# 계면활성제 재사용을 포함한 토양 세척 공정의 전산모사 평가

안치규<sup>1</sup> · 우승한<sup>2</sup>\* · 박종문<sup>3</sup>\*

'포항공과대학교 환경공학부, '국립한밭대학교 화학공학과, '포항공과대학교 화학공학과/환경공학부

# Process Evaluation of Soil Washing Including Surfactant Recovery by Mathematical Simulation

Chi Kyu Ahn<sup>1</sup> · Seung Han Woo<sup>2\*</sup> · Jong Moon Park<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>School of Environmental Science and Engineering, POSTECH <sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Hanbat National University <sup>3</sup>School of Environmental Science and Engineering/Department of Chemical Engineering, POSTECH

#### ABSTRACT

A surfactant recovery and reuse process by selective adsorption with activated carbon was proposed to reduce surfactant cost in a soil washing process. Mathematical model simulation was performed for the whole process, which consists of soil washing, soil recovery, and soil re-washing. The optimal range of surfactant dosage was 6~10-fold critical micelle concentration in soil. The efficiency of surfactant reuse process was decreased with increasing the dosage of activated carbon. Effectiveness factor for activated carbon significantly altered the efficiency of the reuse process unlike effectiveness factor for soil. Total requirement of surfactant was reduced to 20-30% with the reuse process compared to the conventional soil washing process. The contamination of wastewater after soil washing was reduced with the reuse process. This mathematical model can be used to estimate performance of the whole process of soil washing including surfactant recovery and to obtain optimal ranges of operating conditions without extra labor-intensive experimental works.

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

#### 요 약 문

오염 토양 세척 공정에서의 계면활성제 비용을 줄이기 위해 활성탄을 이용한 선택적 흡착을 통해 계면활성제의 회 수와 재이용 공정을 제안하였다. 본 연구에서는 토양 세척 공정, 계면활성제 회수 공정, 계면활성제 재이용에 의한 토양 재세척 공정으로 구성된 전체 공정에 대한 전산모사를 수행하여 운전변수에 대한 영향을 분석하였다. 계면활성 제 첨가량은 미셀 생성 농도의 6-10배 정도가 최적이었으며, 활성탄 첨가량이 너무 많을 경우 계면활성제 재이용 효 율이 감소하는 결과를 얻었다. 토양 흡착 효율 인자는 세척 공정에 크게 영향을 미치지 않는 반면, 활성탄 흡착 효 율 인자는 회수 공정에 큰 영향을 미칠 수 있었다. 계면활성제 회수 및 재이용 공정을 적용할 경우 기존 세척 공정 에 비해 계면활성제 요구량을 20-30% 수준으로 줄일 수 있을 것으로 보이며 발생하는 폐수에서의 오염도도 크게 줄 일 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구에서 개발된 모델을 통해 실제 복잡한 실험 이전 단계에서 전체 공정의 성능을 예측할 수 있으며 다양한 운전조건을 모사하여 최적의 운전조건을 도출하기 위한 기본적인 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

주제어: 활성탄, 모델링, 토양 세척, 계면활성제 재사용

<sup>\*</sup>Corresponding author : shwoo@hanbat.ac.kr, jmpark@postech.ac.kr 원고접수일 : 2007.9.8 게재승인일 : 2007.10.27 질의 및 토의 : 2008.4.30 까지

# 1. 서 론

다환 방향족 탄화수소(PAH; polycyclic aromatic hydrocarbon)는 여러 개의 벤젠 링이 연결된 구조를 가진 화 합물질로 유기물의 불완전 연소, 산불, 화석 연료의 사용 등으로 자연계에 방출된다. 자연계에 방출된 이들 물질은 강우나 흡착 등에 의해 최종적으로 토양에 침착되고 지하 수 및 토양을 오염시켜 인체 및 생물체에 영향을 주게 된다. 이들은 독성, 돌연변이성, 발암성 등의 성질을 가지 고 있으며 특히, 물에 대한 용해도가 매우 낮아 토양입자 와 강한 결합을 형성하고 이로 인해 장기적으로 영향을 주게 된다(Cerniglia, 1992).

현재 다환 방향족 탄화수소로 오염된 토양을 복원하기 위해 생물학적인 방법, 물리화학적인 방법 등 다양한 방 법들이 사용되고 있으며 물리화학적 방법의 하나인 토양 세척 공정은 빠르고 효과적으로 다환 방향족 탄화수소로 오염된 토양을 복원할 수 있는 기술로 알려져 있다 (USEPA, 1991; Riser-Roberts, 1998; Deshpande et al., 1999; Lowe et al., 2000; Woo et al., 2004). 이 기술 은 다환 방향족 탄화수소와 같은 소수성 물질을 용해시키 기 위해 계면활성제를 주로 사용하게 되며 이때 사용한 계면활성제는 소수성 부분과 친수성 부분을 한 분자 내에 가지고 있는 독특한 구조를 하고 있어 다환 방향족 탄화 수소와 같은 소수성 물질의 용해도를 증가시킬 수 있게 된다. 이들 계면활성제 중 특히, 비이온성 계면활성제는 비교적 독성이 낮고, 생물학적인 분해가 가능하며 미셀을 형성하기 시작하는 농도인 임계미셀농도(CMC; critical micelle concentration)가 낮기 때문에 토양 세척 공정에 주로 사용되고 있다(Jafvert, 1996; Deshpande et al., 1999; Mulligan et al., 2001). 계면활성제를 이용한 토양 세척 공정은 일반적으로 계면활성제의 사용량이 많을수록 높은 세척 효율을 거둘 수 있지만 계면활성제 사용으로 인한 공정비용의 상승을 반드시 고려해야 한다(Anderson, 1993). 따라서 토양 세척 공정에 사용한 계면활성제는 적 절한 방법을 통하여 오염물질과 분리하여 재사용하는 것 이 보다 경제적이다. 토양 세척 후 계면활성제를 재이용 하는 방법은 한외여과, 침전, 광분해 기술 등이 알려져 있 다(Ang and Abdul, 1994; Lipe et al., 1996; Vanjara and Dixit, 1996; An, 2001). 그러나 이들 방법들은 분리 하고자 하는 오염물질의 특성에 따라 이들 기술의 적용에 제한이 있으므로(Lowe et al., 2000) 이를 극복하기 위한 대체 기술이 필요한 실정이다.

