

토양세척 공정에서 활성탄을 이용한 계면활성제 재사용 모델 개발

안치규¹ · 김영미¹ · 우승한^{2*} · 박종문³

¹포항공과대학교 환경공학부

²국립 한밭대학교 화학공학과

³포항공과대학교 화학공학과/환경공학부

Model Development of Surfactant Reuse by Activated Carbons in Soil Washing Process

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

A model describing the distributions of surfactants and HOCs (hydrophobic organic chemicals) in surfactant/HOC/activated carbon systems for surfactant reuse in soil washing process was developed. The model simulation was conducted for the evaluation of the effect of concentrations of surfactant, HOC, or activated carbons. Phenanthrene as a target HOC, Triton X-100 as surfactant and three granular activated carbons with different particle sizes (4-12, 12-20, and 20-40 mesh) were used in the model simulation. The distributions of HOC were significantly affected by surfactant dosages, especially at around the CMC(s). The results of selectivities for phenanthrene were much larger than 1 at various concentrations of surfactants, phenanthrene and activated carbons, which mean that the selective adsorption of phenanthrene by activated carbons is a proper separation method from surfactant solution. The model can be applied for the design of the surfactant reuse process using activated carbons without extra experimental efforts.

Key words : Activated carbon, Modeling, Soil washing, Surfactant reuse

요 약 문

HOCs(hydrophobic organic chemicals)로 오염된 토양을 복원하기 위해 적용한 토양세척 공정에서 발생한 계면활성제 용액을 재사용하는 기술로 활성탄을 사용하였으며 이때 계면활성제와 HOCs의 분배를 예측할 수 있는 모델을 개발하였다. 모델은 활성탄이 주입된 계면활성제/HOC계에서 평형 상태의 농도 분배를 바탕으로 하였다. 본 연구에서 사용한 계면활성제는 Triton X-100, HOC는 phenanthrene, 활성탄은 Darco 20-40, 12-20, 4-12 메쉬이다. 개발된 모델을 통해 계면활성제의 농도, HOC의 농도, 활성탄 주입량 그리고 활성탄 입자의 크기에 따른 영향을 살펴본다. 전산 모사를 통해 각 물질들의 분배결과를 얻었으며 이를 바탕으로 계산된 선택도는 활성탄을 이용한 계면활성제 재사용 기술의 평가에 사용되었다. 본 모델의 전산모사 결과 CMC(s)를 전후하여 서로 다른 분배 양상을 보였으며 모든 경우에서 선택도 값이 1보다 커서 활성탄을 이용한 기술이 적절한 방법임을 알 수 있었다. 모델은 계면활성제를 재사용하기 위한 복잡한 실험 이전 단계에서 간단한 전산 모사를 통해 공정의 성능을 평가할 수 있는 모델로 활용할 수 있을 것이다.

주제어 : 활성탄, 모델링, 토양 세척, 계면활성제 재사용

*Corresponding author : shwoo@hanbat.ac.kr

원고접수일 : 2005. 7. 21 게재승인일 : 2006. 2. 27

질의 및 토의 : 2006. 6. 30 까지

1. 서 론

다환 방향족 탄화수소(PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons)는 2개 또는 이보다 많은 수의 벤젠 고리로 구성되어 있는 물질로 그 자체의 독성과 발암성, 돌연변이성으로 인해 관심이 증대 되고 있는 대표적인 소수성 유기물질(HOCs, hydrophobic organic chemicals)이다. 이러한 PAHs는 화석연료의 수송이나 저장 시 누출되거나 불완전 연소로 자연계에 방출되며, 이들의 낮은 용해도로 인해 토양 유기물과 강한 결합을 형성하여 오랜 기간동안 토양 내에 잔류하게 된다(Cerniglia, 1992). PAHs로 오염된 토양을 정화하기 위해서 생물학적인 방법을 비롯한 물리화학적 방법들이 많이 소개되어 왔다(Riser-Roberts, 1998; Sellers, 1999). 이러한 방법들의 적용 시 가장 큰 문제점은 PAHs의 낮은 용해도인데 이를 해결하기 위해 계면활성제를 많이 이용하고 있으며 이중 계면활성제를 이용한 토양세척 공법은 PAHs등의 소수성 오염물질을 제거하는 기술로 널리 적용되고 있다(Kile and Chiou, 1989; West and Harwell, 1992; Volkering et al., 1998). 그러나 토양 세척 시 많은 계면활성제의 사용으로 높은 세척 효과를 노릴 수는 있지만 이로 인한 전체 공정비용의 상승을 반드시 고려해야 한다(Lowe et al., 1999). 이는 실제로 토양 세척 공정 시 계면활성제의 비용이 전체 공정에서 상당부분을 차지한다는 결과에서도 볼 수 있으며 계면활성제의 사용량을 줄일 수 있는 계면활성제 재사용 연구가 반드시 필요하다(Lowe et al., 1999; Lowe et al, 2000).

현재 진행되고 있는 계면활성제의 재사용 기술은 물리·화학적인 방법으로는 막 탈기법, 막 액액 추출, 침전 그리고 계면활성제 용액에서 오염물질을 선택적으로 분해하는 기술 등이 주를 이루고 있다(Lowe et al., 1999; Lowe et al, 2000; An, 2001). 그러나 위에서 기술한 계면활성제 재사용 기술을 PAHs로 오염된 토양의 복원에 적용시키 본다면 많은 제약이 따른다. 막 탈기법의 경우 비 휘발성 오염물질에는 적용이 어렵고 막 액액 추출의 경우는 비교적 오염물질의 휘발성 여부에 영향을 받지 않지만 오일 상에 들어가는 용매를 다시 사용하기 위한 부차적인 공정이 요구된다. 침전의 경우 이온성 계면활성제에만 적용 가능하므로 비이온성 계면활성제를 사용할 경우에는 한계를 가진다(Lowe et al., 1999; Lowe et al, 2000). 또한 PAHs의 선택적 분해를 목적으로 하는 연구들은 오염물질 뿐 아니라 계면활성제도 함께 분해 하는 단점을 가지고 있다(An, 2001). 이에 본 연구에서는 계면활성제를 사용한 토양세척 공정에서 발생한 계면활성제 용액을 재사용

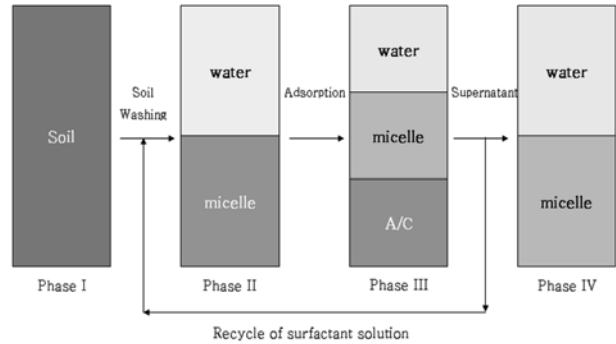


Fig. 1. The process concept of surfactant reuse in soil washing process. Phase I : contaminated soils with HOCs, Phase II : the surfactant solution after soil-washing process, Phase III : adsorption process by activated carbons, Phase IV : supernatant solution after adsorption process.

하기 위한 방법으로 활성탄 흡착을 제안하고 모델의 구현을 통하여 활성탄을 이용한 계면활성제 재사용 기술의 효율을 예측하고자 하였다.

2. 수학적 모델

본 모델을 적용하기 위한 기본 개념은 Fig. 1에서와 같이 토양세척 공정에 사용한 계면활성제 용액을 활성탄을 이용하여 오염물질과 계면활성제를 분리한 후 계면활성제를 토양세척과정에 다시 사용하고자 하는 것이다. 초기 HOC로 오염된 토양(Fig. 1, phase I)을 계면활성제 용액으로 세척하게 되면 Fig. 1의 phase II와 같이 HOC는 미셀 상(micelle phase)과 순수 용액 상(water phase)으로 분배된다. 여기에 활성탄을 첨가하게 되면 HOC의 대부분은 활성탄에 흡착되어 Fig. 1의 phase III와 같은 농도 분배를 가지게 된다. 활성탄을 이용한 흡착 공정을 마친 세척 수(Fig. 1, phase IV)는 초기 세척 수(Fig. 1, phase II) 보다 HOC의 농도가 낮게 되어 이를 다시 세척 공정에 사용할 수 있다는 개념이다.

