

활성탄에 흡착된 계면활성제에 의한 Phenanthrene 흡착

안치규¹ · 우승한^{2*} · 박종문^{3*}

¹포항공과대학교 환경공학부/차세대바이오환경기술연구센터

²국립한밭대학교 화학공학과

³포항공과대학교 화학공학과/환경공학부/차세대환경기술연구센터

Phenanthrene Uptake by Surfactant Sorbed on Activated Carbon

Chi Kyu Ahn¹ · Seung Han Woo^{2*} · Jong Moon Park^{3*}

¹School of Environmental Science and Engineering/Advanced Environmental Biotechnology Research Center, POSTECH

²Department of Chemical Engineering, Hanbat National University

³School of Environmental Science and Engineering/Department of Chemical Engineering/
Advanced Environmental Biotechnology Research Center, POSTECH

ABSTRACT

Phenanthrene uptake by surfactant sorbed on activated carbon was investigated to recycle of surfactant in washed solution for contaminated soil. The partitioning of phenanthrene to the activated carbon coating with Triton X-100 as a surfactant was also evaluated by a mathematical model. Phenanthrene-contaminated soil (200 mg/kg) was washed in 10 g/L of surfactant solution. Washed phenanthrene in solution was separated by various particle loadings of granular activated carbon through a mode of selective adsorption. Removal of phenanthrene was 99.3%, and surfactant recovery was 88.9% by 2.5 g/L of granular activated carbon, respectively. Phenanthrene uptake by activated carbon was greater than that of phenanthrene calculated by a standard model for a system with one partitioning component. This is accounted for enhanced surface solubilization by hemi-micelles adsorbed onto granular activated carbon. The effectiveness factor is greater than 1 and molar ratio of solubilization to sorbed surfactant is higher than that of liquid surfactant. Results suggest that separation of contaminants and surfactants by activated carbon through washing process in soil is much effective than that of calculated in a theoretical model.

Key words : Activated carbon, Modeling, Soil washing, Surfactant recycle, Surface solubilization

요 약 문

계면활성제를 사용하는 토양 세척공정에서 발생하는 세척수에서 계면활성제를 재사용하고자 활성탄 흡착 공정을 적용하였으며 이때 오염물질의 흡착분배를 평가하기 위해 수학적 모델을 적용하여 해석하였다. 오염물질로는 phenanthrene을 계면활성제로는 Triton X-100을 사용하였다. Phenanthrene을 200 mg/kg으로 오염시킨 토양을 10 g/L의 계면활성제 용액으로 세척을 수행하였으며 이 세척액을 대상으로 다양한 농도의 입상 활성탄을 첨가하여 선택적 흡착을 수행하였다. 활성탄의 주입량이 2.5 g/L에서 99.3%의 phenanthrene이 흡착 제거되었으며 이 때 액상에 존재하여 재이용 가능한 계면활성제의 회수율은 88.9%였다. 활성탄 흡착 평형에서 오염물질의 흡착량은 단일 성분 표준 모델에서 예상할 수 있는 양보다 훨씬 많은 양이 선택적으로 흡착되었으며 이는 활성탄에 흡착된 계면활성제 미셀에 의한 표면 용해 현상에 의한 것으로 해석할 수 있었다. 이러한 현상으로 인해 흡착 계면활성제의 흡착 효율 인자는 1보다 매우 큰 값을 나타내었고 흡착 물 당 오염물질 용해 비가 액상 값보다 훨씬 높은 결과를 나타내었다. 이

*Corresponding author : shwoo@hanbat.ac.kr, jmpark@postech.ac.kr

원고접수일 : 2007. 9. 8 게재승인일 : 2008. 3. 30

질의 및 토의 : 2008. 6. 30 까지

러한 결과는 활성탄 흡착에 의한 계면활성제 재이용 시 이론적 분배보다 더 우수한 효율로 오염물질의 선택적 분리가 가능함을 제시한다고 할 수 있다.

주제어 : 활성탄, 모델링, 토양 세척, 계면활성제 재사용, 표면용해

1. 서 론

소수성 물질(HOC; hydrophobic organic compound)로 오염된 토양의 복원을 위해 현재 생물학적인 방법을 비롯한 물리/화학적 방법 등 다양한 방법들이 적용되고 있다(Riser-Roberts, 1998; Sellers, 1999). 이들 중 물리/화학적 방법의 하나인 토양 세척공정은 화학약품 등을 사용하여 토양 상에 존재하는 오염물질을 물리/화학적으로 탈착시켜 제거하는 방법으로 이 때 사용하는 세척액에는 주로 산알칼리제, 계면활성제, 킬레이트제 등이 사용된다. 이들 약품들 중 계면활성제의 경우에는 HOC로 오염된 토양의 세척에 주로 사용되는 물질의 하나이다(USEPA, 1991; Deshpande et al., 1999; Lowe et al., 2000).

계면활성제는 소수성 그룹과 친수성 그룹을 한 분자 내에 가지고 있는 양쪽성 분자로 이러한 독특한 구조는 계면의 표면장력을 낮추는 역할을 한다. 또한 이들은 액상에 특정 농도(CMC: critical micelle concentration) 이상으로 존재할 때 마이셀(micelle)을 형성한다. 이때 수용액 상에서 계면활성제의 친수성 부분은 마이셀의 바깥쪽에 소수성 부분은 마이셀의 안쪽에 위치하는 형태를 취하게 된다. 이때 소수성 부분인 마이셀의 안쪽에 소수성 물질이 들어갈 수 있게 되면서 소수성 물질의 액상 용해도가 증가하게 된다(Volkering et al., 1998; Mulligan et al., 2001). 이러한 계면활성제를 이용한 토양 세척 공정은 여러 가지 운전인자에 의해 그 효율이 결정된다. 예를 들면 이러한 운전인자로는 오염물질의 종류, 토성(soil texture), 토양유기물 함량, 계면활성제의 종류, 계면활성제의 주입량 등이 있다(USEPA, 1991). 이 중 계면활성제의 주입량은 공정효율을 결정하는 주된 운전인자로 계면활성제의 주입량이 많을수록 높은 세척효율을 거둘 수 있지만 이때 계면활성제 주입량으로 인한 전체 공정비용의 상승은 불가피하다(Anderson, 1993). 이에 오염물질이 포함된 계면활성제 세척수로부터 오염물질을 선택적으로 분리하여 계면활성제를 재사용하게 되면 전체 토양 세척 공정에서의 계면활성제 사용량을 줄일 수 있게 되어 환경적인 부하뿐 아니라 경제적인 측면에서도 많은 이득을 가질 수 있다(Lowe et al., 2000, 안치규 등 2006a).

