

포화지층내 저비중 비수용성 유기용매의 용해제거를 위한 계면활성제법의 최적 조작인자 도출

Optimizing Surfactant-Enhanced Solubilization of LNAPL from Soil in Saturated Zone

이 재 원*¹

Lee, Jae-Won

박 규 홍*²

Park, Kyoo-Hong

박 준 범*³

Park, Jun-Boum

Abstract

The solubilization of BTEX was evaluated in aqueous surfactant solutions with and without several additives. Anionic surfactant(Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) and nonionic surfactants (NEODOL[®]25-3 and SOFTANOL[®]-90) were used as test surfactants.

The effects of surfactant HLB(Hydrophile-Lipophile Balance) Number and hydrocarbon molar volume and polarity of BTEX on the MSR(Molar Solubilization Ratio), micelle-water partition coefficient of BTEX, and CMC(Critical Micelle Concentration) were investigated. Optimizing treatment conditions applicable to enhanced solubilization was also studied by manipulating salinity or electrolyte control with additives of ethyl alcohol, hydrotrope, and electrolyte solution.

The most effective surfactant for solubilization was found SOFTANOL[®]-90, since HLB number of 13.6 is similar to those values of BTEX ranging between 11.4 and 12.2, which was also proved experimentally. Ethyl alcohol of 3% was the most effective additives in reducing CMC and improving solubilization among the conditions using SDS, NEODOL[®]25-3, and SOFTANOL[®]-90 with three additives.

The partitioning of BTEX between surfactant micelles and aqueous solutions was characterized by a mole fraction micelle-phase/aqueous phase partition coefficient, K_m . Values of $\log K_m$ for BTEX compounds in surfactant solutions of this study range from 2.95 to 3.76(100mM SDS) and 2.95 to 3.49(117mM SOFTANOL[®]-90). $\log K_m$ appears to be a linear function of $\log K_{ow}$ for SDS and SOFTANOL[®]-90.

A knowledge of partitioning of BTEX in aqueous surfactant system can be a prerequisite for the understanding of the behavior of hydrophobic organic compounds in soil-water systems in which surfactants play a role in remediation of contaminated soil and facilitated transport.

*1 정회원, 서울대학교 대학원 토목공학과 박사과정

*2 중앙대학교 지구환경시스템공학부 교수

*3 정회원, 서울대학교 지구환경시스템공학부 교수

요 지

계면활성제 수용액에서의 BTEX의 용해도에 대해 첨가제를 포함 또는 불포함한 상태로 평가하였다. 시험대상이 된 음이온성 계면활성제는 SDS이고, 비이온성 계면활성제로는 NEODOL® 25-3과 SOFTANOL®-90이 사용되었다.

MSR Test에 있어 계면활성제의 HLB 수와 BTEX의 1몰당 부피 및 극성에 의한 마이셀/물의 분배 계수와 관련된 영향이 평가되었고 CMC Test등이 진행되었다. 이와 같은 실험을 통하여 ethyl alcohol, hydrotrope, 전해질 용액등의 첨가물질에 의한 최적 염도 조절 및 최적 전해질 조절 등을 통하여 오염 물의 용해능 향상을 위한 최적 조작인자의 도출을 꾀하였다.

용해능에 있어 가장 효과적인 것은 SOFTANOL®-90으로 나타났는데 이는 SOFTANOL®-90의 HLB 수(13.6)가 BTEX의 HLB 수(11.4-12.2)와 유사하기 때문이며, 이는 본 연구에서 실험적으로 검증되었다. SOFTANOL®-90에 ethyl alcohol을 첨가할 경우 CMC를 저하시키고 용해도를 향상시켜 시험된 첨가제 중 가장 탁월하였다. 특히 3%의 ethyl alcohol을 첨가하였을 경우 가장 우수한 것으로 나타났다.

실험 결과 계면활성제 수용액에 의한 BTEX의 용해는 CMC 라는 임계농도 이상에서 시작되었고 계면활성제의 농도에 따라 비례적으로 증가하는 양상을 보였다. 계면활성제 수용액에서 micelle phase 와 aqueous phase사이에서 BTEX의 분배는 분배계수 K_m 에 의하여 특성지워진다. 100mM SDS와 117mM SOFTANOL®-90의 Log K_m 은 각각 2.95-3.76, 2.95-3.49의 값을 나타내었다. 또한 SDS와 SOFTANOL®-90의 경우 Log K_m 과 Log K_{ow} 는 선형적인 관계를 보였다.

계면활성제 용액에서 BTEX의 분배 개념은 지반내 포집되어 있는 소수성 유기 오염물의 제거를 통한 지반복원과 효율성 평가에 중요한 역할을 할 것이다.

Keywords : Enhanced-Solubilization, HLB Number, MSR, CMC

1. 서 론

지반내 유입된 유류의 제거를 위한 현장 보 전 정화 방법(in-situ remediation techniques)중 계면활성제법은 비교적 적은 비용으로 처리기간의 단축 및 처리효율의 증대를 가져올 수 있는 효과적인 방법이다. 따라서 이러한 계면활성제법의 효율 향상을 위하여 적절한 조작 조건을 찾는 것은 매우 중요한 과정이다. 또한 이를 위해 첨가물을 사용하는 것은 효과적인 방법이라 할수 있겠다. 그러나 기존 연구에서는 특정 대상 물질에 대한 계면활성제법의 적용 가능성 여부 및 계면활성제법에 의한 대상물질의 제거 원리 규명등에 초점이 맞추어져 있었고 더욱

실질적인 적용을 위한 충분한 운전 조작 인자에 대한 연구는 다소 소홀히 다루어져 왔었던 것이 사실이다.

계면활성제에 의한 유기 오염물의 제거는 유동제거와 용해제거로 대별된다. 유동제거는 계면활성제 용액이 전이체(mobile fluid)로 작용하여 간극내 오염물을 물리 화학적 작용으로 전이 또는 치환시키는 것을 의미하며 용해제거는 계면활성제 용액이 오염물을 용해시키는 것을 의미한다. 이러한 계면활성제의 작용은 지반내 오염물질을 더 정화하기 쉬운 상태로 만들어 준다. 전체적인 제거효율에서는 유동제거가 지배적이라 할 수 있으나 간극내 포집된 잔류 포화 상태의 오염물을 제거함에 있어서는 용해

제거가 지배적으로 작용하게 된다. 따라서 계면활성제에 의한 오염물의 유동성과 용해도를 동시에 향상시키면 전체 제거 효율이 증가하게 된다.