최근 활성탄을 이용한 계면활성제 용액으로부터 오염물

질을 선택적으로 분리하여 계면활성제를 재사용하는 방법 이 시도되었으며, 오염물질과 계면활성제를 포함하는 모 델 수용액을 이용한 흡착 특성을 조사한 결과, 활성탄을 이용하여 오염물질을 계면활성제 용액으로부터 효과적으 로 분리할 수 있음을 확인하였다(안치규 외, 2006a). 이를 비탕으로 하여 계면활성제 재사용 공정을 모시할 수 있는 수학적 모델을 개발하여 계면활성제 회수 시스템을 수학 적으로 해석할 수 있었다(안치규 외, 2006b). 그러나 세척 공정과 회수 시스템을 동시에 포함하여 전체 공정을 고려 할 경우 계면활성제의 농도, 오염물질의 농도, 활성탄 농 도 등의 복합적인 변수에 따라 세척 공정과 회수 공정 각각 및 전체 공정의 효율이 달라질 수 있다. 이와 같이 실험적으로 모든 변수를 조시하기에는 방대한 실험을 필 요로 할 뿐만 아니라 전체 공정에 대한 통합적 이해를 하기에는 부족한 면이 있다. 따라서 본 연구에서는 각 시 스템에서의 흡착 실험을 통해 얻은 파라미터를 이용해 전 체 공정의 성능을 예측할 수 있는 수학적 모델을 개발하고 이를 이용해 전체 공정의 효율성을 평가하는 것을 목표로 하였다. 본 연구에서는 이전의 연구를 통해 개발된 모델 시 스템에 실제 토양 세척으로부터 얻은 인자를 적용하고 토 양 세척공정을 모사하는 모델과 활성탄을 이용한 선택적 흡착을 모시하는 모델을 하나로 묶어 전체 공정에 대한 전 산 모사를 수행하였다. 이에 따라 계면활성제 재사용 공정 의 도입에 따른 계면활성제 사용량의 변화를 예측하여 계 면활성제 재사용 공정의 타당성을 제시하고자 하였다.

# 2. 공정의 구성과 수학적 모델

전체 공정은 토양 세척 공정과 계면활성제 회수(선택적 흡착) 공정의 2가지 단위 공정으로 구성하였다. 일반적인 토양 세척공정은 토양세척공정과 이때 발생한 세척수의 처리를 위한 공정으로 나뉘게 된다(USEPA, 1991). 본 연 구에서는 세척수를 처리하기 위한 공정을 활성탄을 통한 선택적 흡착 공정으로 대체하였으며 전체적인 공정도는 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 즉, 선택적 흡착 공정을 통해 계면활성제 용액으로부터 오염물질을 선택적으로 흡착 제 거하고 분리된 계면활성제를 토양세척공정에 다시 사용하 고자 하는(Flow ⑦) 공정이다. 따라서 재이용 공정을 사 용할 경우 폐수 발생량은 감소하는 대신 오염물질을 포함 하는 활성탄 폐기물이 생성된다.

이상의 2가지 단위 공정은 기본적으로 물/계면활성제/오 염물질/흡착제로 구성된 시스템이며 흡착제는 토양 세척 일 경우 토양, 계면활성제 화수 공정에서는 활성탄이 된



Fig. 1. Schematic diagram of soil washing process with surfactant recovery unit by activated carbon.



Fig. 2. Distribution of HOC and surfactant in adsorption process by adsorbent.

다(Fig. 2). 따라서 두 시스템은 동일한 수학적 분배 모델 로 구성하였으며 기존의 토양 세척 시스템의 수학적 모델 (Edwards et al., 1991; Liu et al., 1992; 안치규 외, 2006b)의 틀을 사용하였다. 토양 세척 과정을 모사하는 모델식의 구성은 소수성 유기물질(HOC; hydrophobic organic chemical)의 분배와 계면활성제의 분배를 고려하 여 토양 세척 과정에서는 HOC/토양, 계면활성제/토양, HOC/계면활성제 그리고 HOC/계면활성제/토양의 4단계로 나누어 구성하였으며 선택적 흡착 과정에서도 이와 유사 한 계인 HOC/활성탄, 계면활성제/활성탄, HOC/계면활성 제 그리고 HOC/계면활성제/활성탄의 4단계로 나누어 각 각 구성하였다. 이들 각각의 구성 식들은 각 물질 간 평 형상태에서의 농도분배를 고려한 물질 수지식을 사용하였 다. 각 단계에 사용된 구성식들은 Table 1에 요약하여 정 리하였다. 이상의 각 단계에 해당하는 모델식들에 대한 세 부 가정은 이전에 수행된 연구와 같다(안치규 외, 2006b). 전체 공정의 전산 모사 시 1단계(세척 공정) 시스템을 계 산하고 이로부터 얻어진 결과 값들을 입력변수로 하여 2 단계(계면활성제 회수 공정) 시스템을 계산하고 다시 이 로부터 얻어진 결과를 입력 변수로 하여 1단계(세척 공정)

Journal of KoSSGE Vol. 13, No. 1, pp. 32~42, 2008

시스템의 재이용 공정을 계산하였다.

