

오염토양 세척공정에서 모델링을 통한 최적 계면활성제의 선별

우승한 · 박종문*

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부

Optimal Surfactant Screening by Model Application for Soil Washing Process

Seung Han Woo and Jong Moon Park*

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

요약문

계면활성제를 이용한 오염 토양의 세척 공법 적용시 오염물질의 분배를 결정할 수 있는 모델을 개발하였다. 이 모델을 활용하여 세척효과를 극대화할 수 있는 계면활성제의 선정 방법, 물 첨가량 효과, 최적 세척 방법을 예시하였다. 오염물질은 naphthalene, phenanthrene, pyrene, 계면활성제는 Triton X-100, Tergitol NP-10, Igepal CA-720, Brij 30을 대상으로 하였다. 동일한 총량의 계면활성제를 사용할 때 물의 첨가량이 증가하더라도 세척효과의 큰 증가 효과가 없었다. 동일한 총량의 물 및 계면활성제를 사용할 경우 1회 세척보다 연속 세척이 더 효과적이었으며, 연속 세척에서 물과 계면활성제를 동일하게 분배하는 것이 최적이었다. 물과 계면활성제 사용량 및 연속세척 회수에 따라 최적 계면활성제의 종류가 달라질 수 있었다. 본 모델 활용기법은 오염토양 세척 공법 적용시 복잡한 실험을 수행하기 이전에 계면활성제의 탐색과 최적 공정 설계에 활용될 수 있을 것이다.

Abstract

A model describing the distribution of contaminants in soil/water systems for the application of soil-washing technology using surfactant was developed. The model simulation was conducted for screening the best surfactant, evaluating the effect of water dose, and optimizing soil-washing methodology. Naphthalene, phenanthrene, and pyrene as target compounds and Triton X-100, Tergitol NP-10, Igepal CA-720, and Brij 30 as surfactants were used in the model simulations. The washing efficiency was not greatly enhanced by increasing water dose with the same total surfactant dose. The approach of successive washings was more efficient than a single washing with the same amount of water and surfactant. Equal allotment of the amount of water and surfactant was the best condition for the successive washings. The model can be applied for the optimal design of the soil washing process without extra experimental efforts.

Keywords : modeling, PAH, soil, surfactant, washing

1. 서 론

오늘날 우리나라는 급격한 산업화에 따른 각종 유해 화학물질의 무분별한 사용과 부적절한 처리 등으로 인해 토양환경의 오염이 심각한 수준에 이르고 있다. 토양에 오

염되어 있는 유해 화학물질은 수질 및 대기오염에 비해 노출속도가 느리고 전달경로가 복잡하여 오랜 기간 동안 지속적으로 인간과 생태계에 심각한 부작용을 초래할 수 있다¹⁾. 특히, 소수성 유해유기물질의 총칭으로서 HOC (Hydrophobic Organic Chemicals)는 물에 대한 용해도가

*Corresponding author : jmpark@postech.ac.kr

원고접수일 : 2003. 3. 26 개재승인일 : 2003. 7. 28

질의 및 토의 : 2003. 12. 30 까지

낮고 토양에 대한 흡착력이 높아^{2,3)} 자연상태에서는 장기간 토양에 잔존할 수 있으므로 이들의 제거를 위한 적절한 환경복원 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

토양 흡착력이 강한 유해유기물질을 제거하는 기술로서 계면활성제를 이용한 토양세척 공법은 널리 적용되고 있는 기술 중 하나이다⁴⁻⁸⁾. 계면활성제는 미셀을 형성하는 특정 농도(CMC, critical micelle concentration) 이상에서 HOC의 용해도를 증가시키는 역할을 한다⁹⁾. 계면활성제를 이용한 세척효과를 극대화하기 위해서는 계면활성제의 가용화(solubilization) 과정에 대한 충분한 이해를 바탕으로 적절한 계면활성제의 선정과 효율적인 세척방법의 적용이 매우 중요하다 하겠다.

1990년대 초반 이후 계면활성제의 가용화에 대한 기본적인 이론모델들이 수립되었고, 계면활성제를 포함하는 토양/물 계에서 HOC의 평형분배를 설명하기 위한 수정보완이 보고되고 있다¹⁰⁻¹⁷⁾. 그러나, 기존의 연구에서는 모델을 통한 가용화 현상의 이해에 중점을 두었으며, 공정설계로의 응용을 위한 종합적인 접근은 부족하다. 따라서, 본 논문에서는 이러한 모델을 기반으로 하여 세척공정에의 활용성을 중심으로 계면활성제 선별 방법론에 대한 고찰을 중점적으로 검토하였다. 특히, 물의 사용량 변화에 따른 효과와 세척방법 최적화에 대한 연구를 수행하였으며, 향후 토양 세척 공정의 설계시 사용하기 위한 방법론을 제시하고자 한다. 본 방법론은 모델의 간소화 및 실험변수의 최소화에 따른 간단한 모델링을 통해 공정설계시 계면활성제 초기선별과 실험 스케줄링, 운전방법 설정의 지침을 제공할 수 있을 것으로 기대한다.

2. 수학적 모델

본 모델은 유해유기물질(HOC)로 오염된 토양의 세척효과를 예측하기 위한 것으로 계면활성제를 포함한 세척수를 첨가할 때 평형에서의 오염물질 분배를 예측하는 모델이다. 시스템은 단계별로 크게 3가지인데 초기 오염 토양(Fig. 1, System I), 순수 물로 희석된 토양 슬러리(Fig. 1, System II), 계면활성제를 첨가한 토양 슬러리(Fig. 1, System III)로 구분하였다. 모델식은 기본적으로 Luthy 그룹의 연구결과들을 바탕으로 구성하였다¹⁰⁻¹⁴⁾.

본 모델은 주어진 토양 세척 조건에서의 평형값을 산출하도록 하였으며, 다음 생분해 모델로의 확장을 고려하여 구성하였다. Fig. 1의 System III에서 보는 바와 같이 3 가지 상에 존재하는 것으로 보았으며, 각각 순수용액 상(aqueous pseudophase), 미셀 상(micelle phase), 토양 흡착상(sorbed phase)에 대해 Phase A, B, C로 표기하였다.

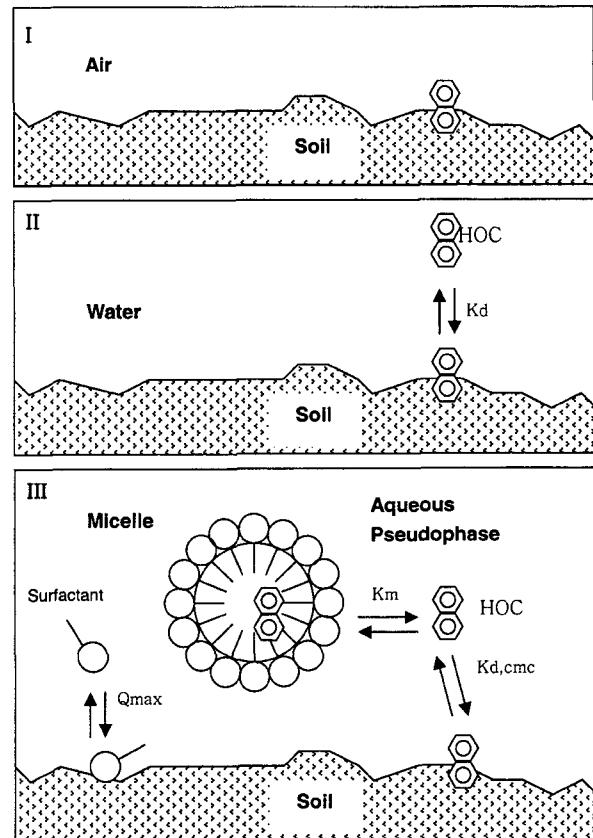


Fig. 1. Distribution of HOC and surfactant in soil washing process. (I) Source soil. (II) Soil/water system. (III) Soil/water/surfactant system.

착상(sorbed phase)에 대해 Phase A, B, C로 표기하였다.

