

## 칼럼실험을 통한 계면활성제 용액에서 phenanthrene의 선택적 제거에 관한 연구

안치규<sup>1</sup> · 김영미<sup>1</sup> · 우승한<sup>2</sup> · 박종문<sup>3</sup>

<sup>1</sup>포항공과대학교 환경공학부

<sup>2</sup>국립 한밭대학교 화학공학과

<sup>3</sup>포항공과대학교 화학공학과/환경공학부

e-mail: jmpark@postech.ac.kr

### 요 약 문

유해성 유기물질로 오염된 토양의 복원을 위한 토양세척공정에서 계면활성제를 선택적으로 재이용하기 위해 활성탄을 이용한 흡착 칼럼의 성능을 평가하였다. 계면활성제로는 Triton X-100을 소수성 유해 유기물질로는 다환방향족 탄화수소의 하나인 phenanthrene를 사용하여 그 성능을 평가하였다. 계면활성제의 흡착은 phenanthrene에 비해 빠른 흡착 특성을 보였으며 phenanthrene은 계면활성제의 포화흡착상태에서도 지속적으로 흡착이 이루어졌다. 이는 계면활성제의 흡착이 종료된 이후에도 유해성 유기물질의 지속적인 흡착을 기대할 수 있어 계면활성제의 지속적인 재이용과 활성탄 사용시간의 증대를 가져올 수 있음을 의미한다. 이와 같은 활성탄 칼럼에서의 유해성 유기물질의 우수한 선택적 흡착 결과는 기본적으로 소수성 정도의 차이와 size exclusion에 의한 기작뿐만 아니라 활성탄에 흡착된 계면활성제에 의한 다환방향족 탄화수소의 추가적인 흡착이 일어나 전체적인 성능이 향상되는 것에 기인한다.

key word : surfactant, PAH, selective adsorption, activated carbon, column

### 1. 서론

다환 방향족 탄화수소 (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)는 화석연료의 사용과 불완전한 연소 등으로 인해 자연계에 유출되며, 매우 낮은 물에 대한 용해도로 인해 토양과 강한 결합을 형성하여 장기간 토양과 지하수를 비롯한 주변 생태계에 영향을 미친다. 이들 물질로 오염된 토양을 복원하기 위해 생물학적 복원방법과 토양세척 공정 등을 비롯한 많은 공정들이 개발되어 왔다. 이들 공정 중 토양세척공정에서는 주로 다환방향족 탄화수소와 같은 소수성 오염물질의 물에 대한 용해도를 높이기 위해 계면활성제를 사용한다. 계면활성제의 사용으로 토양세척 효과를 높일 수 있는 장점을 가지고 있으나, 복원 과정에 소요되는 계면활성제의 사용량으로 인해 공정비용의 증가가 수반된다. 이에 토양 세척 공정에서 사용된 계면활성제 용액의 재사용을 위한 연구들이 진행되고 있으나 오염물질의 휘발성 여부나 막을 사용하기 때문에 생성되는 젤 층에 의해 flux가 감소되는 단점 등을 가지고 있다. 이러한 단점들을 극복하기 위해 활성탄을 이용하여 계면활성제 용액으로부터 오염물질을 선택적으로 분리하는 기술을 제안하였으며 본 연구에서는 활성탄을 이용한 다환방향족 탄화수소의 선택적 흡착을 칼럼 실험을 통해 알아보고 연속식 반응으로의 성능을 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

갈탄계열의 Darco 20~40 mesh의 활성탄을 Sigma를 통해 구입하였다. 준비된 활성탄은 증류수 (Milli-Q, 18M $\Omega$ )로 수차례 세척하여 활성탄에 잔류하고 있는 이물질 제거한 후 80°C dry oven에서 48 시간 이상 건조한 후 사용하였다. 이의 물리화학적 특성을 밝히기 위해 비표면적 분석기 (ASAP 2010, Micromeritic)를 사용하였다. PAHs로는 벤젠 링 수가 3개 인 phenanthrene을, 계면활성제로는 Triton X-100을 각각 Sigma를 통해 구입하여 사용하였다. 본 연구에서 사용한 phenanthrene 및 Triton X-100의 물리화학적 특성은 아래의 표 1 과 같다.

