000°C/s에서 얻은 결과(실선)와 가운을 달리한 본 연구 결과치가 유사한 것으로 나타나 100% 이상의 Pyrene을 제거하기 위한 적정 열처리 온도는 약 700°C 이상이 충분한 것으로 입증되었다.

IV. 결 론

오염된 EPA토양(4.79% Pyrene, 무게기준)을 전기 반응로를 이용하여 열처리한 실험결과는 다음과 같다.

최고온도가 455℃인 경우 Tar Filter에 포집된 Tar색은 White이었으며 대부분의 성분이 순수 Pyrene으로 분석결과에 의해서 나타났다. 760℃인 경우는 Tar의 색이 Pink brown이었으며, 약간의 그을음덩어리 (Cluster)가 전극 관과 Tar Filter의 표면에서 발견되었다. 977℃의 경우 Tar색은 Dark brown이었으며, 760℃인 경우에 비해서 더 많은 양의 그을음이 발견되었다.

오염된 토양을 열처리한 후 Tar성분을 추출하여 HPLC로 분석한 결과 Cyclopenta(cd)pyrene(CPEP)이 검출되었다. CPEP은 455℃ 온도 조건에서는 검출되지 않았으나 그 이상의 온도인 760℃, 및 977℃인 경우에는 모두가 검출되어 온도에 대한 Threshold를 가지고 있는 것으로 예상 되었다.

Pyrene으로 오염된 토양에서의 열적처리 온도는 약 700℃ 정도가 적정할 것으로 나타났으나 상당량의 Pyrene이 높은 온도로 열처리 한 후에도 여전히 잔류토양에 남아있었다.

그러므로 오염물질을 열적처리 방법으로 제거하기 위해서는 오염물질에 대한 물리적, 화학적 특성 뿐만 아니라 열적 특성에 따른 화학적 반응도 이해할 수 있는 기초연구가 필요하다고 하겠다.

참 고 문 헌

1) Lighty, J.S., Pershing, D. W., Cundy, V. A., Linz, D. G. "Characterization of Thermal Desorption Phenomena for the Cleanup of Contaminated Soil", *Nuclear and Chemical Waste Management*,

8, pp. 225-237(1988)

- 2) Smith, A. G., Goeden, H.M, "Health Risk Assessment of Incinerator Air Emissions Incorporating Background Ambient Air Data", *Combust. Sci. Tech.*, 74, pp. 51-61(1990)
- 3) Wu, Y. G., Dong, J., Bozzelli, J. W. "Mass Transfer of Hazardous Organic Compounds in Soil Matrices : Experiment and Model", *Comb. Sci. Tech.*, 85, pp. 151-163 (1991)
- 4) Dauerman, L., Windgaasse, G., Zhu, N. "Microwave Treatment of Hazardous Wastes : Underlying Mechanisms", *Science Advisory Committee Meeting, New Jersey Institute of Technology, Newark, NJ, April 24(1991)*
- 5) Bucala, V., Saito, H., Howard, J. H., Peters, W. A. "Thermal Treatment of Fuel Oil Contaminated Soils under Rapid Heating Conditions", *Environ. Sci. Tech.*, 28(11), pp. 1801-1807(1994)
- 6) Saito, H. "Effects of Temperature and Heating Rate on Off-Gas Composition and Pyrene Removal from an Artificially-Contaminated Soil", *Ph. D Thesis, Dept. of chemical Eng., M. I. T(1995)*
- 7) IARC "Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans", Vol. 32. *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data, International Agency for Research on Cancer, France(1983)*
- 8) Rice, J. E., Geddie, N. G., DeFloria, M. C., LaVoie, E. J. "Structural Requirements Favoring Mutagenic Activity Among Methylated Pyrenes in S. Typhimurium, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons : Measurement, Means, and Metabolism", *10th International Symposium, Batelle Press, Columbus, OH, pp. 773-785(1988)*

- 9) Sharkey, Jr. A. G., Shultz, J. L., Friedel, R. A.
“Mass Spectra of Pyrolyzates of Several Aromatic
Structures Identified in Coal Extracts”, *Carbon*, 4,
pp365-374(1966)
- 10) Mukherjee, J., Sarofim, A. F., Longwell, J. P.
“Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the
High Temperature Pyrolysis of Pyrene”, *Comb.
And Flame*, 96, pp.191-200(1994)