본 연구에서 전산 모사 시 고려한 사항은 토양 세척에 서 계면활성제 농도에 따른 토양 세척 효율 및 흡착 효 율 인자(effectiveness factor, ε)의 영향을, 선택적 흡착에 서는 활성탄의 주입량과 이에 따른 영향 그리고 액상 오 염물질의 농도에 따른 선택적 흡착에 대한 영향이다. 여 기서 흡착 효율 인자는 Table 1의 식 10-1과 10-2에 나 타낸 바와 같이 토양 탄소 함량 또는 활성탄 탄소와 비 교하여 흡착된 계면활성제 탄소에 의한 상대적인 흡착도 를 나타내는 것으로 이 값이 1보다 클 경우 흡착제 탄소 보다 더 효율적으로 흡착에 기여한다는 것을 의미한다. 실 제로 흡착 효율인자는 토양의 경우 5-26 정도의 값을 나 타내는 연구 결과도 있다(Edwards et al., 1994). 이와 같이 토양 등의 흡착제에 흡착된 계면활성제에 흡착 효율 인자의 값이 변하며 이 과정을 통해 오염물질의 분배에 큰 영향을 주게 된다. 즉, 흡착 효율 인자의 값이 높을수 록 토양과 활성탄에 대한 오염물질의 흡착 경향이 강하다 는 것을 의미한다.

### 3. 재료 및 방법

#### 3.1. 흡착 실험

본 연구에서 사용한 토양은 POSTECH 운동장에서 채 취한 토양으로 풍건시킨 후 0.5 mM 표준체를 이용하여 준비하였다. 토성은 비중계법(hydrometer)을 사용하였으며 (Foth, 1990), pH는 토양과 증류수를 20%(w/v %)로 하 여 혼합한 후 2시간 정치시킨 후 pH 미터(Orion)를 이용 하여 측정하였다. 유기물 함량은 550°C에서 2시간 동안 유기물을 태운 전후의 무게 차이를 이용하여 구하였다. 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 pH 는 7.85로 중성을 나타내었으며 유기물 함량은 1.15 ± 0.01%로 나타났다.

사용한 활성탄은 Darco 20-40 메쉬의 활성탄을 시그마 로부터 구입하였으며 이를 증류수(Milli-Q, >18 MΩ)로 수차례 세척하여 이물질을 제거한 후 80°C에서 48시간 이상 건조시킨 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 활 성탄의 물리적 특성 등에 관한 세부적인 실험은 이전의 연구와 동일하다(안치규 외, 2006a).

모델의 구현 시 필요한 파라미터들을 구하기 위해 Triton X-100과 phenanthrene(PHE)의 토양에 대한 흡착 실험을 수행하였다. 토양에 대한 PHE의 흡착 실험은

Table 1. Summary of model equations for soil washing and surfactant recovery processes

System	Equation			
PHE/Soil or AC system	Soil washing	$C_{t,j, soil} = C_{aq,j, soil} + f_{soil/l} C_{soil,j}$	1-1	
		$C_{soil, j} = K_{d, soil} C_{aq, j, soil}$	2-1	
	Selective adsorption	$C_{t,j,AC} = C_{aq,j,AC} + f_{AC/l} C_{AC,j}$	1-2	
		$C_{AC,j} = K_{d,AC} C_{aq,j,AC}$	2-2	
Surfactant/Soil or AC system	Soil washing	$C_{l, surf, soil} = C_{l, mon, soil} + C_{l, mic, soil} + f_{soil/l} C_{soil, surf}$	3-1	
		$CMC(s)_{soil} = f_{soil/l} + Q_{\max, soil} + CMC_{soil}$	4-1	
	Selective adsorption	$C_{l, surf, AC} = C_{l, mon, AC} + C_{l, mic, AC} + f_{AC/l} C_{AC, surf}$	3-2	
		$CMC(s)_{AC} = f_{AC/l} + Q_{\max, AC} + CMC_{AC}$	4-2	
		$C_{l, mic} = C_{l, surf} - CMC(s)$	5	
		$C_{l,mon} = CMC$ (if $C_{t,suff} \ge CMC(s)$ )	6	
		$C_{l,mic} = 0$ (if $C_{l,surf} < CMC(s)$ )	7	
PHE/Soil or AC 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	
PHE/Surfactant/Soil or AC system	Soil washing	$f^*_{oc, soil} = f_{oc, soil} + \varepsilon_{soil} Q_{\max, soil} MW_{surf} f_{c, surf}$	10-1	
		$K_{d,cmc} = K_{d,soil} \left(\frac{S_w}{S_{cmc}}\right) \left(\frac{f_{oc,soil}^*}{f_{oc,soil}}\right)$	11-1	
		$f^*_{oc,AC} = f_{oc,AC} + \varepsilon_{soil} Q_{max,AC} M W_{surf} f_{c,surf}$	10-2	
	Selective adsorption	$K_{d,cmc} = K_{d,AC} \left(\frac{S_w}{S_{cmc}}\right) \left(\frac{f_{oc,AC}^*}{f_{oc,AC}}\right)$	11-2	
Mass balance	Soil washing	$\overline{C}_{aq,j}^{I} + f_{soil/l} \overline{C}_{soil,j}^{I} = \overline{C}_{aq,j}^{II} + \overline{C}_{mic,j}^{II} + f_{soil/l} \overline{C}_{soil,j}^{II}$	12-1	
	Selective adsorption	$\overline{C}^{III}_{aq,j} + f_{AC/l} \overline{C}^{III}_{AC,j} = \overline{C}^{IV}_{aq,j} + \overline{C}^{VI}_{mic,j} + f_{AC/l} \overline{C}^{VI}_{AC,j}$	12-2	

PHE가 포화로 용해된 용액 100 mL에 0-5 g 의 토양을 주입하고 회전식 교반기를 이용하여 150 rpm, 상온에서 48시간 동안 충분한 흡착이 이루어지도록 하였다. 또한 토 양에 대한 Triton X-100의 흡착은 Triton X-100의 농도 를 0-1.0 g/L로 제조한 후 Triton X-100 용액 100 mL에 0-15 g의 토양을 주입하여 회전식 교반기를 이용 150 rpm, 상온에서 48시간 동안 흡착이 일어나도록 하였다. PHE 및 Triton X-100의 흡착이 끝난 후 토양의 미세입자를 제거하기 위해 PTFE syringe filter(13 mM, 0.45 µM, Whatman)를 사용하였으며, 그 여액을 UV 검출기가 달린 고성능 액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography; HPLC; Dionex, USA)를 사용하여 Triton X-100과 PHE를 각각 230 nM와 250 nM 파장에서 분석하 였다. 이때 분석 조건은 역상칼럼인 SUPELCOSIL LC-PAH(150 mM × 4.6 mM, particle size 5 µM) 칼럼을 사용 하였고 유동상(85% 아세토니트릴과 15% 증류수)은 1.5 mL/min으로 흘려주었다.