오염물질이 포함된 계면활성제 용액으로부터 오염물질을 선택적으로 분리하고자하는 기술은 멤브레인을 기반으

로 하는 기술(Ang and Abdul, 1994; Lipe et al., 1996), 침전(Vanjara and Dixit, 1996)과 광화학적 방법(An, 2001; Chu et al., 2005)을 이용하는 기술 등으로 나뉠 수 있다. 그러나 이들 기술은 휘발성 등의 오염물질의 특성에 따른 제약과 멤브레인의 사용으로 인한 플럭스의 감소 및 계면활성제의 종류에 따른 제약 등을 가지고 있다(Lowe et al., 2000; An, 2001). 이러한 기술들의 단점을 극복하고자 본 그룹에서 수행한 이전 연구에서는 활성탄을 이용하여 계면활성제 용액으로부터 오염물질을 선택적으로 분리하고자 하였으며 이의 결과를 통해 활성탄을 이용한 방법이 모델 용액의 오염물질과 계면활성제를 효과적으로 분리하여 계면활성제를 토양 세척공정에 다시 사용할 수 있는 가능성을 제시하였다(안치규 등, 2006a).

본 연구에서는 다환 방향족 탄화수소(PAH; polycyclic aromatic hydrocarbon)의 하나인 phenanthrene으로 인위적으로 오염시킨 토양을 비이온성 계면활성제를 이용하여 토양 세척실험을 수행하였고 여기서 발생한 세척수를 대상으로 하여 활성탄을 이용한 선택적 흡착 실험을 수행하였다. 이러한 실제 토양 세척수로부터 phenanthrene의 선택적 흡착 특성을 해석하기 위해 수학적 분배 모델을 적용하였다.

2. 수학적 분배 모델

본 연구에서 사용한 수학적 모델은 본 그룹에서 수행한 이전 연구와 같은 Edwards et al.(1991, 1994), 우승한 · 박종문(2003)의 연구에서 사용한 분배식들을 확장하여 사용하였다(Edwards et al., 1991; Edwards et al., 1994; 우승한 · 박종문, 2003). 모델식의 구성은 크게 HOC/활성탄, 계면활성제/활성탄, HOC/계면활성제 그리고 HOC/계면활성제/활성탄의 4단계로 나누어 구성하였으며 이들은 각각의 단계에서 농도분배를 고려한 물질 수지식을 이용하였다. 이들 각 단계에 해당하는 모델식들은 Table 1에 정리하였다. 이상의 각 단계에 해당하는 모델식들에 대한 세부 가정들은 이전의 모델링 연구(안치규 등, 2006b)와 같으며 본 연구에서는 추가적으로 활성탄에 흡착된 계면활성제의 방해기작에 의해 줄어드는 오염물질의 흡착 가능 면적을 고려하고자 f_{AAC}^* 값을 도입하였다. 이는 활성탄내의 모든 표면에 오염물질의 흡착이 가능할 경우를 1

Table 1. The summary of partitioning model equations for selective adsorption by activated carbon

System	Basic Eqs.
HOC/GAC system	$C_{i,j} = C_{aq,j} + f_{AC/I} C_{AC,j}$ (1)
	$C_{AC,j} = K_{d,AC} C_{aq,j}$ (2)
Surfactant/GAC system	$C_{l,surf} = C_{l,mon} + C_{l,mic} + f_{AC/I} C_{AC,surf}$ (3)
	$CMC(s) = f_{AC/I} Q_{max,AC} + CMC$ (4)
	$C_{l,mic} = C_{l,surf} - CMC(s)$ (5)
	$C_{l,mon} = CMC$ (if $C_{l,surf} \geq CMC(s)$) (6)
	$C_{l,mic} = 0$ (if $C_{l,surf} < CMC(s)$) (7)
HOC/Surfactant system	$K_m = \frac{X_m}{X_a} = \left(\frac{1}{C_{aq,j} V_W} \right) \frac{MSR}{1 + MSR}$ (8)
	$MSR = \frac{K_m V_W C_{aq,j}}{1 - K_m V_W C_{aq,j}}$ (9)
HOC/Surfactant/GAC system	$f_{oc,AC}^* = f_{oc,AC} + \varepsilon Q_{max} MW_{surf} f_{c,surf}$ (10)
	$K_{d,cmc} = K_{d,AC} \left(\frac{S_w}{S_{cmc}} \right) \left(\frac{f_{oc,AC}^*}{f_{oc,AC}} \right)$ (11)
Mass balance	$\bar{C}_{aq,j}^I + f_{AC/I} \bar{C}_{AC,j}^I = \bar{C}_{aq,j}^{II} + \bar{C}_{mic,j}^{II} + f_{AC/I} \bar{C}_{AC,j}^{II}$ (12)
Complementary Eqs.	
Effectiveness factor	$f_{oc,AC}^* = f_{A,AC}^* f_{oc,AC} + \varepsilon Q_{surf,AC} f_{c,surf}$ (13)
	$K_{d,surf} = \frac{K_{d,cmc}}{1 + K_m V_W C_{l,mic}}$ (14)
	$\varepsilon = \frac{f_{oc,AC} [K_{d,surf} (1 + K_m V_W C_{l,mic}) S_{cmc} - f_{A,AC}^* K_{d,AC} S_w]}{K_{d,AC} S_w f_{c,surf} Q_{surf}}$ (15)

The superscript ^I means the initial phase (soil washing step) and ^{II} means final phase (selective adsorption step).

로 가정하였으며 활성탄 표면의 어떠한 부분도 오염물질의 흡착에 사용되지 않을 경우를 0으로 가정하였다. $f_{A,AC}^*$ 를 고려할 경우 계면활성제가 흡착된 후의 활성탄의 탄소 함량($f_{oc,AC}^*$)은 Table 1의 식 13과 같이 표현할 수 있다. $f_{A,AC}^*$ 가 1인 경우에는 기존의 식 10과 동일하게 표현할 수 있다.

기존의 모델링에서는 흡착 효율 인자(effectiveness factor, ε)를 1로 가정하였으나(안치규 등, 2006b), 본 연구에서는 활성탄에 흡착된 계면활성제가 오염물질의 흡착에 미치는 영향을 해석하기 위해 실험 결과로부터 흡착 효율 인자를 직접 구하였다. 대상 시스템(물/계면활성제/활성탄/오염물질)에서의 분배 실험 결과를 바탕으로 $K_{d,surf}$ 분배계수를 얻을 수 있고, 이를 활용하여 식 15로부터 흡착 효율 인자를 계산할 수 있다. 여기서 흡착 효율 인자는 활성탄 탄소와 비교하여 흡착된 계면활성제 탄소에 의

한 상대적인 흡착도를 나타내는 것으로 이 값이 1보다 클 경우 활성탄 탄소보다 더 효율적으로 흡착에 기여한다는 것을 의미한다. 이와 같이 흡착 효율 인자는 활성탄에 흡착된 계면활성제가 오염물질의 분배에 큰 영향을 주게 되며 이 값이 높을수록 토양과 활성탄에 대한 오염물질의 흡착 경향이 강하다는 것을 의미한다.