본 연구에서는 이러한 정화기술의 두가지 제거 양상중 용해제거와 관련된 메커니즘을 분석하였다. 오염지반정화에 일반적으로 사용되고 있는 계면활성제중 음이온성 계면활성제인 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)와 비이온성 계면활성제 중 상이한 특성을 갖는 NEODOL® 25-3과 SOFTANOL®-90을 이용하여 BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene)로 오염된 지반의 정화를 위한 계면활성제 선정기법 및 최적 조작조건 도출을 위한 기초 연구를 진행하였다. 또한 용해도 향상에 효과적인 것으로 알려진 ethyl alcohol, 전해질 용액등의 첨가물질에 대한 영향을 분석하였다.

2. 지반내 소수성 오염물질의 용해제거 거동 분석

소수성 오염물질 중 BTEX의 용해제거와 관련하여, 계면활성제와 첨가물의 선정을 위한 기초자료가 되는 PIT와 HLB의 개념, 용해제거의 메커니즘, 첨가물질의 영향에 대하여 알아보 고자 한다.

2.1 PIT와 HLB 수의 관계

계면활성제에 의한 유분의 용해는 PIT(Phase Inversion Temperature : 相轉化溫度)라 하는 온도에 이르렀을 때 최고가 된다. 이는 PIT에서 매우 작은 계면장력과 전체적인 계(system)의 친수성-소수성이 균형을 이룸에 따라 용해속도가 매우 빨라지기 때문이다. Gibb's Phase Rule에 의해 물, 비이온성 계면활성제, 유분의 3상체계(ternary system)에서 PIT는 일정한 값을 갖는 매개변수이다(Shinoda 등, 1968). 일반적으로 계면활성제는 PIT 이하에서는 수성 마이셀을 형성하고 물에 주로 용해되며, PIT 이

상에서는 역-마이셀을 형성하며 기름에 주로 녹게 되는데 이는 비이온성 계면활성제는 온도가 올라감에 따라 점차 비수용성을 가지게 되기 때문이다. Kunieda와 Shinoda는 HLB (Hydrophile-Lipophile Balance)의 온도, T^{HLB} 와 비이온성 계면활성제의 HLB 수 사이의 상관관계를 다음과 같이 제시하였다(Kunieda 등, 1985, 1989).

$$PIT \approx T^{HLB} = k^{oil}(N^{HLB} - N^{oil}) \quad (1a)$$

여기서, k^{oil} : 단위 HLB수당 유분 계수(@17°C)

N^{HLB} : 계면활성제의 HLB 수

N^{oil} : 해당 유분에 대한 상수

$$T^{HLB} = k^{oil} [N^{HLB} - \sum_i^n N_i^{oil} x_i^{oil}] \quad (1b)$$

여기서, x_i^{oil} : 성분 i 의 몰비

N_i^{oil} : 성분 i 의 HLB 수

n : oil내의 성분 개수

용해도의 최적조건으로 HLB와 관련된 개념을 생각할 수 있다. 대상물질의 HLB수와 동일한 HLB 수를 가지는 계면활성제가 최적 용해능을 가지는 것으로 알려져 있다. Benzene, Toluene, Ethylbenzene의 경우 HLB수는 각각 12.2, 11.8, 11.4이다. 만약 처리온도가 25°C일 경우를 고려하면 Kunieda와 Shinoda의 식(1a)에 의해 요구되는 계면활성제의 HLB수는 13.27이 된다. 또한 20°C~30°C에서 12.98~13.56이 최적 HLB 수이다. 그림 1은 HLB 온도, T^{HLB} 와 계면활성제 HLB수, N^{HLB} 와의 관계를 나타낸다.

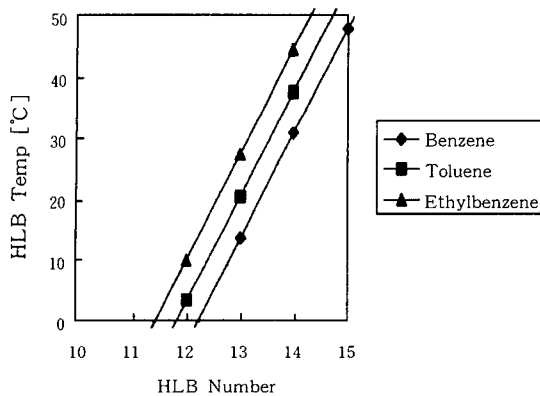


그림 1. Benzene, Toluene, Ethylbenzene의 HLB온도 T^{HLB} 와 계면활성제의 HLB 수 N^{HLB} 의 관계 (Kunieda 등, 1985).

HLB는 이온성 계면활성제보다 비이온성 계면활성제에 더욱 지배적으로 작용하게 되는데 이는 HLB와 EO(Ethylene Oxide)사이의 관계로부터 비롯된다. Griffin은 계면활성제의 화학적 구조로부터 HLB를 계산하였다(Griffin, 1949).

$$HLB 수 = (\text{계면활성제 친수기의 } \%) / 5 \quad (2)$$

여기서, 친수기는 PEG(Polyethyleneglycol)형의 EO 몰수를 나타내며 HLB 수의 최대치(= 20)는 소수성기 없이 전부 EO로 구성되어 있다는 것을 나타내며 최소치(= 0)는 EO가 없이 전부 비수용성이라는 것이 된다. 따라서, HLB에 의한 최적 용해조건인 계면활성제 분석은 비이온성 계면활성제에 국한됨이 타당하다 할 수 있으며 HLB 수가 13.6인 SOFTANOL®-90과 HLB 수가 7.9인 NEODOL® 25-3은 대상물질의 HLB와 계면활성제의 HLB 사이의 상관관계로부터 상대적인 BTEX의 용해도 평가에 적절할 것으로 판단되었다.