#### 3.2. 전산 모사

본 연구에서 수행한 전산모시는 HOC/토양/계면활성제 가 포함된 계(토양세척과정)와 HOC/활성탄/계면활성제가 포함된 계(선택적 흡착)에 대한 두 가지 모델을 각각 대 상으로 하였다. 두 가지 계에 대한 모델 적용 시에는 각 각의 물질 즉, 계면활성제와 HOC의 토양과 활성탄에 대 한 평형상태에서의 농도분배를 고려하여 전산모사를 수행 하였다. 모델의 구현은 Microsoft 사의 EXCEL Worksheet를 사용하였는데 실제 토양과 활성탄을 사용한 흡착 실험을 통해 얻은 파라미터를 사용하였으며 그 이외의 파 라미터들은 문헌을 통해 얻은 값들을 사용하였다(Edwards et al., 1991). 모델 구현 시 사용한 계면활성제는 낮은 독성과 생물학적인 분해가 가능하여 토양 세척 공정에 많 이 사용되는 비이온성 계면활성제(Edwards et al., 1991; Deshpande et al., 1999) 중 Triton X-100을 사용하였으 며 HOC로는 다환 방향족 탄화수소의 하나인 phenanthrene(PHE)을 사용하였다. 전산모사를 수행한 변수는 토

Parameter	Value	Parameter	Value
Soil mass (kg)	1	$K_m$ (-)	$1.44 \times 10^4$ a
C <sub>soilj,ini</sub> (mg/kg)	200	f <sub>oc,soil</sub> (kg C/kg soil)	0.0115
$f_{soil/l}$ (kg soil/L)	0.1	$f_{oc,AC}$ (kg C/kg GAC)	0.903
$f_{AC/l}$ (kg AC/L)	0 - 0.01	$K_{ow}$ (L water/L octanol)	$10^{4.57}$ a
$C_{t,surf}$ (g/L)	0 - 10	$K_{d,soil}$ (L/kg soil)	35.1
CMC (g/L)	0.106 <sup>a</sup>	$K_{d,AC}$ (L/kg GAC)	$5.0  imes 10^4$
$S_w$ (mg/L)	1.0	Qmax,soil (g TX/kg soil)	1.0
$S_{cmc}$ (mg/L)	1.3	$Q_{max,AC}$ (g TX/kg GAC)	301
$f_{c,surf}$ (g C/g surfactant)	0.634		

Table 2. Summary of model parameters

<sup>a</sup>: from the reference (Edward et al., 1991)

양 세척 과정에서는 계면활성제의 주입량과 토양에 대한 흡 착 효율 인자를 선택적 흡착과정에서는 활성탄의 주입량과 초기 PHE의 농도 그리고 활성탄에 대한 흡착 효율 인자로 하였다. 모델의 구현시 필요한 주요 파라미터들은 Table 2 에 나타내었으며 전산모사와 관련된 기본적인 사항들은 이 전의 연구에서 사용한 값들과 같다(안치규 외, 2006b).

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. Triton X-100과 phenanthrene의 흡착

활성탄과 토양 각각에 대하여 Triton X-100의 흡착량은 계면활성제의 평형농도가 약 0.4 g/L 이상에서 더 이상의 흡착이 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 비이 온성 계면활성제의 일반적인 흡착 특성으로 실리카(Levitz, 2002), 토양(Liu, et al., 1992; Zheng and Obbard, 2002), 활성탄(Gonzlez-Garca et al., 2001) 등에서 보이는 특성 과 유시하다. 따라서 본 모델에서는 계면활성제의 최대 흡 착량을 토양과 활성탄에 대해서 각각 1.0 g-TX/kg-soil, 301 g-TX/kg-AC을 사용하였다(Table 2). PHE의 경우 선 형의 등온 흡착식으로 표현 될 수 있었으며(안치규 외, 2006a), 사용한 분배 계수는 토양 및 활성탄에 대해 각각 35.1 L/kg-soil과 5.0 × 10<sup>4</sup> L/kg-AC로 나타났다. 활성탄에 대한 PHE의 흡착 분배계수가 Triton X-100의 흡착 분배 계수에 비해 훨씬 크기 때문에 이론적으로 활성탄을 이용 하여 PHE를 선택적으로 흡착할 수 있다는 것을 예상할 수 있다(안치규 외, 2006a).

### 4.2. 계면활성제 주입량의 영향

계면활성제 주입량에 따른 토양 세척 효과와 계면활성 제 회수 공정, 재이용에 의한 토양 재세척 공정의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 계면활성제의 경우, 특정 농도