3. 재료 및 방법

3.1. 선택적 흡착 실험

본 연구에서 사용한 토양은 POSTECH 운동장에서 채취한 토양으로 풍건시킨 후 0.5 mm 표준체를 이용하여 준비한 토양을 사용하였으며 토성(soil texture) 및 pH, 유기물 함량을 포함한 토양의 특성은 Table 2에 정리하였다. 토성은 비중계법(hydrometer)을 사용하였으며(Foth,

Table 2. The selected physico-chemical properties of soil

	pH [-]	OM ^a [%]	Particle size [mm]	Moisture content [%]	Soil texture [%]		
					Clay	Silt	Sand
Sand ^b	7.85	1.15 ± 0.01	< 0.5	7.16 ± 0.19	3.4	22	74.6

^a: organic matter content, ^b: soil from play ground at POSTECH

1990), pH는 토양과 증류수를 20%(w/v %)로 하여 혼합한 후 2시간 정치시킨 후 pH 미터(Orion)를 이용하여 측정하였다. 유기물 함량은 550°C 노(furnace)에서 2시간 동안 유기물을 태운 전후의 무게 차이를 이용하여 구하였다. 준비된 토양의 인위적인 오염을 위해 phenanthrene (PHE)을 디클로로메탄(dichloromethane, CH₂Cl₂)에 용해시킨 후 토양에 주입하였으며 디클로로메탄을 완전히 증발시키는 동안 주기적으로 혼합해 주어 phenanthrene이 균일하게 오염되도록 하였으며 이때, 최종 PHE의 오염농도는 200 mg-PHE/kg-soil이 되도록 하였다.

토양 세척 시에는 비이온성 계면활성제인 Triton X-100 (TX)을 사용하였으며 고액비(solid/liquid ratio)는 0.1로 하여 10 g-TX/L의 TX 용액으로 150 rpm으로 48시간 동안 충분한 세척이 이루어지도록 하였다. 세척 후의 세척수는 GF/C 필터(1.0 μm, whatman)로 통과시킨 후의 여과액을 준비하여 S 용액으로 명명하였으며, TX 및 PHE의 농도가 S 용액과 동일하도록 제조한 용액을 준비하여 W 용액으로 명명하였다. W 용액은 토양 세척이 수행되지 않은 용액으로서 분배 현상을 비교하기 위해 준비되었다.

위의 두 종류의 세척수에 대하여 Darco 20-40 메쉬 활성탄(GAC)을 주입하여 PHE의 선택적 흡착 실험을 수행하였다. 활성탄은 증류수(Milli-Q, 18 MΩ)로 수차례 세척하여 이물질 제거 후 80°C에서 48시간 이상 건조시킨 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 활성탄의 물리적 특성 등의 세부적인 실험은 이전에 수행한 연구와 동일하다(안치규 등, 2006a). 선택적 흡착 실험은 250 mL 삼각 플라스크에 세척수 100 mL을 첨가하고 활성탄을 0-2.5 g/L의 농도로 다양하게 첨가하여 100 rpm, 20°C에서 48시간 동안 회전식 교반기에서 충분한 흡착이 이루어지도록 하였다. 흡착이 끝난 후 활성탄의 미세 입자를 제거하기 위해 whatman PTFE syringe filter(13 mm, 0.45 μm)로 거른 후 UV 검출기가 달린 고성능 액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography; HPLC; Dionex USA)를 사용하여 TX와 PHE를 각각 230 nm와 250 nm 파장에서 분석하였다. 분석조건은 역상 칼럼인 SUPELCOSIL LC-PAH(150 mm × 4.6 mm, particle size 5 μm) 칼럼을 사용하였고 유동상(85% 아세토니트릴

과 15% 증류수)은 1.5 mL/min으로 흘려주었다.

3.2. 전산 모사

본 연구에서 수행한 전산모사는 HOC/활성탄/계면활성제가 포함된 계에 대한 모델을 대상으로 하였다. 이 모델의 적용 시 미생물에 등에 의한 계면활성제와 소수성 오염물질의 분해 등에 대한 물질수지는 고려하지 않았으며 주어진 조건(계면활성제의 농도, HOC의 농도, 활성탄의 주입량)에서 계면활성제와 소수성 물질이 평형상태에 도달했을 때를 가정하여 전산모사를 수행하였다. 모델 구현을 위한 프로그램은 Microsoft사의 EXCEL Worksheet를 사용하였다. 전산모사를 수행한 변수로서 토양 세척액에 대하여 활성탄의 주입량을 변화시켜가면서 PHE과 TX의 농도 분배를 해석하였다. 본 모델링 해석에서는 단일 흡착 시스템으로부터 얻은 분배 결과를 이용하여 2개 물질이 동시에 포함된 시스템에서의 분배 결과에 적용하여 결과를 비교하는 것을 목적으로 하였다. 즉 PHE/물/활성탄 시스템과 TX/물/활성탄 시스템에서 얻은 이전의 흡착 실험결과(안치규 등, 2006a)를 활용하여 PHE/계면활성제/물/활성탄에 대해 적용하였다. 기타 모델의 구현 시 필요한 여러 파라미터들은 문헌 값들을 이용하였으며 관련 상수는 Table 3에 정리하였다 (Edwards et al., 1991, 안치규 등, 2006b).

4. 결과 및 고찰

4.1. 토양 세척

본 연구에서 사용한 토양의 토성(soil texture)은 점토, 실트, 모래의 비율이 각각 3.4%, 22%, 74.6%로 토성 분류법에 의해 모래질(Sand) 토양으로 구분할 수 있다. 토양의 pH는 7.85로 중성을 나타내었으며 유기물 함량은 1.15 ± 0.01%로 나타났다. 토양 대비 세척수의 양은 1:10으로 하여 10 g-TX/L의 TX의 세척수로 토양 세척 실험을 한 결과 초기 농도 200 mg-PHE/kg-soil의 토양에서 PHE의 제거율이 99% 이상 가능하였다. 또한 세척과정에서 계면활성제의 손실은 거의 발생하지 않았다. 이는 본 연구에서 사용한 토양이 사질 토양에 유기물 함량이 낮아

Table 3. Summary of model parameters

Parameter	Value	Parameter	Value
Soil mass (kg)	1	K_m (-)	1.44×10^4 ^a
$C_{soil,ini}$ (mg/kg)	200	$f_{oc,soil}$ (kg C/kg soil)	0.0115
$f_{s/l,soil}$ (kg soil/L)	0.1	$f_{oc,AC}$ (kg C/kg GAC)	0.903
$f_{s/l,AC}$ (kg AC/L)	0 - 0.01	K_{ow} (L water/L octanol)	$10^{4.57}$ ^a
$C_{L,surf}$ (g/L)	0 - 10	K_d (L/kg soil)	35.1
CMC (g/L)	0.106 ^a	K_d (L/kg GAC)	5.3×10^4
S_w (mg/L)	1.0	Q_{max} (g TX/kg soil)	1.0
S_{cmc} (mg/L)	1.3	Q_{max} (g TX/kg GAC)	301
$f_{c,surf}$ (g C/g surfactant)	0.634		

