

활성탄을 이용한 Triton X-100 용액에서의 phenanthrene의 선택적 흡착에 관한 연구

안치규¹ · 김영미¹ · 우승한^{2*} · 박종문³

¹포항공과대학교 환경공학부

²국립한밭대학교 화학공학과

³포항공과대학교 화학공학과/환경공학부

A Study on Selective Adsorption of Phenanthrene Dissolved in Triton X-100 Solution using Activated Carbons

Chi Kyu Ahn¹ · Young Mi Kim¹ · Seung Han Woo^{2*} · Jong Moon Park³

¹School of Environmental Science and Engineering, POSTECH

²Department of Chemical Engineering, Hanbat National University

³School of Environmental Science and Engineering/Department of Chemical Engineering, POSTECH

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are widespread soil contaminants and major environmental concerns. PAHs have extremely low water solubility and are strongly sorbed to soil. A potential technology for remediation of PAH-contaminated soils is a soil washing with surfactant solutions. While the use of surfactants significantly enhances the performance of soil remediation, operation costs are increased. Selective adsorption of PAHs by activated carbons is proposed to reuse the surfactants in the soil-washing process. The adsorption isotherms of pure chemicals (Triton X-100 and phenanthrene) onto three granular activated carbons were obtained. The selective adsorption of phenanthrene in mixed solution was examined at various concentrations of phenanthrene and Triton X-100. The selectivity results were discussed with pore size distribution of activated carbons and molecular sizes of phenanthrene and the Triton X-100 monomer. The selectivity for phenanthrene was much larger than 1 regardless of the particle size of activated carbons. The selective adsorption using activated carbons with proper pore size distribution would greatly reduce the material cost for the soil washing process by the reuse of the surfactants.

Key words : Activated carbon, Adsorption, PAH, Soil washing, Surfactant reuse

요 약 문

다환방향족 탄화수소는 화석연료의 사용 등으로 자연계에 유출되며, 매우 낮은 용해도로 인해 토양과 강한 결합을 형성하여 장기적으로 영향을 준다. 이러한 PAHs로 오염된 토양을 복원하기 위해 계면활성제를 사용한 토양세척 공법을 사용하게 되며, 공정 시 계면활성제의 사용으로 전체 복원 비용이 증가하게 된다. 이에 토양복원 시 사용된 계면활성제의 재사용을 위한 연구들이 많이 진행되고 있다. 본 연구에서는 활성탄을 이용한 계면활성제 재사용 기술을 개발하였다. 활성탄으로는 원료물질과 활성방법이 같고 입자 크기가 다른 세 가지 GAC(Darco 4-12, 12-20, 20-40 메쉬)를 사용하였으며, PAH로는 phenanthrene을 계면활성제로는 Triton X-100을 사용하여 회분식으로 실험을 수행하였다. 이때 Triton X-100 용액에서 phenanthrene의 선택적 흡착정도를 보기위해 선택도를 사용하였다. 실험결과 입자 크기가 작을수록, 비표면적과 기공 부피가 클수록 높은 선택도를 나타내었다. 선택도는 세 활성탄 모두 1보다 높

*Corresponding author : shwoo@hanbat.ac.kr

원고접수일 : 2005. 8. 31 게재승인일 : 2006. 2. 27

질의 및 토의 : 2006. 6. 30 까지

아 Triton X-100 용액으로부터 phenanthrene이 효과적으로 분리됨을 알 수 있었다. 본 연구의 결과, PAHs와 같은 소수성물질로 오염된 토양의 세척시 발생하는 계면활성제 용액을 적절한 특성을 가진 활성탄을 이용하면 오염물질을 선택적으로 제거시킬 수 있음을 알 수 있다. 따라서 활성탄을 이용한 선택적 흡착을 이용하면 토양 세척시 계면활성제 사용량을 줄이게 되어 복원 비용을 절감하는 효과를 가져올 것으로 예상된다.

주제어 : 활성탄, 흡착, 다환방향족 탄화수소, 토양 세척, 계면활성제 재이용

1. 서 론

토양은 물, 공기와 함께 환경의 기본적인 구성 요소 중 하나로 자연계 내의 다른 구성 요소들과 밀접한 관계를 가지며 물질순환에서 아주 중요한 위치를 차지하고 있다. 이러한 토양은 한 번 오염이 되면 수질 및 대기 오염에 비해 그 노출 속도가 느리고 전달경로가 복잡하며 눈이 보이지 않기 때문에 오염 정도의 파악과 복원 그리고 모니터링 등에 어려움을 겪는다. 토양을 오염시키는 대표적인 오염물질로는 소수성 유기오염물질(HOCs; Hydrophobic organic compounds)이 대표적이며 이들 중 화석연료의 불완전한 연소와 이들의 운반 및 저장과정에서 자연계에 유출되는 다환방향족탄화수소(PAHs: Polycyclic aromatic hydrocarbons)는 소수성 유기오염물질의 대표적인 물질로 분류할 수 있다. PAHs는 물에 대한 용해도가 매우 낮아 토양 중에 입자상으로 존재하거나 토양과 아주 강한 결합을 형성하여 장기간 토양에 잔류하게 된다(Cerniglia, 1992). PAHs로 오염된 토양의 복원을 위해서는 물에 대한 낮은 용해도는 생물학적인 방법과 토양 세척 등의 물리화학적 방법에 큰 제한 요소로 작용한다(Guha and Jaffé, 1996; Volkering et al., 1998; Yin and Allen, 1999). 이러한 물에 대한 매우 낮은 용해도로 인한 문제점을 해결하기 위해 다양한 복원 방법들에서는 계면활성제, 용매, 알칼리 또는 산성 용액 등을 사용한다(Yin and Allen, 1999). 이 중 계면활성제는 토양 세척 등의 물리학적 처리뿐 아니라 생물학적인 방법을 통한 복원에도 널리 이용되고 있다(Kile and Chiou, 1989; West and Harwell, 1992; Jafvert, 1996).

