



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

비가역적 흡착을 반영한 바이오차의
다환방향족탄화수소 흡·탈착
속도모델 제안

Suggestion of a polycyclic aromatic
hydrocarbon sorption and desorption kinetic
model with biochar as a sorbent considering
the sorption irreversibility

2017년 8월

서울대학교 대학원

건설환경공학부

정지현

국문초록

불투수면적의 증가로 인해 다량의 비점오염원이 자연계로 유입되면서 이를 저감하기 위해 LID 시설이 대안으로 사용되고 있다. 현재 국내에서는 LID 시설의 성능기준과 측정방법이 마련되지 않은 한계점이 존재하여, 그 대책으로 침투시설 내 오염물질의 이동을 예측하는 방안이 필요하다. 본 논문에서는 다양한 흡·탈착 현상이 발생할 수 있는 침투시설 내 오염물질의 이동을 해석하기 위해 새로운 흡·탈착 속도 모델을 제안하였다. 제안한 속도 모델은 흡착제의 표면이 가역적 표면과 비가역적 표면으로 이루어져 있고 가역적 표면의 탈착속도는 흡착 속도와 같으며 반복적인 흡·탈착을 거쳐도 그 값이 변하지 않다고 가정하였다. 신규 흡착 시 흡착실험 일주일 후 1차 흡착평형에 도달하였다고 고려하고 탈착실험을 진행하여 탈착 모델에 적용한 뒤 흡착 모델 필수 인자인 표면율과 흡착평형상수를 도출하였다. 모델 필수 인자 중 하나인 흡착 평형상수는 본 실험이 저농도에서 진행되므로 선형관계로 가정하고 흡착 속도 실험 시 관찰하였던 흡착평형상태에서(ANOVA<0.05) 계산하였다.

침투시설에서 발생할 수 있는 흡·탈착 현상으로는 두 가지로 한정하고 회분식 실험을 진행하였다. 그 가정은 다음과 같다:(i)신규 흡착 후 상대적 고농도로 재 흡착 후 탈착. (ii)장기간 흡착 후 탈착. 재 흡착 후 진행한 탈착 실험의 모델 적용 결과 신규 흡착 시에 비교하여 가역적 표면율의 증가하지만 흡착평형상수의 경우 그 값이 감소하는 경향을 보였으며 재 흡착 속도 상수도 감소하는 것을 확인하였다. 이는 탈착실험과 연관해서 해석하였을 시, 대상물질이 바이오차에 흡착될 때 다중 흡착 현상이 발생하고 이로 인해

흡착제가 입자를 끌어당기는 인력이 입자들로 인해 간섭받아 흡착력에 약해지는 것으로 추정된다. 흡착기간 변화에 따른 탈착실험의 경우 단기간에는 naphthalene의 비가역적 표면율이 작았지만 장기간에는 두 물질 다 가역적, 비가역적 표면율이 감소하면서 phenanthrene의 표면율이 naphthalene보다 적어지는 현상이 관찰되었다. 이 원인으로서는 단기간에는 경쟁흡착으로 인하여 phenanthrene이 안정적으로 흡착제와 결합하지 못하다가 시간이 거듭될수록 흡착제 내부까지 스며들어 탈착 시 밖으로 빠져나오지 못하는 경우인 것으로 판단된다.

주요어 : 바이오차, 재 흡착, 탈착, 물질이동, 흡착속도모델

학 번 : 2015-22935

목 차

제 1 장 서론	1
제 1 절 연구의 배경	1
제 2 절 연구의 목적	3
제 3 절 연구의 범위	4
제 2 장 문헌 연구	5
제 1 절 저영향개발(Low-impact development, LID)	5
제 2 절 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)	6
1. 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)의 특성 및 유해성	6
2. 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)처리	9
제 3 절 바이오차(biochar)	10
1. 바이오차의 정의 및 활용	10
2. 바이오차의 특성	11
제 4 절 흡착 모델	12
제 5 절 수치해석법	14
제 3 장 실험 재료 및 방법	16
제 1 절 실험 재료	16
1. PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 다환방향족탄화 수소)	16
2. 바이오차(Biochar)의 물성분석	17
3. Passive sampling	19

제 2 절 PAHs 정량분석 방법	20
제 3 절 회분식 실험	21
1. 흡착 속도 실험	21
2. 탈착 속도 실험	21
3. 재 흡착 및 탈착 속도 실험	23
4. 장기 흡착 후 탈착 실험	24
제 4 장 실험결과 및 분석	25
제 1 절 바이오차 물성 분석	25
제 2 절 새로운 흡·탈착 속도 모델 제안	27
1. 흡·탈착속도 모델 가정	27
2. 흡·탈착 모델 도출	28
제 3 절 흡·탈착 실험의 모델 적용 및 인자 도출	30
1. 탈착 속도	30
2. PE passive sampler의 배출 속도	33
3. 흡착 속도 상수 및 흡착 평형상수	35
제 4 절 제안된 모델로 다양한 흡·탈착 현상 해석	40
1. 탈착실험을 이용한 모델인자 도출	40
2. 재 흡착 속도 상수 및 흡착 평형상수	44
3. 장기간 흡착 후 탈착	49
제 5 장 결론	53

표 목 차

표 1. 실험에 사용된 바이오차(biochar)의 물성 및 생성온도	17
표 2. 실험에 사용된 바이오차(Biochar)의 물성	18
표 3. PE로부터 naphthalene과 phenanthrene의 배출속도 상수(k_{PE}) 및 모델의 R^2	20
표 4. 종의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)의 naphthalene 및 phenanthrene의 흡착 평형상수	22
표 5. 종의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)의 naphthalene 및 phenanthrene의 흡착속도상수	23
표 6. 4종의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)에 흡착된 naphthalene 및 phenanthrene의 탈착실험 모델 인자	27
표 7. 4종의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)의 naphthalene 및 phenanthrene 의 비가역적 표면흡착의 속도상수	29
표 8. 4종의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)의 naphthalene 및 phenanthrene의 재 흡착 시 평형상수	31
표 9. 4종의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)에 재 흡착된 naphthalene 및 phenanthrene의 탈착실험 후 가역적/비가역적 영향의 비율	32

표 10. 재 흡착 속도 실험 결과의 제안된 모델의 적용으로 얻어
낸 비가역적 표면의 흡착속도(왼쪽 위부터 시계방향으로
Activated carbon, Rice husk, Wood chip, Sludge) 36

그림 목 차

그림 1. Naphthalene과 phenanthrene의 분자구조	16
그림 2. 수집된 3종의 바이오차	17
그림 3. PAHs 정량에 이용된 Gas Chromatograph(Agilent 7890B)	20
그림 4. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge(▼), Wood chip(△))에 흡착된 naphthalene의 탈착실험 및 모델 fitting 결과	31
그림 5. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge(▼), Wood chip(△))에 흡착된 phenanthrene의 탈착실험 및 모델 fitting 결과	32
그림 6. PE로부터의 시간에 따른 naphthalene과 phenanthrene의 배출속도	34
그림 7. Naphthalene과 phenanthrene의 Activated carbon과 Rice husk로 흡착속도 실험을 진행한 결과를 제안한 모델로 적용한 결 과	38
그림 8. Naphthalene과 phenanthrene의 Sludge와 Wood chip으로 흡착속도 실험을 진행한 결과를 제안한 모델로 적용한 결과	39
그림 9. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge(▼), Wood chip(△))에 재 흡착된 naphthalene의 탈착실험 및 모델 fitting 결과	42