본 모델을 적용하기 위한 시스템은 크게 두 단계로 고려하였다. 그 첫 번째 단계는 계면활성제를 포함하는 시스템으로 HOC가 미셀 상과 순수용액 상에 용해되어 있는 상태(Fig. 2, phase I), 그리고 두 번째 단계는 첫 번째 단계에 활성탄을 주입하여 HOC와 계면활성제를 활성탄 입자에 흡착시키는 단계(Fig. 2, phase II)로 각각의 단계는 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 이를 구현하기 위한 기본적인 모델 식은 Edwards 등(1991, 1994a, 1994b), Liu 등(1992)과 우승한 · 박종문(2003)의 연구결과를 바탕으로 하여 본 연구에 맞게 확장한 식을 사용하였다(Liu et

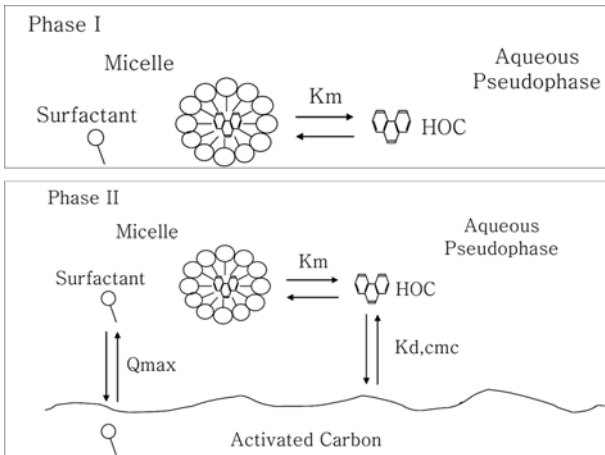


Fig. 2. Distribution of HOC and surfactant in adsorption process by activated carbons. Phase I. water/surfactant, Phase II. water/surfactant/activated carbon.

al. 1992; Edwards et al., 1991; Edwards et al., 1994a; Edwards et al., 1994b; 우승한 · 박종문, 2003).

본 모델은 두 가지 피흡착제인 계면활성제와 HOC가 각각 순수하게 존재하는 시스템을 가정하여 얻은 흡착분배계수를 활용하여 이 두 물질이 동시에 존재하는 시스템에서의 흡착분배를 예측하고자 하였다. 따라서 계면활성제가 활성탄에 흡착한 후 hemimicelle의 형성 등에 의한 HOC의 추가적인 흡착이나, 계면활성제의 흡착에 의한 활성탄의 기공 막힘으로 인한 HOC의 흡착 방해 현상은 고려하지 않았다. 그러므로 본 모델은 기본적인 흡착에 대한 기준이 될 수 있으며, 본 모델 결과와 실제의 계면활성제와 HOC의 흡착의 차이는 활성탄에 흡착된 계면활성제에 의한 영향으로 해석할 수 있을 것이다.

2.1. 계면활성제의 흡착

계면활성제는 친수성 부분과 소수성 부분이 한 분자 내에 함께 존재하는 양쪽성 분자로 특정한 농도(CMC, critical micelle concentration) 이상으로 액상에 존재할 때 Fig. 2에서와 같이 미셀을 형성한다. CMC는 계면활성제의 종류에 따라 일정한 값을 가지게 되나, 계면활성제와 물이 포함되어 있는 계(Fig. 2, phase I)에 활성탄을 주입하면 활성탄 입자에 계면활성제가 흡착되어 계면활성제의 CMC 및 액상의 계면활성제 농도를 변화시킨다. 이러한 계(Fig. 2, phase II)에서 계면활성제의 총 농도($C_{t,s}$, g/L)는 활성탄에 흡착된 계면활성제($C_{A,s}$, g/kg)와 수용액 상에서의 농도($C_{l,s}$, g/L)로 나뉘고, 수용액 상의 농도는 다시 미셀 상의 계면활성제($C_{l,mic}$, g/L)와 단량체로 존재하

는 계면활성제의 농도($C_{l,mon}$, g/L)의 합으로 정리된다. 활성탄이 첨가된 계에서는 계면활성제가 활성탄에 흡착되어 CMC가 순수용액에 비해 증가되고 이때의 CMC를 CMC(s) (g/L)라고 한다면 이를 경계로 각각의 농도가 결정된다.

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

$$C_{l,mic} = C_{t,s} - CMC(s) \text{ 그리고 } C_{l,mon} = CMC \text{ (if } C_{t,s} \geq CMC(s))$$

$$C_{l,mic} = 0 \text{ (if } C_{t,s} < CMC(s)) \quad (2)$$

CMC(s) 이상에서의 계면활성제의 물질 수지식을 물수로 나타내면 다음과 같다.

$$\overline{m}_{mic} = \overline{m}_{tot} - \overline{Q}_{max}\omega_A - \nu_{aq}\overline{CMC} \quad (3)$$

여기서 $f_{A/I}$ 는 물과 활성탄의 비(kg/L)를, ω_A 는 활성탄의 양(kg)을 나타낸다. Q_{max} 는 활성탄에 대한 계면활성제의 최대 흡착량(g/kg), ν_{aq} 는 물의 양(L)을 나타낸다.

일반적으로 활성탄에 흡착되는 계면활성제의 양은 특정 농도 이하에서는 Q_{max} 까지 증가하다가 어느 정도까지는 더 이상 흡착하지 않는 것으로 알려져 있으며(Edwards et al., 1994a; Edwards et al., 1994b; González-García et al., 2001; Zheng and Obbard., 2002), CMC는 계면활성제의 흡착에 따라 다음과 같이 변한다.

$$CMC(s) = f_{A/I}Q_{max} + CMC \quad (4)$$

결국 세척 수에 활성탄이 주입되면 계면활성제는 활성탄에 흡착되어 액상에 존재하는 농도가 낮아지게 되며 이에 따라 CMC 또한 변하여 CMC(s)로 바뀌게 된다.

활성탄에 대한 계면활성제의 흡착모델은 BET 식, Langmuir 식, Freundlich 식 등에 따른다고 보고되고 있다(Urano et al., 1984; Narkis and Ben-David, 1985; Liu et al., 1992; González-García et al., 2001). 본 연구에서는 모델의 변수를 줄이기 위해 계면활성제가 활성탄에 흡착하는 단계와 충분히 흡착된 이후 추가적인 흡착이 일어나지 않는 단계를 서로 분리하여(Liu et al., 1992) 계면활성제가 활성탄에 지속적으로 흡착하는 단계(1단계)에서는 Freundlich 식을 사용하고 계면활성제의 추가 흡착이 일어나지 않는 단계(2단계)에서는 최대흡착량 변수를 사용하였다. 따라서 계면활성제가 활성탄에 지속적으로 흡착하는 1단계를 Freundlich 식을 사용하여 나타내면 다음과 같다.

$$C_{A,s} = K_{d,s} C_{l,s}^n \quad (5)$$

여기서, $K_{d,s}$ (L/kg)는 활성탄에 대한 계면활성제의 흡착분배계수를 나타낸다. 본 모델에 적용된 Freundlich 식은 모델의 최소화를 위해 계면활성제의 지속적인 흡착이 일어나는 부분에서는 선형($n = 1$)으로 가정하였으며(Karickhoff et al., 1979; Chiou et al., 1983; Walters and Luthy, 1984; Schwarzenbach et al., 1993), 최대흡착량에 도달할 때 계면활성제의 액상 농도는 CMC가 되므로, 최대 흡착량을 안다면 다음의 식으로 간단하게 $K_{d,s}$ 를 예측할 수 있다.

$$K_{d,s} = Q_{\max}/CMC \quad (6)$$

2.2. 물/계면활성제/활성탄 계에서의 HOC 분배

계면활성제를 사용한 토양 세척시 발생하는 세척수에 존재하는 HOC는 순수용액 상과 미셀 상의 2가지 상으로 존재하게 되며 이때의 농도는 미셀과 유사 수용액 사이에서 정의되는 분배계수에 의해 결정된다.

$$K_m = X_m/X_a \quad (7)$$

여기서, $X_m(-)$ 과 $X_a(-)$ 는 각각 미셀 상과 순수 용액 상에 존재하는 HOC의 몰 비를 나타낸다. 이 값은 HOC의 농도에 관계없이 상수이며, $\log K_m$ 과 선형적인 관계를 가지는 것으로 알려져 있다(Edwards et al., 1991).