계면활성제는 소수성 부분과 친수성 부분이 한 분자 내에 같이 존재하는 양쪽성 구조를 가지는 물질로(Volkering et al., 1998) 이러한 독특한 구조로 인해 계 내의 표면장력을 낮추어 PAHs 등의 소수성 물질의 용해도를 증가시킨다. 계면활성제가 액상에 일정농도 이상 존재하게 되면(CMC; critical micelle concentration) 계면활성제의 소수성 부분들이 가운데 위치하고 친수성 부분들이 밖에 위치하면서 미셀을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 미셀은 소수성 물질을 미셀의 가운데 위치하게 하여 이들 물질의

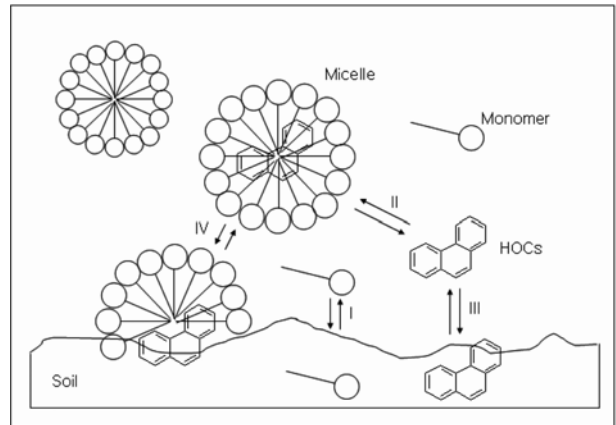


Fig. 1. Schematic overview of the surfactant enhanced solubilisation of HOCs. I Sorption of surfactant molecules, II Partitioning of HOCs between the water phase and the micelles, III Sorption of HOCs, IV Solubilisation of HOCs.

용해도를 급격히 상승시키게 한다. 이와 같은 기작을 통하여 PAHs의 용해도를 높게 되어 높은 토양세척 효과를 거둘 수 있다(Yin and Allen, 1999; Li and Chen, 2002) (Fig. 1). 토양세척 공정에서 사용하는 계면활성제의 농도는 오염 물질의 농도에 따라 다양하게 적용할 수 있으며 대체로 0.1-1% 정도로 사용하고 있는 것으로 알려지고 있다. 실제 토양세척 후의 세척수에는 토양에 흡착된 계면활성제를 제외하면 초기 세척을 위해 주입한 계면활성제의 농도보다 낮은 농도가 된다. 다른 연구들에 의하면 계면활성제 농도를 1%로 사용하였을 경우 약 70-90%의 용해도를 기대할 수 있다고 보고된 바 있다(Riser-Roberts, 1998). 이 때 예상할 수 있는 세척수내의 PAHs의 농도는 적어도 계면활성제에 대한 용해도 이하이므로 약 100 mg/L 이하의 농도가 될 것이다.

앞서와 같이 다양한 농도의 계면활성제를 사용함으로 PAHs와 같은 소수성 물질로 오염된 토양에서 높은 세척 효과를 거둘 수 있다. 그러나 토양 세척과정에 소요되는 계면활성제로 인해 전체 토양복원 비용이 증가되는 단점을 가지고 있다. 토양세척과정에서 발생한 세척수내의 오염물질과 계면활성제는 방류하기 전에 이들 물질들을 처리하는 과정을 함께 포함하고 있어야 한다(Lowe et al.,

1999; Lowe et al., 2000). 따라서 계면활성제를 재사용하는 기술을 토양세척 과정에 포함시키지 않는다면 계면활성제의 사용으로 인한 계면활성제의 주입량과 계면활성제와 오염물질의 처리에 따른 비용으로 인해 전체의 공정 비용의 상승은 불가피하다. 현재 연구되고 있는 계면활성제의 재사용 기술은 주로 막을 이용하는 막 탈기법, 막 액액추출, 한외여과 기술과 화학적 침전, 그리고 빛을 이용하여 오염물질을 선택적으로 분해하는 기술들이 주를 이루고 있다(Lowe et al., 1999; Lowe et al., 2000; An, 2001). 그러나 앞서 기술한 방법들을 이용하여 PAHs로 오염된 토양의 세척시 발생한 세척수에 적용할 경우 오염물질의 휘발성 여부와 막의 막힘 등으로 인하여 많은 제약이 따른다(Lowe et al., 1999; Lowe et al., 2000). 이에 본 연구에서는 기존 연구들에서 수행된 계면활성제 재사용 기술이 가지는 단점을 극복하고 효과적으로 PAHs와 계면활성제를 분리하여 계면활성제의 재사용량을 증가시키기 위하여 활성탄의 선택적 흡착을 이용하는 기술을 제안하였으며 또한, 활성탄이 계면활성제 용액으로부터 PAHs를 선택적으로 흡착하는 기작에 대한 연구를 수행하였다.

활성탄은 미세한 세공구조를 가지는 흡착제로 나무, 코코넛 껍질, 석탄 등의 다양한 원료로부터 얻어진다. 일반적으로 알려진 활성탄 흡착 기작은 활성화단계에서 형성되는 세공과 표면에 존재하는 다양한 작용기에 기인한다고 알려져 있다(Newcome et al., 1996; Narkis and Ben-David, 1985; Pastor-Villegas et al., 1998; Salame and Bandosz, 1999; Karanfil and Kilduff, 1999; Wu and Pendleton, 2001; Jonker and Koelmans, 2002). 흡착의 기본적인 기작은 피흡착제의 소수성 정도에 의해 결정되고 유기물이 무기물보다 더 흡착성이 강한 경향을 가지고 있다. 다음으로 피흡착제의 분자크기와 활성탄 표면에 발달된 세공들의 크기에 의한 기작으로 특히 이러한 기작은 서로 다른 물질이 같은 계 내에 존재하고 있을 경우 중요한 기작으로 작용한다고 알려져 있다(Newcome et al., 1996; Huang et al., 2002; Jonker and Koelmans, 2002). 그리고 기타 활성탄 표면에 형성된 작용기에 의한 것으로 카르보실, 카르보닐, 락톤, 페놀기 등도 흡착현상에 영향을 줄 수 있다(Pastor-Villegas et al., 1998; Salame and Bandosz, 1999; Karanfil and Kilduff, 1999; Wu and Pendleton, 2001; Jonker and Koelmans, 2002).