그림 10. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge(▼), Wood chip(△))에 재 흡착된 phenanthrene의 탈착 실험 및 모델 fitting 결과	43
그림 11. Naphthalene과 phenanthrene의 Activated carbon과 Rice husk로 재 흡착속도 실험을 진행한 결과를 제안한 모델로 적용한 결과	47
그림 12. Naphthalene과 phenanthrene의 Sludge와 Wood chip으로 재 흡착속도 실험을 진행한 결과를 제안한 모델로 적용한 결과	48
그림 13. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge(▼), Wood chip(△))에 장기간 흡착된 naphthalene의 탈착 실험 및 모델 fitting 결과	51
그림 14. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge(▼), Wood chip(△))에 장기간 흡착된 phenanthrene의 탈착 실험 및 모델 fitting 결과	52

제 1 장 서론

제 1 절 연구의 배경

산업화와 도시화로 인해 불투수면적이 증가하면서 오염된 노면에 존재하는 비점오염원이 강우유출수로 자연계로 유입되게 된다. 따라서, 생물학적 처리에 의존하고 있는 수처리장의 처리 성능 개선에도 불구하고, 강우유출수에 섞인 난분해성물질의 증가로 인해 하천의 COD 값은 오히려 증가 추세이며, 생태계에 미치는 영향도 간과할 수 없다. 하지만, 비점오염원의 처리의 어려움 때문에, 자연계로의 이동을 저감하고 처리하고자 저영향개발(LID, Low Impact Development) 시설인 저류시설, 인공습지, 침투시설등을 대안으로 이용하고 있다. 그러나, 비점오염원의 발생이 많은 도심의 특성상 악취를 발생시킬 수 있고 넓은 부지를 요하는 시설은 부적합하기 때문에(환경부, 2014), 강우유출수의 침투과정에서 흡착제를 이용해 흡착 능이 향상된 침투 시설을 이용하여 오염물의 이동을 저감하는 방안에 대한 연구가 진행된 바 있다. 국내에서는 비점오염원 저감 적용을 위한 침투 시설은 수질처리용량을 기준만을 하고 있으며, 현재 수 처리 능력에 대한 기준은 미비하고 이를 측정할 방법 또한 미비한 실정이다. 또한, 이는 강우의 유량과 오염물의 수질이 크게 변동하는 특성이 흡착제를 이용한 침투 시설의 경우 시설의 기대수명이 예측한 바와 달라지게 할 수 있다. 기존에는 유입수의 유속에 따라 침투 장치의 수명이 달라질 수 있음에 대한 연구는 진행된 바가 있으나, 유입농도차로 인한 탈착현상의 가속화에 대한 연구는 아직 미비한 상태이며 이에 대한 연구의 필요성이 대두된다.

기존의 오염물질 거동모델은 advection-dispersion model을 기반으로 속도모델을 적용한다(Fetter,1999). 그러나 유기물질의 흡착의 경우 흡

착과 탈착 현상의 이력현상이나 비가역성이 존재하기 때문에, 이는 단일 흡착 속도 모델로 물질의 거동을 해석 시, 부정확성을 초래하였다. 따라서, 흡착 과정과 탈착 과정을 다른 모델로 해석을 해온 연구도 진행되어 왔다. 하지만, 이 모델을 침투 시설에 적용하였을 시, 흡착 현상과 탈착 현상이 구분되어 일어나지 않고, 반복적인 흡착, 탈착 현상이 일어나며 단기간에서 장기간까지의 흡착이 발생할 수 있는 침투 시설의 특성상 흡착 탈착관계가 명확히 밝혀지지 않은 상태에서 속도 모델을 그대로 적용하기에는 무리가 있어 새로운 모델의 제안이 필요하다.

본 연구에서는 침투시설의 흡착 및 탈착과정을 연구하기 위해 다양한 물리화학적 특성과 흡착능을 가진 흡착제들을 이용하여 연구를 진행하였는데, 흡착제의 다양성을 확보하기 위해, biochar를 연구에 활용하였다. Biochar는 biomass를 250℃ 이상 온도에서 산소가 제한된 조건으로 가열하여 발생된 고형물을 말한다(J. Lehmann and S. Joseph). Biochar의 생성 조건인 전구물질과 가열 온도에 따라서 물리화학적 특성이 변하는 특성이 있다는 연구결과가 밝혀져 왔다. Oiu et al. (2014)의 연구결과에 따르면 바이오차의 전구물질이 식물기반일수록, 생성온도가 고온일수록 작용기가 덜 존재하며 탄소의 결합이 방향족고리결합을 하는 것으로 밝혀졌다. 이는 바이오차의 특성이 균일하게 구성됨을 의미하는데, 다시 말하자면, 생성 조건에 따라 바이오차 특성이 비균질함을 의미한다. 본 연구에서는 이러한 바이오차의 불균질성과 흡탈착의 비가역성 또는 이력현상을 반영하여 새로운 흡착속도 모델을 제안하고자 한다.

제 2 절 연구의 목적

본 연구의 목적은 유입수 내 오염물의 농도차로 인해 발생하는 흡·탈착 현상과 재 흡착 현상이 반복되는 침투시설에서의 오염물질거동을 이해하고 예측하기 위해 새로운 속도 모형을 개발하고자 한다. 본 연구의 세부적인 목표는 다음과 같다.

- (1) 수집한 다양한 조건에서 생성된 흡착제의 물성 분석 및 흡착제의 물성과 흡·탈착 관계 규명
- (2) 침투시설 내에 존재 할 수 있는 장기간 흡착과 유입수의 농도 변화로 발생할 수 있는 재 흡착 및 탈착 양상 확인
- (3) 본 연구에서 침투시설 내 적용 시 흡·탈착현상을 예측할 수 있는 이동 모델 개발

제 3 절 연구의 범위

본 연구에서 이용한 대상 오염물질은 naphthalene과 phenanthrene이며, 침투시설에 적용할 흡착제는 다양한 물성을 띠도록 제작 가능한 바이오차를 이용하였으며, 대조 흡착제로 활성탄을 사용하였다. 연구의 범위는 다음과 같다.

1) 흡착제의 물성 분석

- 흡착제의 물성(pore size, surface area, pore volume, elements) 분석

2) 회분식 실험

- 흡착제의 흡착평형상수 및 흡착속도 실험
- 흡착제의 흡착기간을 달리하여 탈착속도 실험
- 제안된 모델의 적용을 위한 재 흡착 평형상수 도출 및 결과 해석

제 2 장 문헌 연구

제 1 절 저영향개발(Low-impact development, LID)

국내의 수질보전정책이 점오염원위주의 규제방식으로 구성되어있었으나, 4대강 수계별로 비점오염원의 BOD 수치가 약 22~37%에 달해 수질개선목표달성의 어려움이 존재하고 있다. 따라서, 비점오염원의 유입을 저감하기 위하여 저영향개발을 이용한 비점오염원 시설이 고안되었다. 그 종류로는 크게 저류형, 식생형, 장치형, 침투형으로 나뉘며, 각 종류별로 세부시설이 존재한다. 저류형의 경우 저류조, 연못, 인공습지 등으로 구성되어있으며, 비교적 저렴하고 자연경관을 개선할 수 있는 장점이 있으나, 대규모의 부지를 필요로 한다는 단점이 있다. 식생형의 경우 식생여과대, 식생수로가 대표적이며 강우로부터 토양을 보호하고 강우유출량을 감소시킨다는 장점이 있으나, 강우량이 많을시 강우의 지하로의 침투 및 저장이 활발히 작용을 하지 못할 가능성이 있다. 장치형은 여과조, 와류형등 다양한 시설이 존재하여 장단점을 특정하기 어렵지만 주기적 관리가 요구된다는 단점이 있다. 마지막으로 침투형의 경우 침투시설, 침투도랑, 유공포장등으로 자연의 배수시스템을 활발히 촉진시켜 지하수 충전 함양과 적은 부지소요 등 장점이 존재하지만 부적절한 설계 시 실패율이 높은 단점이 있다 (환경부, 2014)