이 시스템에 활성탄이 주입되면 계면활성제의 농도와 HOC의 분배계수 간에 변화가 생기고 이러한 변화는 순수한 물에 존재하는 HOC의 활성탄에 대한 흡착식을 확장함으로써 예측 가능하다. 활성탄과 물 사이의 HOC 분배는 Freundlich 식으로 표현할 수 있으며, 특히 농도가 크지 않은 경우에는 선형관계($n = 1$)로 표현할 수 있다(Karickhoff et al., 1979; Chiou et al., 1983; Walters and Luthy, 1984; Schwarzenbach et al., 1993).

$$C_{A,j} = K_d C_{l,j}^n \quad (8)$$

여기서, $C_{A,j}$ (mg/kg)는 활성탄에 흡착된 HOC의 양을, K_d (L/kg)는 순수한 용액상의 HOC와 활성탄과의 분배계수를 나타낸다. 이를 확장하면 계면활성제가 포함된 시스템으로 적용할 수 있다. 이때 K_d 값은 CMC를 전후하여 아래의 식과 같이 표현된다(Edwards et al., 1994a).

$$K_{d,cmc} = K_d (S_\omega/S_{cmc}) (f_{oc,s}^*/f_{oc,s}) \text{ at CMC(s)} \quad (9)$$

$$K_{d,subcmc} = K_d \left(\frac{S_\omega}{C_{l,s}(S_{cmc}-S_\omega)/(CMC+S_\omega)} \right) f_{oc,s}^* \text{ at sub CMC(s)} \quad (10)$$

여기서, S_ω (mg/L)와 S_{cmc} (mg/L)는 각각 순수한 물과 CMC에서의 HOC 용해도이고, $f_{oc,s}$ (g/g)는 활성탄의 유기물 함량(≈ 1.0 로 가정)이고 $f_{oc,s}^*$ 는 활성탄에 계면활성제가 흡착함에 따라 변화하는 유기물 함량으로 다음의 식으로 표현된다.

$$f_{oc,s}^* = f_{oc,s} + \epsilon \times f_{c,m} \times C_{s,s} \times 10^{-3} \quad (11)$$

$(f_{c,m} \text{ (g/g): 계면활성제의 탄소분율})$

여기서 ϵ 는 활성탄의 유기물과 비교하여 계면활성제 유기탄소의 상대적인 흡착도를 나타내는 영향 인자를 나타낸다. 식 (11)에서 토양과 같은 유기물 함량이 적은 흡착제의 경우 흡착한 유기물에 의한 $f_{oc,s}^*$ 의 변화가 크지만 활성탄과 같이 흡착제 자체의 탄소 분율이 매우 높은(거의 1에 가까운) 흡착제는 흡착되는 유기물에 의한 $f_{oc,s}^*$ 의 변화가 상대적으로 적을 것이다.

2.3. HOC의 용해

활성탄/물/계면활성제가 공존하고 있는 계에 HOC가 과잉으로 존재하면 HOC는 각 상에서 포화농도를 가지게 된다. 이와 같은 HOC의 과잉 존재상에서의 실험을 통해 얻은 MSR(molar solubilization ratio: mol HOC/mol surfactant)과 S_{cmc} 로부터 미셀 상과 순수용액 상 사이의 HOC의 분배계수($K_m(-)$)를 알 수 있다(Edwards et al., 1991).

$$K_m = \left(\frac{1}{S_{cmc} V_\omega} \right) \frac{MSR}{1+MSR} \quad (12)$$

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

$$K_m = \left(\frac{1}{\bar{C}_{aq,j} V_\omega} \right) \frac{MSR}{1+MSR} \quad \text{또는} \quad MSR = \frac{K_m V_\omega \bar{C}_{aq,j}}{1 - K_m V_\omega \bar{C}_{aq,j}} \quad (13)$$

여기서, K_m 은 상수 값을 가지게 되나 MSR과 순수용액상의 HOC의 농도인 $C_{aq,j}$ (mg/L)은 미셀 농도에 따라 변화한다.

식 (13)에서 MSR을 구하기 위해서는 K_m 뿐 아니라, $C_{aq,j}$ 도 알아야 하며, 이들은 아래의 몰수 기준의 HOC 물질 수지식을 통해 구할 수 있다(Edwards et al., 1994a).

$$\bar{n}_{aq,j}^I + \bar{n}_{mic,j}^I = \bar{n}_{aq,j}^{II} + \bar{n}_{sorb,j}^{II} + \bar{n}_{mic,j}^{II} \quad (14)$$

여기서, 좌변은 활성탄이 첨가되기 전의 계(Fig. 2, phase I)에서 순수 용액 상에서 HOC의 총 몰수($\bar{n}_{aq,j}^I$)와 미셀

상에 존재하는 HOC의 총 몰수($\bar{n}_{mic,j}^I$)를 나타내고, 우변은 활성탄이 첨가된 다음(Fig. 2, phase II), HOC가 각각 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 HOC의 총 몰수를 나타내고 있다. 이때 활성탄이 첨가되기 전 총 HOC의 양은 초기 액상에 존재하는 HOC의 양과 같으므로 다음의 식으로 정리될 수 있다.

$$\bar{n}_{aq,j}^I + \bar{n}_{mic,j}^I = \bar{C}_{l,ini,j}^I v_{aq} \quad (15)$$

이때 위의 식 (14)의 각 항목을 분배계수와 계면활성제의 농도를 포함한 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\bar{n}_{aq,j}^{II} = \bar{C}_{aq,j} v_{aq} \quad (16-a)$$

$$\bar{n}_{sorb,j}^{II} = \bar{C}_{aq,j} K_{d,cmc} \omega_A \quad (16-b)$$

$$\begin{aligned} \bar{n}_{mic,j}^{II} &= \frac{K_m V_W \bar{C}_{aq,j}}{1 - K_m V_W \bar{C}_{aq,j}} (\bar{m}_{tot} - \bar{Q}_{max} \omega_A - \bar{CMC} v_{aq}) \\ &= \frac{K_m V_W \bar{C}_{aq,j}}{1 - K_m V_W \bar{C}_{aq,j}} (\bar{m}_{mic}) \end{aligned} \quad (16-c)$$

여기서, V_W (L/mol)는 물의 몰 부피이며, 기호의 상단선(-)은 질량을 몰로 환산한 값이다. 위의 세 식(식 16-a, b, c)과 식 (15)를 HOC의 물질수지식(식 14)에 대입하여 아래와 같은 이차방정식의 해로서 $\bar{C}_{aq,j}$ 를 구할 수 있다.