본 연구에서는 계면활성제 용액으로부터 PAHs의 선택적 흡착정도를 선택도(selectivity)를 통해 알아보았으며 이로부터 계면활성제 용액으로부터 PAHs를 가장 잘 분리하

Table 1. Selected physico-chemical properties of phenanthrene and Triton X-100 (Edwards et al., 1991)

materials	properties	
phenanthrene	mol formula	C ₁₄ H ₁₀
	molecular weight (g/mol)	178
	logK _{OW}	4.57
	water solubility (mol/L)	1.0×10 ⁻⁵
Triton X-100	mol formula (average)	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ OE* _{9,5} H
	CMC (mol/L)	1.7×10 ⁻⁴
	MSR**	0.0863

*: CH₂CH₂O

** : Molar solubilization ratio (mol phenanthrene/mol Triton X-100)

는 활성탄을 선정하였다. 선택도는 두 가지 물질이 혼합된 상태에서의 특정 물질의 선택적 분리 정도를 나타내는 지표로 사용되며 그 정의는 아래와 같다(Shuler and Kargi, 2002).

$$S = \frac{K_i}{K_j} \tag{1}$$

여기서, K_i와 K_j는 각각 아래와 같이 i, j의 분배 계수를 나타내고 있으며 높은 선택도를 가질수록 j로부터 i가 쉽게 분리됨을 나타낸다.

$$K_i = \frac{\text{Solid phase concentration of } i}{\text{Liquid phase concentration of } i} \tag{2}$$

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

갈탄계열의 활성화방법이 같고 입자 크기가 다른 세 종류의 입상활성탄(Darco 20-40, 12-20, 4-12 메쉬)을 Sigma를 통해 구입하였다. 준비된 활성탄은 증류수(Milli Q, 18 MΩ)로 수차례 세척하여 활성탄에 잔류하는 작은 입자들과 이물질들을 제거한 후 80°C에서 48시간 이상 건조 후 실험에 사용하기 전까지 데시케이터에 보관하였다. 계면활성제로는 비이온성 계열의 Triton X-100을 PAHs로는 벤젠 링이 세 개인 phenanthrene을 선정하여 각각 Sigma로부터 구입하였으며 본 연구와 관련된 이들 물질의 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험 방법

활성탄의 비표면적과 세공크기 분포는 N₂가스의 흡착을 이용한 비표면적 분석기(ASAP 2010; Micromeritics Ins.)를 통하여 구하였다. 활성탄 표면의 작용기는 각각의

활성탄을 분말로 만든 후 XPS(X-ray photoelectronic spectroscopy; ESCALAB 220-IXL)를 이용하여 분석하였다. Triton X-100과 phenanthrene의 흡착량을 알아보기 위해 삼각플라스틱을 이용한 회분식 실험을 수행하였다. 실험 조건은 250 mL 삼각플라스틱에 계면활성제 용액을 100 mL 채운 후 각각의 활성탄을 0.1 g 씩 각각 주입하였다. 이 때 계면활성제의 농도는 토양 세척공정에 사용한 계면활성제의 농도와 토양에 흡착된 계면활성제의 제거를 위해 사용되는 세척수로 인하여 낮아지는 농도를 고려하여 2-5 g Triton X-100/L로 조절하였으며 이는 기존의 연구에서 활성탄에의 계면활성제의 추가적인 흡착이 일어나지 않는 농도범위에서 정하였다(González-García et al., 2001). Phenanthrene 농도는 0-100 mg phenanthrene/L로 phenanthrene의 Triton X-100에 대한 용해도를 고려하여 조절하였다. Triton X-100 용액과 phenanthrene이 주입된 삼각플라스틱은 100 rpm, 20°C 에서 48시간동안 회전식 교반기에서 충분한 흡착이 이루어지도록 하였다. 흡착이 끝난 후 활성탄 입자는 Millex millipore syringe filter (0.45 µM, hydrophilic)로 거른 후 UV 검출기 달린 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC; Dionex USA)를 이용하여 Triton X-100과 phenanthrene을 각각 230 nm와 250 nm 파장에서 각각 분석하였다. 분석에 이용한 칼럼은 역상칼럼으로 SUPELCOSIL LC-PAH(150 mm× 4.6 mm, 5 µM)를 이용하였고 유동상(85% acetonitrile과 15% de-ionized water)은 1.5 mL/min의 유속으로 흘러주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄의 물리적 특성

질소가스 흡착을 이용하여 구한 활성탄의 비표면적과 기공 부피(pore volume)와 XPS 결과를 Table 2와 Fig. 2에 각각 나타내었다. 활성탄은 Table 2와 같이 입자가 작을수록 비표면적과 기공부피가 커지는 경향을 보여 20-40 메쉬 활성탄이 가장 큰 비표면적(621.35 m²/g)과 총 기공 부피(0.7263 mL/g)를 가진다. 이는 4-12 메쉬 활성탄에 비해 비표면적은 2.27배, 총 기공 부피는 2.69배가 각각 더 높았다.

Fig. 2a의 결과 각각의 활성탄 표면에 존재하는 작용기는 C-C 결합(284.6 eV) (Beamson and Briggs, 1992) 이외의 뚜렷한 피크가 없어 각 활성탄별 작용기의 차이는 거의 없을 것으로 사료된다. 다만 각 활성탄의 탄소 함유율은 84.57(4-12 메쉬), 88.43(12-20 메쉬), 90.32%(20-40 메쉬)로 활성탄 입자의 크기가 작아질수록 탄소의 함

Table 2. The specific surface area and pore volumes of activated carbons

	4-12 mesh	12-20 mesh	20-40 mesh
S _{BET} (m ² /g)	273.98	529.68	621.35
V _{micro} ^a (mL/g)	0.1209	0.2231	0.2608
V _{meso} ^b (mL/g)	0.0131	0.1457	0.1850
V _{macro} ^c (mL/g)	0.1388	0.2920	0.2805
V _{total} (mL/g)	0.2698	0.6608	0.7263