Journal of KoSSGE Vol. 13, No. 1, pp. 32~42, 2008

(CMC(s), 0.5 g/L) 이하의 계면활성제 주입량에서는 지속 적으로 흡착이 일어나고 CMC(s) 이상의 주입량에서는 더 이상의 흡착이 일어나지 않으며 주입되는 계면활성제 양 에 비례하여 액상의 계면활성제 농도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 한편 액상 PHE의 농도는 CMC(s) 이하에서는 거의 추출되지 않으나 CMC(s) 이상으로 계면활성제의 양 이 증가할수록 추출량이 급격하게 증가하다가 유지되는 경향을 볼 수 있다. 이와 같이 토양에 흡착되는 계면활성 제의 양으로 인해 순수 용액에서 계면활성제의 CMC(0.1 g/L) 보다 큰 농도인 0.5 g/L 이상에서 PHE의 용해 현상 이 발생한다. 실제 토양 세척 시 CMC(s) 이하로 계면활 성제가 존재할 경우 계면활성제는 토양에 흡착된 오염물 질에 계면활성제의 소수성 부분이 집중적으로 흡착되고 흡착된 계면활성제는 토양의 친수성 부분과 작용하여 계 면활성제/오염물질/토양 순으로 흡착된 것을 오염물질/계 면활성제/토양의 순서로 바꾸게 된다. 이 과정을 통해 오 염물질은 토양 입자로부터 탈착된다(Deshpande et al., 1999). 이후 지속적으로 주입되는 계면활성제에 의해 용 액 상에 미셀이 형성되어 오염물질의 용해도가 급격하게 증가하여 높은 토양 세척 효율을 거둘 수 있게 된다. 한 편 계면활성제 첨가량을 약 2g/L에서 10g/L 정도로 증 가시켜도 추출량이 크게 증가하지 않는 결과를 통해 토양 세척 과정에 너무 많은 계면활성제를 주입할 경우 첨가량 대비 추출 효과가 감소할 수 있음을 알 수 있다. 이와 같이 고농도의 계면활성제를 첨가할 경우에는 계면활성제 의 효율성이 저하되기 때문에 계면활성제의 재이용 과정 이 반드시 필요함을 알 수 있다.

Edwards et al.,에 의하면 토양 세척 공정에서의 흡착 효율 인자는 약 5-26 정도의 값을 가진다고 보고하고 있 다(Edwards et al., 1994). 기본적인 전산 모사 시 흡착 효율 인자를 1로 가정하였는데 실제 시스템에서는 흡착된



**Fig. 3.** Effect of surfactant dose on soil washing. (a) soil washing step, (b) surfactant recovery step (5 g AC/L,  $\varepsilon_{AC}$ = 1), (c) surfactant reuse step for soil washing.

계면활성제의 영향에 의해 오염 물질이 토양에 흡착하는 경향이 더 강하게 되고 결국 토양 세척 효율이 낮아지는 효과를 거두게 된다. 이러한 흡착 효율 인자의 변화를 반 영하기 위해 본 연구에서는 흡착 효율 인자 값을 1, 10, 20으로 변화시키면서 토양세척 모델에 대한 전산모사를 수행하였다. 예측되는 바와 같이 흡착 효율 인자의 값이 높아질수록 탈착되는 PHE의 양이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 한 가지 특징적인 것은 계면활성제 주입량이 CMC(s) 값보다 증가할수록 흡착 효율 인자의 영향이 감 소하는 것을 확인할 수 있다. 예를 들어 10 g/L 주입량에 서 액상 PHE의 농도 차이는 0.37 mg/L, 1 g/L 주입량에 서는 2.5 mg/L로 약 7배 정도 차이를 보인다. 이것은 실 제 토양 세척의 경우 CMC(s) 부근에서 토양에 흡착된 계면활성제의 배열이나 흡착 능력의 변화에 따른 변동성 이 크게 나타나게 될 것임을 의미한다. 그러나 CMC(s)보 다 매우 큰 농도로 계면활성제를 첨가할 경우 이러한 변 동성은 크게 줄어들 것으로 예상할 수 있다. 고농도의 계 면활성제 주입량에서 흡착 효율 인자의 영향이 감소하는 이유는 계면활성제 흡착량은 최대치 이후에는 더 이상 흡 착하지 않으므로, 액상 미셀 농도 대비 흡착 계면활성제 양이 줄어들고 이에 따른 영향이 감소하기 때문으로 판단 할 수 있다.

동일한 토양 세척 공정에 대해 토양 세척 후 용액을 계면활성제 회수를 위한 활성탄 흡착 공정에 적용한 결과 를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 예상할 수 있는 바와 같이 초기 계면활성제 주입량이 증가할수록 활성탄 흡착 이후 액상에 존재하는 계면활성제 농도는 증가하였다. 계면활 성제 농도가 상당히 낮은 경우(2 g/L 이하) 대부분의 계면 활성제가 활성탄에 흡착되어 화수하기 어려운 것을 볼 수 있다. 그러나 2 g/L 이상의 경우 첨기하는 계면활성제 양 에 비례하여 대부분을 회수할 수 있는데 이는 계면활성제 흡착량이 최대치 이상에서는 더 이상 흡착하지 않기 때문 이다. 이러한 현상은 계면활성제 재이용에 유리한 장점이 라고 할 수 있다. 한편 계면활성제 첨가량이 증기할수록 액상 PHE이 증가하는 기울기가 점차 감소하는데, 이로부 터 PHE 대비 계면활성제 회수 효율이 점차 증가함을 알 수 있다. 그리고 토양 세척 시 흡착 효율 인자는 활성탄 흡착 공정에서 PHE 흡착에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 이는 계면활성제 농도가 CMC(s)보다 상당히 클 경우 세척 효율에 미치는 영향이 적기 때문이다.

이와 같이 회수된 계면활성제 용액을 이용하여 토양을 재세척할 경우의 결과를 Fig. 3(c)에 나타내었다. 재세척 후 최종 토양에 잔류하는 PHE의 농도는 초기 계면활성제 주입량 3 g/L 이상에서 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나 과도한 계면활성제 주입은 전체 PHE의 제거율을 크게 향상시키지는 않았다. 이러한 전산 모사 결과는 계 면활성제의 적절한 농도 선정 기준을 제시할 수 있을 것 으로 판단된다. 예를 들어 CMC(s)는 0.5 g/L이나 이보다



**Fig. 4.** Effect of initial PHE concentration on surfactant recovery and reuse processes ( $D_s = 10$  g-TX/L,  $D_{AC} = 10$  g-AC/L). (a) surfactant recovery step, (b) surfactant reuse step for soil washing.

약 6-10배 정도 많은 3-5 g/L 정도가 가장 적당할 것으로 예측할 수 있다. 2 g/L 이하의 경우에는 1차 토양 세척 효율이 낮으며 2-3 g/L일 경우 계면활성제 회수 공정의 효율이 낮고 따라서 재세척 효율도 낮은 범위라고 할 수 있다. 한편 5 g/L 이상의 경우에는 여전히 계면활성제가 과도하게 액상에 존재하므로 낭비가 될 가능성이 있을 것 이다. 한편 이러한 범위에서 토양 세척에서의 흡착 효율 인자는 크게 영향을 미치지 않을 것임을 예상할 수 있다.