일반적으로 오염물에 대한 용해도를 증가시키기 위하여 계면활성제를 고농도로 쓸 경우 계면활성제 자체가 일종의 중합체로 작용하여 분자크기도 상당히 클 뿐 아니라 지반입자와의 응집작용으로 간극을 막을 수 있기 때문에 주의하여야 한다. 또한 적절한 점도 유지가 어려

운 단점이 있다. 따라서 용해도의 증가 및 적절한 점도 유지의 측면에서 첨가제의 사용이 필요할 수 있다.

2.2 용해제거(Solubilization)

소수성 유기물의 경우에 일정농도까지는 계면활성제 용액에 녹는다. 계면활성제 수용액의 마이셀은 소수기를 중심으로 결합하고 친수기가 외측으로 물과 접하고 있는 구조를 이루는데 BTEX와 같은 비극성 탄화수소류는 이러한 소수성기의 중심에 위치하게 된다. 이를 위하여 계면활성제 용액은 역-마이셀(reverse-micelle)을 형성하여 결합된 소수기의 중심으로 유기 오염물을 취하게 되는데 이것이 바로 용해제거의 기작이며 이때 소수성기의 중심은 그 안에 유기 오염물질을 분리시켜 넣을 수 있는 organic pseudo-phase로서 작용한다. 또한 수용액에서 마이셀안의 유기물의 농도는 그 용질의 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})와 관계가 깊다 (Valsaraj 등, 1989 ; Jafvert 등, 1991).

이와 같이 비수용성 용액에서 역-마이셀이 형성되는 것은 일반적인 마이셀의 소수성 효과와는 달리 정전기 효과에 의해 형성된다. 즉, 친수기와 용매사이의 불리한 상호 작용을 피하기 위해 마이셀이 형성된다. 이와 같은 현상을 친수효과라 한다.

2.3 용해제거와 관련된 첨가물질의 영향

용해제거에 첨가물질이 미치는 영향을 알아보기 위해 SXS, ethyl alcohol, ISOTON® III을 선택하였다.

① SXS(Hydrotrope)

계면활성제는 농도가 증가하면 마이셀을 형성하는데 농도가 계속 증가하여 마이셀의 공간점유가 커지면 마이셀간의 상호작용이 증가된다. 이들 마이셀간에는 정전기적 반발력(electrostatic repulsion) 또는 입체적 반발력(steric repulsion)이 작용하여 실린더형 또는 입방구조의 배열을 하고 농도가 더욱 증가하면

육각형의 배열을 하는데 이러한 배열을 액정이라 한다.

SXS(sodium xylene sulfonate)와 같은 hydrotrope는 액정현상을 방지한다. 액정은 마이셀 간의 상호 작용에 의해 생기며 용해도를 저하시킨다. 따라서 SXS의 사용은 계면활성제가 용해시킬 수 있는 유분을 많이 취할 수 있는 구조를 만드는데 효율적이다.

② Ethyl Alcohol

Ethyl alcohol은 유기물에 대한 용해도를 향상시킬 수 있다. 이는 ethyl alcohol이 가지고 있는 유분에 대한 용해능이 계면활성제 용액의 용해능과 함께 작용하며 이루어지는 것이다.

③ ISOTON® III(Electrolyte Solution)

유분이 계면활성제 수용액에 더해지면 마이셀이 유분을 용해시키므로 마이셀의 크기가 커져야 하는데 유분과 물 사이의 계면장력으로 인해 저항을 받는다. 따라서 마이셀이 많은 양의 유분을 취하기 위하여 계면장력의 저하를 유도하는 것이 바람직하다. 따라서 전해질은 계면활성제의 친수성기의 반발력을 줄여 마이셀화를 촉진시키는 조건을 조성함으로써 CMC의 저하 및 용해도 향상에 효과적으로 사용될 수 있다.

3. 실험 방법

3.1 실험 물질

실험에서 지반 오염원으로 사용한 물질은 BTEX(Junsei Chemical, Reagent Grade)이다.

계면활성제는 음이온성 계면활성제인 SDS (molecular weight : 288, surface tension : 8.32 mM)와 비이온성 계면활성제인 NEODOL®25-3 (pH : 6.9 (@ 25°C), molecular weight : 320-350, viscosity : 19 cps (@ 38°C), HLB 수 : 7.9, surface tension : 0.032 mM)과 SOFTANOL®-90 (molecular weight : 597, viscosity : 32.9 mPa/s (@ 40°C), HLB 수 : 13.6, surface tension : 0.08 mM)을 선택하여 사용하였다.

첨가물질로는 hydrotrope로 SXS(sodium xylene sulfonate, Aldrich, Chem, Co. USA), ethyl alcohol anhydrous(Carlo Erba Reagent Co., USA), electrolyte solution(ISOTON® III ; sodium sulfate anhydrous 9.6-9.8g/L, sodium chloride 3.9-4.5g/L, dimethylolurea 0.4-1.0g/L, procaine-Hcl 0.06-0.11g/L; Coolter Scientific Co., Hong Kong) 등을 사용하였다.

3.2 CMC(Critical Micelle Concentration) 실험

계면활성제는 특정 농도 이상이 되면 더이상 표면 장력을 낮추지 않고 마이셀을 형성하기 시작한다. 이때의 농도를 CMC(Critical Micelle Concentration)라 한다.

계면활성제가 물에 용해되면 물분자들은 자신들의 단단한 수소결합을 깨뜨리고 계면활성제의 소수기를 수화시켜야 하지만 친화성이 없기 때문에 소위 'Iceberg'라 하는 상태가 되어 열역학적으로 불안정한 상태가 된다. 따라서 계면활성제의 소수기들이 서로 회합하여 수소결합을 파괴하지 않고 불안정한 상태에서 전체적인 힘의 균형을 이루기 위해 마이셀이 생성된다.