본 연구에서는 도심에서 주로 발생하는 비점오염원을 저감하기 위해서는 적은 부지를 요구하는 침투시설이 효과적인 것으로 판단하였다. 하지만, 현재 침투시설의 관리규정 및 설계규정이 수질개선이 아닌 수량기준으로 적합한 기준이 미비한 점과 시설의 높은 실패율을 극복하고자 침투시설 내 오염물질의 이동을 해석하고자 하였다.

제 2 절 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)

1. 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)의 특성 및 유해성

PAHs는 두 개 이상의 벤젠고리로 이루어져 있는 물질로, 고리가 결합 형태가 선형에서 결정형 등 다양한 형태로 결합할 수 있어 그 종류가 매우 다양하다. 그 특성은 소수성이며 무극성이고 결합형태가 매우 안정적이어서 자연계에서 쉽게 분해되지 않고 잔류하는 특성을 가지고 있다(Haritash & Kaushik, 2009). 발생원은 pyrogenic, petrogenic, biologically과 같은 세 과정으로 자연계에서는 화산활동, 산불, 박테리아 또는 미생물의 합성 등이며, 인위적 발생원은 유기물 또는 화석연료의 불완전 연소, 자동차 배기가스, 유류오염 등으로 꼽는다(Sims & Overcash 1983, Abdel-Shafy & Mansour, 2016). 또한, 타이어 마모, 특히, 콜-타르 포장으로 인해 도로노면에 존재하던 PAHs가 비점오염원 발생의 주요 원인으로 꼽힌다. (Mahler & Van Metre, 2011)

다양한 구조를 가질 수 있는 PAHs의 특성 때문에, 그 종류가 매우 많으나, 그 중 자연계에 보편적으로 존재하거나 물질의 유해성 때문에 모니터링대상이 되는 주요 17종을 US EPA에서 선정하였다 (Khadhar et al., 2010)

Polycyclic aromatic hydrocarbons	Structure (number of rings)	Molecular weight (g/mole)	Solubility (mg/L)
Naphthalene	2	128.17	31
Acenaphthene	3	154.21	3.8
Acenaphthylene	3	152.20	16.1
Anthracene	3	178.23	0.045
Phenanthrene	3	178.23	1.1
Fluorene	3	166.22	1.9
Fluoranthene	4	202.26	0.26
<i>Benzo(a)anthracene</i>	4	228.29	0.011
<i>Chrysene</i>	4	228.29	0.0015
Pyrene	4	202.26	0.132
<i>Benzo(a)pyrene</i>	5	252.32	0.0038
<i>Benzo(b)fluoranthene</i>	5	252.32	0.0015
<i>Benzo(k)fluoranthene</i>	5	252.32	0.0008
<i>benzo[j]fluoranthene</i>	5	268.31	0.0067
<i>Dibenz(a,h)anthracene</i>	6	278.35	0.0005
Benzo(g,h,i)perylene	6	276.34	0.00026
<i>Indeno[1,2,3-cd]pyrene</i>	6	276.34	0.062

표 1. USEPA에서 지정한 17종의 PAHs, 이텔릭체는 발암물질(ATSDR, 1989)

PAHs의 유해성에 대해서는 다양한 연구가 진행된 바가 있는데, 우선 자연계로 PAHs가 유입되었을 시에 면역독성과 발암성으로 인해 오염된 계에 존재 해 있던 생물종이 영향을 받게 된다. 수계가 오염되었을 시, 이에 노출되었던 물고기의 대식세포에 영향을 주어 면역 체계의 파괴를 초래한다는 연구결과가 있다(Reynaud & Deschaux, 2005). 인간에게 노출되었을 시에는 폐에 완전히 흡수되어 가장 치명

적인 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 이밖에도 인체에 유입되었을 시 신장, 간, 지방에 잔류하여 PAHs가지고 있던 독성보다 더 강한 영향을 끼칠 수 있다. 그 영향으로 피부나 방광암등 다양한 발암가능성을 미칠 수 있다는 것이 밝혀졌으며, 생식기관, 면역체계 등에 강력한 영향을 미친다는 연구 결과가 보고되었다.(Boffetta et al., 1997, Partanen & Bofftta, 1994., ATSDR, 1989).

2. 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)처리

PAHs의 유해성 때문에 자연계에서 이동을 저감하고 제거하려는 연구가 진행된 바가 있다. PAHs로 오염된 토양에서 제거하고자 탄소를 에너지원으로 사용하거나 유기과정에서 산화시키는 미생물을 이용하여 PAHs를 생분해 시키는 연구가 진행되었다. 대상 미생물은 박테리아, 곰팡이, 조류까지 다양하며 호기조건과 혐기조건에서도 분해가 가능한 것으로 밝혀졌다(Haritash & Kaushik, 2009, Wilson & Jones, 1993). Márquez-Rocha et al.(2000)은 하얀곰팡이의 일종인 *Pleurotus ostreatus*를 이용하여 토양에 흡착된 pyrene과 benz[a]pyrene을 90%정도 저감하였으며, Li et al(2008)의 경우, 16종의 유류오염토양에서 분리한 미생물로 16종의 PAHs를 약 45-85%의 효율로 분해하는 것에 성공하였다.

또한, 방향족 특성인 π - π 의 강한 결합이 가능한 PAHs의 특성을 이용하여, 흡착제와의 흡착과정을 이용해 PAHs를 제거하는 연구도 진행되어왔다. 그 적용범위는 Activated carbon을 이용한 퇴적토 정화 및 토양정화와, 탄소나노튜브, 바이오차등 다양한 흡착제를 활용하여 PAHs를 저감하였는데, 대부분의 경우 99%의 효율을 가지는 것으로 매우 높은 효율을 달성하였다(Zimmerman et al.,2005, Yang & Xing, 2006, Chen & Yuan, 2011).

이 밖에도 Fenton산화, Ozone 산화 등 화학적 산화방법을 이용하여 PAHs를 제거하는 방안에 대한 연구가 진행되어 왔지만(Lee & Hosomi, 2002, Kundstedt & Oberg, 2006), 본 연구에서는 LID 시설에 적용이 용이한 흡착제를 이용하여 PAHs를 저감하고자 한다.

제 3 절 바이오차(biochar)

1. 바이오차의 정의 및 활용

바이오매스(biomass)를 무 산소 조건에서 열분해를 하였을 시, 발생하는 부산물은 바이오가스(bio-gas), 바이오오일(bio-oil), 바이오차(bio-char)이다(Lehmann & Joseph, 2009). 아직 바이오차의 생성조건, 방식이 명확히 규정된 바가 없기 때문에, 바이오차는 다양한 특성을 띌 수 있으며, 활용 가능성도 높다.

