

## 토양세척공정에서의 활성탄을 이용한 계면활성제 재사용 모델 개발

안치균·우승한\*·박종문\*\*

포항공과대학교 환경공학부

\*국립 한밭대학교 화학공학과

\*\*포항공과대학교 화학공학과/환경공학부

e-mail: jmpark@postech.ac.kr

### 요 약 문

토양세척 공정 시 오염물질을 제거하기 위해 사용한 계면활성제를 재사용하기 위해 활성탄을 사용하였으며 이때 계면활성제와 HOC (Hydrophobic Organic Chemical)의 분배를 예측 할 수 있는 모델을 개발하였다. 계면활성제로는 Triton X-100, HOC는 phenanthrene을 활성탄으로는 Darco 20-40 mesh를 사용하였다. 개발된 모델로 계면활성제 주입량, 활성탄 주입량에 따른 계면활성제와 HOC의 분배결과를 각각 전산 모사를 통하여 얻었다. 그 결과 활성탄이 포함된 계 내에서의 계면활성제와 HOC의 분배가 미셀이 형성되는 농도를 전후로 서로 다른 분배 양상을 보였다. 또한 전산모사 결과는 실제 실험결과를 비교적 정확하게 반영함을 알 수 있다.

key word : 활성탄, 계면활성제, 선택적 흡착, 모델링

### 1. 서론

HOC (Hydrophobic Organic Chemical)는 주로 화석연료의 사용 등으로 자연계에 유출되며, 매우 낮은 용해도로 인해 토양과 강한 결합을 형성하여 장기간 토양을 비롯한 관련 생태계에 영향을 준다. 이들 오염물질을 토양으로부터 제거하기 위해 계면활성제를 첨가한 soil-washing 등의 기술을 사용한다. 계면활성제의 첨가는 HOC의 용해도를 급격히 증가시켜 오염물질의 제거 효율을 향상 시키는 반면 계면활성제의 사용으로 발생하는 경제적인 문제는 토양세척공정에 사용한 계면활성제의 재사용을 반드시 필요하게 한다. 이에 본 연구에서는 계면활성제를 사용한 토양세척 공정에서 발생한 계면활성제 용액을 재사용하기 위한 방법으로 활성탄 흡착을 제안하고 공정의 효율을 예측하기 위한 모델을 개발 하였다.

### 2. 수학적 모델의 개발

본 연구에서 개발한 수학적 모델은 활성탄과 HOC, 계면활성제의 분배계수를 이용하여 모델을 개발 하였으며, 수학적 모델의 기반은 Luthy 그룹의 연구 결과를 바탕으로 하여 본 연구에 맞게 확장한 식을 사용하였다.<sup>2,3)</sup>

#### 2.1. 계면활성제의 흡착

계면활성제는 CMC (Critical Micelle Concentration) 이상에서는 미셀을 형성한다. 여기에 활성탄을 주입하면 계면활성제가 활성탄에 흡착되어 CMC 및 액상의 농도가 변한다. 이러한 계에 존재하는 계면활성제의 농도는 총 농도( $C_{t,s}$ , g/L), 흡착된 농도( $C_{a,s}$ , g/kg), 수용액 상의 농도( $C_{f,s}$ , g/L), 미셀상의 농도( $C_{mic,s}$ , g/L) 그리고 단량체의 농도( $C_{mon,s}$ , g/L)와의 관계로 정의되며 활성탄에 의해 증가된 CMC를 CMC(s)(g/L)라 정의하면 이들의 관계는 아래의 식들과 같이 표현될 수 있다.

$$C_{l,s} = C_{l,s} + f_{A/l}C_{A,s} \quad \text{그리고} \quad C_{l,s} = C_{mon,s} + C_{mic,s} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$C_{mic,s} = C_{l,s} - CMC(s), \quad C_{mon,s} = CMC \quad (\text{if } C_{l,s} \geq CMC(s)), \quad C_{mic,s} = 0 \quad (\text{if } C_{l,s} < CMC(s)) \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$CMC(s) = f_{A/l}Q_{max} + CMC \quad \dots\dots\dots(3)$$

위 식에서  $f_{A/l}$ 는 물과 활성탄의 비(kg/L)를,  $Q_{max}$ 는 활성탄에 대한 계면활성제의 최대 흡착량(g/kg)을 나타낸다. 한편 활성탄에 흡착되는 계면활성제의 양은 계면활성제의 분배계수( $K_{d,s}$ )관계로 표현되며 이때  $Q_{max}$ 를 알고 있다면 다음과 같이 간단한 식으로 나타낼 수 있다.