마이셀은 계면활성제의 분자들이 모여 중합체를 이루고 있는 것으로 마이셀의 형성은 계면활성제를 이용한 정화과정에 있어 가장 중요한 개념이다. 이러한 마이셀이 형성되는 농도인 CMC는 계면활성제의 기본적 성질인 계면장력 저하를 고려할 때 매우 중요한 의미를 갖는다. 표면장력 측정은 Du Nouy Method (www.ksvltd.fi, 1998)를 사용하였는데 이는 ASTM D971, DIN 53914-80에 의해 만들어진 Pt-Ir-Ring을 여러 농도의 계면활성제 용액 표면에 접촉시켜 계면간의 장력을 측정하는 방법으로, 본 실험에서는 Surface Tensiomat® 21(Fisher Scientific, Co. USA)로 측정하였다.

3.3 MSR(Molar Solubilization Ratio) 실험

MSR은 특정 몰농도의 계면활성제로 얻을 수 있는 용해제거 대상물질의 용해도를 나타내는 척도이다. 즉 BTEX에 대한 계면활성제 수용액의 MSR은 BTEX 용해도(세로축)와 계면활성제 사용량(가로축)의 그래프에서 기울기로 나타나며 식 3을 이용하여 계산할 수 있다.

$$MSR = \frac{(S_{BTEX,mic} - S_{BTEX,cmc})}{(C_{surf} - CMC)} \quad (3)$$

여기서, $S_{BTEX,mic}$: 계면활성제의 특정농도(>CMC)에서 BTEX의 용해도

$S_{BTEX,cmc}$: 계면활성제의 농도가 CMC일 때 BTEX의 용해도

C_{surf} : $S_{BTEX,mic}$ 에서의 계면활성제 농도

MSR은 용해제거 대상물질에 대한 계면활성제의 용해제거효율의 척도로 사용된다. 또한 계면활성제의 micelle phase와 aqueous phase사이의 소수성 유기 오염물의 분배는 micelle phase/aqueous phase 사이의 분배계수(K_m)에 의해 특성지어질수 있는데 일반적으로 $\log K_m$ 값은 $\log K_{oc}$ 값과 선형함수의 관계를 가진다 (Edwards 등., 1991). 이는 MSR과 함께 계면활성제의 용해능을 산정할 때 중요한 지표로 작용하게 된다. K_m 이 크다는 것은 그만큼 계면활성제의 micelle이 aqueous phase로부터 많은 양의 유분을 취할 수 있다는 것이며, 다시 말하여 K_m 값이 큰 계면활성제가 용해제거 측면에서 우수하다는 것을 나타내게 된다.

$$K_m = \frac{X_m}{X_a} \quad (4)$$

여기서, X_m : Micellar Pseudophase에서의 유분의 몰수

X_a : Aqueous Pseudophase에서의 유분의 몰수

$$X_m = \frac{(S_{BTEX,mic} - S_{BTEX,cmc})}{(C_{surf} - CMC + S_{BTEX,mic} - S_{BTEX,cmc})} (S_{BTEX,cmc} V_w) \quad (4a)$$

or

$$x_m = \frac{MSR}{(1 + MSR)} \quad (4b)$$

$$X_a = S_{BTEX,cmc} V_w \quad (4c)$$

여기서, V_w : 물의 몰 부피, (예를 들면, 0.01805L/mol at 25 °C)

본 연구에서는 각 계면활성제의 BTEX에 대한 MSR 실험이 진행되었다. 계면활성제 용액의 농도를 변화시켜가면서 이때의 용해도를 측정. 식 3을 이용하여 MSR을 계산하였다. BTEX 용해도의 측정은 cryofocusing module을 포함하는 purge & trap Concentrator(Tekmar 3000, Tekmar Co., USA)가 장착된 Gas Chromatograph(6890 Series, Hewlett Packard Co., USA)로 분석하였다.

본 실험에서 사용한 SDS, SOFTANOL®-90, NEODOL® 25-3의 농도는 아래와 같다.

SDS : 1, 4, 8, 10, 30, 50, 70, 100 mM
SOFTANOL®-90 : 0.01, 0.05, 0.08, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 mM
NEODOL®25-3 : 0.01, 0.02, 0.03, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 mM

고농도의 계면활성제 용액에서 BTEX의 용해도를 알아보기 위한 실험을 실시하였다. 본 실험에서는 MSR Test에서 시행한 농도 이후에 추가로 아래와 같은 농도에서 용해도를 검사하였다.

SOFTANOL®-90 : 0.5, 1, 2, 4, 7, 10% (V/V)
NEODOL® 25-3 : 0.5, 1% (V/V)

3.4 첨가물을 포함하는 고농도 계면활성제 용액의 용해도 실험

본 실험에서는 첨가물질 ethyl alcohol, ISOTON® III, SXS의 다양한 농도에 따른

BTEX의 용해도에 대한 영향을 알아보았다(표 1 참고). 실험은 MSR 실험에서 했던 방법과 동일하게 실시하고 여기에 첨가물을 주입하여 용해도 변화를 측정하였다.

표 1. 용해도 실험에 사용된 첨가물과 사용 농도

Code No.	Additives	Conc.(v/v%)
1	No Additives	
2	ethyl alcohol	1%
3		2%
4		3%
5		5%
6	ISOTON [®] III (Electrolyte Solution)	1%
7		2%
8		3%
9		5%
10	SXS (Hydrotrope)	1%
11		2%
12		3%
13		5%

4. 실험 결과

4.1 CMC 실험 결과

본 실험에서는 25°C에서 각 계면활성제의 표면장력을 측정하여 CMC를 구하였다.

그림 2, 3, 4는 각각의 SDS, NEODOL[®] 25-3, SOFTANOL[®]-90 농도변화에 대한 표면장력을 측정하여 표시한 것으로 그림에서 표면장력의 변화가 급격히 발생하는 점이 나타나는데 이 점이 바로 CMC를 나타낸다. SDS, SOFTANOL[®]-90, NEODOL[®] 25-3의 CMC는 각각 8.32mM(0.24% w/w), 0.08 mM(0.0048% v/v), 0.032 mM(0.0001% v/v)이다(본 실험에서 고체상의 SDS는 무게비를, 액상인 SOFTANOL[®]-90, NEODOL[®] 25-3은 부피비를 적용하였다). SDS보다 SOFTANOL[®]-90, NEODOL[®] 25-3의 경우에 훨씬 적은 농도에서 CMC가 결정되므로 경제적인 면과 2차적인 지반오염을 고려했을 때 유리하다고 할 수 있다.