#### 4.3. 초기 오염농도의 영향

토양에 오염된 PHE의 초기 농도를 1,000 mg/kg까지 변화시킨 경우 계면활성제 회수와 재이용에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 계면활성제 회수 공정에서 활성탄 첨가량은 5 g/L로 동일하므로 계면활성제의 액상 농도는 초기 오염물질 농도와 관계없이 8.5 g/L로 일정하게 유지 되었다. 반면 PHE의 농도는 초기 농도가 증가할수록 선

Journal of KoSSGE Vol. 13, No. 1, pp. 32~42, 2008

형으로 비례하여 증가하였다. 특히 활성탄에의 흡착 효율 인자가 클수록 현저한 차이를 보이면서 액상 농도가 감소 하였다. 이는 흡착 효율 인자가 클 경우 계면활성제 회수 공정에서의 선택적 분리 정도 및 효율이 크게 증가할 수 있음을 의미한다. 계면활성제가 활성탄에 흡착할 경우 활 성탄 표면에 반조각 원기둥 형태의 표면 미셀을 형성할 수 있으며(Levitz, 2002) 이러한 경우 표면 미셀 내에 오 염물질이 흡착 또는 용해되어 오염물질의 흡착량이 크게 증기할 수 있다(Stigter et al., 1955). 이를 계면활성제의 표면 용해 현상이라고 하는데 이러한 현상은 흡착 효율 인 자를 크게 증가시킬 수 있으며 결과적으로 계면활성제 회 수 공정의 효율을 증가시키는 중요한 요인이 될 수 있다.

이와 같이 회수된 계면활성제 용액을 재이용하여 토양 을 재세척한 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 재세척 후 토양에 잔류하는 PHE 농도는 초기 농도와 선형으로 비례 하여 증가하였다. 이러한 결과는 초기 계면활성제 농도를 10 g/L로 충분히 첨가하였기 때문으로 판단된다. 그러나 오염물질의 농도가 매우 높은 경우 또는 계면활성제 농도 가 매우 낮은 경우에는 제한 요소로 작용하여 비선형 경 향이 나타날 수 있으므로 설계 시에 충분히 고려해야 할 것이다.

#### 4.4. 활성탄 첨가량의 영향

계면활성제 회수 공정에서 사용하는 활성탄 첨가량을 10 g/L까지 변화시킨 경우 계면활성제 회수와 재이용에 대 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 적절한 비교를 위해 초 기 PHE 농도를 100 mg/L, 계면활성제 초기 농도를 10 g/L로 고정시키고, 재세척 시 토양에서의 흡착 효율 인자 는 1로 가정하였다. 활성탄 첨가량이 증가할수록 계면활 성제 흡착량은 선형으로 비례하여 증가하였다. 이는 계면 활성제 흡착량이 최대치에서 더 이상 흡착하지 않고 일정 하기 때문이다. 활성탄의 양이 증가할수록 액상에 존재하 는 PHE 농도는 점차 감소하였다. 그러나 감소하는 기울 기도 점차 감소하여 활성탄 첨가량 대비 효율이 감소함을 알 수 있다. 특히 흡착 효율 인자가 클 경우 그러한 경 향이 현저하게 나타났다. 예를 들어 흡착 효율 인자가 100일 경우 활성탄 첨가량이 2g/L에서 PHE 제거율은 92% 정도이며 계면활성제 회수율은 95% 정도로 매우 우 수한 선택적 분리 효율을 나타내었다. 계면활성제와 달리 PHE의 흡착이 비선형 경향을 나타내는 이유는 계면활성 제와 활성탄 사이의 분배에 의해 결정되기 때문이며 PHE 가 최대치로 흡착되지 않은 상태임을 의미한다.

이와 같이 회수한 계면활성제 용액을 이용하여 토양을



**Fig. 5.** Effect of activated carbon dose on surfactant recovery and reuse processes ( $D_s = 10$  g-TX/L,  $C_{j,ini} = 100$  mg-PHE/L). (a) surfactant recovery step, (b) surfactant reuse step for soil washing.

재세척한 결과를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 계면활성제 회 수 공정에서 완전히 제거되지 않은 상태로 세척수에 존재 하는 PHE는 재세척 시 토양으로 다시 유입될 수 있다. 높은 활성탄 첨가량에서 계면활성제를 회수한 경우 세척 수에는 계면활성제 농도도 낮고 PHE 농도도 낮다고 할 수 있다. 따라서 토양 세척 효율이 낮다는 측면에서는 불 리한 조건이나 PHE 재유입 농도가 낮다는 측면에서는 유 리한 조건이다. 이와 같은 관점에서 계면활성제 회수 공 정에서 첨가하는 활성탄의 양의 최적값이 존재할 수 있다. 흡착 효율 인자가 1 또는 10인 경우 활성탄 첨가량이 증 기할수록 토양에 잔류하는 PHE 농도는 점차 감소하였다. 이는 세척 효과가 감소하는 것보다 PHE 재유입 농도가 감소한 효과가 더 크게 영향을 미친 결과이다. 흡착 효율 인자가 100인 경우에는 활성탄 첨가량이 증가할수록 PHE 잔류 농도가 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였다. 이 것은 흡착 효율 인자가 매우 큼에 따라 PHE 제거량은

크게 변화가 없지만 계면활성제 회수량은 감소하여 세척 효과가 줄어들기 때문이다. 이와 같이 활성탄 첨가량이 낮 은 경우 PHE가 세척수에서 충분히 제거되지 않아 재유입 될 수 있으며, 활성탄 첨가량이 높은 경우 계면활성제가 충분히 회수되지 않을 수 있다. 따라서 엄격한 환경 규제 를 고려한다면 계면활성제의 회수율이 약간 낮다 하더라 도 PHE 재유입을 최소화하는 관점에서 적절한 첨가량을 결정할 필요가 있을 것이다.

