

방향족 화합물의 사이클로덱스트린 세정 모델링 연구

윤상혁 · 조대철

순천향대학교 공과대학 신소재화학공학부

Modeling of Sandy Soil Flushing with Cyclodextrin for Aromatic Compounds

Sang-Hyuk Youn · Daechul Cho

Division of Materials & Chemical Engineering,
College of Engineering, Soonchunhyang University

서론

액체 및 고체폐기물로 인한 토양오염은 초기단계에서는 가스나 방울 상태로 불포화된 토양의 공극 사이에 끼어 있으나 오랜 기간에 걸쳐 중력에 의하여 하부로 이동하여 장기적으로 토양 밑에 위치한 지하수원의 오염에까지 이르게 하며, 특히 토양 내의 물과 섞이지 않는 유기 용매 및 유류 오염원(non-aqueous phase liquids, NAPLs)는 보편적인 정화 방법으로는 효과적으로 제거되지 않고 공극 사이에 지속적으로 남아있게 된다. 이들 불용성 유기오염원들은 인체에 해를 끼치는 유독성 물질일 뿐 아니라 이러한 토양의 오염으로 인한 지하수의 오염은 급속한 급수 인구의 증가와 더불어 원수의 확보가 매우 한정되어 있는 국내의 현실을 감안할 때 매우 심각한 문제이며 따라서 미래의 수원으로서의 지하수의 오염을 야기시키는 토양의 오염을 완전히 제거·정화할 수 있는 기술의 개발이 긴급히 요망되고 있다. 따라서 이들을 처리하는 효과적인 계면활성제(surfactant)의 하나로 비이온성인 cyclodextrin(CD)의 활용이 기대되고 있으며, 일반적으로 계면활성제는 자체적인 독성과 세정 후 계면활성제의 잔류로 인한 2차오염이 문제가 되었으나 CD는 환경친화적이고, 비교적 값싼 공정으로 얻을 수 있어 반드시 회수해야 하는 화학적 세정제의 대체용으로 그 전망이 밝다[1,2].

본 연구는 이 CD와 유기오염물과의 실제적 상호작용을 고찰하는 기초연구로서 phenanthrene과 naphthalene 등 소수성 유기오염물의 가용화를 촉진시키기 위해 세정제로 β -cyclodextrin hydrate(β -CD)와 같은 계면활성제를 물리적으로 정의된 토양에 주입함으로써, '유기오염물과 계면활성제, 토양'의 복합계에서 일어나는 상호작용을 고찰하였다.

본론

1. 실험장치 및 방법

1.1 실험재료

Phenanthrene (Aldrich Chemical Co., 순도 >99.5%)과 naphthalene (Aldrich Chemical Co., 순도 >99%)의 methyl alcohol (Hayman Limited, 순도 99.85%)용액을 4℃ 보관하여 사용하였다. β -CD(순도 미상)은 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였다. 표준 토양으로서 염분 및 유기물 등을 제거하기 위하여 증류수로 세척한 해안모래(평균 입경: 0.29mm, 공극율: 0.35)와 Ottawa sand(Fisher Scientific, 입경: 0.55 ~ 0.85mm, 공극율: 0.55)를 사용하였다. 사용된 재료의 물리적 특성을 표 1에 나타냈다.

표 1. 각 물질의 물리적 특성

Compound	Formula	MW	Solubility
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178.23	7.2 (μM)
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128.17	240 (μM)
β-CD	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	1135	Complete

1.2 분석 방법

수용액 중의 phenanthrene과 naphthalene은 fluorescence spectrophotometer (F-4500, HITACHI)를 사용, 분석하였으며 excitation/emission 파장은 phenanthrene과 naphthalene에 대하여 각각 250.0/360.0nm와 278.0/322.0nm이었다[3].

CD의 분석은 CD가 메틸레드와 포접화합물을 형성하는 원리를 이용하여 UV/Visible spectroscopy (Analytikjena, SPECORD 40)를 이용, 200nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다[4].

1.3 실험 방법

Phenanthrene(0.76mg/g-sand)과 naphthalene(0.057mg/g-sand)로 오염시킨 모래 5.25g을 유리 column(내경: 1cm, 길이: 7cm)에 충전하여 peristaltic pump(Perimax 12, SPETEC)를 이용하여 연속적으로 세정하였다. 제거효율에 영향을 미치는 인자로서 유량 및 계면활성제의 농도, 온도, NaCl 등을 고려하였다.