^a: from the reference (Edward et al., 1991)

토양에 대한 계면활성제의 흡착량이 낮기 때문에 판단된다. 이전 실험에서 토양에 대한 계면활성제 최대 흡착량은 1.0 g-TX/kg이었다. 따라서 대부분의 계면활성제가 액상에 존재하고 phenanthrene의 탈착에 기여할 수 있었다고 볼 수 있다. 세척수내의 최종 PHE와 TX의 농도는 각각 19.43 mg-PHE/L, 9.80 g-TX/L를 나타내었다. 이 농도를 기준으로 S 용액과 W 용액을 제조한 후 다시 분석한 결과 각각에 대해 PHE와 TX에 대한 농도는 21.42 mg-PHE/L, 19.75 mg-PHE/L와 10.48 g-TX/L, 9.78 g-TX/L를 각각 나타내었다.

4.2. 선택적 흡착

상기에서 준비된 세척수를 대상으로 다양한 농도의 활성탄을 주입하여 선택적 흡착 실험을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 그 결과 활성탄 주입량이 증가함에 따라 지속적으로 PHE와 TX가 활성탄에 의해 제거되어 액상 농도가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 그러나 PHE가 흡착 제거되는 양은 급격하게 증가하는 반면, TX가 흡착 제거되는 양은 약간 증가하였다. 이는 계면활성제의 흡착 특성이 특정 최대치 이상은 흡착하지 않기 때문에 활성탄 주입량에 따라 계면활성제의 농도가 선형적으로 감소하는 특성을 보이는 것이다. 이러한 결과는 활성탄 주입량이 증가할수록 PHE와 TX의 선택적 분리 효율이 증가함을 의미한다고 할 수 있다. 특히, 활성탄의 주입량이 2.5 g-GAC/L이 되었을 때 대부분의 액상 PHE가 제거되었으며 이 때 액상에 존재하는 계면활성제의 비율은 S 용액과 W 용액에 대해서 각각 88.93%와 93.18%이었다. 이와 같이 활성탄을 이용하여 PHE를 TX 용액으로부터 효과적으로 분리할 수 있으며 약 90%의 TX를 토양 세척 공정에 다시 사용할 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

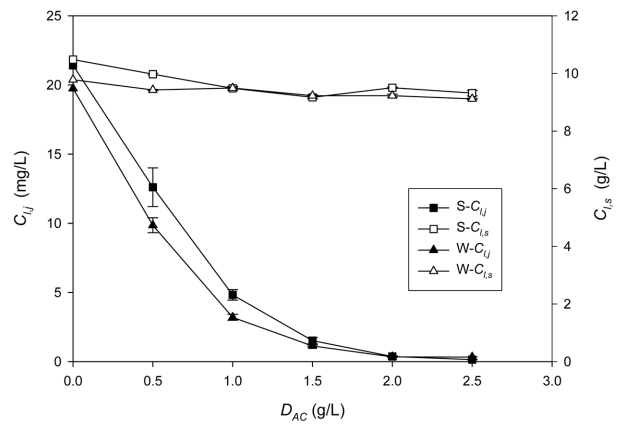


Fig. 1. Liquid concentrations of phenanthrene (subscript j) and surfactant (subscript s) after selective adsorption by activated carbon. S actual soil-washed solution; W artificial water solution containing the same phenanthrene and surfactant concentrations as S solution.

본 연구에서는 GF/C 필터를 이용하여 비교적 크기가 작은 토양 입자를 제거하였다. 그러나 그 여액에는 1.0 μm 보다 작은 토양 입자와 NOM(natural organic matter)과 같은 용해성 유기물질이 존재할 가능성이 있다. 본 연구에서는 토양 입자와 NOM을 정량화 하지는 못하였으나 이들이 PHE의 흡착에 미치는 영향을 살펴보기 위해 W 용액과 비교를 통하여 이의 영향을 살펴보고자 하였다. S 용액과 W 용액을 비교하면 계면활성제의 흡착에는 거의 차이가 없었으며, PHE 흡착에는 S 용액에서 흡착량이 약간 감소하는 차이를 나타내었다. 이는 실제 토양을 사용한 실험(S 용액)의 여액에 존재할 수 있는 1.0 μm 보다 작은 토양 입자와 NOM(natural organic matter) 등에 의해 PHE의 흡착이 저해를 받았기 때문으로 판단된다. 이는 이전의 연구에 의하면 NOM의 존재에 의해 오염물질의 흡착량이 감소한다는 결과와 일치한다고 할 수 있다 (Newcombe et al, 1997; Matsui et al., 2003). 이와 같

이 실제 토양 세척수에 활성탄 선택적 흡착을 적용할 경우 용해될 수 있는 토양 유기물과 미세 입자의 영향에 의해 예상보다 선택적 분리 효과가 감소할 수 있음을 고려해야 한다. 본 실험과 같이 모래질 토양을 사용할 경우 결과에서 보는 바와 같이 그 영향은 심각한 수준으로 크지 않으며, 특히 활성탄 첨가량이 많을수록 그 영향이 감소할 수 있을 것으로 예상된다. 그러나 유기물 함량이 많은 경우나 점토질 성분이 많은 경우에는 이러한 영향을 충분히 고려해야 하며 토양입자의 분리 방법이 중요한 변수가 될 수 있을 것으로 판단된다.

4.3. 표준 모델과의 비교

Fig. 2에서는 두 용액의 선택적 흡착 결과와 흡착 효율 인자를 1로 가정한 표준모델을 사용하여 전산모사를 한 결과를 비교하여 나타내었다. TX의 경우에는 모델링 결과와 실제 실험결과가 비교적 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 이는 액상에 존재하는 PHE의 농도와 관계없이 활성탄의 계면활성제에 대한 최대 흡착량 정도만을 흡착하는 것을 볼 수 있다. 즉 PHE의 존재는 계면활성제 흡착에 영향을 미치지 않는다는 것을 의미함을 알 수 있다. S 용액에서는 약간의 차이를 보이는 데 이는 토양 입자와 NOM의 영향에 의한 분석 오차 및 흡착에의 영향이 있었던 것으로 생각된다.