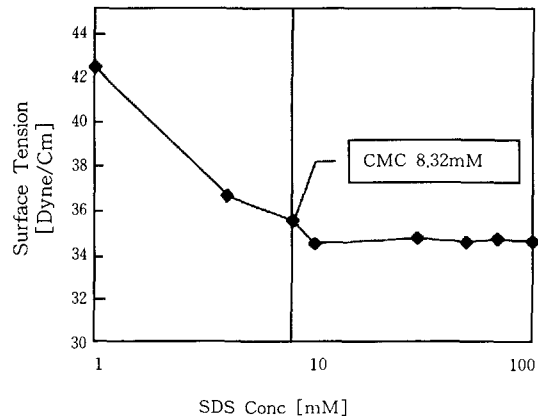


그림 2. SDS의 CMC

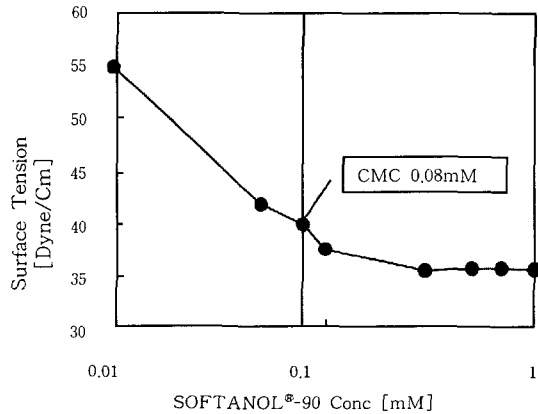


그림 3. SOFTANOL[®]-90의 CMC

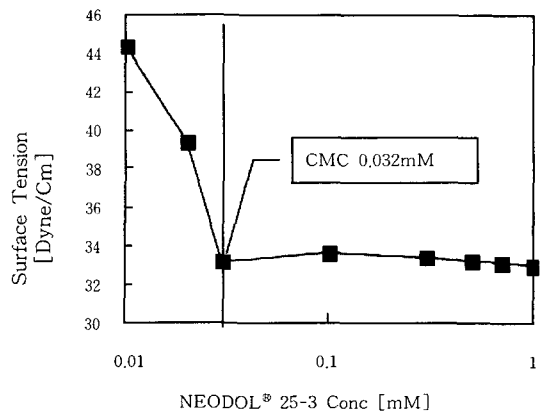


그림 4. NEODOL[®] 25-3의 CMC

4.2 MSR 실험 결과

본 실험에서 사용된 SDS와 SOFTANOL®-90에 대한 BTEX의 MSR은 식 3에 의해 계산하여 각각 표 2와 표 3에 나타내었다. 그림 5, 6, 7은 계면활성제의 농도에 대한 BTEX의 용해도를 나타낸 그림이다.

MSR 실험에서 주목할만한 사항으로 음이온성 계면활성제의 경우에는 마이셀이 형성되는 CMC 이후의 농도에서 BTEX의 농도가 선형적으로 증가하였으나 비이온성의 경우에는 0.01 mM~1 mM의 농도 범위인 경우 오히려 CMC 농도에서 높은 용해능을 가지며, CMC 이후의 농도까지는 거의 일정한 용해능을 갖는 것으로 나타났다.

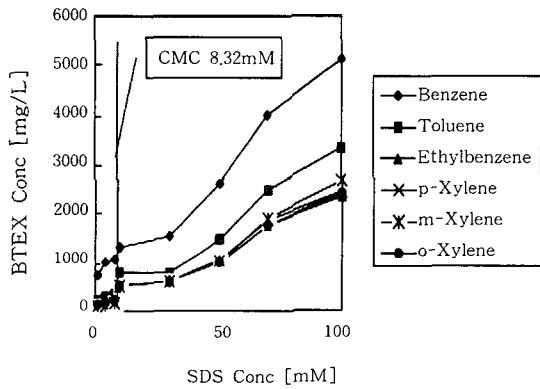


그림 5. SDS Molarity에 의한 BTEX 용해도

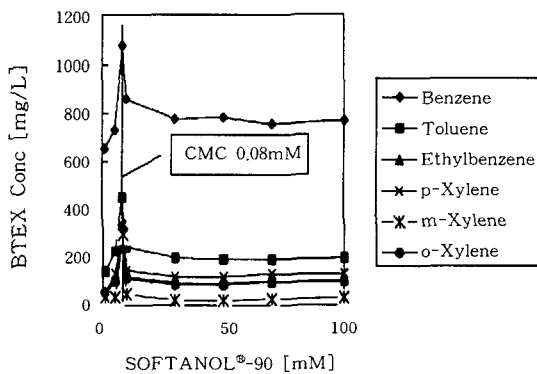


그림 6. SOFTANOL®-90 Molarity에 의한 BTEX 용해도

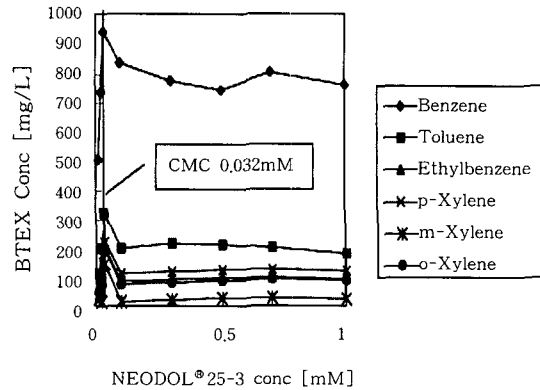


그림 7. NEODOL® 25-3 Molarity에 의한 BTEX 용해도

표 2. SDS(100mM)의 BTEX 용해도와 Micelle-Phase/Aqueous-Phase의 분배계수(^aFrom Ref. 10., ^bFrom Ref. 6., ^cFrom Ref.9.)