2. Modeling 식

$$(1) \text{ Langmuir Adsorption : } X_a = \frac{K_a \cdot X_f}{1 + K_a \cdot X_f}$$

$$(2) \text{ Solubilization(partitioning) : } K_{ow} = \frac{X_{ca}}{X_a}$$

$$(3) \text{ Desorption-Adsorption(critical step) : } \frac{dX_{cf}}{dt} = k_d \cdot X_{ca} - \frac{k_d}{K_d} \cdot X_{cf}$$

$$\text{where } \sum_i X_i = \text{constant and } K_d = k_d \text{ (surface coverage)}$$

No shear action(assumption)

X_f : free micelle

X_a : admicelle

X_{ca} : solubilized admicelle

X_{cf} : solubilized free micelle

결과 및 고찰

그림 1은 유량에 따른 연속세정시의 제거율을 나타낸 것으로, 모래 column에서 유량을 1.3ml/min에서 8.5ml/min으로 변화시켰을 때 phenanthrene의 세척효율은 30%에서 66%로 증가하였다. 동일조건에서 naphthalene의 세척효율도 25%에서 63%로 증가하였다. Ottawa sand column 역시 유량 증가시 세척효율은 상승하였으며, 모래 column의 경우보다 세척효율이 약 4~6%정도 컸다.

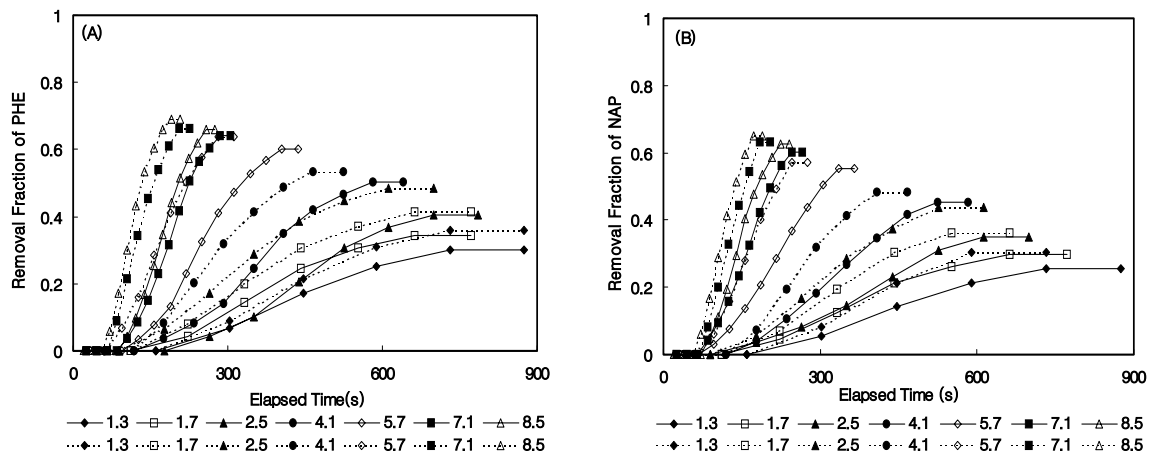


그림 1. 유량에 따른 연속세정시 누적제거율(A: phenanthrene, B: naphthalene, 점선: 모래, 실선: Ottawa sand)

그림 2는 계면활성제의 농도에 따른 제거율로서, 계면활성제의 농도가 0.75mM에서 7.5mM로 증가시 phenanthrene의 세척효율은 60~96%, naphthalene의 세척효율은 55~92%로 증가하였다.

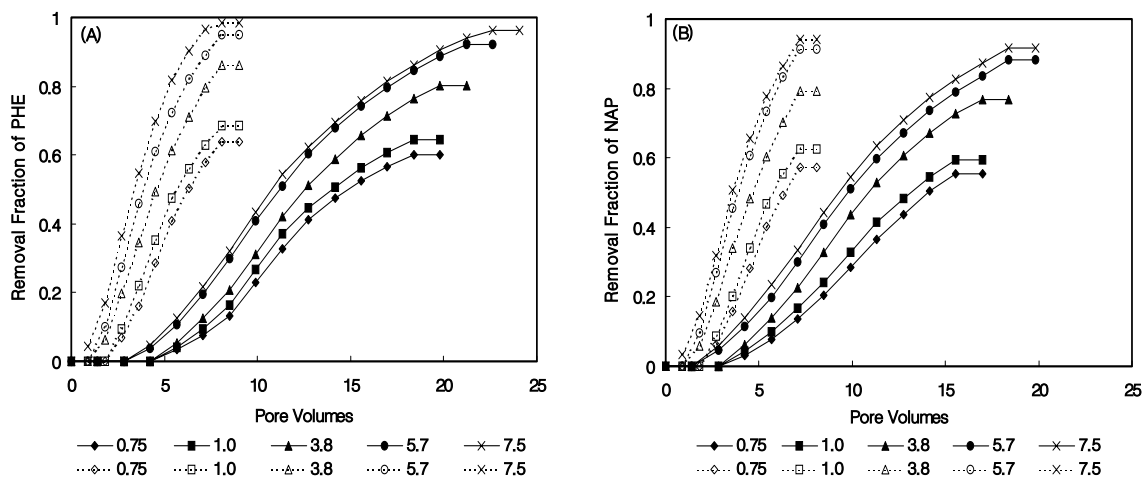


그림 2. 농도에 따른 연속세정시 누적제거율(A: phenanthrene, B: naphthalene, 점선: 모래, 실선: Ottawa sand)

그림 3은 온도에 따른 제거율을 나타낸 것으로, 70℃ 정도까지의 온도 범위에서는 온도가 증가됨에 따라 phenanthrene, naphthalene의 제거율도 증가하였는데, 이는 온점에 이를때까지 온도가 증가함에 따라 미셀의 크기가 커져 쉽게 제거가 된 것으로 판단되며, 그러나 그 이상의 온도가 되면 온점 이상의 온도에 의한 영향으로 용해도가 감소하여 세척효율도 감소한 것으로 사료된다[5].