그러나 PHE의 경우에는 모델링 결과와 실제 실험 결과와는 큰 차이를 보이고 있다. 이것은 계면활성제의 흡착이 PHE의 흡착에 영향을 미쳐 흡착 효율 인자가 변하였기 때문으로 판단되어 흡착 효율 인자를 1로 가정한 표준 모델로는 실제 현상을 적절하게 예측하지 못하는 것을 의미한다. 모델링 결과와 비교하여 실제 실험 결과에서 보다 많은 PHE가 활성탄에 흡착되는 현상은 활성탄의 탄소 함량 변화, 흡착면적, 표면 용해 현상의 관점에서 해석할 수 있다. 계면활성제가 활성탄에 흡착하게 되면 계면활성제의 탄소 성분이 활성탄보다 적기 때문에 활성탄 표면의 탄소 함량은 감소하게 되고 이는 PHE의 흡착을 줄여주는 역할을 하게 된다. 그러나 이는 모델 식에서 이미 반영되었으며, 그 영향도 전체적으로 미미한 수준이라고 할 수 있다. 흡착면적을 고려하면, 계면활성제의 흡착속도가 PHE의 흡착속도보다 빠르고, 농도도 계면활성제가 훨씬 크기 때문에 활성탄의 표면이 계면활성제 분자들로 우선 흡착되어 있을 가능성이 있다. 또한 계면활성제의 단량체 분자(2.7 nm, Robson and Dennis, 1977)가 PHE 분자(1.2 nm, Sanders and Wise, 1977)보다 크므로 PHE가 흡착할 수 있는 기공을 막을 수 있다. 이러한 영향은 오

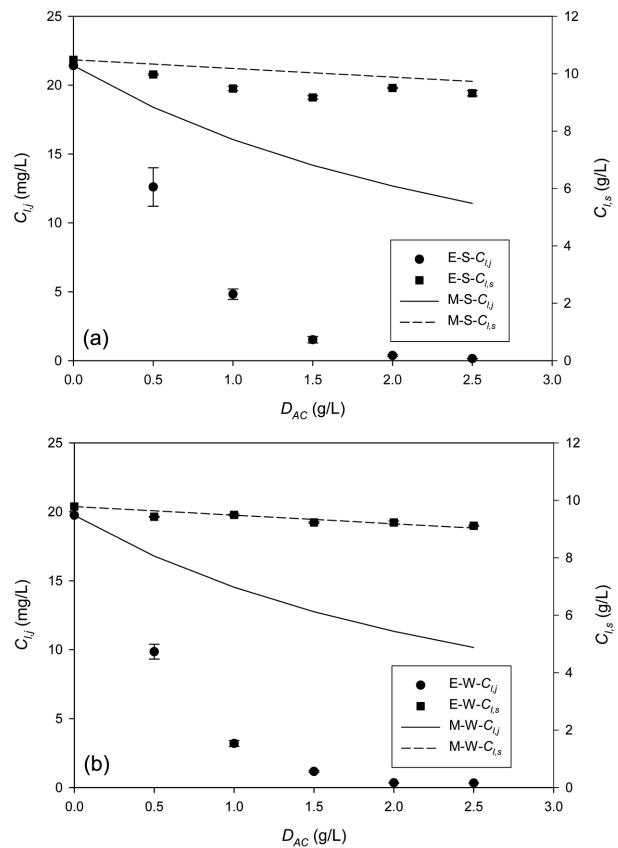


Fig. 2. Modeling results of selective adsorption data assuming effectiveness factor equals to 1. (a) solution S, (b) solution W.

히려 phenanthrene 흡착농도를 줄여주는 역할을 하므로 실험 결과와 반대의 영향 인자라고 할 수 있다.

이는 실제 본 실험에서 사용한 활성탄의 비표면적과 세공 부피는 TX가 흡착되기 전의 10.7%(67.5 m²/g)와 41.8%(0.313 mL/g)로 각각 줄어들기(Ahn et al., 2007) 때문에 앞서의 설명과 같이 PHE가 흡착할 수 있는 면적이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이상과 같은 부정적 영향에도 불구하고 실제 실험 값에서 매우 높은 농도의 흡착을 보인 것은 계면활성제의 흡착 구조에 기인하는 것으로 판단된다. 계면활성제가 친수성 흡착제의 표면(유리, 광물 등)에 흡착할 경우 온전한 형태의 마이셀 또는 이중층 마이셀로서 표면에 흡착하여 존재할 수 있으며, 소수성 흡착제의 표면(활성탄 등)에 흡착할 경우 소수성 부분이 흡착 표면과 흡착하여 반조각 원기둥 형태의 표면 마이셀을 형성할 수 있다(Levitz, 2002). 이러한 현상은 계면활성제의 흡착에 의해 염료가 흡착할 수 있는 공간이 만들어 집으로써 염료의 흡착량이 증가하는 표면 용해현상(surface solubilization)의 하나로 생각할 수 있다(Stigter et al., 1955; Zhu et al., 1988). 즉, 계면활성제가 흡착

함으로써 표면용해현상으로 PHE의 흡착량이 증가하였을 것으로 판단할 수 있다. 이러한 영향을 흡착 효율 인자로 구할 수 있으며 이 인자는 계면활성제 흡착 후 발생하는 여러 가지 환경을 종합적으로 고려하여 실험값을 반영하는 총괄 변수라고 할 수 있다.

4.4. 흡착 효율 인자

흡착 효율 인자는 실제 흡착 실험 결과와 식 15를 이용하여 각각의 조건에서 구할 수 있다. 계면활성제 흡착에 의한 표면 감소 영향을 고려하기 위해 우선 $f_{A,AC}^*$ 를 설정할 수 있다. 이 값은 흡착에 기여하는 활성탄 표면 분율로서 계면활성제가 흡착하게 되면 감소할 가능성이 있다. 그러나 이 값은 정확하게 알 수가 없으므로 가질 수 있는 최대값(1)과 최소값(0)을 가정하여 흡착 효율 인자를 구하였다. 즉 1일 경우는 계면활성제의 영향이 전혀 없이 활성탄 표면이 모두 활성이 있는 것이며, 0일 경우는 계면활성제의 흡착에 의해 표면이 완전히 비활성화된 경우로 판단할 수 있다.