2.1. 토양/물 계에서의 HOC 분배

HOC 농도($C_{s,j,ini}$, mg/kg)로 오염된 토양(w_{soil} , kg)에 물(v_{aq} , L)을 첨가하면 다음과 같은 물질수지식이 성립된다.

$$w_{soil}C_{s,j,ini} = v_{aq}C_{l,j} + w_{soil}C_{s,j} \quad or \quad C_{s,j,ini} = \frac{C_{l,j}}{f_{s/l}} + C_{s,j} \quad (1)$$

$$f_{s/l} = \frac{w_{soil}}{v_{aq}} \quad (2)$$

여기서, j 는 처리 대상이 되는 유해유기물질이며, $f_{s/l}$ (kg/L)은 토양 함량, $C_{l,j}$ (mg/L)은 액상 농도, $C_{s,j}$ (mg/kg)는 토양에서의 농도이다. 식 (1) 좌측 식의 좌변은 초기 오염토양에(Fig. 1의 system I) 포함된 HOC의 총 질량이고, 우변은 물을 첨가한 이후(Fig. 1의 system II) 토양과 액상에 분포하는 질량의 합이다. 한편, 물을 첨가한 이후의 토양 슬러리 시스템에서 총 HOC의 농도($C_{l,j}$, mg/L)는 다음과 같이 표현된다.

$$C_{t,j} = C_{l,j} + f_{s/l} C_{s,j} \quad (3)$$

토양과 물 사이에서 HOC의 평형에서의 분배는 다음과 같은 Freundlich isotherm으로 표현할 수 있으며, 농도가 크지 않은 경우 $n = 1$ 인 선형관계로 표현할 수 있다^{18,19)}.

$$C_{s,j} = K_d C_{l,j}^n \quad (4)$$

특히, 다환방향족 탄화수소의 분배계수(K_d , L/kg)는 토양의 유기물 성분($f_{oc,s}$, g/g)과 대상물질의 옥탄올-물 분배계수($K_{ow,j}$, L/L)로부터 다음 관계식에 의해 예측할 수 있다¹⁶⁾.

$$K_d = 0.63 f_{oc,s} K_{ow,j} \quad (5)$$

2.2. 계면활성제의 영향

계면활성제는 친수성 머리 부분과 소수성의 꼬리 부분으로 구성되어 있고, 특정 농도(CMC, critical micelle concentration)이상으로 존재할 경우 미셀을 형성하게 되며 따라서 HOC는 미셀 내부에 포획되어 HOC의 겉보기 용해도는 증가하게 된다. 토양 슬러리 시스템에 계면활성제를 첨가하게 되면 그 첨가량에 따라 HOC의 분배에 영향을 미치게 된다. 토양/물 시스템에서(Fig. 1, system II) 계면활성제를 조금씩 첨가하면 초기에는 토양에 흡착하거나, 액상에는 단량체로 존재하게 된다. 계면활성제 농도가 증가하여 토양에 충분히 흡착하고 액상농도가 CMC를 초과하면 미셀을 형성하기 시작한다(Fig. 1, system III).

미셀이 존재하는 시스템에서 HOC는 토양 흡착상, 순수 용액 상, 미셀 상의 3가지 상에 존재하게 된다. 우선, 토양과 순수용액 사이의 HOC 분배계수는 토양/물 계에서의 분배계수인 K_d (식 4)와는 다른 값을 가진다. 미셀과 유사 수용액 사이에는 다음과 같이 정의되는 분배계수에 의해 결정된다.

$$K_m = X_m / X_a \quad (6)$$

여기서, X_m (-)과 X_a (-)는 각각 미셀 상과 순수용액 상에 서의 몰비이다. 이 값은 HOC의 농도에 관계없이 상수이며, $\log K_m$ 은 주어진 계면활성제에서 $\log K_{ow}$ 와 선형적인 관계를 가지는 것으로 보고되고 있다¹⁰⁾.

2.3. 계면활성제 흡착

토양 슬러리 시스템에서 계면활성제는 토양에 흡착하므로 유기물처럼 작용하여 분배계수를 변화시킬 뿐만 아니라, 실질적인 CMC 농도를 증가시키게 된다. 우선, 토양 슬러리에 첨가되는 계면활성제(D_s , g/L; m_{tot} , g)는 다음과 같다.

$$D_s = \frac{m_{tot}}{\nu_{aq}} \quad (7)$$

계면활성제의 총농도($C_{t,s}$, g/L)는 토양내 농도($C_{s,s}$, g/kg)와 수용액에서의 농도($C_{l,s}$, g/L), 그리고 수용액에서의 농도는 다시 미셀 상태로 존재하는 농도($C_{l,mic}$, g/L)와 단량체 농도($C_{l,mon}$, g/L)의 합으로 표현된다. 토양 슬러리 계에서는 계면활성제의 흡착에 의해 CMC가 순수 용액에 비해 증가하게 되고 이를 CMC(s)(g/L)라 하면, 이를 경계로 각각의 농도가 결정된다.

$$C_{t,s} = C_{l,s} + f_{s/l} C_{s,s} \text{ and } C_{l,s} = C_{l,mon} + C_{l,mic} \quad (8)$$

$$C_{l,mic} = D_s - CMC(s) \text{ and } C_{l,mon} = CMC \text{ (if } D_s \geq CMC(s)) \quad (9a)$$

$$C_{l,mic} = 0 \text{ (if } D_s < CMC(s)) \quad (9b)$$

CMC(s)이상에서 계면활성제의 물질수지식을 몰수로 표현하면 다음과 같다.

$$\bar{m}_{mic} = \bar{m}_{tot} - \bar{Q}_{max} w_{soil} - \nu_{aq} \overline{CMC} \quad (10)$$

여기서, Q_{max} (g/kg)는 계면활성제의 최대흡착량이다.

계면활성제가 토양에 흡착되는 양은 액상에서 미셀이 형성될 때까지 증가하다가 CMC 이상이 되면 일정한 것으로 흔히 알려지고 있으며^{12,14,15)}, CMC(s)는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$CMC(s) = f_{s/l} Q_{max} + CMC \quad (11)$$

이 때의 최대 흡착량은 토양의 종류, 계면활성제의 종류에 따라 달라지나, 토양/물 비와는 관계없이 일정하다. 그러나, 계면활성제의 흡착에 대해서는 transitional zone 형성¹⁶⁾, surface micellization 현상¹⁷⁾, CMC(s) 이상에서의 계면활성제의 탈착¹¹⁾ 및 추가흡착^{16,17)} 등 다양한 현상들이 보고되고 있고 보완된 모델식들이 제시되고 있다. 본 모델에서는 변수를 최소화하기 위해 가장 기본적인 개념으로서 Liu 등이 실험에서 구한 다음의 흡착분배 식을 적용하였다¹¹⁾. 그러나, 계면활성제의 흡착곡선을 실험에서 구한다면 모델식을 추가로 확장하는 것이 가능할 것이다. CMC(s) 이하에서의 흡착분배는 다음과 같다.

$$C_{s,s} = K_{d,s} C_{l,s}^n \quad (12)$$

여기서, $K_{d,s}$ (L/kg)는 계면활성제의 흡착분배계수이다. 계면활성제의 흡착분배는 일차적으로는 선형으로 가정하여 모델크기를 최소화하였으며, 최대흡착량에 도달할 때 액상 농도는 CMC가 된다. 따라서, 최대흡착량을 알면 분배

계수를 다음과 같이 예측할 수 있다.

$$K_{d,s} = Q_{\max} / CMC(s) \quad (13)$$

토양의 유기물 성분 $f_{oc,s}^*$ (g/g)은 토양에 계면활성제가 흡착함에 따라 값이 변화하게 되며, 이는 분배계수의 값에 영향을 미친다.

$$f_{oc,s}^* = f_{oc,s} + \varepsilon \cdot f_{c,m} \cdot C_{s,s} \cdot 10^{-3} \quad (14)$$

여기서, $f_{oc,s}$ (g/g)는 토양자체의 유기물 함량이고, $f_{c,m}$ (g/g)은 계면활성제의 탄소 분율이다. 토양유기물과 비교하여 계면활성제 유기탄소의 상대적 흡착도로서 effectiveness factor인 ε 는 1로 가정하였다¹³⁾.