바이오차의 장점으로서는 대표적으로 세 가지를 꼽을 수 있는데, 첫 번째로는 탄소 안정화이다. 바이오매스에서 존재하는 탄소를 탄화시켜 분해로부터 그 형태가 안정한 산물로 전환시킬 수 있다. 바이오차의 산화 정도는 바이오차의 생성온도와 조건에 따라 달라지지만, 토양에 개량되었을 시 탄소가 분해되어 대기 중의 CO₂형태로 방출되는 것이 아닌 지중으로 침투하여 온난화 저감에 기여하는 것으로 알려진다(Lehmann et al., 2006).

또한, 바이오차가 토양에 적용되었을 시, 미생물 활성도 촉진(Steinbeiss et al., 2009), 이온교환작용 활성화(Liang et al., 2006), 전기 전도도, pH, 인, 질소 농도 증가(Chan et al., 2008)등 토양의 이화학적특성을 변화시킨다. 이러한 바이오차의 토양 내 역할은 농업용 토양개량제로 활용이 긍정적임이 밝혀져 왔다(Atkinson et al., 2010, Lehmann et al, 2011).

바이오차가 바이오매스를 탄화시켜서 다공성 탄화물질 형태를 띄기 때문에 바이오차의 흡착제로의 활용에 대한 연구가 진행되어 왔다. 다양한 생성조건에 따라 바이오차의 특성이 다양해지는 점을 활용하여 다양한 오염물질의 흡착 연구가 진행되었고 흡착제로의 활용에 대한 유용성을 확인 하였다(Mohan et al., 2014, Ahmad et al., 2014).

2. 바이오차의 특성

바이오차는 전구물질과 생성온도에 따라서 그 특성을 달리한다. 식물성 부산물과 동물성부산물을 전구물질로 바이오차를 만들었을 때, 식물성 부산물로 만든 바이오차가 낮은 극성을 띄어 PAHs와 같은 무극성 물질을 흡착하는데 유리하다. 또한, 생성온도가 높을 시에도 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 이것은 PAHs와 같은 방향족물질이 흡착과정에서 작용하는 힘이 π - π electron donor-acceptor(EDA)이기 때문에 흡착제의 방향족성이 높을수록 유사한 물질의 흡착능이 높을 것으로 예상된다(Qui et al, 2014).

소수성 유기물질의 흡착의 유리한 방향족을 측정하기 위한 분석방법으로 solid state ^{13}C 핵자기공명 (NMR) spectroscopy을 이용하여 흡착제의 특성을 분석한다. 하지만 해당 기기를 이용할 시, 측정 시간이 오래 걸리는 단점이 있다. Maroto-Valer et al. (1998)와 Mazumdar (1999), Brewer et al. (2011)은 흡착제의 원소함량으로 바이오차의 방향족성을 예측하는 모델을 제안한 바 있는데, 그 결과, H/C값과 방향족성이 유의미한 음의 상관관계를 가지는 것으로 나타났다(Wang et al., 2013). 따라서, 본 연구에서도 H/C의 비율을 이용하여 흡착제 간의 상대적 방향족성을 계산하였다.

제 4 절 흡착 모델

용액 내에서 물질이 다공성 매질을 통과할 때, 이동상(액체 또는 기체)에서 매질로의 흡착이 일어나게 된다. 입자의 운동성이 동일하게 유지되는 등온조건에서 흡착평형에 도달하게 되었을 시에, 흡착된 물질의 농도와 용액 내의 물질의 농도의 관계를 선형 또는 곡선으로 나타낼 수 있으며 이를 등온흡착 모델로 표현할 수 있다(Limousin et al., 2007).

Langmuir가 제안한 등온흡착식은 매질이 모두 균질한 흡착 에너지를 가지고 있으며 단일층으로 흡착되고 매질은 유한한 흡착공간을 가지고 있음을 전제로 한다. 이는 결국 매질에 물질의 최대 흡착량이 존재함을 의미하게 된다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다. (Langmuir, 1916, Langmuir, 1917, Giles et al., 1973, Walters & Luthy, 1984, Limousin et al., 2007, Foo & Hameed, 2010)

$$q_e = q_{\max} \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (\text{Eq. 1})$$

여기서, q_e : 평형상태에서 물질이 매질에 흡착된 양[MM⁻¹]

q_{\max} : 평형상태에서 물질이 매질에 최대 흡착된 농도[MM⁻¹]

b : Langmuir 상수[L³M⁻¹]

C_e : 평형상태에서 용액 내 물질의 농도[ML⁻³]

반면에, Freundlich 등온흡착식은 Langmuir 등온흡착식과는 달리 매질의 표면이 비 균질하고 흡착이 비가역적이며 다중흡착을 전제로 한다. 이는 이상적인 흡착이 아닌 경험적으로 얻어진 식이며, 실험을 통해 도출된 경험계수로 흡착제의 비균질성과 흡착강도를 추정할 수 있다. 이를 나타내는 식은 다음과 같다. (Freundlich, 1906, Giles et al., 1973,

Walters & Luthy, 1984, Limousin et al., 2007)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 2})$$

여기서, K_F : Freundlich 상수 $[(L^3M^{-1})^n]$

n : 흡착 강도

매질에 흡착된 물질의 농도가 용액의 농도에 비례하여 흡착되는 경우를 linear isotherm 또는 Henry's law라고 하며, 앞서 제시한 등온흡착식은 공통적으로 저농도에서는 선형관계를 가진다. 이를 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다(Giles et al., 1973, Walters & Luthy, 1984, Limousin et al., 2007)

$$q_e = K_H C_e \quad (\text{Eq. 3})$$

여기서, K_H : 분배계수 또는 헨리상수 $[L^3M^{-1}]$

제 5 절 수치해석법

반응조 내의 정상상태를 해석하기 위해 누적된 농도변화에 대한 상미분방정식을 세우게 된다. 이를 수치해석적으로 해석하는 방안은 다양하다. 상미분방정식은 주로 다음과 같은 형태를 띄는데,

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (\text{Eq. 4})$$

이를 풀기 위해서는 수치해석적으로 단일구간의 기울기를 추정하여 구간마다 해를 구한다. 이때, 가장 간단한 방법을 Euler가 제안하였는데, 구간시작점에서의 기울기를 전체구간에 대한 평균기울기의 근사값이라고 가정하는 것이다. 즉, 1차 도함수를 사용하여 점에서 기울기를 추정하고 이 추정값을 식에 대입한다. 식의 표현은 다음과 같다.

$$\phi = f(x_i, y_i) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$y_{i+1} = y_i + f(x_i, y_i)h \quad (\text{Eq. 6})$$

여기서, ϕ : 대상 함수의 1차 도함수

h : 구간 간격 크기

x 를 구간 간격 크기를 증분시켜 다음 y 의 값을 예측하는 것이다. 이 방법은 단순하지만 두 가지 유형의 오차를 가지고 있는데, 반올림오차와 절단 오차로 y 의 근사값 추정시 발생한다. 절단오차는 다시 두 가지로 표현되는 데, 국부절단오차는 근사값을 표현하는 공식에서 일부만을 사용할 경우 발생되며, 전과절단오차는 구간간격에서 발생하여 근사값 추정 시 누적이 되 발생하는 오차이다. 구간 간격 크기를 줄임으로써 이 오차는 일부 해소될 수 있지만, 비효율성이 커진다는

단점이 있다. 따라서 Euler법의 오차를 해결하기 위해, 해를 고차항의 Taylor 급수로 전개시키는 것이지만, 상미분 방정식이 복잡할 경우 고차항을 포함시키는 것이 매우 어렵다.