Fig. 3에서는 S 용액과 W 용액을 대상으로 계산된 흡착 효율 인자를 $f_{A,AC}^*$ 의 값이 1과 0일 때로 나누어 나타내었다. 전산 모사시 계면활성제의 농도는 활성탄에 대한 계면활성제의 이론적인 흡착량을 대상으로 하였으며 PHE의 농도는 실제 분석한 값을 사용하였다. 그 결과 활성탄의 주입량이 증가할수록 흡착 효율 인자가 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 실제 실험에서 분배 계수($K_{d,surf}$) 값이 흡착 효율 인자에 가장 큰 영향을 미치는 값으로 활성탄 양이 증가함에 따라 액상에 존재하는 미량의 PHE에 대해서도 흡착능력이 크게 증가하였음을 의미한다. 이때 $\Delta\epsilon$ 의 값은 수식적으로 활성탄의 양에 관계없이 일정한 값을 보이는데 두 용액의 경우 모두 2.96으로 나타났다. 이 값은 활성탄 주입량에 따른 흡착 효율 인자가 가질 수 있는 전체 범위에서 본다면(S 용액에서 $f_{A,AC}^*=0$ 일 때 19-753, $f_{A,AC}^*=1$ 일 때 16-750; W 용액에서 $f_{A,AC}^*=0$ 일 때 25-341, $f_{A,AC}^*=1$ 일 때 22-338), $f_{A,AC}^*$ 값에 따른 흡착 효율 인자의 차이는 거의 없는 것으로 판단할 수 있다. 즉 표면 용해 현상에 비해 계면활성제에 의한 흡착 방해 현상의 영향은 매우 작은 것으로 생각할 수 있다. 또한 모든 경우에서 흡착 효율 인자가 1보다 큰 값을 가지고 있다는 것은 활성탄에 흡착된 계면활성제가 PHE의 흡착에 긍정적으로 작용을 하여 보다 많은 PHE가 활성탄에 흡착될 수 있도록 하였다는 것으로 해석할 수 있다. 한편 낮은 활성탄 주입량(0.5, 1 g/L)에서는 S 용액에서 더 작은 흡착 효율 인자를 얻었으며, 높은 활성탄 주입량

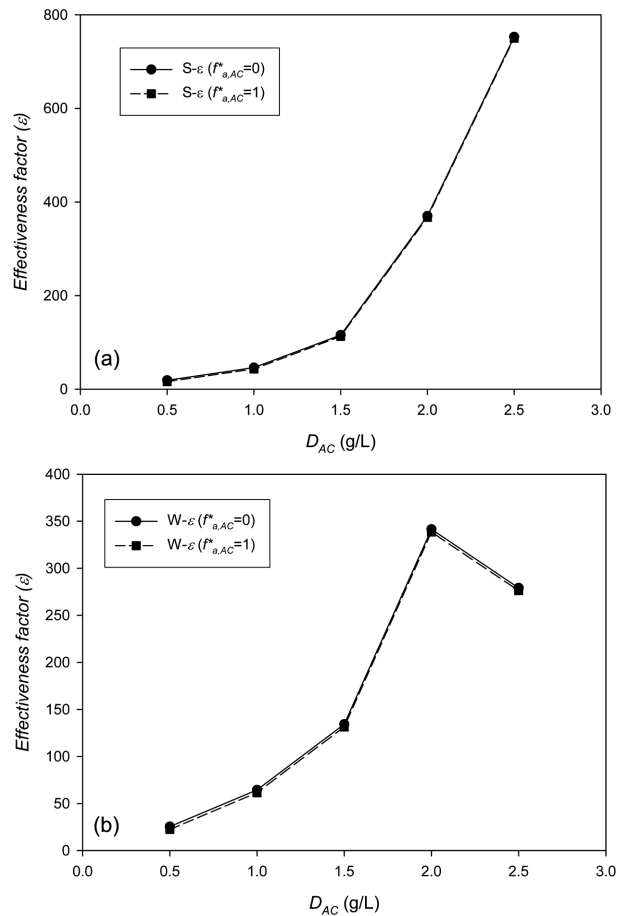


Fig. 3. Calculation of effectiveness factor for experimental selective adsorption data. (a) solution S, (b) solution W.

(1.5 g/L 이상)에서는 S 용액에서 더 큰 흡착 효율 인자를 얻었다. 이것은 낮은 활성탄 주입량에서 S 용액에서의 토양 입자에 의한 흡착 감소에 기인한 것으로 보이며, 높은 활성탄 주입량에서는 이러한 영향이 줄어든 반면 초기 액상 농도가 높았기 때문으로 판단된다.

4.5. 물 용해 비 (MSR)

수용액에서 계면활성제 미셀의 몰 농도 대비 미셀 내 용해된 유기성 물질의 몰 농도 비를 물 용해 비(Molar solubilization ratio, MSR)로 정의할 수 있고, 이는 어떤 계면활성제의 대상 HOC에 대한 용해 성능을 평가하는 지표로 널리 사용되고 있다. 그 예로 PHE의 TX에 대한 최대 MSR은 0.0863의 값을 가진다(안치규 등, 2006a). 앞서 활성탄에 흡착된 계면활성제의 표면 용해 현상에 의해 보다 많은 PHE가 흡착되는 것을 흡착 효율 인자를 통해 확인하였다. 흡착된 계면활성제의 반조각 원기둥 미셀에 의해 용해된 PHE의 양(MSRs)은 모델링 식을 통해

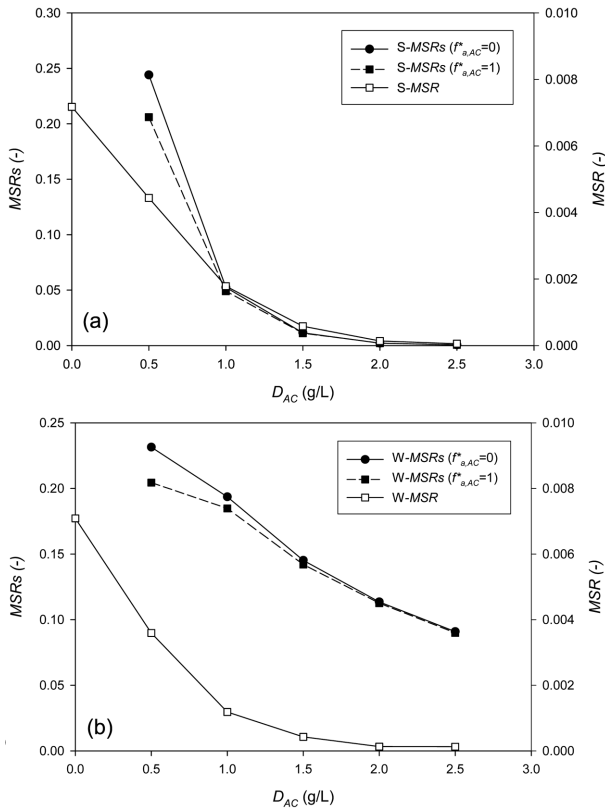


Fig. 4. Calculation of molar solubilization ratio (MSR) by liquid micelles and MSR by sorbed micelles for experimental selective adsorption data. (a) solution S, (b) solution W.