표 1. Selected physico-chemical properties of phenanthrene and Triton X-100

materials	properties	
phenanthrene	mol formula	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
	molecular weight (g/mol)	178
	logK <sub>OW</sub>	4.57
	water solubility (mol/L)	1.0 × 10 <sup>-5</sup>
Triton X-100	mol formula (average)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>9.5</sub> H
	CMC (mol/L)	1.7 × 10 <sup>-4</sup>
	MSR*	0.0863

\* : Molar Solubilization Ratio (mol Phenanthrene/mol Triton X-100)

칼럼 실험시 조건은 아래 표 2와 같으며 이를 통해 Triton X-100과 phenanthrene의 흡착 특성을 살펴보았다. 칼럼은 유리재질을 사용하여 phenanthrene 흡착을 최소화하였으며 0.2g의 활성탄을 충전하고 칼럼의 양 끝은 유리섬유를 사용하여 활성탄의 이동을 막았다. Triton X-100과 phenanthrene 용액은 2mL/min의 유속으로 칼럼을 통과하게 하였다. 칼럼을 통과한 용액 중의 phenanthrene과 Triton X-100의 농도는 UV 검출기가 달린 고성능액체크로마토그래피 (HPLC; Dionex USA)를 이용하여 250nm와 230nm에서 각각 phenanthrene과 Triton X-100을 분석하였다. 분석조건은 역상칼럼인 SUPELCOSIL LC-PAH (150 mm × 4.6 mm, particle size 5  $\mu$ m)칼럼을 이용하였고 유동상은(85% acetonitrile 과 15% de-ionized water) 1.5 mL/min의 유량으로 흘려주었다.

표. 2 Summary of parameter for column test

Parameter	Values	Parameter	Values
Activated carbon	0.2 g	Bed Volume	0.53 mL
EBCT*	0.265 min	Flow rate	2 mL/min
Triton X-100	1, 2, 5 g/L	Phenanthrene	20, 50 mg/L

\*: empty bed contact time

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 활성탄의 물리화학적 특성

표 3은 활성탄의 비표면적과 pore volume을 나타내는 것으로 비표면적은 621.35 m<sup>2</sup>/g, 총 세공 부피는 0.7263 mL/g으로 다양한 크기의 세공들이 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 또한 20 Å 이하의 세공들이 잘 발달되어 있어 size exclusion의 기작에 의해 phenanthrene을 Triton X-100 용액으로부터 선택적으로 흡착 할 수 있을 것이라 판단된다.

표 3. The properties of activated carbons

properties	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> <sup>a</sup> (mL/g)	V <sub>meso</sub> <sup>b</sup> (mL/g)	V <sub>macro</sub> <sup>c</sup> (mL/g)	V <sub>total</sub> (mL/g)
value	621.35	0.2608	0.1850	0.2805	0.7263