CMC(s)에서 HOC의 토양/순수용액 분배계수는 다음과 같이 표현할 수 있다¹³⁾.

$$K_{d,cmc} = K_d \left(\frac{S_w}{S_{cmc}} \right) \left(\frac{f_{oc,s}^*}{f_{oc,s}} \right) \quad (15)$$

여기서, S_w (mg/L)와 S_{cmc} (mg/L)는 각각 순수 물과 CMC에서의 HOC 용해도이다. 한편 CMC(s) 이하에서의 분배계수는, 식 15에서 S_{cmc} 를 S_{subcmc} (CMC 이하에서의 용해도)로 대체하여 결정될 수 있다. S_{subcmc} 는 $C_{l,s}$ 와 S_{subcmc} 의 관계를 ($0, S_w$)와 (CMC, S_{cmc})의 두 점 사이를 선형적으로 가정한 식에서 예측할 수 있다.

$$K_{d,subcmc} = K_d \left(\frac{S_w}{C_{l,s}(S_{cmc} - S_w)/CMC + S_w} \right) \left(\frac{f_{oc,s}^*}{f_{oc,s}} \right) \quad (16)$$

2.4. HOC 용해

토양/물/계면활성제 또는 물/계면활성제 시스템에서 HOC가 과잉으로(separate phase) 존재하면 HOC는 각 상에서 (Fig. 1, System III의 Phase A, B, C) 포화농도를 가지게 된다. 이와 같은 과잉존재 상에서의 실험으로부터 얻은 MSR과 S_{cmc} 로부터 미셀 상과 순수용액 상 사이의 HOC 분배계수 $K_m(-)$ 값을 구할 수 있다¹⁰⁾.

$$K_m = \left(\frac{1}{S_{cmc} V_w} \right) \frac{MSR}{1 + MSR} \quad (17)$$

과잉의 HOC가 존재하지 않는 경우 마찬가지로 다음과 같은 관계식을 가진다.

$$K_m = \left(\frac{1}{C_{aq,j} V_w} \right) \frac{MSR}{1 + MSR} \quad \text{or} \quad MSR = \frac{K_m V_w \bar{C}_{aq,j}}{1 - K_m V_w \bar{C}_{aq,j}} \quad (18)$$

여기서, K_m 은 상수값을 가지나, MSR과 순수용액 상의 HOC 농도인 $C_{aq,j}$ (mg/L) 값은 미셀 농도에 따라 변화하는 값을

가진다.

식 (18)에서 MSR을 구하기 위해서는 K_m 뿐만 아니라, $C_{aq,j}$ 값도 알아야 하며, 이는 아래와 같은 몰수 기준의 HOC 물질수지식을 통해 구할 수 있다¹³⁾.

$$\bar{n}_{aq,j}^{II} + \bar{n}_{sorb,j}^{II} = \bar{n}_{aq,j}^{III} + \bar{n}_{sorb,j}^{III} + \bar{n}_{mic,j}^{III} \quad (19)$$

여기서, 좌변은 계면활성제가 첨가되기 전 시스템(Fig. 1, system II)의 HOC 총 몰수이고 우변은 계면활성제가 첨가된 이후의 시스템(Fig. 1, system III)이다. 각 시스템에서의 $\bar{n}_{aq,j}$ (mol), $\bar{n}_{sorb,j}$ (mol), $\bar{n}_{mic,j}$ (mol)은 각각 순수용액 상, 토양 흡착 상, 미셀 상의 HOC 몰수이다. 이때 각 항목을 분배계수와 농도로 표현하면 다음과 같다¹³⁾.

$$\bar{n}_{mic,j}^{III} = \frac{K_m V_w \bar{C}_{aq,j}}{1 - K_m V_w \bar{C}_{aq,j}} (\bar{m}_{tot} - \bar{Q}_{max} w_{soil} - v_{aq} \overline{CMC}) \quad (20)$$

$$\bar{n}_{aq,j}^{III} + \bar{n}_{sorb,j}^{III} = \bar{C}_{aq,j} v_{aq} \left(1 + \frac{K_{d,cmc} w_{soil}}{v_{aq}} \right) \quad (21)$$

$$\bar{n}_{aq,j}^{II} + \bar{n}_{sorb,j}^{II} = \bar{C}_{l,j,ini}^{II} v_{aq} \left(1 + \frac{K_{d,w_{soil}}}{v_{aq}} \right) \quad (22)$$

여기서, V_w (L/mol)는 물의 몰부피이며, 기호의 상단선은 질량을 몰로 환산한 값이다. 식 (20), (21), (22)를 식 (19)에 대입하여 정리하면, 아래와 같은 이차방정식의 해로서 $C_{aq,j}$ 를 구할 수 있다¹³⁾.

$$\bar{C}_{aq,j} = \frac{-b + (b^2 - 4ac)^{0.5}}{2a} \quad (23)$$

여기서,

$$a = -K_m V_w \left(1 + \frac{K_{d,cmc} w_{soil}}{v_{aq}} \right) \quad (24a)$$

$$b = \bar{C}_{l,j,ini}^{II} K_m V_w \left(1 + \frac{K_{d,w_{soil}}}{v_{aq}} \right) + \left(1 + \frac{K_{d,cmc} w_{soil}}{v_{aq}} \right) + K_m V_w \frac{\bar{m}_{tot} - \bar{Q}_{max} w_{soil} - v_{aq} \overline{CMC}}{v_{aq}} \quad (24b)$$

$$c = -\bar{C}_{l,j,ini}^{II} \left(1 + \frac{K_{d,w_{soil}}}{v_{aq}} \right) \quad (24c)$$

여기서, $K_{d,cmc}$ (L/kg)는 CMC(s)에서 순수용액 상과 토양 흡착 상 사이의 HOC 분배계수이다. 위의 식에서 구한 $C_{aq,j}$ 로부터 다음과 같이 분배계수 $K_{d,cmc}$ 를 이용하여 $C_{s,j}$ 를 구할 수 있다.

$$C_{s,j} = K_{d,cmc} C_{aq,j} \quad (25)$$

한편, MSR 값으로부터는 다음과 같이 미셀 상에 존재하는 HOC의 농도를 구할 수 있다.

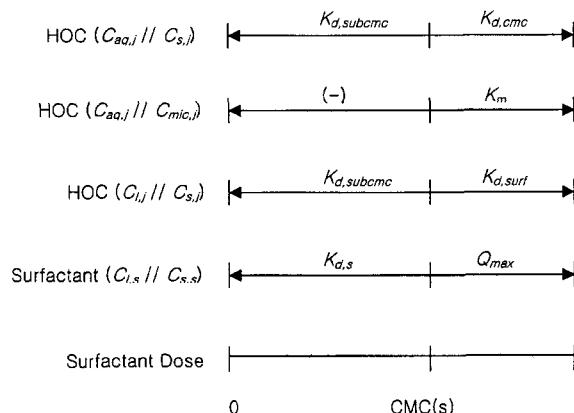


Fig. 2. The partition coefficients of HOC and surfactant for each phase with various surfactant concentrations.

$$\bar{C}_{mic,j} = MSR \cdot \bar{C}_{l,mic} \quad (26)$$

토양 슬러리 계에서 전체 HOC 중 용액상에 존재하는 분율인 F(-)는 다음과 같이 표현된다¹²⁾.

$$F = A/(A+B)$$

$$A = 1 + K_m V_w \bar{C}_{l,mic} \quad \text{and} \quad B = K_{d,cmc} w_{soil} / v_{aq} \quad (27)$$

이상의 식으로부터 CMC(s) 이상의 계면활성제가 존재할 때 액상과 토양사이의 HOC 겉보기 분배계수($K_{d,surf}$, L/kg)는 다음과 같이 표현된다¹²⁾.

$$K_{d,surf} = (1 - F) V_{aq} / (w_{soil} F) \quad \text{or} \quad K_{d,surf} = K_{d,cmc} / (1 + K_m V_w C_{l,mic}) \quad (28)$$

토양 슬러리 시스템에서 계면활성제 함량에 따른 CMC(s)

Table 1. Formulas and properties of HOCs relevant to this study [10]

Property	Naphthalene	Phenanthrene	Pyrene
mol formula	C ₁₀ H ₈	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₆ H ₁₀
M _{w,j} (g/mol)	128	178	202
log K _{ow,j}	3.36	4.57	5.18
S _w (mol/L)	3 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁶

전후로 HOC와 계면활성제의 분배계수를 정리하면 Fig. 2 와 같다.

한편, 계면활성제 적용 효율을 나타낼 수 있는 지표로서, 첨가한 계면활성제 첨가량 대비 HOC 가용 분율 값(E_s , g⁻¹) 을 다음과 같이 정의하여 계면활성제 선별에 적용할 수 있다.

$$E_s = \frac{F}{m_{tot}} \quad (29)$$

3. 전산모사

Fig. 1의 3개 시스템 중에서 가장 복잡한 System III에 대한 모델로 통합하여 프로그램을 구성하였다. 따라서, 이 프로그램은(SURFREM) 초기 오염 토양인 System I, 계면활성제가 첨가되지 않거나(System II) 첨가된(System III) 토양 슬러리에 대해 마찬가지로 전산모사가 가능하다. 이 모델은 물질전달을 고려하지 않으므로 주어진 조건에서의 평형 값들에 대한 계산결과를 얻게 된다. 모델 프로그램은 EXCEL Worksheet를 이용하여 구현하였다.