$$\bar{C}_{aq,j} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (17)$$

여기서,

$$a = -K_m V_W (v_{aq} + K_{d,cmc} \omega_{ac}) \quad (18-a)$$

$$b = \bar{C}_{l,ini,j}^I K_m V_W v_{aq} + v_{aq} + K_{d,cmc} \omega_{ac} + K_m V_W \bar{m}_{mic} \quad (18-b)$$

$$c = \bar{C}_{l,ini,j}^I v_{aq} \quad (18-c)$$

여기서 사용된 $K_{d,cmc}$ (L/kg)는 CMC(s)에서 순수용액 상과 활성탄 흡착 상 사이의 HOC 분배계수이다. 위의 식에서 구한 $\bar{C}_{aq,j}$ 값과 $K_{d,cmc}$ 를 이용하면 흡착된 HOC의 농도 $C_{A,j}$ 를 구할 수 있다.

$$C_{A,j} = K_{d,cmc} \bar{C}_{aq,j} \quad (19)$$

위에서 구해진 값을 이용하여 MSR 값을 구할 수 있으며, 이 값으로부터 미셀 상의 HOC 농도를 구할 수 있다.

$$\bar{C}_{mic,j} = MSR \times \bar{C}_{l,mic} \quad (20)$$

따라서 어떤 계에 존재하는 HOC의 농도는 다음의 물질수지식을 만족한다.

$$C_{t,j} = C_{A,j} + C_{l,j} \quad \text{그리고} \quad C_{l,j} = C_{mic,j} + C_{aq,j} \quad (21)$$

여기서 $C_{t,j}$ 는 계에 존재하는 HOC의 총량이며 $C_{l,j}$ 는 액상으로 존재하는 HOC의 총량을 나타낸다. 위의 식들을 통해 활성탄/물/계면활성제 계에서 계면활성제와 HOC의 농도 분배를 알 수 있다.

이와 더불어 본 연구에서는 선택도 값(selectivity)을 통해 활성탄을 이용한 계면활성제와 HOC의 분리 정도를 알아보았다. 선택도는 식 (22)와 같이 HOC와 계면활성제의 분배계수의 비로 나타낼 수 있으며 분배계수는 특정물질의 고상에서의 농도를 액상에서의 농도로 나누어 줌으로써 간단하게 구할 수 있다(Shuler and Kargi, 2002). 선택도가 1보다 높은 값을 가질 경우에는 계면활성제보다 HOC가 활성탄에 의해 효과적으로 분리됨을 의미한다.

$$S(\text{Selectivity}) = \frac{K_d \text{HOC}}{K_d \text{SURFACTANT}} = \frac{C_{A,j}/C_{l,j}}{C_{A,s}/C_{l,s}} \quad (22)$$

3. 재료 및 방법

3.1. 전산 모사

Fig. 2의 2개의 phase 중에서 활성탄/계면활성제/물이 첨가된 계(Fig. 2, phase II)에 대한 모델로 프로그램을 구성하였다. 이 모델은 물질전달은 고려하지 않았으므로 주어진 조건에서의 평형 값들에 대한 계산결과를 얻게 된다. 모델 프로그램의 구현은 EXCEL Worksheet를 이용하였다. 계면활성제로는 비이온성 계면활성제인 Triton X-100을 선정하였다. HOC는 소수성이 강한 대표적인 물질인 PAHs 중 고리의 수가 3개인 phenanthrene을 선정하였다. 전산모사를 수행한 변수는 계면활성제, 활성탄 그리고 HOC의 총량 및 농도이다. 모델의 구현과 관련된 HOC와 계면활성제의 물리화학적 성질은 흡착실험과 문헌 값을 이용하였으며 그 값은 Table 1, 활성탄과 관련된 상수는 Table 2, 초기조건을 포함한 전산모사에 사용된 상수는 Table 3에 정리하였다.

3.2. 흡착 실험

실험에 사용한 활성탄은 갈탄계열의 입자상인 Darco 20-40, 12-20, 4-12 메쉬 활성탄을 각각 Sigma를 통해 구입하였다. 준비된 활성탄은 증류수(Milli-Q, 18MΩ)로 수차례 세척하여 이물질을 제거한 후 80°C에서 48시간

Table 1. Properties of surfactant and HOC relevant to this study
a) surfactant (Triton X-100), b) HOC (phenanthrene) (Edwards et al., 1991)

| a) surfactant (Triton X-100) | |
|----------------------------------|------------------------------|
| Properties | Triton X-100 |
| mol formula | $C_8H_{17}C_6H_4OE^*_{9.5}H$ |
| M_o (g/mol) (average) | 625 |
| $f_{c,m}$ (g C/g) | 0.634 |
| CMC (mol/L) | 1.7×10^{-4} |
| S_{cmm} (mol/L) : phenanthrene | 1.3×10^{-5} |
| K_m (-) : phenanthrene | $10^{5.53}$ |
| WSR (-) : phenanthrene | 0.025 |

*E : CH_2CH_2O

| b) HOC (phenanthrene) | |
|-----------------------|----------------------|
| Properties | phenanthrene |
| mol formula | $C_{14}H_{10}$ |
| M_o (g/mol) | 178 |
| $\log K_{ow}$ | 4.57 |
| S_o (mol/L) | 1.0×10^{-5} |

Table 2. Physical properties of activated carbons in this study

| properties | 20-40 mesh | 12-20 mesh | 4-12 mesh |
|---------------------------------|------------|------------|-----------|
| surface area (m^2/g) | 621.35 | 529.68 | 273.98 |
| pore volume (mL/g) | 0.726 | 0.661 | 0.270 |
| Q_{max} (g-Triton X-100/g AC) | 0.30 | 0.23 | 0.15 |
| K_d (L liquid/kg AC) | 49,960 | 18,860 | 7,650 |

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

| Parameter | Value | Parameter | Value |
|------------------------|-------------|---------------|--------|
| ω_A (kg/L) | 0-0.05 | $f_{A,1}$ | 0-0.05 |
| $C_{l,ini,j}^I$ (mg/L) | 0-100 | D_s (g/L) | 0-10 |
| $f_{oc,s}$ (g-C/g-AC) | ≈ 1 | V_W (L/mol) | 0.018 |

이상 건조 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 활성탄의 물리적 특성을 구하기 위해 비표면적 분석기(ASAP 2010, Micromeritics; 77.3K, N_2 gas)를 이용하여 비표면적과 공극률을 구하였다(Table 2).

모델의 구현 시 필요한 파라미터들을 구하기 위해 Triton X-100과 phenanthrene의 흡착실험을 수행하였다. 각각의 실험은 250 mL 삼각 플라스크를 이용하여 100 rpm, 20°C에서 48시간 동안 회전식 교반기에서 충분한 흡착이 이루어지도록 하였다. 흡착이 끝난 후 활성탄의 미세 입자를 제거하기 위해 Millex millipore syringe filter

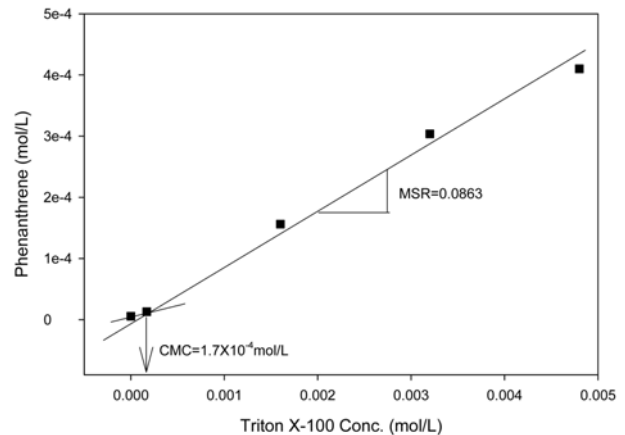


Fig. 3. Solubilization of phenanthrene by Triton X-100.