## 4.5. 계면활성제 재이용 공정의 비교 평가

계면활성제 재아용 공정을 전체적으로 평가하기 위해 계면활성제 회수 공정을 포함하지 않은 경우(Case A)와 포함한 경우(Case B)를 비교하였다(Table 3). 즉 Case B 의 경우 토양 세척 단계, 계면활성제 회수 단계, 회수된 용액으로 다시 토양을 세척하는 단계를 적용하였다. 최종 토양 세척의 효율은 95%로 가정하였으며 계면활성제 회 수 공정에서 활성탄에 의한 PHE의 제거효율 또한 95% 로 가정하였다. 이때 토양 세척 공정에서의 흡착 효율 인 자는 20으로 가정하였으며 계면활성제 회수 공정에서는 흡착 효율 인자를 1과 100으로 달리하여 평가하였다. Process flow의 번호는 Fig. 1의 공정단계와 일치한다.

우선 Case A의 경우 요구되는 총 계면활성제는 7.52 g/L이고 Case B에서 활성탄 흡착 효율 인자가 1일 경우 첫 번째 세척에서 1.63 g/L, 두 번째 세척에서 0.96 g/L 총 2.59 g/L의 계면활성제가 필요하였다. 이는 회수 공정 이 없는 경우와 비교하여 약 34%로 줄어든 양이다. 만약 활성탄 흡착 효율 인자가 100일 경우 첫 번째 세척에서 1.63 g/L, 두 번째 세척에서 0.13 g/L 총 1.76 g/L의 계면 활성제가 필요하여 약 23%로 줄어들게 된다. 필요한 활 성탄의 양은 활성탄 흡착 효율 인자가 1일 경우 3.18 g/ L, 100일 경우 0.44 g/L로서 흡착 효율 인자가 매우 클 경우 필요한 활성탄의 양도 대폭 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 활성탄 흡착 효율 인자가 1일 경우 화수하여 사용할 수 있는 계면활성제의 양은 37.5%이고 100일 경 우 91.3%가 된다. 흡착 효율 인자가 큰 경우에는 사용하 는 활성탄의 양이 상대적으로 적게 됨에 따라 회수할 수 있는 계면활성제의 양도 상당히 증가하게 된다. 이와 같 이 계면활성제를 재회수하여 사용함으로써 전체적인 계면 활성제 필요량을 대폭 줄일 수 있음을 알 수 있다.

최종적으로 발생히는 폐수에서의 PHE의 농도는 Case A의 경우 19 mg/L이고 Case B의 경우 3.84 mg/L였으며 계면활성제의 농도는 Case A의 경우 7.42 g/L, Case B 의 경우 1.53 g/L로서 폐수의 오염도도 상당히 줄어들 수

		Case A <sup>a</sup>	Case B <sup>b</sup>			
	Process flow		$\varepsilon_{AC} = 1$		$\varepsilon_{AC} = 100$	
			1 st run	2 nd run	1 st run	2 nd run
$C_{t,surf}$ (g/L)	2	7.52	1.63	0.96	1.63	0.13
$C_{t,AC}$ (g/L)	5	_	3.18	_	0.44	_
$M_{t,surf}$ (g)	2	75.2	16.3	9.57	16.3	1.33
$M_{t,AC}$ (g)	5	_	31.8	_	4.41	—
C <sub>soil,j</sub> (mg/kg)	3	10.0	40.5	10.0	40.5	10.0
Csoil,surf (g/kg)	3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$C_{l,j}$ (mg/L)	4 or 7	19	0.80	3.84	0.80	3.84
$C_{l,surf}$ (g/L)	4 or 7	7.42	0.57	1.53	1.40	1.53
$C_{AC,j}$ (mg/kg)	6	—	4768	_	34370	—
$C_{AC,surf}$ (g/kg)	6	—	301	_	301	—
$f_{ACj}$ (%)	6	-	95.0	_	95.0	_
$f_{l,surf}$ (%)	7	_	37.5	_	91.3	_

**Table 3.** Mass flows of contaminant and surfactant under different soil washing scenarios. Assuming that PHE removal efficiency was 95% and effectiveness factor in soil washing was 20

Using 1 kg soil and 10 L washing solution. <sup>a</sup> washing without reuse. <sup>b</sup> washing with reuse.

있다. 한편 계면활성제 회수 및 재이용 공정은 활성탄 폐 기물이 발생하게 되는데, 활성탄 흡착 효율 인자가 1일 경우 4.8 g/kg 농도인 활성탄이 3.18 g/L로 발생하고, 100 일 경우 34 g/kg 농도인 활성탄이 0.44 g/L가 발생하게 된다. 이 결과를 통해 활성탄을 이용한 선택적 흡착 공정 을 사용하여 계면활성제를 회수하여 재이용할 경우 폐수 발생량, 용수 사용량, 계면활성제 사용량을 현저하게 줄일 수 있어 경제적인 효과 뿐 아니라 환경적인 효과도 동시 에 거둘 수 있을 것으로 판단된다.

# 5. 결 론

본 연구에서는 다환 방향족 탄화수소인 PHE로 오염된 토양을 비이온성계면활성제(Triton X-100)로 세척하였을 경우와 이때 발생하는 세척수의 계면활성제를 활성탄에 의한 선택적 흡착을 이용하여 화수하고 재이용하는 공정 을 수학적 모델을 통해 전산모사를 수행하였다. 계면활성 제 주입량, 초기 오염물질의 농도, 활성탄의 첨가량의 변 화에 따른 공정의 효율을 검토하였으며, 세척단계에서의 흡착 효율 인자와 계면활성제 화수 공정에서의 활성탄 흡 착 효율 인자가 각각의 상황에서 미치는 영향을 분석하였 다. 회수 공정을 고려하였을 경우 CMC(s)보다 6-10배 정 도의 농도로 계면활성제를 첨가하는 것이 적절한 범위인 것으로 판단되며, 그 이하일 경우 재세척 효율이 낮고 그 이상일 경우 계면활성제의 낭비가 발생하였다. 이러한 범