이를 보완하기 위해, Ruge-kutta법이 고안되었는데, 이 방법은 고차 다항식의 계산 없이 높은 정확도를 얻을 수 있다. 일반적인 형태는 다음과 같다.

$$y_{i+1} = y_i + \phi(x_i, y_i, h)h \quad (\text{Eq. 7})$$

$\phi(x_i, y_i, h)$ 는 증분함수를 의미하며 다음과 형태로 표현될 수 있다.

$$\phi = a_1k_1 + a_2k_2 + \dots + a_nk_n \quad (\text{Eq. 8})$$

여기서, a는 상수를 의미하며 k는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} k_1 &= f(x_i, y_i) \\ k_2 &= f(x_i + p_1h, y_i + q_{11}k_1h) \\ &\cdot \\ &\cdot \\ k_n &= f(x_i + p_{n-1}h, y_i + q_{n-1,1}k_1h + \dots + q_{n-1,n-1}k_{n-1}h) \end{aligned}$$

k는 순환관계이며, 증분함소에서 n으로 지정되는 수에 따라 다양한 형태의 Runge-Kutta법을 사용할 수 있다(Chapra & Canale, 2011).

본 연구에서는 정확도를 높이기 위해, Runge-kutta법으로 상미분방정식을 해석, 이를 Matlab®을 통해 최소 제곱법으로 해를 산출하였다.

제 3 장 실험 재료 및 방법

제 1 절 실험 재료

1. PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 다환방향족탄화수소)

본 연구에서 사용한 대상 오염물질은 naphthalene과 phenanthrene으로 각각 benzene고리가 두개, 세 개로 이루어진 다환방향족탄화수소의 일종이다. Naphthalene의 분자량은 128, 녹는점은 80.3℃, 끓는점은 217.97℃이며 분자식은 C₁₀H₈이다. 자연계, 특히 강우유출수에서 발견되는 PAHs 중 약 10~20%의 비율을 차지하고(David et al, 1995) 자연계로의 유입가능성이 높으며 접근성이 용이해 대상 물질로 선정하였다. 두 시료는 모두 Sigma-aldrich에서 구매하였다.

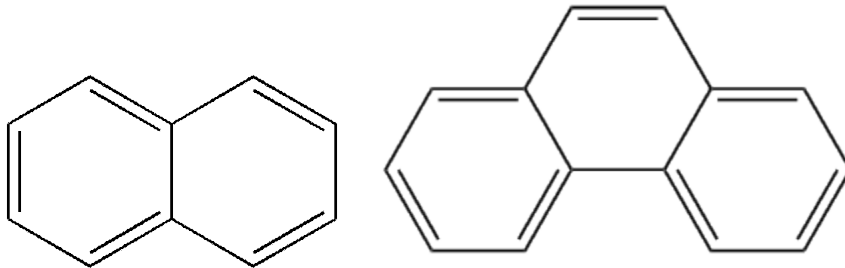


그림 1. Naphthalene과 phenanthrene의 분자구조

2. 바이오차(Biochar)의 물성분석

흡착제의 경우, 전구물질과 생성조건에 따라 물성이 달라지는 바이오차의 특성을 고려하여 다양한 전구물질과 생성온도를 가진 바이오차를 수집하여 흡착제의 특성에 따라 달라지는 흡·탈착 관계를 확인하고자 하였다. 그 결과, 총 세 가지 전구물질인 Sludge, Rice husk, Wood chip을 각각 500℃, 500℃, 250℃에서 생성된 바이오차를 수집할 수 있었다. Sludge, Rice husk의 경우에는 강원대학교에서 연구목적으로 제조한 바이오차를 공급받았다. 두 바이오차의 전구물질은 다르지만 동일한 온도에서 생성되었기 때문에 전구물질이 식물성물질과 동물성물질로 다를 경우 발생가능한 흡착제의 물성 차이의 영향을 확인하고자 사용하였다. Wood chip의 경우에는 경동보일러(한국)에서 대량생산된 바이오차를 공급받아 사용하였으며, 대량생산된 바이오차의 성능을 확인하고자 하였다. 대조 흡착제로는 흡착능이 우수하다고 알려진 활성탄을 가야활성탄소(한국)에서 구입하여 사용하였다.



그림 2. 수집된 3종의 바이오차

Rice husk와 Sludge 바이오차의 경우 강원대학교에서 제공한 흡착제의 특성 분석 결과를 활용하였으며, Wood chip과 Activated carbon의 경우 한국 고분자시험소에 의뢰하여 비표면적(surface area), 공극 부피(pore volume), 공극 크기(average pore size)의 분석은 BET(Bruanuer-Emmett-Teller) N₂ 가스흡착법을 이용하였으며 (Micromeritics사 Tristar™ 3000), 원소 분석은 C, H, N의 경우 Thermofinnigan사의 EA2000, O의 경우 EA1112를 이용하여 분석하였다.

3. Passive sampling

Naphthalene과 phenanthrene의 낮은 용해도로 인해 용존된 상태로 다양한 농도범위에서 등온 흡착 실험을 진행하기가 어려우며, 흡착 후 물에 용존된 naphthalene과 phenanthrene의 농도를 측정하는 것 또한 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 passive sampler를 이용하였는데, passive sampling은 오염물의 passive sampler와 물간의 분배 계수를 이용하여 간접적으로 용존된 오염물의 농도를 추정하는 방법이다. 이와 같은 특성을 이용하여, passive sampler에 PAHs을 spiking한 후 흡착 실험 전후의 농도 차를 이용해 흡착제에 흡착된 농도와 흡착 후 잔류된 PAHs의 농도를 이용해 물에 용존된 PAHs의 농도를 추정하는 방식을 이용하였다. 실험에 사용된 passive sampler는 low density polyethylene(PE)으로 Brentwood 사의 두께 $51\mu\text{m}$, 밀도 0.92 g cm^{-3} 을 사용하였다, PE를 PAHs로 spiking하기 전에 hexane에 담가 24시간 180rpm으로 교반시킨 후 acetone에 20분, deionized water에서 20분 순차적으로 교반·세척 후 60°C 에서 4시간 건조 후 사용하였다. 실험에 필요한 naphthalene과 phenanthrene의 분배계수(K_{pc})는 Choi et al.(2013)이 실험으로 얻은 값으로 각각 $10^{3.23}$, $10^{4.04}$ 을 사용하였다.

제 2 절 PAHs 정량분석 방법

연구를 수행하기 위해 PAHs를 측정하는 방법으로는 Gas chromatograph(GC; Agilent model 7890B)를 사용하였다. 사용한 컬럼은 Agilent사의 DB-5ms(30m×320 μ m×0.25 μ m)이며 오븐 온도 프로그래밍은 Wang et al.(2007)이 제안한 방식을 변형하여 사용하였다(60℃에서 2분, 분당 6℃의 온도로 228℃까지 상승). split mode로 시료 주입하였으며 split ratio는 2:1로 설정, 4 μ L를 주입하였다. 운반가스로는 헬륨을 유량 분당 1 mL씩 흘려주었다. 정확한 정량분석을 위해 농도 10mg/mL의 2-fluorobiphenyl을 내부표준물질로 10 μ L씩 분석 전에 시료에 주입하여 사용하였다.