$$C_{A,s} = K_{d,s}C_{l,s}^n \quad (K_{d,s} = Q_{max}/CMC) \quad \dots\dots\dots(4)$$

### 2.2. Water/Surfactant/Activated Carbon system 에서의 HOC 분배

세척수에 활성탄이 주입되면 계면활성제의 농도와 HOC의 분배 계수 간에 변화가 생기게 된다. 이때 HOC의 분배계수는 순수한 물에 존재하는 HOC와 활성탄의 흡착 관계를 확장함으로 예측이 가능하고 이는 Freundlich 식으로 표현할 수 있다.<sup>4)</sup>(n=1 가정)

$$C_{A,j} = K_d C_{l,j}^n \quad \dots\dots\dots(5)$$

여기서,  $C_{A,j}$  (mg/kg)는 활성탄에 흡착된 HOC의 양,  $K_d$  (L/kg)는 순수한 용액 상에서 HOC와 활성탄과의 분배계수를 각각 나타낸다. 이때,  $K_d$  값은 CMC를 전후해 서로 다른 값을 가지고 아래와 같이 표현된다.

$$K_{d,cmc} = K_d (S_w/S_{cmc})(f_{oc,s}^*/f_{oc,s}) \quad \text{at, CMC}(s) \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$K_{d,subcmc} = K_d \left( \frac{S_w}{C_{l,s}(S_{cmc} - S_w)/CMC + S_w} \right) \left( \frac{f_{oc,s}^*}{f_{oc,s}} \right) \quad \text{at, sub CMC}(s) \quad \dots\dots(7)$$

여기서,  $S_w$ (mg/L)와  $S_{cmc}$ (mg/L)는 각각 순수한 물과 CMC에서의 HOC의 용해도이고,  $f_{oc,s}$  (g/g)는 활성탄의 유기물 함량,  $f_{oc,s}^*$ 는 계면활성제의 흡착에 따라 변화하는 유기물 함량으로 흡착제 자체의 탄소 분율이 거의 1에 가까운 물질의 경우(활성탄)에는 흡착되는 물질에 의한 유기물 함량의 변화는 그 영향이 적다.

### 2.3. HOC의 용해

활성탄/물/계면활성제가 공존하고 있는 계에서 HOC가 과잉으로 존재하면 HOC는 각 상에서 포화농도를 가지게 되고 이때 실험을 통해 MSR(molar solubility ratio : mol HOC/mol surfactant)과  $S_{cmc}$ 로부터  $K_m(-)$ 을 구할 수 있다.

$$K_m = \left( \frac{1}{S_{cmc} V_w} \right) \frac{MSR}{1 + MSR} \quad \dots\dots\dots(8)$$

과잉의 HOC가 존재하지 않는 경우에는 위의 식을 수정한 식을 사용할 수 있다.

$$K_m = \left( \frac{1}{\bar{C}_{aq,j} V_w} \right) \frac{MSR}{1 + MSR} \quad \text{또는} \quad MSR = \frac{K_m V_w \bar{C}_{aq,j}}{1 - K_m V_w \bar{C}_{aq,j}} \quad \dots\dots\dots(9)$$

MSR을 구하기 위한  $K_m$ 과  $C_{aq,j}$ 는 아래의 물질 수지식을 통해 구할 수 있다.

$$\bar{n}_{aq,j}^I + \bar{n}_{mic,j}^I = \bar{n}_{aq,j}^{II} + \bar{n}_{sorb,j}^{II} + \bar{n}_{mic,j}^{II} \quad \dots\dots\dots(10)$$

여기서, 좌변은 활성탄이 첨가되기 전, HOC의 순수 용액상( $\bar{n}_{aq,j}^I$ )과 미셀 상( $\bar{n}_{mic,j}^I$ )에 존재하는 총 물수를 나타내고, 우변은 활성탄이 첨가된 다음 HOC의 순수 용액상( $\bar{n}_{aq,j}^{II}$ )과 활성탄에 흡착된 상태( $\bar{n}_{sorb,j}^{II}$ ) 그리고 미셀 상( $\bar{n}_{mic,j}^{II}$ )으로 존재하는 총 물수를 나타낸다. 여기서 활성탄이 첨가되기 전의 총 HOC의 양은 초기 세척수에 존재하는 HOC의 양을 나타낸다.