^a: < 20 Å, ^b: 20-200 Å, ^c: > 200Å

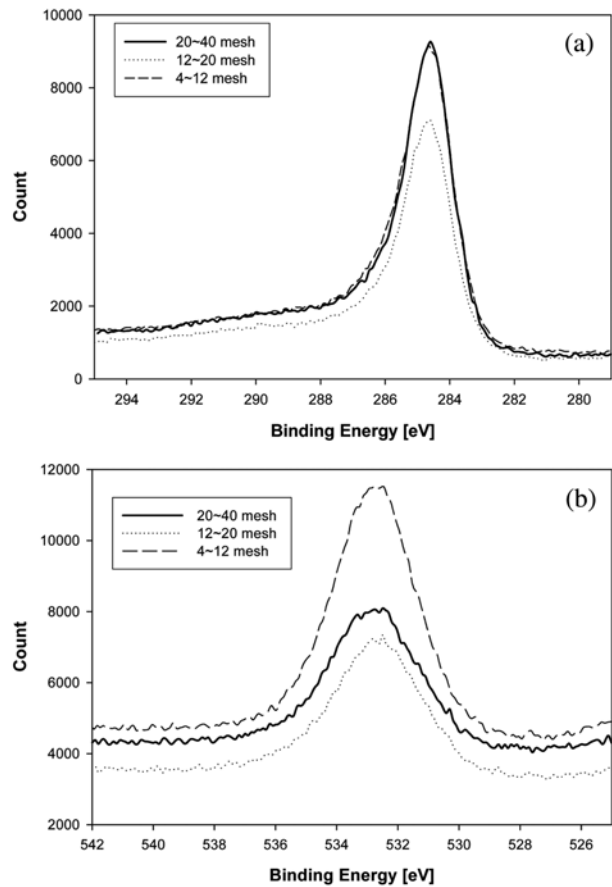


Fig. 2. XPS results for carbon and oxygen peaks on various activated carbons. (a) c(1s), (b) o(1s).

유율이 약간 증가함을 알 수 있다. 이의 결과를 통해 phenanthrene 및 Triton X-100의 흡착에서 활성탄 표면에 존재하는 작용기에 의한 영향은 크지 않을 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 사용한 활성탄에의 phenanthrene과 Triton X-100의 흡착은 활성탄의 기공에 의한 비표면적과 기공부피에 의해 주로 결정될 것으로 판단된다. Fig. 3은 각 활성탄의 기공 크기분포를 나타내는 그림이다. Table 2의 결과에서와 마찬가지로 활성탄 입자가 작을수

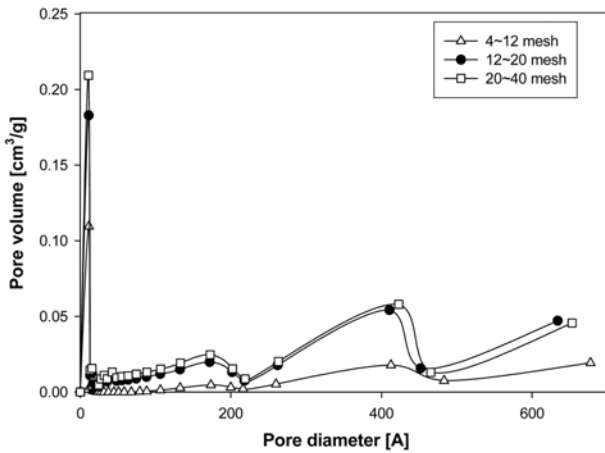


Fig. 3. The pore size distribution of activated carbons (< 700Å).

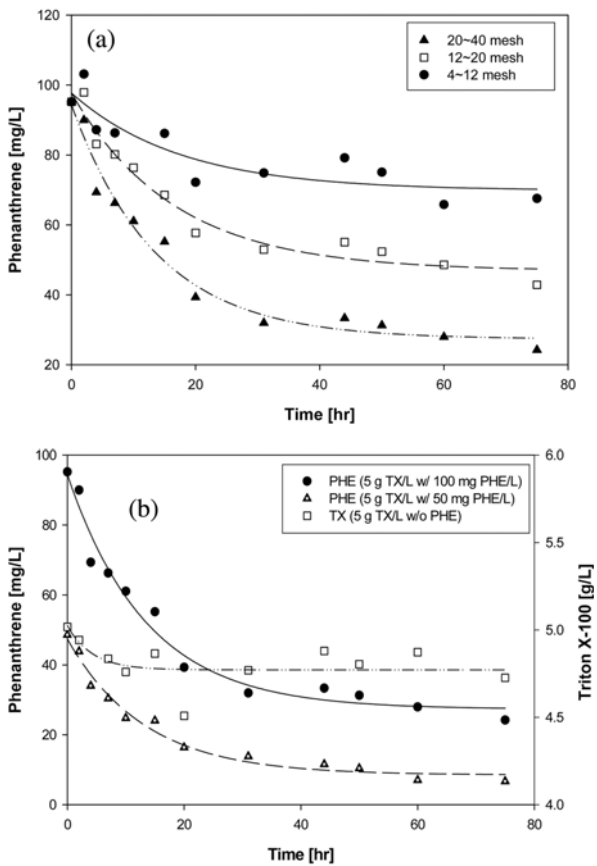


Fig. 4. Time schedule of adsorption of phenanthrene and Triton X-100 on activated carbons. (a) Phenanthrene adsorption according to activated carbon size with 100 mg phenanthrene in 5 g Triton X-100/L, (b) Phenanthrene and Triton X-100 adsorption with 20-40 mesh activated carbon at various phenanthrene concentrations in 5 g Triton X-100/L.

록 기공구조가 잘 발달되어 있어 20-40 메쉬에서 가장 높은 미세 기공의 분포를 볼 수 있다. 이는 활성탄 크기

가 작아질수록 기공이 잘 발달되어 있음을 보여주고 이를 바탕으로 활성탄의 입자가 작을수록 phenanthrene 및 Triton X-100의 흡착량이 더 많을 것임을 예상할 수 있다(Newcome et al., 1996; Jonker and Koelmans, 2002).