(0.45 μm , hydrophilic)로 거른 후 UV 검출기가 달린 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC; Dionex USA)를 사용하여 Triton X-100과 phenanthrene을 각각 230 nm와 250 nm 파장에서 분석하였다. 분석조건은 역상칼럼인 SUPELCOSIL LC-PAH(150 mm \times 4.6 mm, particle size 5 μm) 칼럼을 사용하였고 유동상(85% acetonitrile 과 15% de-ionized water)은 1.5 mL/min으로 흘려주었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Phenanthrene 용해

Triton X-100에 대한 phenanthrene의 MSR을 Fig. 3에 나타내었다. Triton X-100의 CMC를 전후로 phenanthrene의 용해도가 급격히 변하는데 이는 CMC 이상에서 형성된 미셀에 의해 phenanthrene의 용해도가 증가하였기 때문이다. 본 연구에서 구한 계면활성제 Triton X-100에 대한 phenanthrene의 MSR은 0.086이며 이는 기존의 논문(Li and Chen, 2002) 등에서 제시한 값들과 유사한 값을 나타낸다.

4.2. Phenanthrene과 계면활성제의 흡착

활성탄에 흡착하는 계면활성제의 흡착 모델은 일반적으로 BET 등은 흡착식과 같은 모양을 따른다고 보고되어(González-García et al., 2001) 있으나 특정 농도 이하에서는 Freundlich 또는 Langmuir 식을 따른다(Liu et al., 1992; Narkis and Ben-David, 1985; Urano et al., 1984). 계면활성제의 흡착은 활성탄의 물리화학적 특성에 따라 그 흡착량이 결정되는데(Newcombe et al., 1997; González-García et al., 2001) 본 연구의 경우 평형 농도 약 4 g Triton X-100/L 이하에서는 Freundlich 식을

따르고 있으며 최대 흡착량은 20-40, 12-20, 4-12 메쉬의 경우 각각 0.3, 0.23, 0.15 g Triton X-100/g-carbon의 값을 보이고 있다(Table 2). 활성탄 입자의 크기가 작아질수록 즉, 비표면적과 비례하여 활성탄에 흡착하는 계면활성제의 양이 증가함을 알 수 있다. 계면활성제와 phenanthrene의 등온흡착 실험결과는 별도의 논문에 제출한 결과를 참고할 수 있다(안치규 등, 2006).

Phenanthrene의 활성탄에 대한 흡착은 Freundlich 식으로 표현할 수 있으며 농도가 낮을 경우 Freundlich 식을 선형 즉, 지수를 1로 가정하여(Chiou et al., 1983) 흡착 모델을 단순화하여 적용할 수 있다. Phenanthrene의 흡착 곡선을 통한 phenanthrene의 분배계수(K_d)를 살펴보면 20-40, 12-20, 4-12 메쉬에서 각각 49,960, 18,860, 7,650 L/kg-carbon의 값을 가지며 이 값 또한 활성탄의 비표면적과 pore volume의 차이에 의한 것이라 할 수 있다(Newcombe et al., 1997).

4.3. 초기 계면활성제 농도 영향

계면활성제/HOC 계에 활성탄이 주입되면 계면활성제와 HOC의 분배에 변화가 생긴다. 활성탄의 주입량(1 g/L)과 phenanthrene의 농도(50 mg phenanthrene/L)가 일정할 때, 계면활성제 주입량의 변화에 따른 계면활성제와 phenanthrene의 분배 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 계면활성제(Fig. 4a)는 CMC(s) 이하에서는 활성탄에 흡착하는 계면활성제의 농도가 선형으로 증가한다. 그러나 계면활성제의 농도가 CMC(s)보다 높을 경우에는 활성탄에의 최대 흡착량으로 인해 흡착 상으로 존재하는 계면활성제의 농도는 일정(300 g Triton X-100/kg carbon)하게 유지된다. 액상에 존재하는 계면활성제의 농도는 CMC(s)를 전후로 하여 크게 두 개의 직선으로 표현될 수 있다. CMC(s) 이하의 계면활성제 농도에서는 활성탄에 지속적인 흡착이 발생하여 액상의 계면활성제 농도가 CMC가 될 때까지 증가한다. 이후 흡착이 일어나지 않으므로 인해 액상에 존재하는 계면활성제의 농도는 주입되는 양에서 CMC(s)를 제한 나머지가 존재하게 된다. 그러나 실제의 흡착에서는 계면활성제의 평형 농도 4 g Triton X-100/L 이상에서는 활성탄 표면에서의 이중층 형성 등에 의한 추가흡착(Park and Boyd, 1999)이 가능하므로 이에 대한 고려가 필요할 것이다.

활성탄 주입에 의한 HOC의 분배(Fig. 4b)에서는 계면활성제에 의해 용해되지 않고 입자상으로 용액에 존재하는 phenanthrene의 농도를 흡착 상으로 가정하여 모사하였다. 초기 계면활성제 농도가 CMC(s)보다 낮을 경우

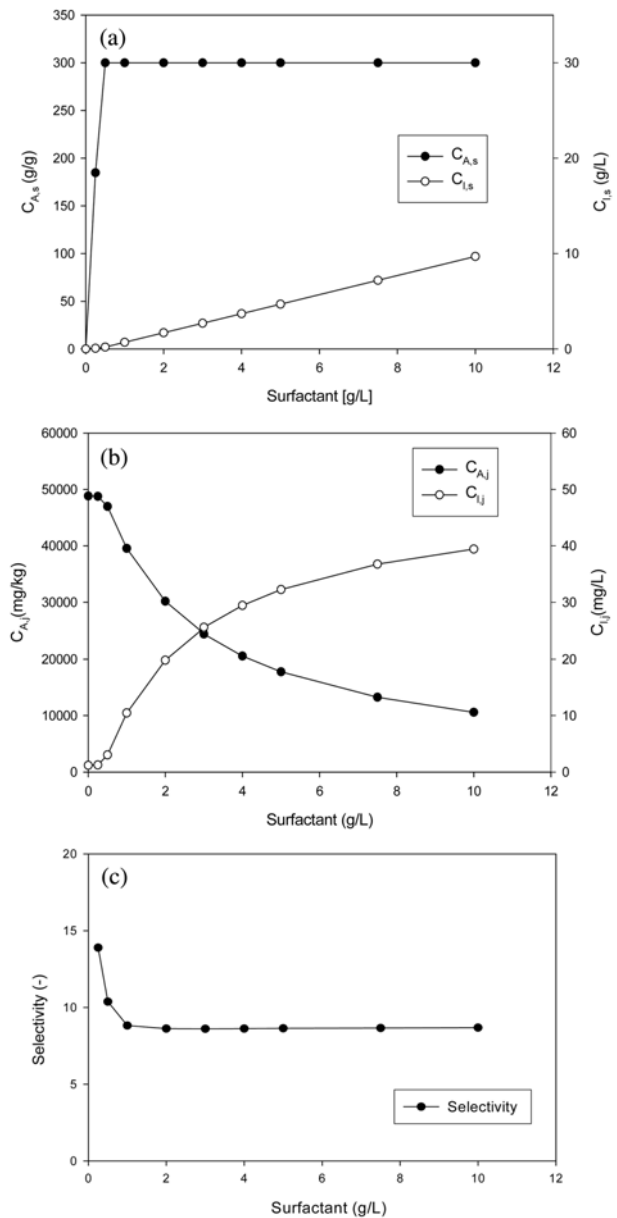


Fig. 4. Effects of initial surfactant concentration at 1 g activated carbon/L and 50 mg phenanthrene/L. (a) surfactant partitioning, (b) phenanthrene partitioning, (c) selectivity.

phenanthrene은 대부분 흡착 상으로 존재한다. 이후 계면활성제의 농도가 높아지게 되면 계면활성제에 의한 세척 효과로 흡착 상으로 존재하는 농도가 낮아지고 액상으로 존재하는 phenanthrene의 농도가 높아지게 된다. 계면활성제 재사용 공정에서의 초기 계면활성제 양은 토양 세척 공정 시에 결정됨으로 토양세척 시 계면활성제의 주입량에 대한 고려가 필요하다. 이와 관련하여 토양세척 공정 시 최적의 계면활성제량을 결정하기 위한 모델이 소개

되어 있다(우승한 · 박종문, 2003). 계면활성제/HOC 계에 주입된 활성탄으로 인해 달라진 계면활성제와 HOC의 분배를 통해 예측한 선택도를 Fig. 4c에 나타내었다. 선택도의 경우에서도 CMC(s)를 전후로 하여 서로 다른 양상을 보이고 있다. CMC(s) 보다 낮은 농도에서는 계면활성제의 농도가 증가할수록 선택도가 급격히 낮아지는 경향을 보이고 CMC(s) 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있다.