Table 2. Properties of surfactants relevant to this study [10]

Property	Triton X-100	Tergitol NP-10	Igepal CA-720	Brij 30
symbol	C ₈ PE _{9.5}	C ₉ PE _{10.5}	C ₈ PE ₁₂	C ₁₂ E ₄
mol formula (average)	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ OE _{9.5} H	C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ OE _{10.5} H	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ OE ₁₂ H	C ₁₂ H ₂₅ OE ₄ H
M _{w,s} (g/mol)	625	683	735	363
f _{c,m} (g C/g)	0.634	0.633	0.620	0.661
CMC (mol/L)	1.7 × 10 ⁻⁴	5.4 × 10 ⁻⁵	2.3 × 10 ⁻⁴	2.3 × 10 ⁻⁵
Nap	3.2 × 10 ⁻⁴	4.0 × 10 ⁻⁴	3.2 × 10 ⁻⁴	3.4 × 10 ⁻⁴
S _{cmc} (mol/L) Phe	1.3 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁵	1.1 × 10 ⁻⁵	2.0 × 10 ⁻⁵
Pyr	1.9 × 10 ⁻⁶	1.2 × 10 ⁻⁶	2.1 × 10 ⁻⁶	1.1 × 10 ⁻⁶
Nap	104.64	104.57	104.63	104.59
K _m (-) Phe	105.70	105.72	105.68	105.57
Pyr	106.03	106.41	106.01	106.53
Nap	0.0692	0.0690	0.0563	0.112
WSR (-) Phe	0.0316	0.0417	0.0252	0.0745
Pyr	0.0114	0.0170	0.0117	0.0398
Q _{max} (mol/kg)	0.019	0.0113	0.014	0.055

E: CH₂CH₂O. Q_{max} data were from ref. [11].

오염토양 세척과 관련된 여러가지 조건에 대해 결과를 비교함으로써 선택 조건의 타당성을 평가하였다. 계면활성제의 종류는 Triton X-100, Tergitol NP-10, Igepal CA-720, Brij 30의 4가지 비이온성 계면활성제를 선정하였다. HOC는 소수성이 강한 대표적 물질인 PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) 중 고리의 숫자에 따라 naphthalene, phenanthrene, pyrene의 3개를 선정하였다. 전산모사를 수행한 변수는 물 및 계면활성제의 총량 및 농도이다. 그리고, 토양세척에 있어 계면활성제 선정방법과 효율적 처리 방법 선택을 위한 전산모사를 수행하였다. 각 HOC의 물리화학적 성질은 Table 1, 각 계면활성제 관련 상수는 Table 2, 초기조건을 포함한 전산모사에 사용된 상수는 Table 3에 정리하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 계면활성제 및 HOC의 분배 특성

토양/물 계에서 계면활성제 Triton X-100과 HOC로서 naphthalene의 분포 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 첨가량이 증가함에 따라 액상에서의 단량체 농도와 토양에 흡착하는 농도는 점차 증가하다가 CMC(s)에 이르면 일정하게 유지된다. CMC(s) 이상으로 계속 첨가하면 액상에서의 미셀 농도는 선형으로 증가하는 경향을 보인다. 실제 토양실험에서는 유사한 결과뿐만 아니라^[12,14], 다른 결과들을 보여주기도 한다. 예를 들면, CMC(s) 이상에서도 계면활성제의 흡착이 증가하거나, 탈착이 일어나는 경우, CMC(s) 부근에서 완만하게 변화하는 경우 등이다. 이는 본 모델에서는 응집체 생성^[11], 토양표면에서의 이중층 미셀 생성^[12,17], 중간지역 형성^[12,16] 등은 고려되지 않았기 때문이다. CMC(s) 이상에서 20-30% 정도 추가흡착이 일어나거나^[16,17], 약 20% 추가탈착이 일어난 경우가 있으므로^[11] 실제 시스템에서는 이러한 고려가 필요할 것이다.

한편, naphthalene의 경우(Fig. 3b) CMC(s) 이전에는 Triton X-100의 첨가됨에 따라 오히려 토양 흡착 농도가 증가하고 액상 농도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 토양에 흡착된 계면활성제가 유기물 역할을 하여 naphthalene의 흡착을 증가시키기 때문이다. CMC(s)에서 미셀이 형성되기 시작하면, 토양내 naphthalene의 함량은 점차 감소하고 미셀 상의 naphthalene 농도는 증가하는 경향을 보였다. 반면, 순수용액상의 naphthalene 농도는 미셀 농도가 증가함에 따라 점차 감소하는데, 이는 미셀이 액상에서 유기 흡착제 역할을 하여 naphthalene의 분배를 조절하기 때문이다. 이러한 경향은 이전의 많은 실험과 모델

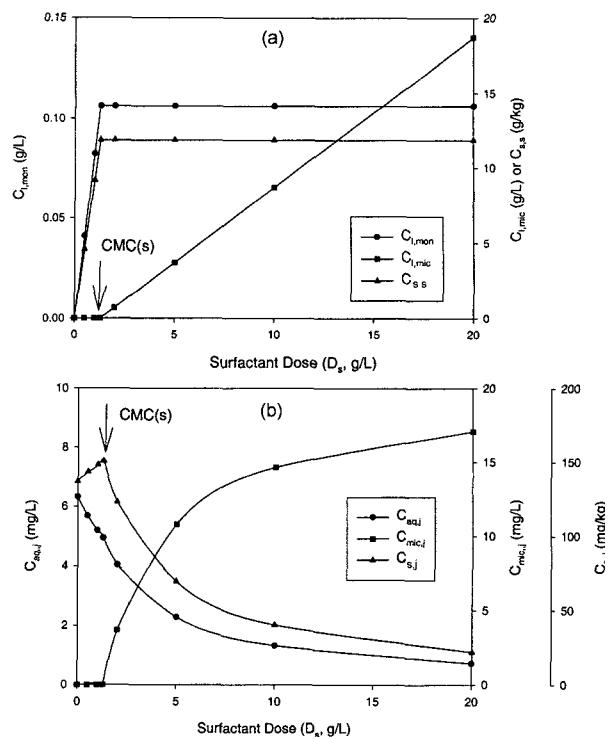


Fig. 3. Simulation results of partitioning of HOC (naphthalene) and surfactant (Triton X-100) with various surfactant doses with f_m of 0.1. (a) Surfactant concentration. (b) HOC concentration.

에서 보여지는 현상이다^[12,14].

Fig. 4는 모델에 적용되거나 계산될 수 있는 중요한 매개변수들을 나타낸 것이다. 순수 용액상과 토양과의 HOC 분배는 CMC(s) 이하에서는 $K_{d,\text{subcmc}}$ 를 따르며 계면활성제 단량체의 증가에 따른 용해도 증가분과 비례하여 선형으로 증가하는 경향을 보인다. CMC(s) 이상에서는 단량체 농도가 CMC와 동일하게 유지되므로, 미셀 농도가 증가하더라도 일정한 $K_{d,\text{cmc}}$ 에 의해 HOC의 분배가 결정된다. $K_{d,\text{subcmc}}$ 는 HOC의 종류에 따라 증가하기도 하고 감소하기도 하는 다른 경향을 보이는 결과를 얻었다(결과 생략). 이것은 식 16에서 이해할 수 있는 것처럼 K_d 에 대한 S_{cmc} 에 의한 감소분과 $f_{oc,s}^*$ 에 의한 증가분의 상대적 크기 차이에 의해 결정되기 때문이다. 이것은 토양 자체의 유기물 함량과도 관련될 뿐만 아니라, Table 3에서 보는 바와 같이 계면활성제의 종류와 HOC의 종류에 따라 달라진다. 따라서, PAH의 고리수와 같은 특성과 일치하지 않은 것을 발견할 수 있었다. 한편, 미셀 상과 수용액 사이의 HOC 분배계수인 상수 K_m 을 고려하면 bulk 용액과 토양 사이의 겉보기 분배계수인 $K_{d,\text{surf}}$ 는 점차 감소하는 경향을 보이며 그 정도가 점차 감소하는 비선형 형태로

Table 3. Summary of parameter values and variables in the model calculations

Parameter	Value	Parameter	Value
w_{soil} (kg)	0.1	f_{sl} (kg/L)	0.1-1
$C_{s,j,ini}$ (mg/kg)	200	D_s (g/L)	0-10
$f_{oc,s}$ (g C/g soil)	0.015	V_w (L/mol)	0.01805

나타났다. $K_{d,surf}$ 의 경향으로부터 계면활성제 농도가 증가함에 따라 HOC 용해도 증가현상이 둔화될 것임을 예측할 수 있다^{12,14)}.