Journal of KoSSGE Vol. 13, No. 1, pp. 32~42, 2008

위에서 계면활성제를 사용할 경우 세척 단계에서의 흡착 효율 인지는 전체 효율에 크게 영향을 미치지 않는다는 결과를 얻었다. 활성탄 첨가량이 증가할수록 재세척 공정 이 완료된 후 토양에 잔류하는 오염물질의 양이 감소하였 다. 이때 전체적인 흡착량이 증가하므로 계면활성제가 회 수되는 양도 적고 오염물질이 재유입되는 양도 적게 되지 만 후자의 영향이 더 큰 결과라고 할 수 있다. 특히 활 성탄 흡착 효율 인자는 세척 시 흡착 효율 인자보다 전 체 공정에 크게 영향을 미치는데, 이 인자가 매우 클 경 우 활성탄 첨가량 증가에 따른 계면활성제 회수 및 재세 척 효과가 나타나지 않을 수 있다. 전체 공정을 비교한 결과 계면활성제 재이용 공정을 사용하는 경우에 사용하 지 않는 경우와 비교하여 계면활성제 요구량을 20-30% 수준으로 줄일 수 있으며 발생하는 폐수의 오염도도 크게 줄일 수 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 모델링을 통해 복잡한 실험 이전 단계에서 토양 세척 전체 공정의 성능 평가 및 계면활성제와 활성탄의 최적 첨가량 범위를 결정함으로써 적절한 복원 공정의 설계를 위한 지침 자료 로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

# 사 사

본 연구는 한국과학재단 지정 포항공과대학교 차세대바 이오환경기술연구센터(AEBRC :R11-2003-006)의 연구지 원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 사용부호

- $C_{AC,j}$ : concentration of HOC sorbed to activated carbon (mg j/kg carbon)
- C<sub>soil,j</sub>: concentration of HOC sorbed to soil (mg j/kg soil)
- $C_{AC, surf}$ : concentration of surfactant sorbed to activated carbon (g surfactant/kg carbon)
- C<sub>soil, surf</sub>: concentration of surfactant sorbed to soil (g surfactant/kg soil)
- $C_{aq,j}$ : 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)
- $C_{l.suf}$ : 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)
- $C_{t,j}$ : total concentration of HOC in system (mg j/L liquid)
- C<sub>t. swf</sub>: 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)
- $D_s$ : surfactant dosage (g surfactant/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)
- $f_{AC,j}$ : fraction of HOC on activated carbon in selective adsorption step (-)
- $f_{AC/l}$ : fraction of activated carbon in liquid (kg carbon/L liquid)

- $f_{c,suf}$ : weight fraction of carbon in surfactant molecule (g carbon/g molecule)
- $f_{l,surf}$ : fraction of surfactant in liquid phase in selective adsorption step compare to surfactant dose in soil washing step (-)
- $f_{oc, AC}$ : organic carbon fraction in original activated carbon (g organic/g carbon)
- $f_{oc, soil}$ : organic carbon fraction in original activated carbon (g organic/g soil)
- $f_{oc,AC}^*$ : organic carbon fraction in activated carbon after sorption of chemicals (g organic carbon/g carbon)
- $f^*_{oc, soil}$ : organic carbon fraction in soil after sorption of chemicals (g organic/g soil)
- $f_{soil/l}$ : fraction of soil in liquid (kg soil/L liquid)
- $K_d$ : partition coefficient of HOC between activated carbon liquid (L liquid/kg carbon)
- K<sub>d, cmc</sub>: 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(-)
- $M_{t,AC}$ : total requirement amount of activated carbon in selective adsorption step (g activated carbon)
- $M_{t, surf}$ : total requirement amount of surfactant in soil washing step (g surfactant)
- MSR: molar solubilization ratio (mol j/mol surfactant)
- $Q_{\text{max}}$ : maximum concentration in activated carbon sorbed surfactant at CMC (g surfactant/kg carbon)
- S<sub>cmc</sub>: 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 solution in system (L liquid)

#### Superscript

<sup>1</sup>: initial system for soil washing without surfactant

- ": soil washing system with surfactant
- <sup>III</sup>: washed waste-water solution without activated carbon
- <sup>IV</sup>: selective adsorption with activated carbon

#### Subscript

- soil: soil washing system
- AC: selective adsorption system

# 참 고 문 헌

안치규, 김영미, 우승한, 박종문, 2006a, 활성탄을 이용한 Triton X-100 용액에서의 phenanthrene의 선택적 흡착에 관한 연구, 한 국지하수토양환경, 11(2), 13-21.

안치규, 김영미, 우승한, 박종문, 2006b, 토양세척 공정에서 활성 탄을 이용한 계면활성제 재사용 모델 개발, 한국지하수토양환경, 11(2), 1-12.

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.

Cerniglia, C.E., 1992, Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biodegradation*, **3**, 351-368.

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.

Gonzlez-Garca, C.M., Gonzlez-Martn, M.L., Gmez-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.

Jafvert, C.T., 1996, Report: *Surfactant/Cosolvent*. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Document TE-96-026.

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.

Liu, Z., Edwards, D.A., and Luthy, R.G., 1992, Sorption of nonionic surfactant onto soil, *Water Res.*, **26**, 1337-1345.

Lowe, D.F., Oubre, C.L., and Ward, C.H., 2000, *Reuse of Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation*, Lewis Publishers.

Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F., 2001, Surfactantenhanced remediation of contaminated soil: a review, *Engineering Geology*, **60**, 371-380.

Riser-Roberts, E., 1998, *Remediation of Petroleum Contaminated Soils: Biological, Physical, and Chemical Processes*, 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.

Woo, S.H., Lee, M.W., and Park, J.M., 2004, Biodegradation of phenanthrene in soil-slurry systems with different mass regime and soil content, *J. Biotechnol.*, **130**(3), 235-250.

Zheng, Z. and Obbard, J.P., 2002, Evaluation of an elevated nonionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system, *Water Res.*, **36**, 2667-2672.