4.4. 초기 phenanthrene 농도 영향

계면활성제의 농도(5 g Triton X-100/L)와 주입한 활성탄 양(1 g/L)이 일정할 때, phenanthrene의 농도 변화에 따른 계면활성제와 phenanthrene의 분배를 알아보았다(Fig. 5). 계면활성제 분배는 Fig. 5a에서와 같이 phenanthrene의 농도와 관계없이 흡착상 농도와 액상 농도가 일정함을 알 수 있다. 이것은 phenanthrene의 농도가 활성탄에 흡착하는 계면활성제의 양에 영향을 주지 않음을 보여준다. 이는 본 모델이 경쟁적 흡착(Crittenden et al., 1985)과 추가 흡착(Park and Boyd, 1999)이 발생하지 않음을 가정하였기 때문이라 할 수 있다. 그러나 실제 공정 시에는 계면활성제의 농도가 높아짐에 따라 발생하는 추가 흡착(González-García et al., 2001)에 대한 고려가 필요할 것으로 판단된다. 한편 phenanthrene의 분배는 액상과 흡착상 모두에서 phenanthrene 양이 증가 할수록 선형적인 증가 양상을 보인다(Fig. 5b). 이를 바탕으로 구한 선택도는 Fig. 5c에서와 같이 phenanthrene의 농도에 따라 다소 감소하고 있지만 그 감소는 거의 무시할 정도이다. 따라서 본 시스템에서 HOC의 선택적 분리는 HOC 농도에 의한 영향이 적음을 알 수 있다.

4.5. 활성탄 주입량 영향

계면활성제(5 g Triton X-100/L)와 HOC의 양(100 mg phenanthrene/L)이 일정할 때, 활성탄 첨가량에 따른 계면활성제와 HOC의 분배 및 선택도의 변화를 전산 모사를 통해 알아보았다(Fig. 6). 계면활성제의 분배는 활성탄이 낮은 농도로 주입되었을 경우(< 0.017 kg/L)에는 흡착상으로 존재하는 계면활성제 농도는 활성탄에의 최대 흡착량을 유지한다. 그러나 활성탄 주입량이 증가하면서(> 0.017 kg/L) 계면활성제의 흡착상 농도는 점차 감소하며 이때의 액상 농도는 거의 0이 된다.

계면활성제와는 달리 phenanthrene의 농도 분포는 활성탄 주입 초반부터 급격한 감소를 보이고 0.017 kg/L 이상으로 활성탄이 주입되면 액상의 phenanthrene이 거의 존재하지 않는다. 이는 phenanthrene의 큰 분배계수와 활

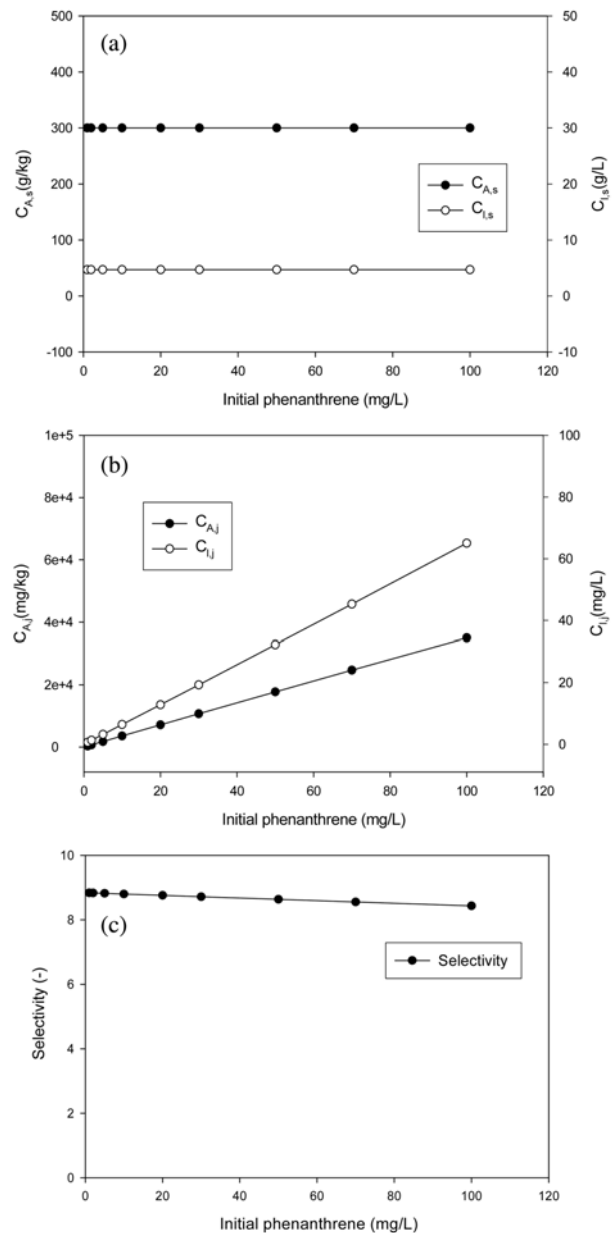


Fig. 5. Effects of initial phenanthrene concentration at 5 g Triton X-100/L and 1 g activated carbon/L. (a) surfactant partitioning, (b) phenanthrene partitioning, (c) selectivity.

성탄에의 흡착으로 인해 낮아진 액상 계면활성제 농도 때문으로 판단된다. 활성탄의 주입으로 인한 선택도의 변화는 계면활성제, HOC의 양에 따른 선택도와는 다른 형태를 보인다. 활성탄 농도가 낮은 경우 선택도가 8 정도에서 유지되다가 0.017 kg/L 부근에서 급격한 증가를 보인 후 그 이상의 활성탄이 주입되면 선택도는 13으로 유지되는 결과를 보였다(Fig. 6c). 이러한 선택도의 급격한 증가는 활성탄 주입량 0.017 kg/L 이상에서 대부분의 계면활성제

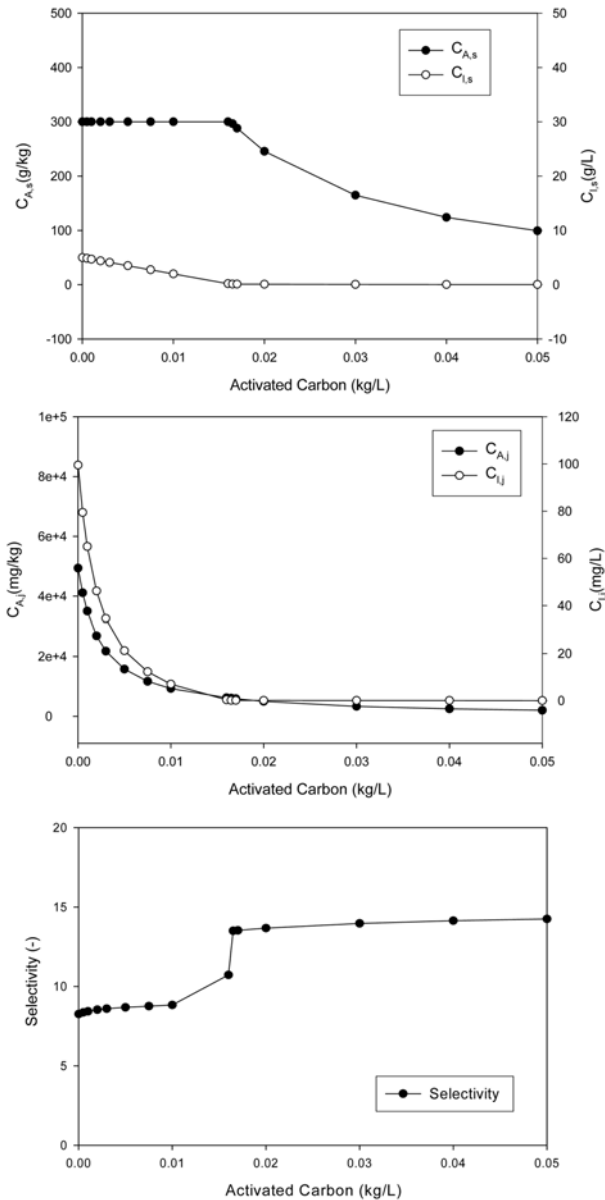


Fig. 6. Effects of activated carbons dosage at 5 g Triton X-100/L and 100 mg phenanthrene/L. (a) surfactant partitioning, (b) phenanthrene partitioning, (c) selectivity.