3.2. 흡착 평형

Triton X-100 용액에 용해된 phenanthrene의 활성탄 흡착은 교반 시작 후 48 시간 이내에 평형 농도에 도달하였다(Fig. 4). 평형 농도에 도달하는데 걸리는 시간은 활성탄 입자가 작을수록 많은 시간이 소요되었으며 20-40 메쉬 활성탄(48시간)이 4-12 메쉬 활성탄(35시간)에 비해 10시간 이상의 흡착시간이 더 소요되었다(Fig. 4a). 이는 4-12 메쉬의 활성탄에 비해 기공이 발달한 20-40 메쉬 활성탄이 phenanthrene과 Triton X-100을 흡착할 수 있는 기공과 비표면적이 더 크기 때문에 판단된다. 초기 phenanthrene 농도에 따른 흡착평형에 걸리는 시간의 영향은 phenanthrene의 흡착에 비해 상대적으로 적음을 알 수 있다(Fig. 4b). Triton X-100의 경우에는 phenanthrene에 비해 비교적 빠른 시간내(< 20 시간)에 흡착평형에 다다름을 볼 수 있어 phenanthrene과 Triton X-100 모두 48 시간이면 흡착평형을 이루기에 충분한 시간이라 판단된다.

3.3. Triton X-100과 phenanthrene의 흡착

활성탄에 흡착하는 Triton X-100과 phenanthrene의 등온 흡착곡선을 Freundlich 등온 흡착식($X/M = KC^{1/n}$)으로 나타낸 그림을 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다. Triton X-100의 경우 González-García 등(2001)의 연구와 같이 평형농도 약 4.0 g Triton X-100/L 이하의 구간에서 활성탄에 대한 흡착량이 급격히 증가한 후 일정한 흡착량을 유지하였다(González-García et al., 2001). Triton X-100의 등온 흡착식으로 예상할 수 있는 결과는 특정한 Triton X-100의 평형농도(약 4.0 g Triton X-100/L)를 유지하면 Triton X-100에 의한 phenanthrene의 용해도를 높이는 것과 동시에 활성탄에 흡착하는 Triton X-100의 양을 일정량으로 조절할 수 있다는 것이다. 즉, Triton X-100을 사용하여 토양세척 효과를 높일 수 있음과 동시에 활성탄을 이용하여 Triton X-100의 재 사용량을 늘릴 수 있다. 활성탄에 흡착되는 Triton X-100의 양은 활성탄의 물리적 특성에 따라 달라지며 비표면적과 총 기공부피가 커질수록 흡착되는 양이 많아지는 경향을 보인다. Triton X-100의 흡착량이 일정하게 유지될 때의 평형농도(< 4.0 g Triton X-100/L)에서의 흡착량을 최대 흡착량이라 하면 활성탄 별 최대 흡착량은 20-40, 12-20, 4-12

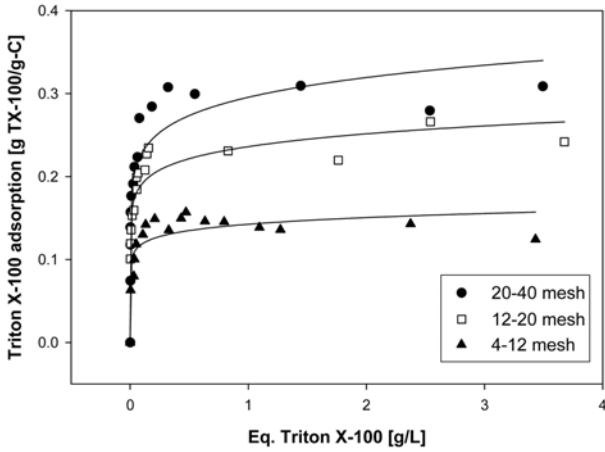


Fig. 5. Surfactant adsorption isotherms on various activated carbons with Freundlich isotherm. i) $X/M = 0.296X^{0.118}$ with 20-40 mesh, ii) $X/M = 0.236X^{0.092}$ with 12-20 mesh, iii) $X/M = 0.143X^{0.079}$ with 4-12 mesh.

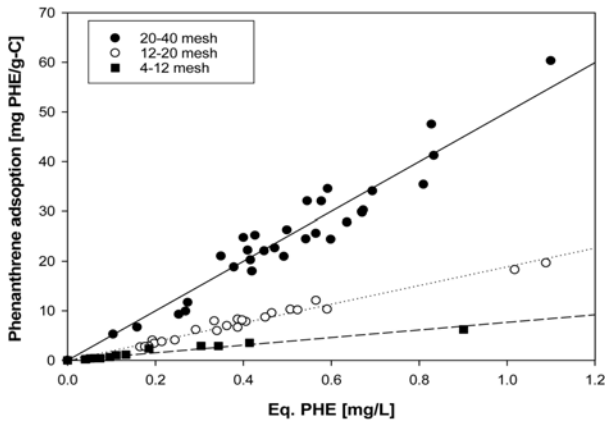


Fig. 6. Phenanthrene adsorption isotherms on various activated carbons with linear isotherm. i) $X/M = 49.96X$, $R^2 = 0.921$ with 20-40 mesh, ii) $X/M = 18.86X$, $R^2 = 0.976$ with 12-20 mesh, iii) $X/M = 7.65X$, $R^2 = 0.95$ with 4-12 mesh.

메쉬의 경우 각각 0.3, 0.23, 0.15 g Triton X-100/g-carbon 으로 20-40 메쉬 활성탄에서 가장 높은 값을 가진다. 이는 앞서와 같이 비표면적과 기공이 가장 발달한 활성탄에서 흡착량이 가장 클 것이라는 예상과 일치하는 결과이다.