계산할 수 있다. MSR_s는 아래의 식으로 표현할 수 있으며 이 또한 f*_{s,AC}에 의해 그 값이 영향을 받게된다.

$$MSR_s = \left(\frac{\varepsilon Q_{surf} MW_{surf} f_{c,surf}}{f^*_{oc,AC}} \right) \left(\frac{C_{AC,j}}{C_{AC,surf}} \right)$$

Fig. 4에서는 S 용액과 W 용액을 대상으로 한 MSR_s와 MSR을 나타내고 있다. 두 용액 모두 활성탄의 주입량이 증가함에 따라 MSR과 MSR_s의 값이 감소하고 있음을 볼 수 있다. MSR의 감소는 활성탄 농도가 증가할수록 흡착 미셀의 양이 증가하고 이에 따라 흡착으로 손실되는 액상 PHE의 양이 더 크기 때문이다. 한편 흡착 미셀에 의한 MSR_s의 감소 현상은 흡착 미셀의 양은 활성탄 증가에 따라 비례하여 증가하지만 PHE의 양은 액상 분배에 의해 그 증가분이 감소하기 때문으로 해석할 수 있다. 이러한 현상에 대한 개념적인 도식을 Fig. 5에 나타내었다. 동일한 초기 분자 수의 PHE에서 활성탄 양이 2배로 증가할 때 액상 미셀 당 PHE 분자 수가 감소함에도 불구하고 흡착 미셀 당 PHE 분자 수도 감소한다. S 용액과 W 용액의 MSR_s를 비교하면 S 용액에서 더 작은 값을

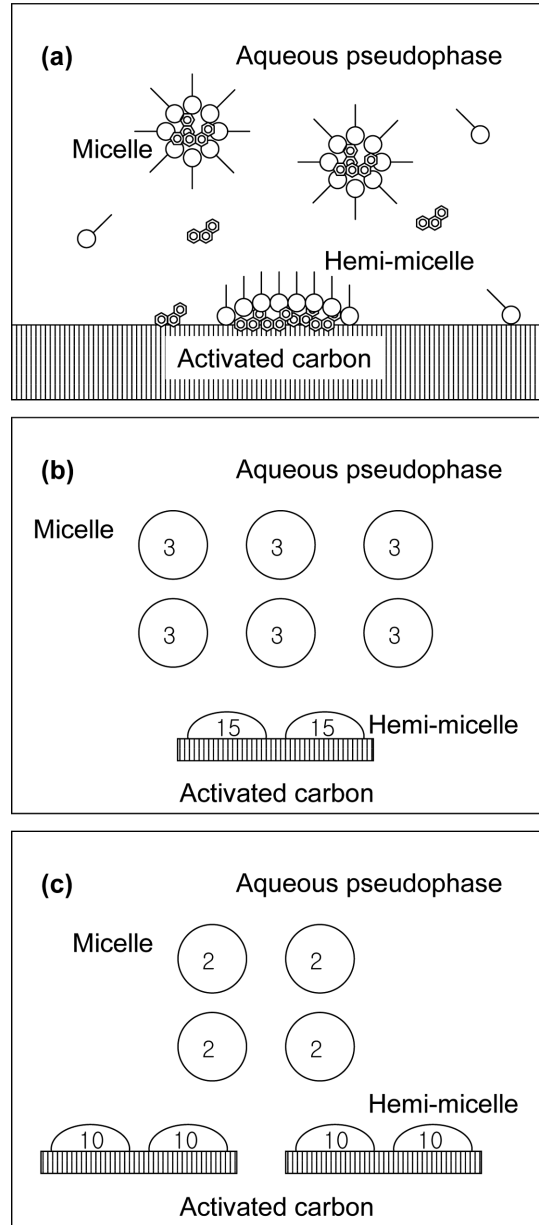


Fig. 5. Conceptual diagrams of surface solubilization by surfactant sorbed to activated carbon with low (a) and high (c) contents. The numbers in micelles of (b) and (c) are the number of phenanthrene molecules.

보여준다. 이는 액상에 존재하는 NOM에 의해 PHE의 흡착이 저해를 받거나 또는 PHE의 용해도가 다소 높아지기 때문으로 판단된다(Johnson and Amy, 1995; Newcombe et al., 1997). 그럼에도 불구하고 모든 용액의 범위에서 MSR_s 값이 액상 MSR보다 높은 값을 보이고 있다. 이는 흡착된 계면활성제가 액상에 존재하는 계면활성제에 비해 더 효과적으로 PHE를 용해시키기 때문으로 판단된다. 이는 활성탄 자체가 가지고 있는 PHE의 흡착능보다 많은

PHE가 계면활성제가 흡착된 활성탄에 흡착될 수 있다는 것을 보여주는 결과이다.

5. 결 론

본 연구에서는 소수성 물질로 오염된 토양을 복원하기 위해 계면활성제를 이용한 토양 세척법을 적용하였으며 이때 소요되는 계면활성제의 비용을 절감하기 위해 활성탄을 이용하여 오염물질만 선택적으로 흡착 제거한 후 계면활성제를 재이용하고자 하는 공정을 평가하였다. 이 때 계면활성제/오염물질/물/활성탄 계에서 계면활성제와 오염물질의 분배를 예측하는 모델식을 이용하였으며 단일 성분 흡착 데이터를 활용하여 2개 성분을 모두 포함하는 계의 흡착 현상을 예측하고 비교 해석하였다. 그 결과 활성탄 흡착 공정에서 오염물질의 흡착량은 단일 성분 표준 모델에서 예상할 수 있는 양보다 훨씬 많은 양이 선택적으로 흡착되었으며 이는 활성탄에 흡착된 계면활성제 미셀에 의한 표면 용해 현상에 의한 것으로 해석할 수 있다. 이러한 현상으로 인해 흡착 계면활성제의 흡착 효율 인자는 1보다 매우 큰 값을 나타내었고 흡착 몰 당 오염물질 용해 비가 액상 값보다 훨씬 높은 결과를 나타내었다. 특히 실제 토양 세척 후의 세척수에서도 우수한 분리 효율을 보여 주었다. 이러한 결과는 선택적 흡착 공정이 예상보다 효율적인 분리가 가능함을 의미하는 것으로서 향후 실제 공정의 설계에서 흡착 효율 인자를 중요한 변수로 고려해야 할 것으로 생각된다. 본 연구에서 사용한 모델을 실제 오염된 토양에 적용하기 위해서는 본 연구에서 고려하지 못한 풍화(aging) 현상 및 다양한 오염물질과 NAPL의 존재에 대한 영향이 고려되어야 할 것이다. 이러한 현상에 의해 심각한 비선형 흡착이 발생할 경우 비선형 해를 구하는 식을 개선함으로써 해결될 수 있을 것이다. 그러나 이러한 경우에도 본 모델이 실제 현상을 반영하는 실험으로부터 분배계수를 적용하고 있기 때문에 통합적인 예측이 가능할 것으로 판단된다.