가 흡착 상으로 존재하여 상대적으로 액상 농도가 낮아지기 때문이다(식 22). 선택도를 통한 최적의 활성탄 주입량은 선택도가 13정도가 되는 0.017 kg/L로 정할 수 있다. 이보다 많은 활성탄 주입으로 약간의 선택도 증가를 기대할 수 있지만 다량의 계면활성제가 흡착됨으로 전체 계면활성제 재사용량을 줄어든게 하는 역효과를 낼 수 있다. 따라서 활성탄의 주입량이 증가하더라도 계면활성제 재사용량의 증가와 선택도의 큰 증가를 동시에 기대하기 어려우므로 적절한 활성탄 주입량을 결정하여야 한다.

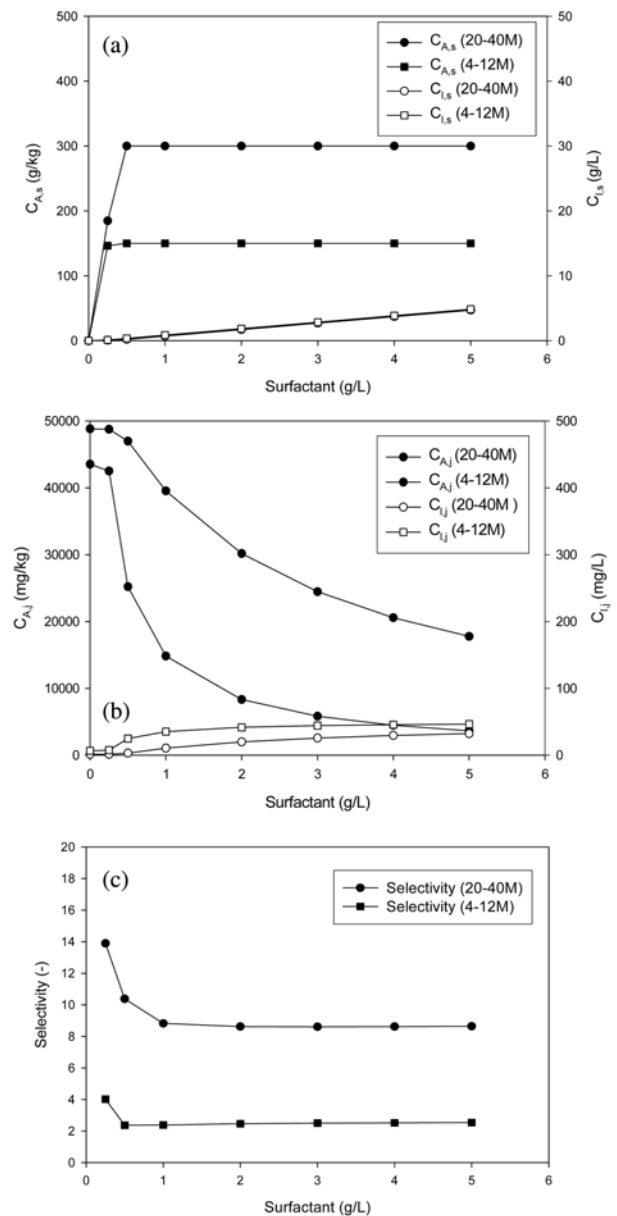


Fig. 7. Effects of particle size of activated carbons with various surfactant concentration at 1 g activated carbon/L and 20 mg phenanthrene/L. (a) surfactant partitioning, (b) phenanthrene partitioning, (c) selectivity.

4.6. 활성탄 입자 크기 영향

활성탄의 물리·화학적 특성은 최대 흡착 양을 비롯한 각종 파라미터들에 영향을 준다(Newcombe et al., 1997; González-García et al., 2001). 본 실험에서는 활성탄의 물리·화학적 특성에 따른 계면활성제와 HOC의 분배를 보기 위해 비표면적과 기공부피(pore volume)가 서로 다른 20-40 메쉬 활성탄과 4-12 메쉬 활성탄을 비교하여 전산 모사하였다. 전산 모사 시 조건은 20 mg phenan-

threne/L과 1 g 활성탄/L에서 계면활성제의 주입량에 따라 조사하였으며 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 계면활성제 분배(Fig. 7a)는 4-12 메쉬 활성탄의 경우 흡착되는 계면활성제의 양이 20-40 메쉬 활성탄에 비해 적어 보다 낮은 계면활성제 주입량에서 CMC(s)에 다다른 것을 볼 수 있다. Phenanthrene의 분배(Fig. 7b)는 20-40 메쉬의 활성탄이 4-12 메쉬의 활성탄에 비해 훨씬 많은 phenanthrene을 흡착하는 것으로 나타났다. 이는 본 연구에서 사용한 각 활성탄의 비표면적과 기공크기에 따른 것으로 판단되며 비표면적과 기공이 많이 발달할수록 높은 Triton X-100과 phenanthrene의 흡착을 보이고 있는 것으로 판단된다. 각 활성탄의 선택도 값의 결과에서도(Fig. 7c) 각 활성탄 모두 1보다 높은 선택도를 나타내어 계면활성제 용액으로부터 phenanthrene을 효과적으로 분리하고 있음을 알 수 있으며 이 또한 활성탄의 비표면적과 기공이 잘 발달한 활성탄이 Triton X-100 용액으로부터 phenanthrene을 선택적으로 잘 분리하고 있음을 알 수 있다. 따라서 계면활성제 용액으로부터 오염물질을 선택적으로 잘 분리하기 위해서 즉, 높은 선택도를 나타내기 위해서는 비표면적과 기공이 잘 발달한 활성탄을 사용하는 것이 효과적이라 판단할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 소수성 오염물질로 오염된 토양을 복원하기 위해 계면활성제를 사용한 토양 세척공정에서 활성탄을 이용하여 계면활성제를 재사용하고자 하는 개념을 도입하였다. 이 때 계면활성제/HOC/물 계에 주입된 활성탄에 의해 변화된 계면활성제와 HOC의 평형관계를 통해 이들 물질의 분배를 예측하는 모델을 개발하여 전산모사하였다. 개발된 모델을 통해 초기 계면활성제와 HOC의 농도, 주입된 활성탄의 양 그리고 활성탄의 종류에 따른 영향을 액상과 흡착상의 농도 및 선택도 값을 비교하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 계면활성제 재사용을 위한 공정에 활성탄을 사용하였으며 다양한 전산모사 결과 1보다 높은 선택도 값을 얻을 수 있어 활성탄을 이용한 선택적 분리가 가능함을 확인할 수 있었다.
2. 동일한 양의 활성탄과 HOC의 조건하에서 계면활성제의 영향을 살펴 본 결과 낮은 계면활성제 농도에서 높은 선택도 값을 얻었으며 적정농도 이상에서는 선택도 값의 변화가 거의 없었다.
3. 초기 HOC의 농도에 따른 선택도 변화는 계면활성제

양에 비해 미미한 것으로 판단된다. 따라서 적절한 계면활성제의 농도를 유지하는 것이 계면활성제의 재사용을 높이는 방법으로 사료된다.