단위 미셀 농도당 용해시킬 수 있는 HOC의 농도인 MSR 값은 계면활성제 농도가 점차 증가함에 따라 감소하는 경향을 볼 수 있다(Fig. 4b). 이와 관련하여, 전체 HOC 함량 중에서 bulk 용액에 용해되는 HOC의 농도인 F 값의 증가 정도가 점차 감소하는 경향을 보이게 된다. Fig. 3과 4에서 요약한 각 물질과 매개변수의 변화 특성은 이전의 실험 및 모델 결과와 일치한다^{10,12-14)}.

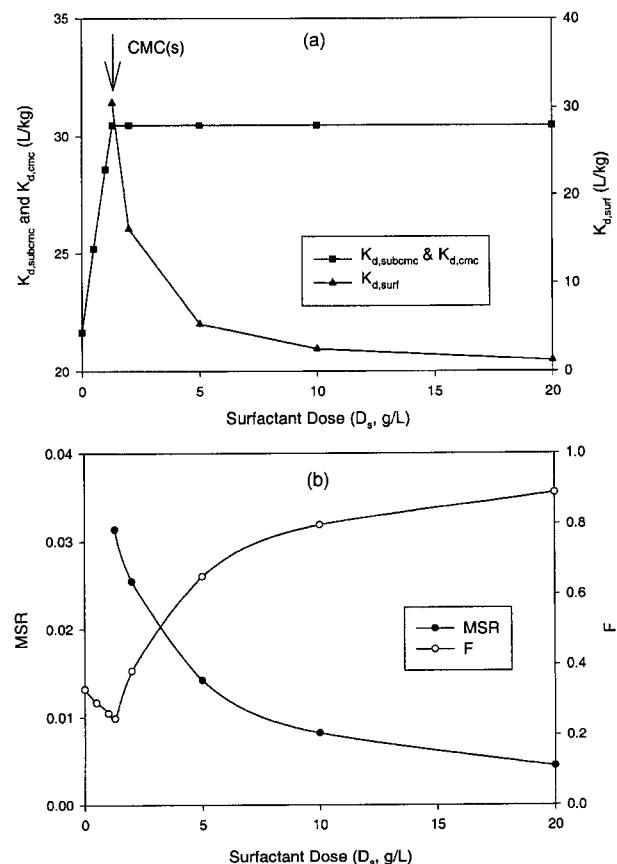


Fig. 4. Parameter values related with partitioning of HOC (naphthalene) with various surfactant (Triton X-100) doses with f_{sl} of 0.1. (a) Partition coefficients. (b) Molar solubilization ratio and F value.

4.2. 계면활성제의 선별

토양세척 효과를 극대화하기 위해서는 적절한 계면활성제의 선별이 필요하다. 실례로서 Table 2에 정리한 4 종의 비이온성 계면활성제를 대상으로 토양세척 효과와 관련된 특성을 검토하였다. 우선, 사용될 계면활성제의 양을 최소화하기 위한 조건 중의 하나는 미셀을 형성하기 시작하는 농도인 CMC 값이 낮아야 한다. Table 1에서 보는 바와 같이 Igepal CA-720, Triton X-100, Tergitol NP-10, Brij 30의 순으로 높은 값을 가졌다.

토양 슬러리에서는 계면활성제가 토양에 충분히 흡착된 이후에 비로소 미셀을 형성하기 때문에 토양에 흡착되는 양(Q_{max})이 적을수록 유리하다. 즉, 위의 CMC 값과 Q_{max} 를 모두 고려한 인자인 $CMC(s)$ 값이 낮을수록 유리하다. Fig. 5는 다양한 물의 함량에 따른 각 계면활성제의 $CMC(s)$ 값을 나타낸 것이다. 물의 첨가량에 관계없이 Brij 30, Triton X-100, Igepal CA-720, Tergitol NP-10의 순으로 $CMC(s)$ 값이 높은 결과를 얻었다. 이는 Tergitol NP-10이 미셀 생성을 위한 계면활성제 소요량이 가장 적음을 의미한다. 토양에 흡착되는 계면활성제 양이 CMC보다 훨씬 크기 때문에 $CMC(s)$ 값은 CMC보다 Q_{max} 에 따른다. 예로서, Tergitol P-10의 경우 D_w 가 1 L/kg일 때 CMC(s)에서 99.5%가, D_w 가 10 L/kg일 때 95.5%가 토양에 흡착되고 나머지는 단량체로 액상에 존재하였다. 모든 계면활성제의 경우에 대해 물의 첨가량이 증가할수록 $CMC(s)$ 농도가 감소한다. 그러나, 이는 농도의 감소이므로 실제 첨가되는 총량은 약간 증가하는 것을 보였다. 예를 들면, Tergitol NP-10의 경우 D_w 가 1 L/kg일 때 7.755 g, D_w 가 10 L/kg일 때 8.087 g의 계면활성제가 필요하다.

일단 미셀이 생성될 수 있도록 계면활성제가 $CMC(s)$

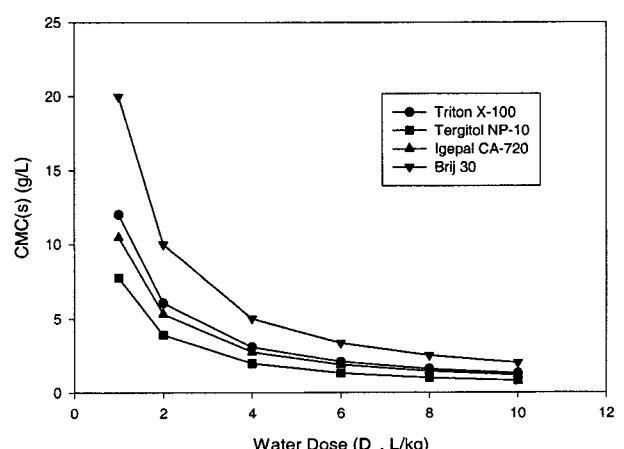


Fig. 5. CMC(s) values with various water doses for 4 different surfactants.

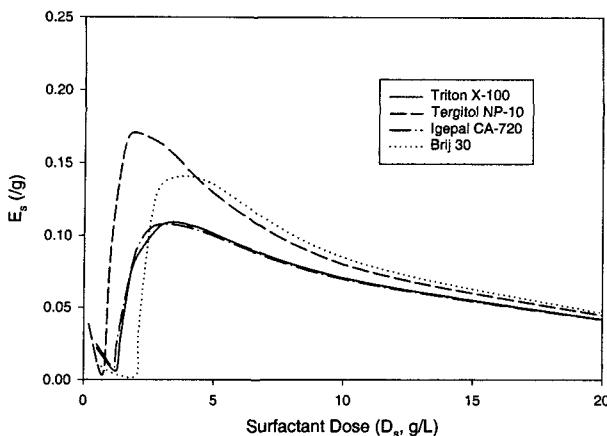


Fig. 6. Efficiency of washing of HOC (pyrene) with various doses of 4 different surfactants.

이상으로 첨가되면, 계면활성제 첨가량 당 HOC의 미셀 내 용해도를 나타내는 WSR(Weight solubilization ratio)가 높을수록 효율적이다. Table 2에 정리한 것과 같이 Brij 30이 3 종의 HOC 모두에 대해 가장 높은 WSR을 가져 가장 효율적인 것을 알 수 있다.

이상에서, 계면활성제 선정을 위한 중요한 두 개의 판단기준의 하나인 CMC(s)는 Tergitol NP-10이 가장 우수하고 Brij 30이 가장 비효율적인 반면, WSR에서는 Brij 30이 가장 우수한 상반된 결과를 얻었다. 이와 같은 복합적인 효과를 파악하기 위해 계면활성제 첨가량 당 bulk 용액에서의 HOC 함량을 나타내는 지표로서 E_s 를 계면활성제 첨가량에 따른 변화를 살펴보면 Fig. 6과 같다. 이 지표는 값의 크기 자체에는 큰 의미가 없으며 두 데이터의 비교에만 사용할 수 있을 것이다. 계면활성제 첨가량 약 4 g/L이하에서는 CMC(s)가 낮은 Tergitol NP-10이 가장 효과적이며, 그 이상에서는 Tergitol NP-10보다 Brij 30이 약간 우수함을 볼 수 있다. 이러한 특성은 오염토양의 오염도, 처리 목표, 물과 계면활성제의 첨가 수준에 따라 최적 계면활성제의 선정이 달라질 수 있음을 암시한다.