<sup>a</sup>: < 20 Å, <sup>b</sup>:20-200 Å, <sup>c</sup>:>200Å

### 3.2. 계면활성제와 phenanthrene의 흡착

계면활성제의 농도 변화에 따른 활성탄의 흡착 특성을 살펴보았다. 유입수에 포함된 Triton X-100의 농도가 높을수록 유입수와 유출수의 Triton X-100 농도가 같아지는 시점이 빨라짐을 볼 수 있었다 (그림 1). 그림 2에서는 Triton X-100의 농도에 따른 phenanthrene의 흡착 곡선을 나타낸 것이다. 이 경우 유입수의 Triton X-100 농도가 높을수록 phenanthrene의 흡착이 빨리 종료됨을 볼 수 있다. 이는 Triton X-100 분자에 의해 phenanthrene이 흡착 가능한 활성탄의 세공이 막히기 때문과 Triton X-100의 세척효과 (washing effect)에 의한 것으로 판단할 수 있다. 그러나 Triton X-100의 흡착은 phenanthrene이 존재하지 않는 2 g Triton X-100/L와 20 mg/L의 phenanthrene이 존재하는 2 g Triton X-100/L 유입수 조건에서 Triton X-100의 흡착량은 각각 0.221 g/g-carbon과 0.223 g/g-carbon으로 Triton X-100의 흡착량은 phenanthrene의 유무에 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이는 Triton X-100의 분자 (27Å)가 phenanthrene의 분자 (11.8Å)에 비해 상대적으로 크기 때문에 활성탄 내에 존재하는 동일 지점에 흡착하기 위해 경쟁하지 (경쟁적 흡착) 않기 때문으로 판단된다. 이는 이전의 size exclusion의 기작에 의한 phenanthrene의 선택적 흡착기작에 관한 연구와 동일한 결과를 나타낸다.

그림 3과 4에서는 5 g Triton X-100/L의 농도를 가지는 유입수에 미리 Triton X-100을 포화 흡착시킨 활성탄 (TX preloaded A/C)과 Triton X-100을 흡착시키지 않은 활성탄 (Raw A/C)에 5 g Triton X-100/L에 20 mg phenanthrene/L를 녹인 유입수를 흘려보냈을 때 phenanthrene 과 Triton X-100의 시간에 따른 흡착특성을 살펴보았다. Triton X-100의 경우 TX preloaded A/C (0.02 g Triton X-100/g-carbon)가 Raw A/C (0.237 Triton X-100/g-carbon)에 비해 상대적으로 적은 양의 Triton X-100을 흡착한다. 이는 미리 흡착된 Triton X-100에 의해 활성탄의 세공이 막혀 추가적인 Triton X-100이 일어나지 않은 것으로 판단된다 (그림 3). 이와는 반대로 phenanthrene의 경우에는 TX preloaded A/C와 Raw A/C에서 phenanthrene의 흡착을 관찰할 수 있었다 (그림 4). 그러나 이 경우에 TX preloaded A/C의 경우 (1.98 mg phenanthrene/g-carbon)가 Raw A/C (2.31 mg phenanthrene/g-carbon)에 비해 초기 100 BED까지에서 유출수의 phenanthrene 농도가 약간 상회하고 있음을 볼 수 있다. 이는 phenanthrene이 흡착할 수 있는 활성탄의 세공을 Triton X-100이 막고 있는 세공 막힘 (pore blocking) 현상이 발생했기 때문으로 판단된다. 그러나 100-400 BED에서는 TX preloaded A/C (3.70 mg phenanthrene/g carbon)이 Raw A/C (3.47 mg phenanthrene/g carbon)에 비해 약간 많은 phenanthrene이 흡착하였다. 이는 활성탄에 흡착된 Triton X-100에 의해 phenanthrene의 추가흡착이 발생하기 때문으로 판단된다.

이를 통해 phenanthrene의 활성탄에의 선택적 흡착은 Triton X-100과 phenanthrene의 분자크기와 활성탄의 세공크기에 기인한 size exclusion 그리고 세공 막힘에 의한 기작 뿐 아니라 활성탄 표면에 흡착된 Triton X-100에 의한 phenanthrene 추가적인 흡착에 의한 결과라 판단된다. 본 연구 결과 같은 계에 존재하는 물질의 선택적 분리를 위해 적절한 세공크기를 가지는 활성탄을 이용하는 방법을 이용할 수 있고 또한 이를 연속 반응으로 운전할 수 있을 것이라 판단된다.