그림 3. PAHs 정량에 이용된 Gas Chromatograph(Agilent 7890B)

제 3 절 회분식 실험

1. 흡착 속도 실험

흡착 속도 실험은 각 흡착제 별로 PE를 2cm×5cm크기로 자른 뒤, 200mL methanol 80%에 27개를 넣고 naphthalene, phenanthrene을 각각 0.283g 씩 넣어 spiking시킨 뒤 사용한다. Spiking 된 PE를 20mL의 amber vial에 1개씩 넣은 후, 흡착제 0.1g과 농도 0.1g/L의 NaN_3 를 16mL를 주입하여 shaking incubator에서 25°C의 등온조건하에서 180rpm으로 교반시켜주었다. 1, 3, 8, 24, 72, 144, 336, 600시간 순으로 PE를 꺼내 수분을 제거한 뒤, 20mL amber vial에 넣고 hexane(Pesticide grade, Fisher)으로 24시간 동안 180rpm으로 교반하여 PAHs를 추출한다. 이 과정을 2회 반복하며 추출된 hexane을 evaporator로 농축하여 GC로 정량 분석한다.

2. 탈착 속도 실험

탈착 실험의 경우 Cornelissen et al.(1996)이 제안한 Tenax TA(60-80 mesh)를 이용한 실험을 채택하여 본 실험의 용도에 맞게 변형하였다. passive sampler를 이용한 흡착 속도 측정 실험에는 PAHs가 PE로부터 탈착된 후 흡착제로 흡착되므로, PE로부터 PAHs가 탈착되는 속도를 측정해야한다. 이 실험은 4cm×5cm크기로 자른 PE 27개를 naphthalene, phenanthrene을 각각 0.449g씩 methanol(HPLC) 80% 200mL넣어 일주일간 spiking 시킨 뒤, 이 중 3개를 꺼내 NaN_3 (0.1g/L) 16mL를 20mL의 amber vial에 한 개씩 넣어 triplicate로 실험을 진행한다. 이때 탈착되는 PAHs를 회수하기 위해 Tenax beads를 1g씩 넣고 1, 3, 8, 24, 72시간 마다 교체해준다.

회수된 Tenax는 16mL amber vial에 담아 acetone:hexane(1:1, Pesticide grade, Fisher)에서 24시간 180rpm으로 교반하는 과정을 2회 반복하여 수분을 제외한 부분만 추출한다. 그 후 물에 섞인 acetone을 추출하기 위해 hexane을 넣고 흔든 뒤 상징액을 추출하며, sodium sulfate를 첨가하여 수분을 제거한 뒤, 농축 후 정량 분석한다.

PAHs의 탈착실험의 경우, 흡착제를 100mL의 amber bottle에서 흡착제 2.1g과 4cm×5cm로 잘라진 27개의 PE를 200mL의 methanol(HPLC) 80% 200mL에서 naphthalene과 phenanthrene 각각 0.340g 씩을 넣어 spiking된 PE중 24개를 넣고 100mL의 $\text{NaN}_3(0.1\text{g/L})$ 에서 7일간 spiking한다. 그 후 PE는 회수하여 농도를 측정하고, 흡착제는 0.45 μm 의 vacuum filter로 걸러 수분을 제거한 뒤 회수하였다. 회수된 흡착제를 40mL의 teflon centrifuge tube에 0.69g 넣고, Tenax beads 1g과 $\text{NaN}_3(0.1\text{g/L})$ 16mL를 첨가한 뒤, 1, 3, 12, 48, 120, 240, 384, 600시간마다 Tenax를 교체해 앞서 언급된 방법과 동일하게 농도를 분석하였다. Tenax beads 회수 시, 바이오차로부터 최대한 Tenax beads를 분리하기 위해 12,000G에서 3분간 원심분리하였다.

3. 재 흡착 및 탈착 속도 실험

재 흡착 및 탈착 속도 양상을 확인하고 제안된 모델을 해석하기 위해, spiking된 흡착제에 추가 흡착 실험을 진행한 뒤 탈착실험을 진행하였다. 흡착제의 naphthalene과 phenanthrene spiking은 2cm×5cm로 잘라진 27개의 PE를 200mL의 methanol(HPLC) 80% 200mL에서 물질을 각각 0.283g을 넣고 7일간 교반하였다. 흡착제 spiking과정은 앞서 설명한 탈착 실험과 동일하다. 회수된 흡착제를 spiking한 PE를 가지고 흡착 속도 실험을 진행하였다. PE spiking은 naphthalene, phenanthrene을 각각 0.339g을 넣고 4cm×5cm로 잘라진 27개의 PE를 200mL의 methanol(HPLC) 80% 200mL에서 7일간 교반하였다. 실험 과정은 흡착속도 실험과 동일하나 관찰기간은 1, 3, 8, 24, 72, 120, 336, 600시간마다 진행하였다. 동시에 재 흡착 시 흡착양상을 관찰하기 위해 교반 7일 차인 120시간에 흡착을 종료한 회분식 반응조 내의 흡착제로 탈착실험을 진행하였다. 탈착실험 과정은 1일간 반응조를 정지시킨 뒤 상등액과 흡착제를 분리시키고 40mL teflon centrifuge tube에 흡착제를 옮겨 담아 탈착실험을 진행한다. 흡착제 내에 흡착된 양은 PE 내의 naphthalene과 phenanthrene의 변화량에서 상등액 내에서 추출한 naphthalene과 phenanthrene 농도를 제한 것으로 계산하였다. 물에서 naphthalene과 phenanthrene을 추출하는 것은 약 2mL의 hexane을 첨가하여 5분간 180rpm에서 교반한 뒤 hexane을 추출한다. 이 과정을 3회 반복하여 추출된 hexane의 농도를 정량 분석한다. 탈착 실험과정은 앞서 진행한 탈착실험과 동일한 방식으로 진행하였으며, 관찰기간은 1, 3, 8, 24, 71, 168, 336, 600시간마다 진행하였다.

4. 장기 흡착 후 탈착 실험

앞서 진행한 회분식 흡착실험에서 흡착평형에 도달하는 기간은 7일로 그 이후에 탈착실험을 진행하였지만, 장기 흡착에서는 45일간 교반 후 탈착 실험을 진행하였다. 흡착제의 spiking은 앞서 진행한 방식과 유사하며 PE의 spiking은 2cm×5cm로 잘라진 15개의 PE를 methanol(HPLC) 80% 200mL에서 물질을 각각 0.276g을 넣고 7일간 교반하였다. 그 후 spiking된 PE를 20mL amber vial에 16mL의 $\text{NaN}_3(0.1\text{g/L})$ 과 0.1g의 흡착제를 첨가하여 흡착제로 naphthalene과 phenanthrene을 흡착 시킨다. 탈착실험은 흡착실험이 완료된 반응조를 1일간 정치시켜 상등액을 제거하고 40mL teflon centrifuge tube에 흡착제를 옮겨 담는다. 흡착제에 흡착된 naphthalene과 phenanthrene을 측정하는 방법은 재 흡착 후 탈착 시험과 동일한 방법으로 진행하였다. 그 후 탈착실험 방법은 앞서 진행한 탈착실험 과정과 동일하며 관찰기간의 경우 70분, 3, 8, 24, 72, 240, 408, 600, 864 시간마다 Tenax beads를 회수하여 그 농도를 측정하였다. Activated carbon의 경우 탈착기간은 600시간까지만 진행 후 종료하였다.