$$\bar{n}_{aq,j}^I + \bar{n}_{mic,j}^I = \bar{C}_{l,mic,j}^I v_{aq} \quad \dots\dots\dots(11-a)$$

$$\bar{n}_{aq,j}^{II} = \bar{C}_{aq,j} v_{aq} \quad \dots\dots\dots(11-b),$$

$$\bar{n}_{sorb,j}^{II} = \bar{C}_{aq,j} K_{d,cmc} w_{ac} \quad \dots\dots\dots(11-c)$$

$$\bar{n}_{mic,j} = \frac{K_m V_w \bar{C}_{aq,j}}{1 - K_m V_w \bar{C}_{aq,j}} (\bar{m}_{tot} - \bar{Q}_{max} w_{ac} - \overline{CMC} v_{aq}) = \frac{K_m V_w \bar{C}_{aq,j}}{1 - K_m V_w \bar{C}_{aq,j}} (\bar{m}_{mic}) \dots \dots (11-d)$$

위의 같이 HOC의 물질수지식을 세울 수 있으며  $V_w$ (L/mol)는 물의 몰 부피, 기호의 상단선( $\bar{\quad}$ )은 질량을 몰로 환산한 값이다. 위의 네 식과 식. 10을 이용하여  $\bar{C}_{aq,j}$ 를 구할 수 있다.

### 3. 재료 및 실험방법

본 연구의 모델은 EXCEL Worksheet를 이용하여 구현하였다. 계면활성제는 Triton X-100 (이하 TX-100)을, HOC는 소수성이 강한 PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) 중 phenanthrene (이하 PHE)을 대상으로 하였다. 모델구현에 필요한 parameter들은 문헌 값과 실험에 의한 값을 사용하였으며 이들을 Table 1. 에 정리하였다. Parameter들을 구하기 위해 Darco 20-40 mesh 활성탄을 이용하여 batch 실험을 수행하였고 분석은 PHE와 TX-100의 분석을 위해 HPLC(DIONEX)를 이용하였다.

Table 1. Summary of parameters and variables in the model calculations.

Parameter	Value	Parameter	Value
$w_{ac}$ (kg)	0.001	$f_{a/l}$	0.001
$C_{l,mic,j}^I$ (mg/L)	0-100	$D_s$ (g/L)	2-5
$M_w$ (Triton X-100)	625 g/mol	$V_w$ (L/mol)	0.01805
$M_w$ (phenanthrene)	178 g/mol	$S_{cmc}$ (phenanthrene)	$1.3 \times 10^{-5}$ mol/L
CMC (Triton X-100)	$1.7 \times 10^{-4}$ mol/L	$^a K_m$	$10^{5.54}$
$f_{c,m}$ (g-C /mol-TX)	0.634	$S_w$ (phenanthrene)	$1.0 \times 10^{-5}$
$^a Q_{max}$ (g TX/g-C)	0.3	$^a K_d$ (mg-PHE/kg-C)	62,870

<sup>a</sup>: obtained by experimental methods in this study

### 4. 결과 및 고찰

활성탄이 첨가된 계면활성제 용액에서 계면활성제와 PHE의 분배를 Fig. 1)에 나타내었다. Fig. 1-a)와 같이 계면활성제량이 증가함에 따라 단량체상 농도와 흡착상 농도는 점차 증가하다가 CMC(s)에 이르면서 일정하게 유지된다. 이와는 달리 CMC(s) 이상으로 계면활성제가 첨가되면 미셀상 농도는 선형으로 증가한다. Fig. 1-b)는 초기 PHE 농도 100 mg/L에 계면활성제의 주입량에 따른 PHE의 분배를 나타내었다. 여기서 활성탄에 흡착된 PHE ( $C_{A,j}$ )는 활성탄에 흡착되어 있는 상(sorbed phase)과 TX-100의 용해도에 의해 녹지 않고 고상으로 존재하는 상(separated phase)을 함께 포함한다. 활성탄에 흡착된 PHE는 CMC(s) 이전에는 미미한 감소를 보이다가 CMC(s) 이상에서는 급격한 감소를 보인다. 이는 미셀에 의해 활성탄에 흡착된 PHE의 분배가 달라졌기 때문이다. 또한 순수액상에 존재하는 PHE의 농도는 CMC(s)까지 증가하고 그 후는 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 주입된 계면활성제가 PHE의 분배에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. 따라서 효과적인 계면활성제 재사용을 위해서는 PHE의 TX-100에의 용해도와 계면활성제의 양에 따른 PHE의 분배를 고려하여 계면활성제의 농도를 결정하여야 한다. Fig. 2)는 모델과 실제 결과를 활성탄 주입량에 따라 비교한 그림이다. 이 그림을 통해 전산모사의 결과가 실제 실험결과를 비교적 정확하게 반영함을 알 수 있다. 그러나 활성탄 주입량이 많아질수록 실제 결과와 차이를 보이는데 이것은 모델의 개발 시 반영하지 못한 추가 흡/탈착 등에 의한 것이라 판단된다. 본 연구에서는 계면활성제 재사용을 위해 활성탄을 이용하였고, 이 때의 계면활성제와 HOC의 분배를 예측하는 모델을 개발하였다. 그 결과로 개발된 모델은 계면활성제와 HOC의 분배를 잘 예측할 수 있었다.