Fig. 6은 순수한 물에 녹인 phenanthrene의 등온 흡착 곡선을 나타내고 있다. 본 연구에서는 phenanthrene의 농도가 낮아 Freundlich 등온 흡착식의 지수를 1로 가정 ($n = 1$)하여 흡착식을 단순화 하였다(Chiou et al., 1983). Phenanthrene의 경우에서도 Triton X-100의 흡착 결과와 마찬가지로 활성탄의 비표면적과 총 기공부피가 커질수록 활성탄에 흡착되는 양이 많아지는 결과를 얻었다. 이는 이전의 활성탄의 비표면적과 기공이 발달할수록 흡착량이

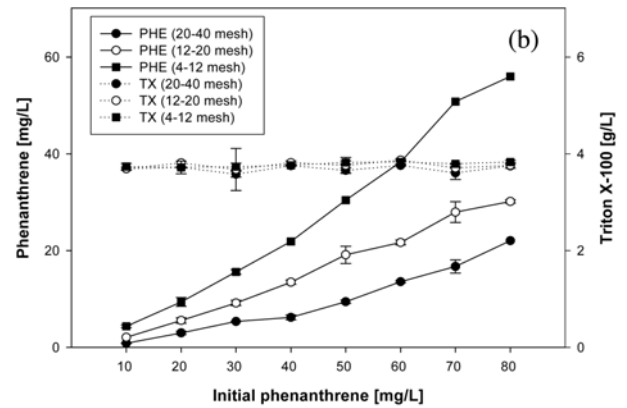
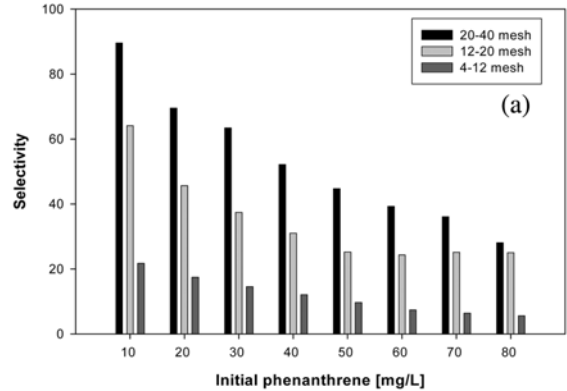


Fig. 7. Selectivity and liquid concentrations for adsorption tests with various activated carbons in 4 g Triton X-100/L. a) Selectivity, b) Liquid concentrations of phenanthrene and Triton X-100.

증가한다는 결과와 일치한다(Newcombe et al., 1997). Phenanthrene의 흡착식을 통해 얻은 phenanthrene과 활성탄 사이의 분배계수는 20-40, 12-20, 4-12 메쉬에서 각각 49.96, 18.86, 7.65 L/g-carbon이다. 이를 통해 20-40 메쉬의 활성탄이 phenanthrene과 Triton X-100을 가장 잘 흡착하는 활성탄임을 알 수 있다.

3.4. 선택도

본 연구에서 Triton X-100 용액으로부터 phenanthrene의 분리 정도를 나타내는 지표로 선택도를 사용하였으며 이를 Fig. 7, 8에 나타내었다. 각각의 그림은 초기 Triton X-100 농도(2, 4 g Triton X-100/L)와 phenanthrene 농도(10-80 mg phenanthrene/L)에 따른 선택도 그리고 액상에 존재하는 Triton X-100과 phenanthrene의 농도를 나타낸다. Fig. 7a와 Fig. 8a와 같이 활성탄 입자 크기, 초기 phenanthrene의 농도 그리고 Triton X-100 농도와 관계없이 모든 경우에서 선택도 값은 1보다 높은 값을 가진다. 이는 활성탄을 이용하여 Triton X-100 용액으로부터

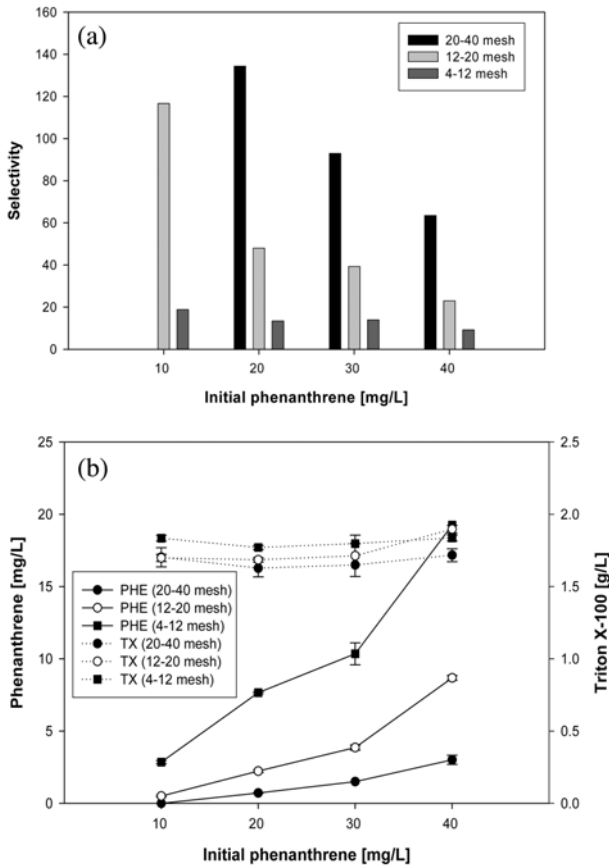


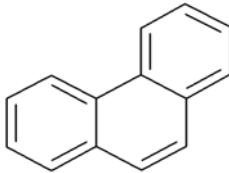
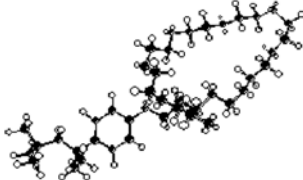
Fig. 8. Selectivity and liquid concentrations for adsorption tests with various activated carbons in 2 g Triton X-100/L. a) Selectivity, b) Liquid concentrations of phenanthrene and Triton X-100.