사 사

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

사 용 부 호

$C_{AC,j}$: concentration of HOC sorbed to activated

carbon (mg j/kg carbon)

$C_{AC,surf}$: concentration of surfactant sorbed to activated carbon (g surfactant/kg carbon)

$C_{aq,j}$: concentration of HOC in aqueous pseudo-phase (mg j/L liquid)

$C_{l,j}$: concentration of HOC dissolved in liquid phase (mg j/L liquid)

$C_{l,surf}$: concentration of surfactant dissolved in liquid phase (g surfactant/L liquid)

$C_{l,mic}$: concentration of micelle in liquid phase (g surfactant/L liquid)

$C_{l,mom}$: concentration of surfactant as monomer in liquid phase (g surfactant/L liquid)

$C_{mic,j}$: concentration of HOC in micelle (mg j/L liquid)

$C_{t,j}$: total concentration of HOC in system (mg j/L liquid)

$C_{t,surf}$: total concentration of surfactant in system (g surfactant/L liquid)

CMC : critical micelle concentration in pure liquid (g surfactant/L liquid)

$CMC(s)$: critical micelle concentration when activated carbon exists (g surfactant/L liquid)

D_{AC} : activated carbon dosage (g AC/L)

ϵ : effectiveness factor relating effectiveness of organic carbon of surfactant to that of activated carbon organic matter as sorbent (-)

$f^*_{A,AC}$: fraction of organic carbon available for HOC adsorption in the activated carbon after surfactant is sorbed (g organic carbon/g activated carbon)

$f_{c,surf}$: weight fraction of carbon in surfactant molecule (g carbon/g molecule)

$f_{oc,AC}$: organic carbon fraction in original activated carbon (g organic/g carbon)

$f^*_{oc,AC}$: organic carbon fraction in activated carbon after sorption of chemicals (g organic carbon/g carbon)

$f_{AC,l}$: fraction of activated carbon in liquid (kg carbon/L liquid)

K_d : partition coefficient of HOC between activated carbon liquid (L liquid/kg carbon)

$K_{d,cmc}$: carbon-phase/aqueous-pseudo-phase partition coefficient of HOC for carbon/ aqueous system at CMC(s) (L liquid/kg carbon)

$K_{d,surf}$: partition coefficient of surfactant between

activated carbon and liquid at sub-CMC (L liquid/kg carbon)

K_m : micellar phase/aqueous-pseudo-phase partition coefficient of HOC(-)

MSR : molar solubilization ratio (mol j/mol surfactant)

MSR_s : mole fraction ratio for surfactant sorbed onto activated carbon (mol j/mol surfactant)

Q_{max} : maximum concentration in activated carbon sorbed surfactant at CMC (g surfactant/kg carbon)

Q_{surf} : concentration in activated carbon sorbed surfactant at CMC (g surfactant/kg carbon)

S_{cmc} : total apparent solubility of HOC at CMC (mg j/L)

V_w : molar volume of water in a system (L/mol)

X_a : mole fraction of HOC in aqueous pseudophase (-)

X_m : mole fraction of HOC in micellar pseudophase (-)

v_{aq} : volume of aqueous soluton in system (L liquid)

ω_A : weight of activated carbon (kg carbon)

참 고 문 헌

- 안치규, 김영미, 우승환, 박종문, 2006a, 활성탄을 이용한 Triton X-100 용액에서의 phenanthrene의 선택적 흡착에 관한 연구, 지하수토양환경, 11(2), 13-21.
- 안치규, 김영미, 우승환, 박종문, 2006b, 토양세척 공정에서 활성탄을 이용한 계면활성제 재사용 모델 개발, 지하수토양환경, 11(2), 1-12.
- 우승환, 박종문, 2003, 오염토양 세척공정에서 모델링을 통한 최적 계면활성제의 선별, 지하수토양환경, 8(3), 61-73.
- Ahn, C.K., Kim, Y.M., Woo, S.H., and Park, J.M., 2007, Selective adsorption of phenanthrene dissolved in surfactant solution using activated carbon, *Chemosphere*, **69**, 1681-1688.
- 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 Engineering, Annapolis, MD.
- Ang, C.C. and Abdul, A.S., 1994, Evaluation of an ultrafiltration method for surfactant recovery and reuse during in situ washing of contaminated sites: Laboratory and field studies, *Ground Water Monit. R.*, **14**, 160-171.
- Chu, W., Chan, K.H., Kwan, C.Y., and Jafvert, C.T., 2005, Acceleration and quenching of the photolysis of PCB in the presence of surfactant and humic materials, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(23), 9211-9216.
- Deshpande, S., Shiau, B.J., Wade, D., Sabatini, D.A., and Harvell, J.H., 1999, Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing, *Water Res.*, **33**(2), 351-360.
- Edwards, D.A., Liu, Z., and Luthy, R.G., 1994, Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems, *J. Environ. Eng.*, **120**, 5-22.
- 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.
- Foth, H.D., 1990, *Soil Physical Properties, In Fundamentals of Soil Science*. 8th Eds. John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 69-96.
- Johnson, W.P. and Amy, G.L., 1995, Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 807-817.
- Levitz, P.E., 2002, Adsorption or non ionic surfactants at the solid/water interface, *Colloid. Surface A.*, **205**, 31-38.
- Lipe, K.M., Sabatini, D.A., Hasegawa, M.A., and Harwell, J.H., 1996, Micellar-enhanced ultrafiltration and air stripping for surfactant-contaminant separation and surfactant reuse, *Ground Water Monit. R.*, **16**(1), 85-92.
- Lowe, D.F., Oubre, C.L., and Ward, C.H., 2000, *Reuse of Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation*, Lewis Publishers.
- Matsui, Y., Fukuda, Y., Inoue, T., and Matsushita, T., 2003, Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption, *Water Res.*, **37**, 4413-4424.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F., 2001, Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Engineering Geology*, **60**, 371-380.
- 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.
- Riser-Roberts, Eve, 1998, *Remediation of Petroleum Contaminated Soils: Biological, Physical, and Chemical Processes*, Lewis Publishers.
- 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.
- Sander, L.C. and Wise, S.A., 1997, *Polycyclic Aromatic hydro-*

carbon structure index. NIST special publication 922, Gaithersburg.

Sellers, K., 1999, *Fundamentals of Hazardous Waste Site Remediation*, Lewis Publishers.

Stigter, D., Williams, R.J., and Mysels, K.J., 1955, Micellar self diffusion of sodium lauryl sulfate, *J. Phys. Chem.*, **59**, 330-335.

USEPA., 1991, *Guide for conducting treatability studies under CERCLA: Soil washing Interim Guidance*, EPA/540/2-91/020A.

Vanjara, A.K. and Dixit, S.G., 1996, Recovery of cationic surfactant by using precipitation method, *Sep. Technol.*, **6**(1), 91-93.

Volkering, F., Breure, A.M., and Rulkens, W.H., 1998, Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation, *Biodegradation*, **8**, 401-417.

Zhu, B-Y., Zhao, X., and Gu, T., 1988, Surface solubilization, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **84**(11), 3951-3960.