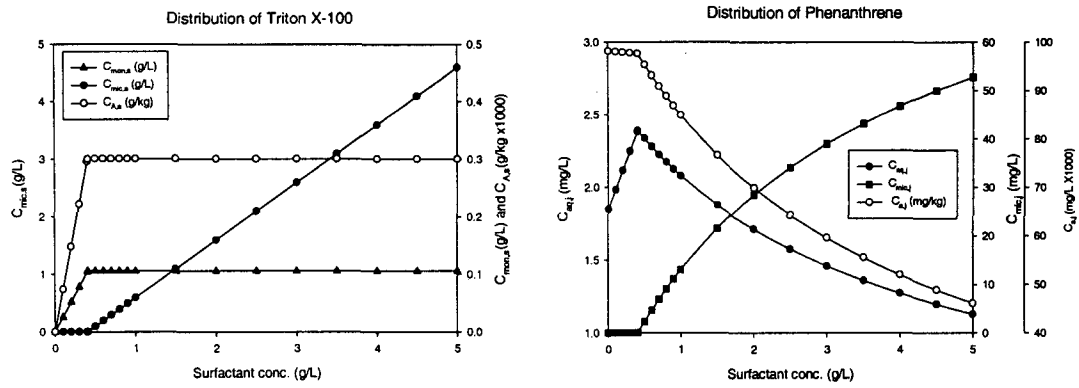


Fig. 1 Simulation results of partitioning of PHE and TX-100 with various surfactant doses. a) TX-100, b) HOC concentration (initial conc. 100mg PHE/L)

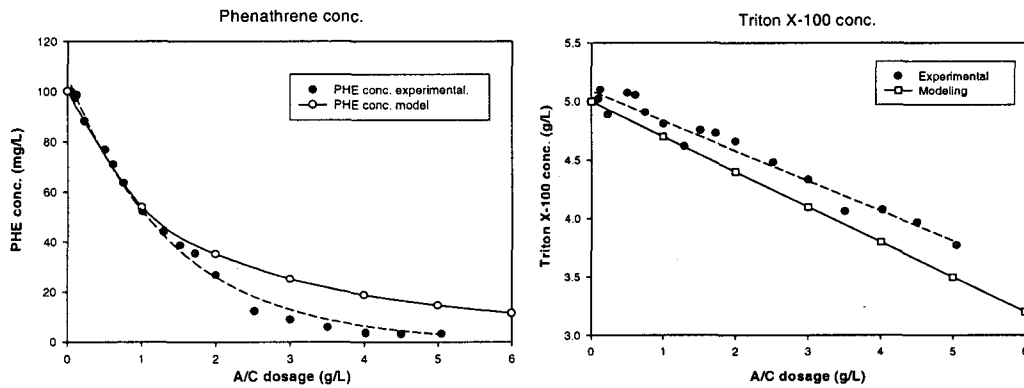


Fig. 2 Verification of developed model in this study with 100 mg PHE/L in 5g/L TX-100 at 20-40 mesh. a) phenanthrene, b) TX-100.

#### 4. 사사

본 연구는 한국과학재단 지정 포항공과대학교 차세대바이오환경기술연구센터 (R11-2003-006)의 연구지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 5. 참고문헌

- 1) Jafvert, C. T., Surfactant/Cosolvent. TE-96-02, GWRTA 1996
- 2) Edward, D.A., Luthy, R.G., and Liu, Z., "Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solution", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 127-133, 1991
- 3) 우승한, 박종문 "오염토양 세척공정에서 모델링을 통한 최적 계면활성제의 선별" 한국지하수토양 환경학회지, 8, 61-73, 2003
- 4) Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, D.M., Environmental organic Chemistry, John, Wiley & Sons, NY. 1993.