터 phenanthrene을 효과적으로 분리해 낼 수 있음을 나타낸다. 활성탄 입자 크기 별로는 모든 phenanthrene 농도 영역에서 20-40 메쉬 활성탄이 가장 높은 선택도를 보이고 있어 20-40 메쉬 활성탄을 Triton X-100 용액으로부터 phenanthrene을 가장 잘 분리하는 활성탄으로 결정할 수 있다. 또한 Triton X-100 농도에 따른 선택도는 Triton X-100의 농도가 낮을수록 높은 선택도를 나타낸다. 이의 결과를 바탕으로 높은 선택도를 얻기 위해서는 Triton X-100과 phenanthrene의 농도를 낮게 유지하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

3.5. 흡착 기작

활성탄에 흡착하는 기작은 크게 소수성 정도와 흡착제와 흡착물질의 분자크기에 의해 주로 결정된다(Newcome et al., 1996; Pastor-Villegas et al., 1998; Salame and Bandosz, 1999; Karanfil and Kilduff, 1999; Wu and Pendleton, 2001; Huang et al., 2002; Jonker and

Table 3. The molecular size of phenanthrene and Triton X-100

Phenanthrene	
	Width : 8.031 Å Length : 11.752 Å Thickness : 3.888 Å
Triton X-100 (at average EO group number = 9.5)	
	At monomer phase : 27 Å At micelle phase : 86 Å

Koelmans, 2002; Jonker and Koelmans, 2002). 본 연구에서는 활성방법과 원료물질이 같은 활성탄을 사용하여 활성탄 성분과 표면 작용기의 영향을 최소화 하였다. 앞의 XPS 결과(Fig. 2)에서와 같이 탄소 함유율의 차이가 크지 않으므로 각 활성탄의 작용기의 차이에 의한 흡착의 영향은 미미할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 활성탄 흡착은 phenanthrene과 Triton X-100의 소수성 정도와 분자 크기, 활성탄의 기공 크기 분포에 따라 달라질 것임을 알 수 있다. Phenanthrene 분자의 탄소중량비는 93.4%이고 Triton X-100은 63.4%로서 phenanthrene이 보다 소수성으로 활성탄에의 흡착이 유리할 것으로 예상할 수 있다. 그리고 피흡착제의 분자크기에 의한 흡착에는 phenanthrene과 Triton X-100 단량체의 분자 크기는 11.8Å(Sander and Wise, 1997)과 27Å(Robson and Dennls, 1977)으로 각각 알려져 있어 Triton X-100의 단량체 분자크기는 phenanthrene의 분자크기에 비해 약 2.3 배 더 큼을 알 수 있다(Table 3). 이러한 Triton X-100과 phenanthrene의 분자크기 차이는 활성탄의 기공크기에 의한 선택적 흡착의 가능성을 제시한다(Fig. 9).

Table 4에는 활성탄 분석을 통하여 얻은 세공분포와 비표면적 그리고 문헌을 통해 얻은 phenanthrene과 Triton X-100의 분자 크기를 비교하여 phenanthrene을 선택적으로 흡착할 수 있는 활성탄의 비표면적을 구한 결과를 나타내었다. 이때 phenanthrene을 선택적으로 흡착할 수 있는 비표면적은 활성탄의 기공을 원통으로 가정하여 계산하였다. 즉, phenanthrene을 선택적으로 흡착할 수 있는 면적은 phenanthrene의 분자 크기보다 크고 Triton X-100의 분자 크기보다 작은 12-27Å의 크기의 원통형 기공

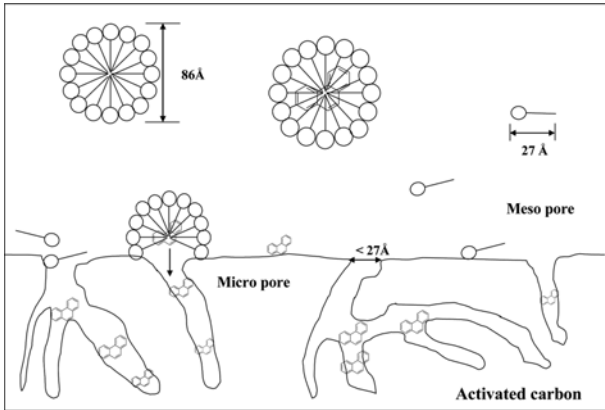


Fig. 9. The conceptual diagram for selective adsorption mechanism of hazardous organic compounds in surfactant solution on activated carbons.

Table 4. Adsorbable area of selective adsorption site for phenanthrene and Triton X-100

	20-40 mesh	12-20 mesh	4-12 mesh
S _{BET}	621.35	529.68	273.98
S _{PHE}	617.04	494.48	62.69
S _{TX}	448.87	363.57	31.77
S _{PHE-S_{TX}}	168.17	130.91	30.92

S_{BET}: total surface area, S_{PHE}: phenanthrene adsorbable surface area, S_{TX}: Triton X-100 adsorbable surface area, S_{PHE-S_{TX}}: phenanthrene only adsorbable surface area

을 의미한다. 그리고 phenanthrene과 Triton X-100의 분자 크기보다 큰 기공(> 27Å)에는 phenanthrene과 Triton X-100 모두를 흡착할 수 있는 비표면적이 된다고 가정하였다. 그 결과 phenanthrene만을 선택적으로 흡착할 수 있는 활성탄의 비표면적은 20-40, 12-20, 4-12 메쉬 활성탄에서 각각 168.17, 130.91, 30.92 m²/g로 20-40 메쉬 활성탄에서 가장 높게 나타났다. 따라서 크기 배제 기작을 통해 20-40 메쉬의 활성탄이 가장 phenanthrene을 선택적으로 흡착할 것으로 예상할 수 있으며, 이는 선택도 결과와 일치한다.