4.3. 물 첨가량 효과

첨가하는 계면활성제의 총량이 일정하다고 가정할 때 물의 첨가량 변화에 따른 F 값의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 물 첨가량이 1에서 10 L/kg으로 증가할 때 F 값은 점차 증가하는 경향을 보여주었다. 그러나, 그 증가하는 정도는 첨가하는 계면활성제 총량이 높을수록 감소하였다. 예를 들어, 계면활성제 총량이 4 g인 경우 D_w 가 1 L/kg일 때 F 값은 0.6028에서 10 L/kg으로 증가하여도 0.6576으로 약 10% 증가 수준에 머물렀다. 이러한 이유

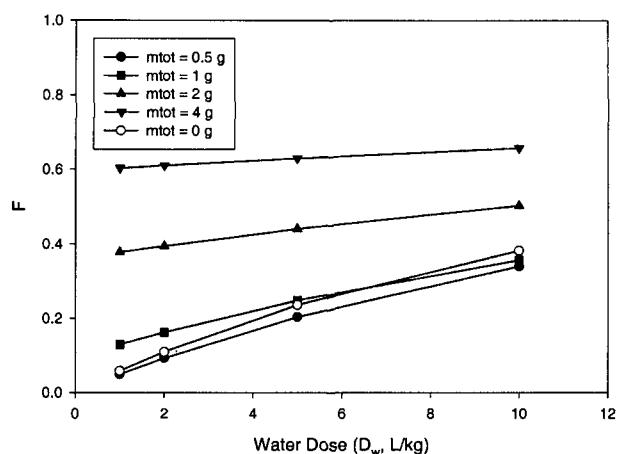


Fig. 7. F values for naphthalene with various water dose using the same amount of total surfactant of Tergitol NP-10.

는 물의 첨가량이 증가함에 따라 계면활성제 총량이 일정 하므로 그 농도는 오히려 감소하기 때문이다. 물 첨가량이 증가함에 따른 F 값의 변화가 계면활성제 총량이 낮을 때 더 큰 이유는 계면활성제 농도가 증가함에 따라 F 증가비율이 감소하는 Fig. 4b의 경향과 관련이 있다. 계면활성제 농도가 CMC(s)보다 낮은 경우($m_{tot} = 0.5$ g)는 오히려 계면활성제를 전혀 첨가하지 않고 물만으로 세척하는 경우보다 F 값이 낮았다. 또한 계면활성제 첨가량이 CMC(s) 이상이더라도 크게 상회하지 않는다면 물 첨가량이 높은 경우에($m_{tot} = 1$ g, $D_w = 10$ L/kg) 세척효율이 계면활성제를 넣지 않는 경우보다 낮을 수 있으므로 주의가 필요할 것이다. 이상의 결과로부터 동일한 계면활성제를 사용할 때 물의 첨가량이 증가하더라도 세척효과의 큰 증가 효과를 기대하기 어렵고 오히려 비용증가만 초래할 수 있으므로, 세척이 가능한 수준에서 최소한의 물을 사용하는 것이 유리할 것이다.

Fig. 8에서는 CMC(s) 이상의 조건에서 물의 첨가량 변화에 따른 MSR 값을 비교하였다. 계면활성제 농도를 동일하게($D_s = 10$ g/L) 가정하면, 즉 물 첨가량이 증가할수록 계면활성제 첨가량도 증가하고 MSR은 점차 감소하는 경향을 보였다. 이는 물 첨가량이 증가할수록 계면활성제 대비 세척효과가 감소하는 것을 의미한다. 또한, 같은 농도의 계면활성제 용액으로 세척을 할 경우 한번에 물을 많이 사용하는 것보다 적게 자주 세척하는 것이 오히려 효율적일 수 있음을 암시한다. 한편, 첨가하는 계면활성제의 총량이 일정한 경우에도($m_{tot} = 2$ g) 물 첨가량이 증가할수록 감소하는 결과를 얻었다. 이 경우 물의 양이 많을수록 희석효과에 의해 계면활성제 농도는 감소한다. 마찬가지

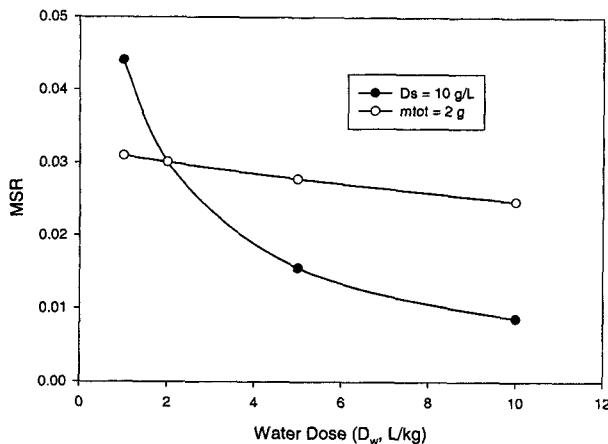


Fig. 8. Effect of water dose on MSR value at the same amount of total surfactant or the same surfactant dose for Tergitol NP-10 and naphthalene.

로 이러한 결과는 같은 계면활성제 첨가량을 기준으로 적은 물을 사용하는 것이 더 효과적이라는 것을 암시한다.

4.4. 토양 세척 최적화

토양 세척에 있어 1회 세척보다 연속세척에 의해 HOC 제거에 더 효과적이라는 사실은 Edwards 등에 의해서 보고된 바 있다¹⁴⁾. 그러나, 연속세척에서의 물 사용량과 계면활성제 사용량의 분배 방법 등 다양한 최적화 방법에 대해서는 자료가 미흡하다고 할 수 있다. Fig. 9는 동일한 물 사용량과 계면활성제 사용량 조건에서 물 사용량 분배 효과(a)와 계면활성제 사용량 분배 효과(b)를 나타낸 것이다. 1회 세척 결과는 Fig. 9(a)의 $D_w(\text{second})$ 가 0인 경우에 나타내었고 2회 연속 세척에 대한 최적화 문제를 검토했다. 2회 연속세척의 모든 경우 1회 세척에(89.2% 제거) 비해 더 높은 제거율을 보였으며, 최고 제거율은 96.2%였다. 이러한 최고 제거율은 물과 계면활성제의 경우 모두 그 분배량이 동일한 경우에 얻을 수 있었다.

이러한 비교에서 Edwards 등은 연속세척에서 동일한 물을 사용하지 않음으로써 정확한 비교를 할 수 없는 단점이 있었다¹⁴⁾. Edwards 등의 접근방법은 1 L($D_s = 20 \text{ g/L}$)의 물로 1회 세척하는 것과 1 L($D_s = 10 \text{ g/L}$)의 물로 각각 2회 세척하는 것을 비교하는 것으로 계면활성제의 총량은 동일하지만 물 사용량은 2배이다. 본 연구에서는 0.5 L($D_s = 20 \text{ g/L}$)의 물로 각각 2회 세척하는 것으로 가정하여 동일한 물과 계면활성제 사용량을 적용하였는데, 그 결과 최종 잔류 pyrene 농도는 7.57 mg/kg으로서 Edwards 등의 방식에 의한 결과(7.58 mg/kg)와 거의 유사하다. 그 이유는 Fig. 7, 8에서 살펴본 물 첨가량 변화에 따른 세척효과

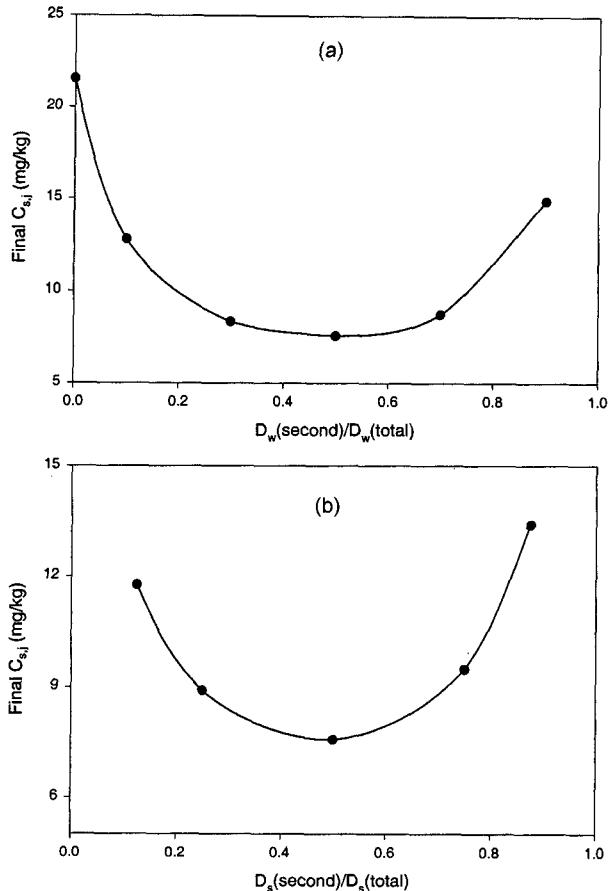


Fig. 9. Optimizing allotment of water dose (a) and surfactant dose (b). The surfactant was Tergitol NP-10 and HOC was pyrene. Total amount used was 20 g/L for surfactant and 1 L for water.