제 4 장 실험결과 및 분석

제 1 절 바이오차 물성 분석

분석한 바이오차와 활성탄의 물리적 특성은 다음과 같다.(표. 1) 문헌조사 결과와 유사하게 고온에서 생성된 바이오차와 식물성 부산물을 전구물질로 사용한 바이오차 surface area 값이 크고, pore volume은 작고, pore size가 대체로 작아 오염물 흡착에 더 유리할 것으로 예상된다. Surface area의 경우 Activated carbon이 월등히 높은 값을 가지지만, pore volume의 경우 강원대학교에서 공급받은 바이오차와 큰 차이를 보이지 않고, Rice husk의 경우에는 average pore size의 값도 유사해 Activated carbon과 유사한 특성과 흡착능을 보일 것으로 예상된다. Wood chip의 경우에는 매우 큰 pore volume과 average pore size를 가지지만, surface area는 적고 Sludge도 이와 유사한 특성을 보이는데, 두 매질 모두 흡착에 용이하게 작용할 수 있는 공극이 충분히 발달하지 않은 것으로 추측된다.

표 2. 실험에 사용된 바이오차(biochar)의 물성 및 생성온도

Sample	Pyrolysis temperature	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (nm)
Sludge	500℃	26.16	0.04	165.51
Rice husk	500℃	169.81	0.02	5.57
Wood chip	250℃	0.377	1.45	232
Activated carbon	-	951	0.06	3.09

바이오차의 원소 함량 분석결과, 바이오차의 탄소함량은 Wood chip>Rice husk>Sludge 순으로 식물성부산물을 전구물질로 사용한 바이오차일수록 탄소함량이 높은 것으로 나타났다. 하지만, 방향족성 추측할 수 있는 H/C값은 다른 양상을 보였다. H/C는 Wood chip>Sludge>Rice husk순으로 비교적 높은 온도에서 생성된 바이오차일수록 그 값이 작아 방향족성이 높은 것을 의미한다. 따라서, 대상 오염물질인 PAHs 흡착능은 결합력이 강하게 작용할 수 있는 방향족 순과 같이 Activated carbon> Rice husk> Sludge> Wood chip순으로 높을 것으로 예상된다.

표 3. 실험에 사용된 바이오차(Biochar)의 물성

Sample	EA				H/C
	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	
Sludge	20.19	1.08	9.81	2.84	0.637
Rice husk	49.05	2.09	24.84	0.99	0.508
Wood chip	52.45	5.50	30.22	0.35	1.249
Activated carbon	85.98	0.73	7.04	-	0.101

제 2 절 새로운 흡·탈착 속도 모델 제안

1. 흡·탈착속도 모델 가정

PAHs의 흡착제로부터의 탈착실험을 흡착실험과 탈착실험결과를 통해 확인한 흡착과정과 탈착과정의 비가역성은 기존의 연구자들이 많이 밝혀온 바이지만, 그 관계성에 대해서는 알려진 바가 없다. 본 연구에서 다양한 흡착능을 가진 흡착제의 특성과 관찰된 현상을 바탕으로 반복적인 흡·탈착 현상이 일어날 때를 해석하고자 새로운 흡·탈착 속도 모델을 제안한다.

(1) 흡착제의 표면은 비균질하여 다양한 흡착능을 가진 표면이 존재하고 이를 비가역 흡·탈착현상을 해석하기 위해 흡착제표면을 비가역적표면과 가역적 표면으로 구분한다.

(2) 가역적 표면의 흡착속도와 탈착속도는 같으며, 흡·탈착을 반복하여도 흡착속도 및 탈착속도는 변하지 않는다.

2. 흡·탈착 모델 도출

앞서 제안된 흡·탈착 속도모델의 가정에서 모델을 도출하기 위해 필수적인 모델인자는 가역적 표면율과 비가역적 표면율이다. 흡착제의 표면의 형태는 가정(1)과 같이 가역적 표면과 비가역적 표면만으로 구성되어 있으며, 수학적 표현은 다음과 같다.

$$F_{nde} + F_{de} = 1 \quad (\text{Eq. 9})$$

여기서, F_{nde} : 흡착된 PAHs의 비가역적 표면율

F_{de} : 흡착된 PAHs의 가역적 표면율

비가역적 표면의 탈착속도 모델은 1차 반응속도 모델을 따른다고 가정하고 One-site mass transfer model를 사용하였다. 각 표면의 비율은 탈착실험결과를 제안된 탈착속도 모델로 적용하여 그 값을 구한다. 또한, 탈착속도 상수를 얻어 가역적 표면의 흡·탈착속도로 적용한다.

$$F_{residue} = F_{nde} + F_{de} e^{-k_{de} \cdot t} \quad (\text{Eq. 10})$$

여기서, $F_{residue}$: 초기 흡착량 대비 흡착제에 잔류한 PAHs의 비율

k_{de} : 탈착 속도상수[T-1]

탈착실험으로 얻은 표면율을 모델인자로 사용하여 흡착제의 가역적 표면과 비가역적표면의 흡착속도모델에 적용한다. 각 표면은 다른 속도상수를 갖지만, 가역적 흡착표면의 경우에는 탈착실험을 통해 그 값을 도출한다.

$$\frac{dq_t}{dt} = F_{nde} k_{nde} \frac{dC_{nde}}{dt} + F_{de} k_{de} \frac{dC_{de}}{dt} \quad (\text{Eq. 11})$$

여기서, C_{de} : 가역적 표면에 흡착된 PAHs의 농도[MM-1]

C_{nde} : 비가역적 표면에 흡착된 PAHs의 농도[MM-1]

본 연구에서는 각 표면의 흡착속도는 1차반응 속도모델을 따른다고 가정하였고 이를 적용하였을 시 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dq_t}{dt} = F_{nde} k_{nde} (K_{ad} \cdot C_e - q_t) + F_{de} k_{de} (K_{ad} \cdot C_e - q_t) \quad (\text{Eq. 12})$$

k_{nde} : 비가역적 표면의 탈착 속도 [T-1]

제 3 절 흡·탈착 실험의 모델 적용 및 인자 도출

1. 탈착 속도

제안한 흡착속도 모델 적용 시 중요한 모델인자중 하나인 각 흡착제의 비가역적, 가역적 구역이 비율은 탈착 실험결과를 제안한 탈착속도모델에 적용하여 얻을 수 있다. 그 결과, 각 흡착제 간의 비가역적 구역의 비율은 naphthalene, phenanthrene 모두 동일하게 Activated carbon > Sludge > Rice husk > Wood chip 순으로 나타났다. 이는 바이오차의 물성 분석결과 값으로 예측한 결과와 유사한 경향성을 보이는 것으로, 특히, PAH를 흡착하는데 유리한 방향족성이 높을수록 탈착율이 낮은 음의 상관관계를 보임을 알 수 있다.

또한, 흡착 대상물질인 naphthalene과 phenanthrene간의 비교 시 phenanthrene의 탈착율과 탈착속도가 naphthalene과 유사하거나 더 높은 것으로 나타났다. 이 결과는 문헌조사 결과와 다른 경향을 보인다. 흡착은 흡열반응으로 활성화 에너지가 낮을수록 흡·탈착이 용이하다. Guiloteau et al.(2010)이 PAHs의 ΔH_{des} 을 측정된 결과 분자량이 높을수록 그 값이 커져 PAHs의 탈착 속도 및 탈착율이 유사한 경향을 나타내는 것을 확인하였다. Sanghwa Oh et al.(2012)의 경우에도 퇴적토에 흡착된 PAHs의 탈착실험결과 이와 유사한 경향을 보였다. 이렇게 상이한 결과를 보이는 이유는 설계된 회분식 실험이 두 물질을 각각 다른 반응조에서 흡착한 것이 아니라 동일한 반응조에서 흡착을 진행하여 두 물질간의 경쟁흡착이 발생하였고, 상대적으로 흡착 에너지가 높은 phenanthrene이 경쟁에서 밀려 본 연구에서 가정하였던 1차적 흡착평형기간인 7일 내에 안정된 형태로 흡착제와 결합되어 있기에는 짧은 시간일 가능성이 있다.