3.6. 비용 분석

본 실험결과를 토대로 활성탄에 의한 계면활성제 재사용 시 비용절감 효과를 간단하게 예측해 볼 수 있다. 현재 계면활성제의 시장은 비이온성 계면활성제의 경우 2,000-2,600 원/kg 선으로 수처리용 입상활성탄에 비해 약 2 배 높은 가격에서 형성되어 있다. 계면활성제 2 g/L를 사용하고, 40 mg/L의 phenanthrene을 90% 이상 제거한

다고 가정할 경우(Fig. 8 결과 참조), 계면활성제는 1.7 g/L 정도 재사용할 수 있으며, 이때 소요되는 활성탄(20-40 메쉬)은 1g/L 정도이다. 따라서 원료비용으로 톤 당 3,400원에서 1,000원 정도로 70% 정도 절감할 수 있을 것으로 예상된다. 이는 계면활성제의 사용량이 전체 복원 비용의 최대 50%까지 차지한다는 연구(Anderson, 1993)를 바탕으로 하였을 경우 상당한 비용 절감 효과를 가져 올 수 있을 것으로 판단된다. 물론 공정추가 비용 등의 변수가 존재하지만, 흡착능이 뛰어난 활성탄을 사용할 경우 비용절감 효과는 충분히 가능할 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 계면활성제를 이용하여 PAHs로 오염된 토양을 세척할 때 발생하는 세척수에서 계면활성제를 다시 활용하고 PAHs를 선택적으로 흡착하기 위해 활성탄을 주입한 공정을 개발하였다. 다양한 조건에서 활성탄을 이용한 실험을 통해 공정의 타당성을 입증하였으며 phenanthrene의 선택적 흡착기작을 설명하였다. 본 실험에서 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 계면활성제를 재사용하기 위한 공정에 활성탄을 사용하였으며 선택적 분리 정도를 나타내는 선택도 결과(> 1)를 통해 다양한 phenanthrene의 농도, Triton X-100의 농도에 대해 활성탄을 이용한 공정의 타당성을 입증하였다.
2. 선택도는 Triton X-100과 phenanthrene의 농도가 낮을수록 높은 값을 얻을 수 있었다. Phenanthrene을 Triton X-100 용액으로부터 가장 선택적으로 분리 할 수 있는 활성탄(선택도가 가장 높은 활성탄)은 20-40 메쉬 활성탄으로 나타났으며 4 g Triton X-100/L와 10 mg phenanthrene/L 조건에서 89.5의 선택도 값을 나타내었다.
3. PAHs와 같은 소수성 유해물질로 오염된 토양의 복원 시 발생하는 계면활성제 용액을 적절한 기공크기를 가지는 활성탄을 이용하여 오염물질을 선택적으로 흡착시킬 수 있는 가능성을 제시하였다. 이로 인해 토양 복원 시 사용되는 계면활성제의 사용량을 절감시킬 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

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

참 고 문 헌

- An, Y.J., 2001, Photochemical treatment of a mixed PAH/surfactant solution for surfactant recovery and reuse, *Environ. Prog.*, **20**(4), 240-246.
- Anderson, W.C., 1993, Innovative site remediation technology: Soil washing/Soil Flushing, American Academy of Environmental Engineers, Annapolis, MD.
- Beamson, G. and Briggs, D., 1992, High-resolution XPA of organic polymer, Wiley, Chichester, England.
- Cemiglia, C.E., 1992, Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biodegradation*, **3**, 351-368.
- Chiou, C.T., Porter, P.E., and Schmedding, D.W., 1983, Partition equilibria of nonionic compounds between soil organic matter and water, *Environ. Sci. Technol.*, **17**(4), 227-231.
- Edwards, D.A., Luthy, R.G., and Liu, Z., 1991, Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions, *Environ. Sci. Technol.*, **25**(1), 127-133.
- Guha, S. and Jaffé, P., 1996, Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1382-1391.
- Huang, M.C., Chou, C.H., and Teng, H., 2002, Pore-size effects on activated-carbon capacities for volatile organic compound adsorption. *AIChE J*, **48**(8), 1804-1810.
- Jafvert, C.T., 1996, Report: Surfactant/Cosolvent. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Document TE-96-026.
- Jonker, M.T.O. and Koelmans, A.A., 2002, Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: Mechanistic considerations, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3725-3734.
- Kile, D.E. and Chiou, C.T., 1989, Water solubility enhancement of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration, *Environ. Sci. Technol.* **23**(7), 832-838.
- Karanfil, T. and Kilduff, J.E., 1999, Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **33**(18), 3217-3224.
- Li, J.-L. and Chen, B.-H., 2002, Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants, *Chem. Eng. Sci.* **57**, 2825-2835.
- Lowe, D.F., Oubre, C.L. and Ward, C.H., 1999, *Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation: A Technology Practices Manual*, Lewis Publishers.
- Lowe, D.F., Oubre, C.L. and Ward, C.H., 2000, *Reuse of Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation*, Lewis Publishers.
- Narkis, N. and Ben-David, B., 1985, Adsorption of non-ionic surfactants on activated carbon and mineral clay, *Water Res.* **19**(7), 815-824.
- 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.
- Pastor-Villegas, J., Durán-Valle, C.J., Valenzuela-Calahorra, C., and Gómez-Serrano, V., 1998, Organic chemical structure and structural shrinkage of chars prepared from rockrose, *Carbon* **36**(9), 1251-1256.
- Riser-Roberts, E., Remediation of petroleum contaminated soils; Biological, Physical, and Chemical processes. Lewis publishers. Boca Raton, NY.
- 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.
- Salame, I.I. and Bandosz, T.J., 1999, Study of water adsorption on activated carbons with different degree of surface oxidation, *J. Colloid Interf. Sci.* **210**, 367-374.
- Sander, L.C. and Wise, S.A., 1997, Polycyclic Aromatic hydrocarbon structure index. NIST special publication 922, Gaithersburg.
- Shuler, M.L., and Kargi, F., 2002, *Bioprocess Engineering: Basic concepts*. 2nd Eds., Prentice Hall, NJ., 343-349.
- Volkering, F., Breure, A.M., and Rulkens, W.H., 1998, Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation, *Biodegradation*, **8**, 401-417.
- West, C.C. and Harwell, J.F., 1992, Surfactant and subsurface remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(12), 2324-2330.
- Wu, S.H. and Pendleton, P., 2001, Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: Effect of surface chemistry, ionic strength, and hydrophobicity, *J. Colloid Interf. Sci.*, **243**, 306-315.
- Yin, Y., and Allen, H.E., 1999, In situ Chemical Treatment (TE-99-01), GWRTAC, Pittsburgh.