에서 살펴본 요인들로부터 기인한 것이다. 이와 같이 물의 사용량을 줄이더라도 전체 세척효과가 유사할 수 있으므로 비용적인 측면에서는 더 유리하다고 할 수 있다.

한편, 계면활성제의 선정에서 농도에 따라 세척효과가 다르다는 것을 Fig. 6에서 보인 바 있다. 이러한 효과가 물의 사용량에 따라 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다. Fig. 10은 그 예로서, 두가지 측면에서 각각 다른 우수한 특성을 보였던 계면활성제로서 Tergitol NP-10과 Brij 30에 대해 물 사용량과 계면활성제 농도에 따른 세척효과를 보인 것이다. 고농도 계면활성제를 사용할 때 Brij 30이 효과적이라는 것은 Fig. 6에서 알아본 바와 같다. 그러나, 그 전환점이 되는 계면활성제의 농도는 물 사용량이 10 L/kg ($f_M = 0.1$)일 때는 약 4 g/L일 때 나타나지만, 5 L/kg($f_M = 0.2$)일 때는 약 9 g/L에서 나타난다. 따라서, 연속세척을 위한 물의 분배 최적화 문제에서도 이러한 다른 기준이 적용되어야 할 것이다.

Table 4에는 Tergitol NP-10과 Brij 30에 대해 총 물

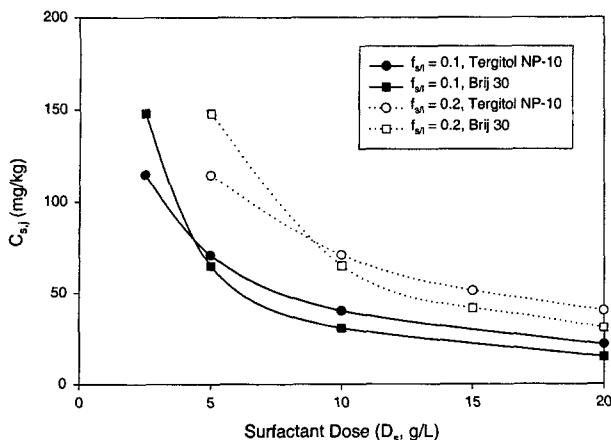


Fig. 10. Different effect of surfactant according to soil/water ratio ($f_{s,j}$) on washing of HOC (pyrene). (a) $f_{s,j} = 0.1$. (b) $f_{s,j} = 0.2$.

사용량은 1 L, 총 계면활성제 사용량은 5 g과 10 g에 대해 1회 세척과 2회 연속세척 결과를 비교하였다. 사용된 두 계면활성제 사용량에 대해서 1회 세척시 Brij 30의 세척효과가 더 우수하였다. 한편, 2회 연속 세척인 경우, 계면활성제 사용량이 10 g/L일 때 Brij 30이 더 효과적이었으나, 저농도인 5 g/L일 경우 두 계면활성제 사이의 차이는 거의 없었다. 이와 같이, 물과 계면활성제 사용량 및 세척방법(연속세척 회수 등)에 따라 선정할 계면활성제의 종류가 달라질 수 있을 것이다.

4.5. 토양세척 공정설계로의 응용

오염된 토양의 효율적인 세척에 있어, 계면활성제의 종류, 사용농도, 세척방법을 최적으로 선정하기 위해서는 여러가지 인자들로 구성되어 쉽게 결정할 수 없다. 이러한 최적 방법의 결정을 위해서 모든 조건에 대해 실험을 수행하는 것은 시간과 경제적인 제약이 따른다. 따라서, 본 연구에서 개발한 모델(SURFREM)을 사용하여 최소한의 실험데이터를 기반으로 다양한 조건에 대해 예측함으로써 초기 선별작업과 최적 세척방법에 대한 기준을 제시할 수 있을 것이다.

본 모델에서 필요로 하는 변수 값을 특성에 따라 정리하면 아래와 같다.

Table 4. HOC (pyrene) removal by two successive washings using different amount of total surfactant.

Number of washing	Tergitol NP-10				Brij 30			
	1		2		1		2	
D_s (g/L)	5	10	5	10	5	10	5	10
$C_{s,j}$ (50%) ^a (mg/kg)	—	—	57.3	35.4	—	—	74.1	32.5
$C_{s,j}$ (100%) ^a (mg/kg)	35.5	20.1	27.6	11.3	32.5	15.3	27.2	7.3

^aRemaining pyrene in soil after 50% or 100% use of total surfactant. The surfactant usage was equally allotted for successive washings.

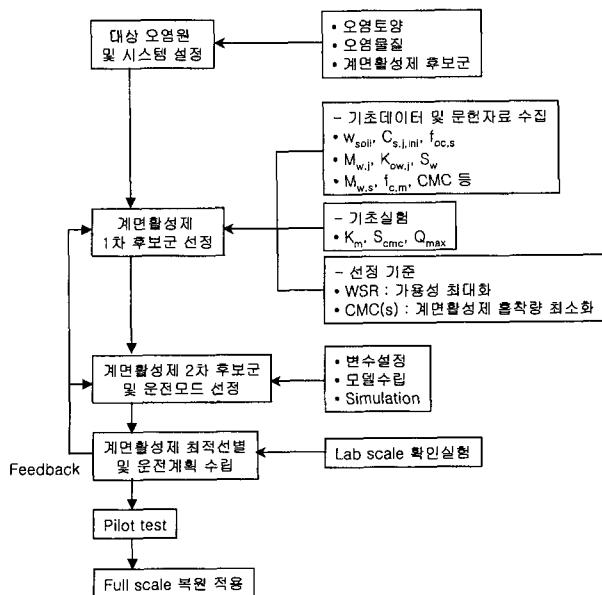


Fig. 11. Flowchart for optimal surfactant screening by model application for soil washing process.

- 1) 초기 오염토양 조건: $w_{soil}, C_{s,j,inj}, f_{oc,s}$
- 2) 오염물질 상수: $M_{w,j}, K_{ow,j}, S_w$
- 3) 계면활성제 상수: $M_{w,s}, f_{c,m}, CMC, K_m, S_{cmc}, Q_{max}$
- 4) 운전 변수: $D_w, D_s, 세척회수, 세척분배$

위의 변수들 중 일부는 오염물질의 종류와 계면활성제의 종류에 따른 문헌 자료로부터 결정할 수 있으나, 토양에 따라 다른 계면활성제와 관련된 일부 상수들은(K_m, Q_{max}, S_{cmc}) 실험을 통해서 구하여야 할 것이다. Fig. 11에는 이러한 모델과 기초실험 및 확인실험을 통한 일련의 과정을 도표화하였다.

계면활성제 선별시 일부 특성만으로 선정하는 것은 부적절한 결과를 초래할 수 있다. 예를 들면, 미셀 형성 농도인 CMC, 토양 흡착량인 Q_{max} , 계면활성제 대비 HOC 용해도인 WSR 등의 한 가지만으로 판단할 경우 전체 세척효과와는 다른 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다. 뿐만 아니라, CMC(s)와 같은 복합인자에 대해서도 마찬가지이다. 예를 들어, $K_m/K_{d,cmc}$ 값은 미셀이 존재할 때 토양에 대한 액상분배 계수를 크게 하는 것으로 하나의 평

가지표가 될 수 있는 복합인자이다. 이 값은 Triton X-100, Tergitol NP-10, Igepal CA-720, Brij 30 각각에 대해 948, 1627, 1054, 1386으로 Tergitol NP-10이 가장 좋은 것으로 나타났다. 그러나, 앞에서 살펴본 바와 같이 오히려 Brij 30이 더 효과적일 수 있는 결과를 얻은 바 있다. 따라서, 몇몇 평가지표에 의해 판단하는 것보다 전체 시스템의 모델 평가를 통해 최종 결과로 평가하는 것이 바람직할 것이다.