Compound	Water Solubility (mg/L)	S _{BTEX,cmc} (mg/L)	S _{BTEX,mic} (mg/L)	MSR	Log K _m
Benzene	1790 ^a	1076	5145	0.568	2.95
Toluene	526 ^a	351	3357	0.356	3.43
Ethylbenzene	169 ^a	214	2373	0.222	3.64
p-Xylene	162 ^b	244	2464	0.228	3.58
m-Xylene	198 ^c	163	2693	0.260	3.76
o-Xylen	175 ^c	208	2433	0.229	3.65

표 3. SOFTANOL®-90(117mM)에서의 BTEX용해도와 Micelle-Phase/Aqueous-Phase 분배계수(^aFrom Ref. 10., ^bFrom Ref. 6., ^cFrom Ref. 9.)

Compound	Water Solubility (mg/L)	S _{BTEX,cmc} (mg/L)	S _{BTEX,mic} (mg/L)	MSR	Log K _m
Benzene	1790 ^a	1075	28000	2.940	2.95
Toluene	526 ^a	448	10700	1.880	3.31
Ethylbenzene	169 ^a	295	14200	1.120	3.48
p-Xylene	162 ^b	332	18300	1.447	3.42
m-Xylene	198 ^c	289	13600	1.072	3.49
o-Xylen	175 ^c	318	13200	1.038	3.44

① Log K_m 과 Log K_{ow} 와의 관계

그림 8, 9는 SDS와 SOFTANOL[®]-90의 micellar phase와 aqueous phase 사이의 분배계수(K_m)와 K_{ow} 와의 관계를 나타낸 것으로 선형 관계로 표현됨을 알 수 있다. 이러한 관계는 계면활성제 micelle의 표면이 굴곡진 상태로 되어 높은 Laplace압력이 작용함으로써 용해작용의 증가를 야기시키게 된다. Laplace압력은 두 계면간에 상이한 계면장력으로 인해 생기는 굴곡면의 압력차로 표현할 수 있다. K_m 와 K_{ow} 와의 관계는 이러한 작용에 의존적이게 된다 (Valsaraj와 Thibodeaux, 1989). 또한 그림 8, 9에서 나타난 바와 같이 SDS의 K_m 이 SOFTANOL[®]-90의 K_m 보다 크게 나타났다. 따라서 SDS의 마이셀이 aqueous phase내로부터 BTEX를 취하려 하는 힘이 더욱 강하며 이는 곧, SDS의 용해능이 더욱 우수하다는 것을 의미하게 된다.

본 실험에서 나타난 특징으로 NEODOL[®] 25-3의 경우에 0.5 mM 이상의 농도에서 투명 용액상태를 유지하기가 어려웠다. 실제 실험에 있어서도 계면활성제와 BTEX의 교반에 있어 SOFTANOL[®]-90은 육안으로 관찰 가능하게 용해되는 반면, NEODOL[®] 25-3은 BTEX가 계면활성제와 혼합되는 순간부터 emulsion상태로 되었다.

이러한 현상은 SOFTANOL[®]-90에서는 일어나지 않았는데 이는 SOFTANOL[®]-90(HLB 수 : 13.6)과 NEODOL[®] 25-3(HLB 수 : 7.9)의 HLB 값 차이 때문으로 친수성이 상대적으로 적은 NEODOL[®] 25-3은 고농도에서 물에 용해되기 어렵기 때문이며 SOFTANOL[®]-90은 BTEX와 유사한 HLB 수를 가지고, 세정(detergency)의 역할을 수행함으로써 용해도 증가를 보이는 반면 NEODOL[®] 25-3은 emulsifier로서의 특성을 가지려 하기 때문이다.

② 고농도의 SOFTANOL[®]-90, NEODOL[®] 25-3에서의 용해도

그림 10, 11에서 보듯이 SOFTANOL[®]-90의 경우에는 10%의 농도까지 지속적으로 용해도가 증가하지만 NEODOL[®] 25-3의 경우에는 0.5, 1%까지도 Benzene을 제외하고는 CMC에서의 농도보다 용해도가 그다지 증가하지 않고 있다. 따라서 NEODOL[®] 25-3의 경우에는 BTEX에 대한 가용화제로의 사용은 어려우며, NEODOL[®] 25-3(HLB 수=7.9)이 BTEX의 HLB 수(=12.98~13.56)에 대해 부적합한 특성을 보이는 것으로 예측가능한 것이다.