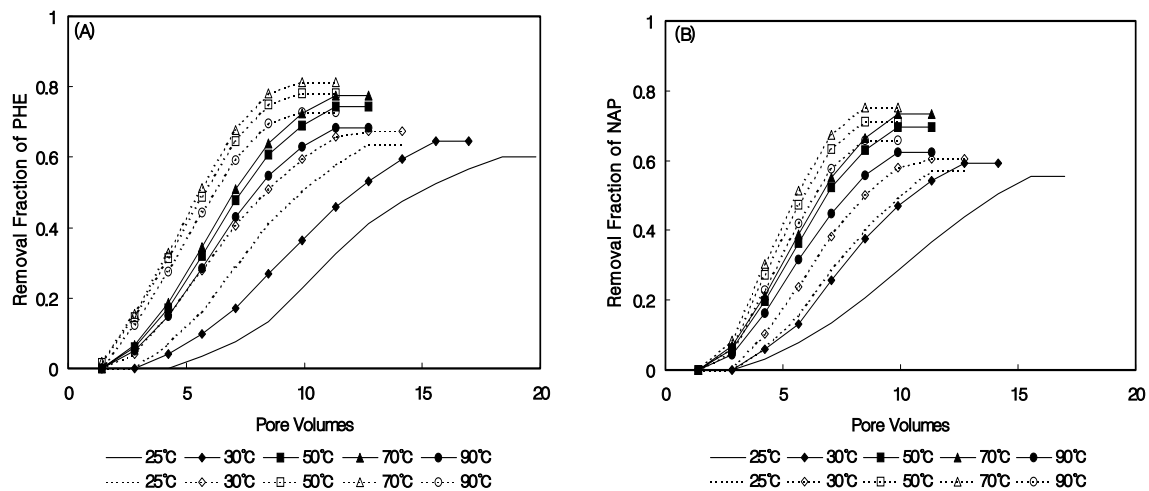


그림 3. 온도에 따른 연속세정시 누적제거율(A: phenanthrene, B: naphthalene, 점선: 모래, 실선: Ottawa sand)

그림 4는 NaCl의 농도에 따른 제거율을 나타낸 것으로, 계면활성제에 NaCl을 0.05M의 농도로 혼합하였을 때 세척효율이 가장 컸다. 그러나 그 이상의 농도로 NaCl을 주입하면 오히려 세척효율이 감소하였으며, 이러한 현상은 salt-out에 의한 것으로 판단된다[6].

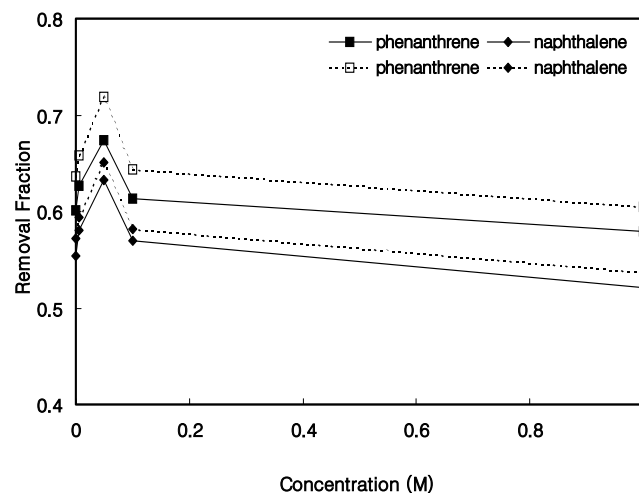


그림 4. NaCl 농도에 따른 연속세정시 누적제거율(A: phenanthrene, B: naphthalene, 점선: 모래, 실선: Ottawa sand)

참고문헌

1. S.-H. Youn and D. Cho, *Soonchunhyang J. Instit. Technol.*, 7(2), 433 (2001).
2. J.C. Lim, *J. of Korean Ind. and Eng. Chemistry*, 8(3), 357 (1997).
3. S.-O. Ko, *J. Korean Soc. Env. Eng.*, 21(8), 1537 (1999).
4. K. Hong and K.H. Youm, *Membrane Journal*, 8(3), 170 (1998).
5. M. Jang, J.H. Cho, C.S. Song, D. Ryoo and S. Choi, *Journal of KoSES*, 춘계학술발표회, 57 (1997)
6. S. Choi, M. Jang, K.-Y. Hwang, D. Ryoo, *Journal of KoSES*, 3(1), 65 (1997)