본 모델은 계면활성제/토양/물 시스템에서 오염물질의 분배를 기본적이고 간소화된 모델을 사용하였다. 따라서, 이에 따른 실제 오염토양 결과와의 차이는 반드시 고려되어야 할 것이다. 또한, 실제 오염토양의 경우 오염물질이 하나 이상의 복합적인 것이 대부분이며 이 때는 대표물질을 선정하여 전산모사를 수행하고 그 결과의 한계점을 보완할 필요가 있을 것이다. 한편, 세척회수가 증가할수록 효율은 증가하나 실제 토양 세척에 있어 작업이 번거로워질 수 있으므로 최적 회수의 결정은 경제성과 세척 목표치에 따라 조절할 필요가 있을 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 오염토양 세척을 위한 계면활성제를 사용하는 시스템에 대한 평형관계를 예측하는 모델을 개발하고 전산모사를 통해 그 특징을 분석하였다. 세척효과를 극대화하기 위한 계면활성제 선정방법과 세척방법을 비교 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 계면활성제가 첨가된 토양 슬러리 시스템에서 소수성 유해유기물질의 분배를 예측할 수 있는 모델을 수립하였고, 전산모사 결과 다양한 계면활성제 농도에 따른 전형적인 현상을 구현할 수 있음을 검증할 수 있었다.
2. 동일한 총량의 계면활성제를 사용할 때 물의 첨가량이 증가하더라도 세척효과의 증가 효과를 기대하기 어렵고 오히려 비용증가만 초래할 수 있으므로, 세척이 가능한 수준에서 최소한의 물을 사용하는 것이 유리할 것이다.
- . 동일한 총량의 물 및 계면활성제를 사용할 경우 1회 세척보다 연속 세척이 더 효과적이었으며, 연속 세척에서 물과 계면활성제를 동일하게 분배하는 것이 최적이었다.
3. 사용된 4 종의 비이온성 계면활성제 중에서 Tergitol NP-10은 토양 흡착량이 적다는 점에서 우수한 반면, Brij 30은 토양 흡착량이 최대이나 미셀 형성후 용해도 증가 측면에서 효과적이었다. 따라서, 물과 계면활성제 사용량 및 세척방법(연속세척 회수 등)에 따라 계면활성제의 효능이 달라질 수 있음에 주의가 필요할 것이다.

4. 계면활성제 선별시 일부 평가지표에 의해 판단할 경우 부적절한 결과를 초래할 수 있으므로 전체 시스템의 전산모사를 통해 종합적인 결과로 평가하는 것이 바람직할 것이다.

5. 본 연구에서 개발된 모델 프로그램은 오염토양 세척 공정의 설계시 복잡한 실험을 수행하기 이전에 계면활성제 종류의 선별, 최적 물 및 계면활성제 사용량 결정, 최적 세척회수 결정에 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 교육부 BK21 특화사업 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

사 용 부 호

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

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

$C_{l,j,ini}^H$: concentration of HOC in aqueous phase without surfactant (mg j/L liquid)

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

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

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

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

$C_{s,j}$: concentration of HOC sorbed to soil (mg j/kg soil)

$C_{s,j,ini}$: concentration of HOC in contaminated soil
(mg j/kg soil)

$C_{s,s}$; concentration of surfactant sorbed to soil
(g surfactant/kg soil)

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

$C_{t,s}$: 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 soil exists
(g surfactant/L liquid)

D_s : surfactant dose (g surfactant/L)

D_w : water dose (L water/kg soil)

E_s : surfactant efficiency for HOC solubilization (g^{-1})
 F : bulk solution fraction of HOC mass in soil/aqueous system (-)
 $f_{c,m}$: weight fraction of carbon in surfactant molecule (g carbon/g molecule)
 $f_{oc,s}$: organic carbon fraction in original soil (g organic carbon/g soil)
 $f_{oc,s}^*$: organic carbon fraction in soil after sorption of chemicals (g organic carbon/g soil)
 f_{sl} : fraction of soil in liquid (kg soil/L liquid)
 $K_{d,cmc}$: soil-phase/aqueous-pseudophase partition coefficient of HOC for soil/aqueous system at CMC(s) (L liquid/kg soil)
 K_d : partition coefficient of HOC between soil and liquid (L liquid/kg soil)
 $K_{d,s}$: partition coefficient of surfactant between soil and liquid at sub-CMC (L liquid/kg soil)
 $K_{d,subcmc}$: partition coefficient of HOC between soil and liquid at sub-CMC (L liquid/kg soil)
 $K_{d,surf}$: solid/bulk solution partition coefficient of HOC for solid/aqueous system at above CMC(s) (L liquid/kg soil)
 K_m : micellar phase/aqueous-pseudophase partition coefficient of HOC (-)
 K_{owj} : octanol/water partition coefficient of HOC (L water/L octanol)
 \bar{m}_{mic} : mass of surfactant in micelle form in system (mol surfactant)
 M_i : molecular weight of HOC (i=j), surfactant (i=s), or water (i=w) (g/L)
 m_{tot} : total mass of surfactant in system (g surfactant)
 MSR : molar solubilization ratio (mol j/mol surfactant)
 $\bar{n}_{aq,j}$: mass of HOC in aqueous phase of soil/aqueous system (mol j)
 $\bar{n}_{sorb,j}$: mass of HOC in sorbed phase of soil/aqueous system (mol j)
 $\bar{n}_{mic,j}$: mass of HOC in micellar phase of system after addition of surfactant (mol j)
 Q_{max} : concentration of soil-sorbed surfactant at CMC (g surfactant/kg soil)
 S_w : total apparent solubility of HOC in pure liquid (mg j/L)
 S_{cmc} : total apparent solubility of HOC at CMC(mg j/L)

V_w : molar volume of water in a system (L/mol)
 WSR : weight solubilization ratio (g j/g surfactant)
 X_a : mole fraction of HOC in aqueous pseudophase (-)
 X_m : mole fraction of HOC in micellar pseudophase (-)
 ε : effectiveness factor relating effectiveness of organic carbon of surfactant to that of soil organic matter as sorbent (-)
 ω_{soil} : weight of soil (kg soil)
 v_{aq} : volume of aqueous solution in system (L liquid)

참 고 문 헌

- Cookson, J.T. Jr. Bioremediation Engineering: Design and Application, McGraw-Hill (1995).
- Cerniglia, C.E. "Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons", *Biodegradation*, **3**, pp. 351-368 (1992).
- Keith, L.H. and Telliard, W.A. "Priority pollutants: I-a perspective view", *Environ. Sci. Technol.*, **13**, pp. 416-423 (1979).
- West, C.C. and Harwell, J.F. "Surfactant and subsurface remediation", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, pp. 2324-2330 (1992).
- Kile, D.E. and Chiou, C.T. "Water solubility enhancement of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration", *Environ. Sci. Technol.*, **23**, pp. 832-838 (1989).
- Volkering, F., Breure, A.M., and Rulkens, W.H. "Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation", *Biodegradation*, **8**, pp. 401-417 (1998).
- 최상일 "오염토양 정화를 통한 지하수 오염 방지: 토양세척 기법을 중심으로", *지구환경연구소논문집*, **8**, pp. 47-60 (1997).
- 염의태, Ghosh, M.M., 안규홍 '계면활성제를 이용한 오염된 토양으로부터의 PAH의 세척', *대한환경공학회지*, **19**(9), pp. 1111-1124 (1997).
- Myers, D. Surfactant Science and Technology, 2nd ed., VCH Publishers, Inc.(1992).
- Edwards, D.A., Luthy, R.G., and Liu, Z. "Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions", *Environ. Sci. Technol.*, **25**, pp. 127-133 (1991).
- Liu, Z., Edwards, D.A., and Luthy, R.G. "Sorption of non-ionic surfactants onto soil", *Water Res.*, **26**, pp. 1337-1345 (1992).
- Edwards, D.A., Adeel, Z., and Luthy, R.G. "Distribution of nonionic surfactant and phenanthrene in a sediment/aqueous system", *Environ. Sci. Technol.*, **28**, pp. 1550-1560 (1994).
- Edwards, D.A., Liu, Z., and Luthy, R.G. "Surfactant solubi-

- lization of organic compounds in soil/aqueous systems”, *J. Environ. Eng.*, **120**, pp. 5-22 (1994).
14. Edwards, D.A., Liu Z., and Luthy, R.G. “Experimental data and modeling for surfactant micelles, HOCs, and soil”, *J. Environ. Eng.*, **120**, pp. 23-41 (1994).
15. Zheng, Z. and Obbard, J.P. ‘Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system”, *Water Res.*, **36**, pp. 2667-2672 (2002).
16. Sun, S., Inskeep, W.P., and Boyd, S.A. “Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing a micelle-forming surfactant”, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(4), pp. 903-913 (1995).
17. Park, J.-W. and Boyd, S.A. “Sorption of chlorobiphenyls in sediment-water systems containing nonionic surfactants”, *J. Environ. Qual.*, **28**(3), pp. 945-952 (1999).
18. Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, D.M. *Environmental Organic Chemistry*, John, Wiley & Sons, New York (1993).
19. Karickhoff, S.W., Brown, D.S., and Scott, T.A. “Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments”, *Water Res.*, **13**, pp. 241-248 (1979).