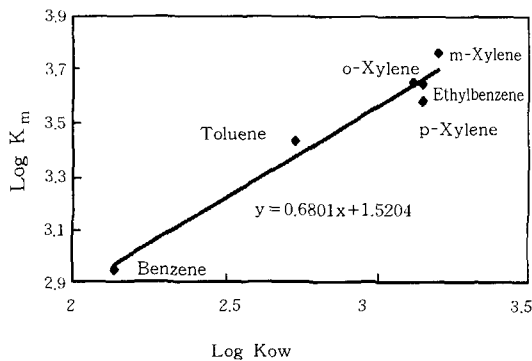


그림 8. SDS(0.1M) 용액의 BTEX에 대한 Log K_m 과 Log K_{ow} 관계

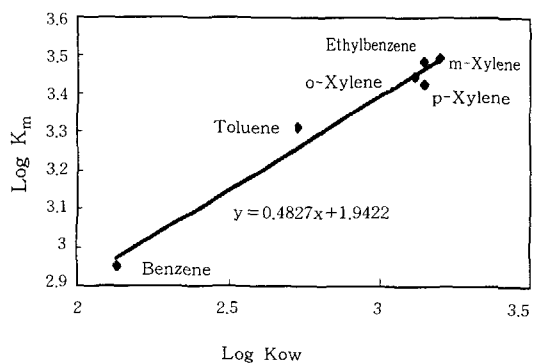


그림 9. SOFTANOL[®]-90(1%) 용액의 BTEX에 대한 Log K_m 과 Log K_{ow} 관계

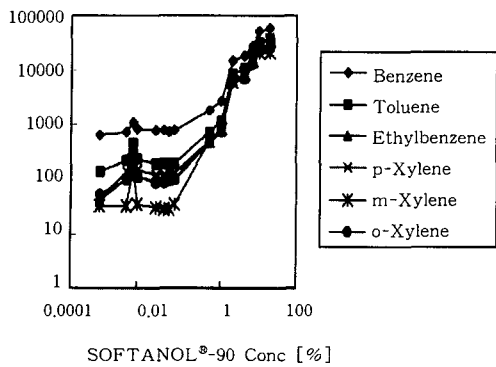


그림 10. 고농도의 SOFTANOL®-90 용액에서의 BTEX 용해도

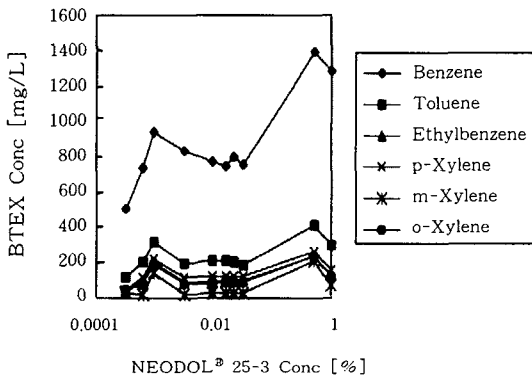


그림 11. 고농도의 NEODOL® 25-3 용액에서의 BTEX 용해도

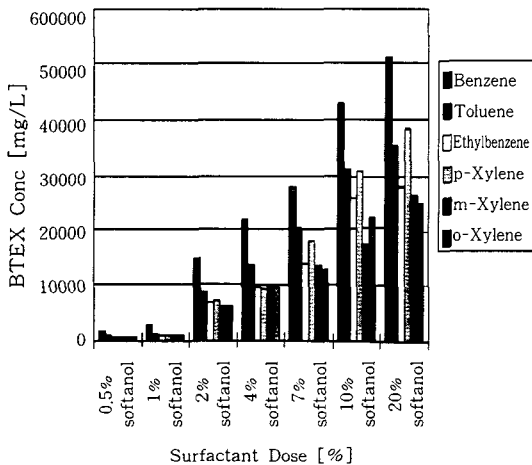


그림 12. SOFTANOL®-90의 농도변화에 따른 BTEX 용해도

4.3 첨가물을 포함하는 고농도 SOFTANOL®-90에서의 BTEX 용해도

CMC실험과 MSR실험의 결과를 통해 계면활성제 SDS, NEODOL® 25-3, SOFTANOL®-90 중에서 SOFTANOL®-90이 BTEX의 용해제거를 위해 우수한 계면활성제임을 알게 되었다.

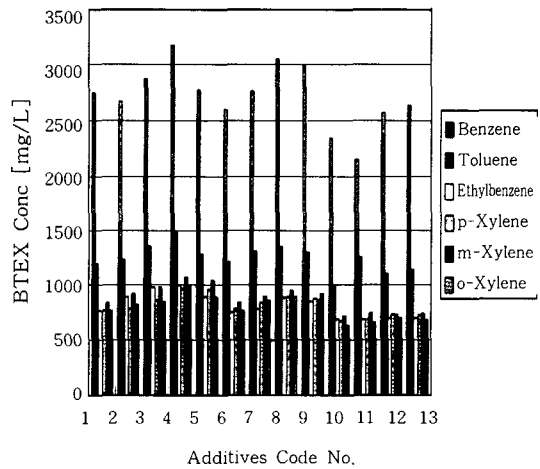


그림 13. 첨가물을 포함하는 1% SOFTANOL®-90에서의 BTEX 용해도(Code 번호가 의미하는 것은 표 1 참조)

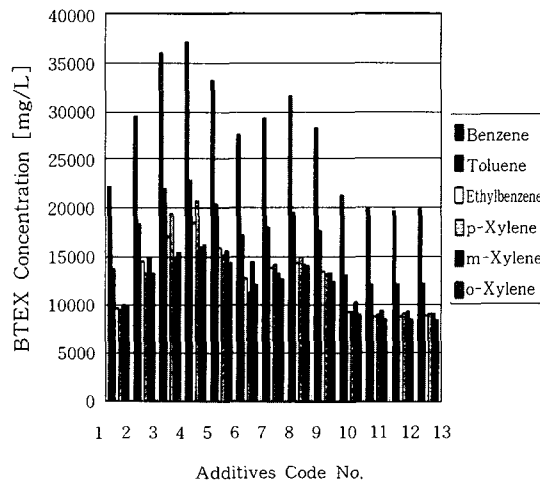


그림 14. 첨가물을 포함하는 4% SOFTANOL®-90에서의 BTEX 용해도(Code 번호가 의미하는 것은 표 1 참조)

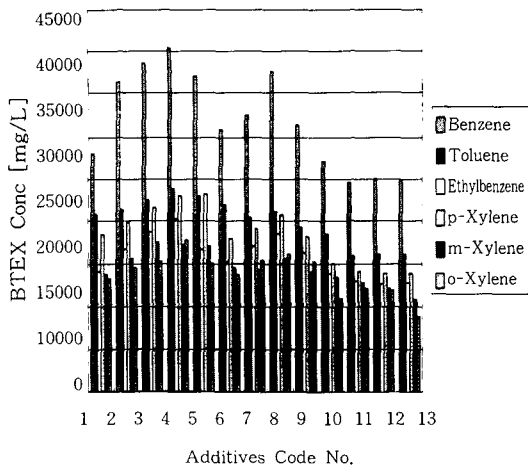


그림 15. 첨가물을 포함하는 7% SOFTANOL®-90에서의 BTEX 용해도(Code 번호가 의미하는 것은 표 1 참조)

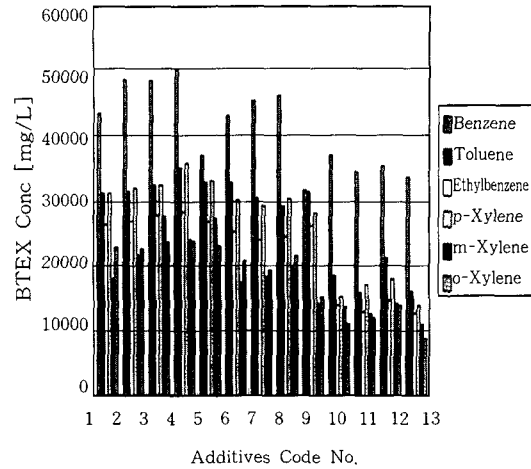


그림 16. 첨가물을 포함하는 10% SOFTANOL®-90에서의 BTEX 용해도(Code 번호가 의미하는 것은 표 1 참조)

이 SOFTANOL®-90에 대해 첨가물을 첨가할 경우의 BTEX 용해제거율 향상의 효과를 알아보고자 하였다.