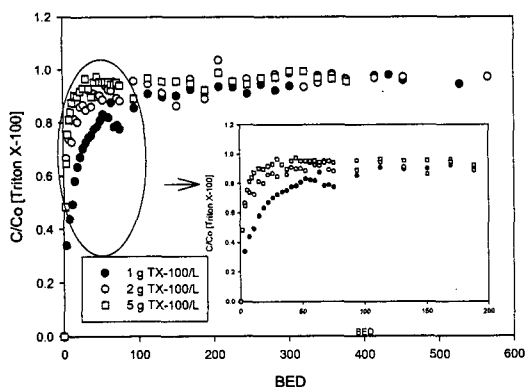


그림 1. The adsorption patterns of Triton X-100 in various influent concentration.

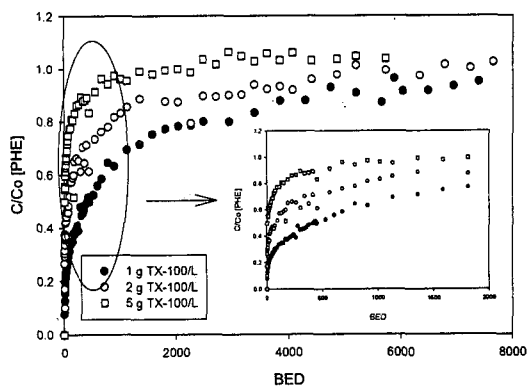


그림 2. The adsorption patterns of phenanthrene in various Triton X-100 concentration with 20 mg phenanthrene/L.

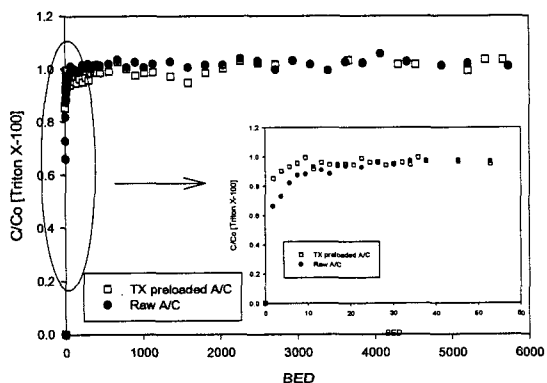


그림 3. The adsorption patterns of Triton X-100 on 5 g Triton X-100/L preloaded activated carbon and raw activate carbon.

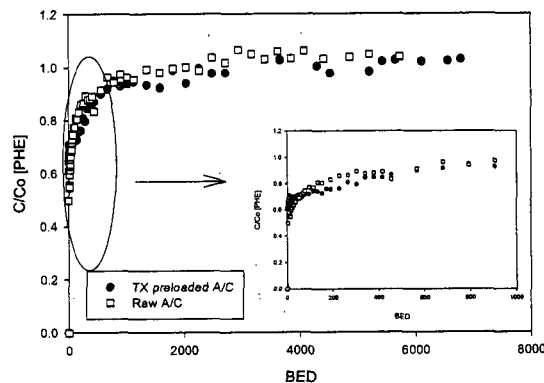


그림 4. The adsorption patterns of phenanthrene on 5 g Triton X-100/L preloaded activated carbon and raw activate carbon.

#### 4. 사사

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

#### 5. 참고문헌

- 1) 안치규, 김영미, 우승한, 박종문, 활성탄을 이용한 surfactant 용액에서의 phenanthrene의 선택적 흡착에 관한 연구. 2005 대한환경공학회 춘계학술연구발표회.
- 2) Cerniglia, C.E., 1992, Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biodegradation*, 3, 351-368.
- 3) Robson, R.J., and Dennls, E.A., 1977, The size, shape, and hydration of nonionic surfactant micelles. Triton X-100. *J. Phys. Chem.* 81(11), 1075-1078.
- 4) Newcombe, G., Drikas, M., and Hayes R., 1997, Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol, *Water Res.* 31(5), 1065-1073.