4. HOC의 양과 계면활성제의 양이 동일한 상태에서 활성탄의 주입량에 따른 전산모사 결과, 계면활성제의 흡착량이 최대흡착량 이하가 되는 활성탄 주입량에서 큰 선택도의 증가를 볼 수 있었다. 그러나 과도한 활성탄의 첨가는 선택도 증가 효과를 얻을 수 없는 것으로 확인되었다.

5. 활성탄의 크기에 따른 선택적 흡착정도를 살펴본 결과 입자의 크기가 작을수록 높은 선택도를 나타내고 있다. 이는 활성탄의 비표면적과 기공분포에 따른 결과로 예상할 수 있으며 비표면적과 기공이 잘 발달한 활성탄 일수록 계면활성제 용액으로부터 오염물질을 선택적으로 잘 분리할 수 있을 것이라 판단된다.

6. 본 연구에서 개발된 모델 프로그램은 오염도양 세척 후 발생하는 세척수내의 계면활성제와 HOC를 효과적으로 분리하기 위한 공정을 모사한 것으로 실제의 복잡한 실험을 수행하기 이전 단계에서 간단한 실험을 통해 얻은 파라미터를 활용하여 계면활성제와 HOC의 분배를 예측하고 활성탄 주입량 등을 결정하기 위해 활용될 수 있을 것이다.

사 사

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

사 용 부 호

$C_{A,j}$: concentration of HOC sorbed to activated carbon (mg j/kg carbon)

$C_{A,s}$: 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)

$C_{l,ini,j}^I$: concentration of HOC in initial aqueous pseudo-phase (mg j/L liquid)

$C_{l,j}$: concentration of HOC dissolved in liquid phase (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)
 $C_{l,mom}$: 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)
 $C_{t,s}$: 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 activated carbon exists (g surfactant/L liquid)
 $f_{c,m}$: weight fraction of carbon in surfactant molecule (g carbon/g molecule)
 $f_{oc,s}$: organic carbon fraction in original activated carbon (g organic/g carbon)
 $f_{oc,s}^*$: organic carbon fraction in activated carbon after sorption of chemicals (g organic carbon/g carbon)
 $f_{A/l}$: fraction of activated carbon in liquid (kg carbon/L liquid)
 $K_{d,cmc}$: carbon-phase/aqueous-pseudo-phase partition coefficient of HOC for carbon/ aqueous system at $CMC(s)$ (L liquid/kg carbon)
 K_d : partition coefficient of HOC between activated carbon liquid (L liquid/kg carbon)
 $K_{d,s}$: partition coefficient of surfactant between activated carbon and liquid at sub-CMC (L liquid/kg carbon)
 $K_{d,subcmc}$: partition coefficient of HOC between activated carbon and liquid at sub-CMC (L liquid/kg carbon)
 K_m : micellar phase/aqueous-pseudo-phase partition coefficient of HOC(-)
 \bar{m}_{mic} : mole of surfactant in micelle form in system (mol surfactant)
 m_{tot} : total mass of surfactant in system (g surfactant)
 MSR : molar solubilization ratio (mol j/ mol surfactant)
 $\bar{n}_{aq,j}$: mole of HOC in aqueous phase of activated carbon/aqueous system (mol j)
 $\bar{n}_{sorb,j}$: mole of HOC in sorbed phase activated carbon/aqueous system (mol j)
 $\bar{n}_{mic,j}$: mole of HOC in micellar phase of system

after addition of surfactant (mol j)
 Q_{max} : concentration in activated carbon sorbed surfactant at CMC (g surfactant/kg carbon)
 S : selectivity (-)
 S_o : 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)
 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 activated carbon organic matter as sorbent (-)
 ω_A : weight of activated carbon (kg carbon)
 v_{aq} : volume of aqueous solution in system (L liquid)

참 고 문 헌

- 안치규, 김영미, 우승한, 박종문, 2006, 활성탄을 이용한 Triton X-100 용액에서의 phenanthrene의 선택적 흡착에 관한 연구, 한국지하수도양환경, **11**(2), 13-21.
- 우승한, 박종문, 2003, 오염토양 세척공정에서 모델링을 통한 최적 계면활성제의 선별, 한국지하수도양환경, **8**(3), 61-73.
- An, Y.J., 2001, Photochemical treatment of a mixed PAH/surfactant solution for surfactant recovery and reuse, *Environ. Prog.*, **20**(4), 240-246.
- 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.
- Crittenden, J.C., Luft, P., Hand, D.W., Oravltz, J.L., Loper, S.W., and Ari, M., 1985, Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory, *Environ. Sci. Technol.*, **19**(11), 1037-1043.
- 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.
- Edwards, D.A., Liu, Z., and Luthy, R.G., 1994a, Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems, *J. Environ. Eng.*, **120**, 5-22.
- Edwards, D.A., Liu, Z., and Luthy, R.G., 1994b, Experimental data and modeling for surfactant micelles, HOCs, and soil, *J. Environ. Eng.*, **120**, 23-41.

- Edwards, D.A., Adeel, Z., and Luthy, R.G., 1994c, Distribution of nonionic surfactant and phenanthrene in a sediment/aqueous system, *Environ. Sci. Technol.* **28**(8), 1550-1560.
- González-García, C.M., González-Martín, M.L., Gómez-Serrano, V., Bruque, J.M., and Labajos-Broncano, L., 2001, Analysis of the adsorption isotherms of a non-ionic surfactant from aqueous solution onto activated carbons, *Carbon*, **39**, 849-855.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., and Scott, T.A., 1979, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Res.*, **13**, 241-248.
- 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.
- Li, J.-L. and Chen, B.-H., 2002, Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants, *Chem. Eng. Sci.* **57**, 2825-2835.
- Liu, Z., Edwards, D.A., and Luthy, R.G., 1992, Sorption of non-ionic surfactant onto soil, *Water Res.*, **26**, 1337-1345.
- Lowe, D.F., Oubre, C.L. and Ward, C.H., 1999, *Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation: A Technology Practices Manual*, Lweis Publishers.
- Lowe, D.F., Oubre, C.L., and Ward, C.H., 2000, *Reuse of Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation*, Lweis 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.
- Park, J.-W. and Boyd, S.A., 1999, Sorption of chlorobiphenyls in sediment-water systems containing nonionic surfactants, *J. Environ. Qual.*, **28**, 945-952.
- Riser-Roberts, Eve, 1998 *Remediation of Petroleum Contaminated Soils: Biological, Physical, and Chemical Processes*, Lewis Publishers.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, D.M., 1993, *Environmental Organic Chemistry*, John, Wiley & Sons, New York.
- Sellers, K, 1999, *Fundamentals of Hazardous Waste Site Remediation*, Lewis Publishers.
- Shuler, M.L. and Kargi F., 2002, *Bioprocess Engineering: Basic concepts*. 2nd Eds., Prentice Hall, NJ. p. 343-349.
- Urano, K., Saito, M., and Murata, C., 1984, Adsorption of surfactants on sediments *Chemosphere*, **13**(2), 293-300.
- Volkering, F., Breure, A.M., and Rulkens, W.H., 1998, Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation, *Biodegradation*, **8**, 401-417.
- Walters, R.W. and Luthy, R.G., 1984, Equilibrium adsorption of polyaromatic hydrocarbons from water onto activated carbon, *Environ. Sci. Technol.* **18**(6), 395-403.
- West, C.C. and Harwell, J.F., 1992, Surfactant and subsurface remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(12), 2324-2330.
- Zheng, Z. and Obbard, J.P., 2002, Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system, *Water Res.*, **36**, 2667-2672.