그림 12는 계면활성제 농도에 따른 BTEX의 용해도를, 그림 13, 14, 15, 16은 각각 1, 4, 7, 10%의 SOFTANOL®-90 용액에 대한 첨가물질의 영향을 나타냈다. 그림 13~16의 가로축에 표시된 첨가물의 코드번호는 첨가물 종류와 농도에 따라 표 1에 나타내었다. 0.5%부터 20%의 고농도에 이르기까지 그림 12에서 나타낸 것처럼 용해도는 지속적으로 증가하였으며 7% 이후의 고농도에서부터 p-Xylene의 용해도가 격증하는 양상을 나타냈다.

각각의 계면활성제 농도에 대해 공히 3% ethyl alcohol을 첨가하였을 경우 다른 어떤 경우보다 용해도가 가장 높고, ISOTON® III도 3%를 첨가 하였을 경우가 ISOTON® III의 다른 농도에 비해 대체로 높은 용해도를 보였다 (10% SOFTANOL®-90의 경우 제외). SXS를 첨가하였을 경우 예상과 달리 오히려 첨가물을 넣지 않은 상태보다도 낮은 용해도를 보이며 SXS의 농도에 관계없이 거의 일정한 값을 가지는 것으로 나타났다.

5. 결 론

BTEX에 대한 각 계면활성제의 CMC, MSR, 용해도 실험결과와 첨가물질의 영향에 대한 결과는 다음과 같다.

1) SDS, NEODOL® 25-3, SOFTANOL®-90의 CMC는 각각 8.32 mM(0.24% w/w), 0.08 mM(0.0048% v/v), 0.032 mM(0.0001% v/v)로, SDS보다 NEODOL® 25-3과 SOFTANOL®-90의 경우에 훨씬 적은 농도에서 CMC가 이루어지므로 경제적인 면과 2차적인 오염을 고려했을 때 유리하다고 할 수 있다.

2) MSR 실험결과 SDS의 경우 BTEX에 대한 MSR이 선형적으로 이루어지는 반면 SOFTANOL®-90, NEODOL® 25-3의 경우에는 0.01 mM~1mM의 농도범위인 경우 CMC에서 최대가 되는 양상을 가졌다. 그러나 SDS를 0.1M 이상의 고농도로 하는 것은 어려웠으며, NEODOL® 25-3의 경우 1mM 이상의 농도를 유지하는 것은 어려웠다. 이 경우에도 CMC에서 최고의 용해도를 보였으며 BTEX에 대한 가용화제로의 사용에 부적합한 것으로 나타났다.

3) BTEX의 HLB 수(11.4~12.2)와 유사한 범위의 SOFTANOL[®]-90(HLB 수 : 13.6)이 NEODOL[®] 25-3 (HLB 수 : 7.9)보다 용해제 거와 관련된 효율이 탁월하였다.

4) 계면활성제 수용액에서 micelle phase와 aqueous phase사이에서 BTEX의 분배는 분배 계수 K_m 에 의하여 특성지워진다. 100mM SDS와 117mM SOFTANOL[®]-90의 Log K_m 은 각각 2.95-3.76, 2.95-3.49의 값을 가졌다. 또한 SDS와 SOFTANOL[®]-90의 경우 Log K_m 과 Log K_{ow} 는 선형적인 관계를 보였다.

5) SOFTANOL[®]-90에 ethyl alcohol을 첨가할 경우, CMC저하와 용해도 향상 등의 효과가 개선되는 것으로 나타났다. 특히 3%의 ethyl alcohol을 첨가하였을 경우 가장 우수한 것으로 나타났다.

6) 전해질 용액을 첨가할 경우, 전해질이 계면활성제 마이셀의 친수성기가 가지는 반발력을 줄이고 마이셀화를 촉진시켜 CMC저하, 용해도 향상등에 효과적인 것으로 나타났다.

7) SXS는 액정 방지 효과로 인한 용해도 향상 기대와는 달리 실제 적용에 있어 SDS, NEODOL[®] 25-3과 SOFTANOL[®]-90에서 모두 용해도 저하를 가져왔으며 특히 첨가물을 포함하지 않는 순수 계면활성제 수용액에서보다 낮은 용해도를 보였다.

참 고 문 헌

1. Edwards, D. A., Luthy, R. G., and Liu, Z.(1991), "Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions", Environ. Sci. Technol., Vol. 25,

pp.127-133
 2. Griffin, W. C.(1949), J. Soc. Cosnet. Chem., Vol.1, No. 311
 3. Jafvert, C. T. and Health, J. K.(1991), Environ. Sci. Technol., Vol. 25, pp.1031-1038
 4. Kunieda, H. and Miyazima, A.(1989), J. Colloid Interface Sci., Vol. 128, p.605
 5. Kunieda, H. and Shinoda, K.(1985), J. Colloid Interface Sci., Vol. 107, p.107
 6. Polak, J. and Lu, B. C-Y.(1978), "Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water at 0 and 25°C", Can. J. Chem., Vol. 51, p.4018
 7. Shinoda, K. and Saito, H.(1968), J. Colloid Interface Sci., Vol. 26, p.70
 8. Valsaraj, K. T. and Thibodeaux, L. T.(1989), J. Water Res., Vol. 23, pp.183-189
 9. Verschueren, K.(1993), Handbook of Environmental Data On Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold, NY
 10. National Center for Manufacturing Science. (1997), "solvdb.ncms.org/solv01.htm"
 11. KSV Instruments, Ltd.(1998), "www.ksvltd.fi/sigma70.html"

(접수일자 1999. 1. 11)

약 어

BTEX : Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene
 CMC : Critical Micelle Concentration
 EO : Ethylene Oxide
 HLB : Hydrophile-Lipophile Balance
 MSR : Molar Solubilization Ratio
 PEG : Polyethyleneglycol
 PIT : Phase Inversion Temperature
 SDS : Sodium Dodecyl Sulfate
 SXS : Sodium Xylene Sulfonate