표 4. 4종의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)에 흡착된 naphthalene 및 phenanthrene의 탈착실험 모델 인자

	Naphthalene				Phenanthrene			
	F_{nde}	F_{de}	$k_{de}(\text{hr}^{-1})$	R^2	F_{nde}	F_{de}	$k_{de}(\text{hr}^{-1})$	R^2
Activated carbon	0.941	0.059	1.590×10^{-2}	0.724	0.870	0.130	4.224×10^{-2}	0.85
Rice husk	0.859	0.141	8.754×10^{-3}	0.921	0.786	0.214	1.477×10^{-2}	0.898
Sludge	0.867	0.133	6.916×10^{-3}	0.845	0.877	0.123	3.944×10^{-2}	0.827
Wood chip	0.787	0.213	1.169×10^{-2}	0.913	0.326	0.674	1.266×10^{-2}	0.892

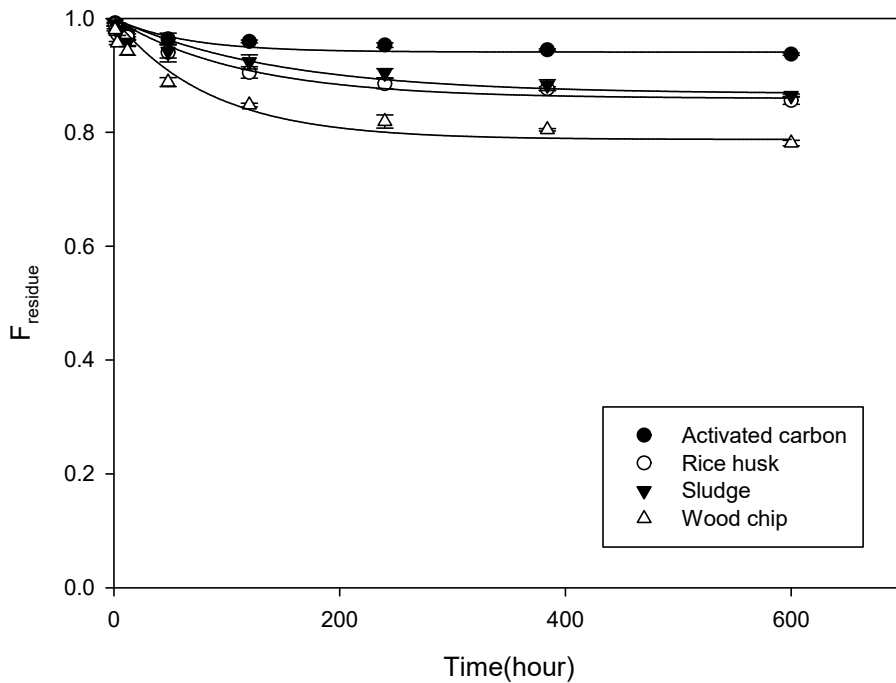


그림 4. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge(▼), Wood chip(△))에 흡착된 naphthalene의 탈착실험 및 모델 fitting 결과

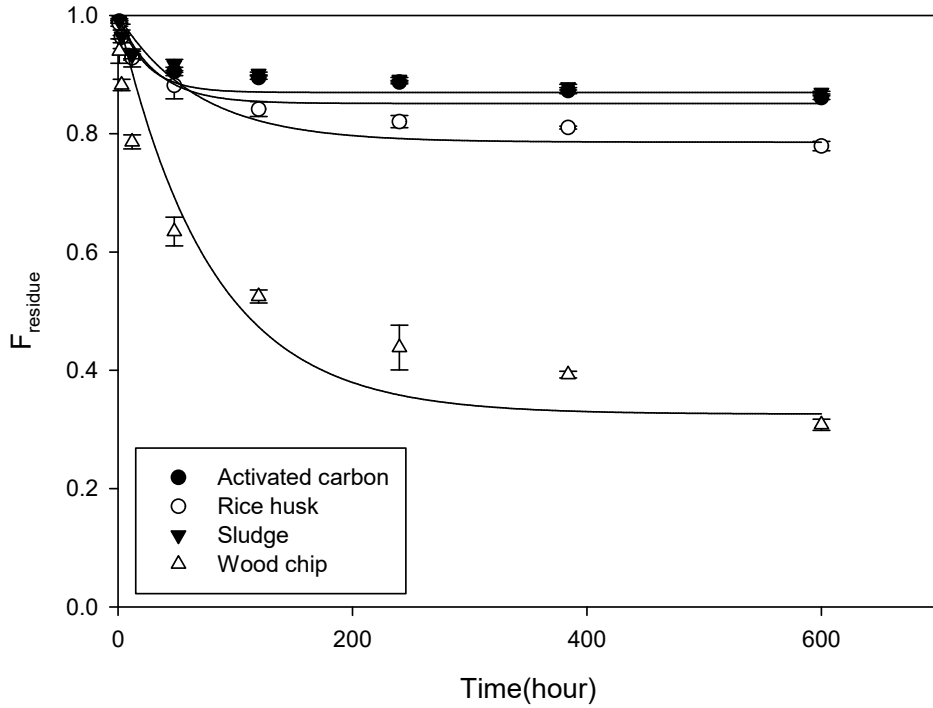


그림 5. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge(▼), Wood chip(△))에 흡착된 phenanthrene의 탈착실험 및 모델 fitting 결과

2. PE passive sampler의 배출 속도

회분식 흡착실험에서 흡착된 naphthalene과 phenanthrene의 흡착농도의 검출을 용이하게 하기 위해 passive sampler를 이용하였다. 이때, 회분식 반응조 내부에서 각 오염물의 이동경로는 passive sampler에서 수용액을 거쳐 흡착제로 흡착된다. 그러므로 passive sampler를 이용해 측정된 naphthalene과 phenanthrene의 흡착속도는 passive sampler로부터 배출되는 속도에도 영향을 받는다. 흡착 속도 산정 실험에 앞서 PE passive sampler로부터의 naphthalene, phenanthrene의 배출 속도 실험을 진행하였고, 수 시간 이내에 두 물질 모두 spiking된 양이 빠져나가 Tenax beads로 이동함을 확인하여 흡착 속도 측정기간 내에 흡착속도를 관찰하는 것이 무리가 없음을 확인하였다. 배출속도 산정을 위해 1차반응속도 모델로 해석하였다.

$$F_{PE} = e^{-k_{PE} \cdot t} \quad (\text{Eq. 13})$$

여기서, F_{PE} : 초기 흡착량 대비 PE에 잔류한 PAHs의 비율

k_{PE} : 배출속도 상수[T⁻¹]

표 5. PE로부터 naphthalene과 phenanthrene의 배출속도 상수(k_{PE}) 및 모델의 R^2

	k_{PE}	R^2
Naphthalene	4.183	0.999
Phenanthrene	0.744	0.997

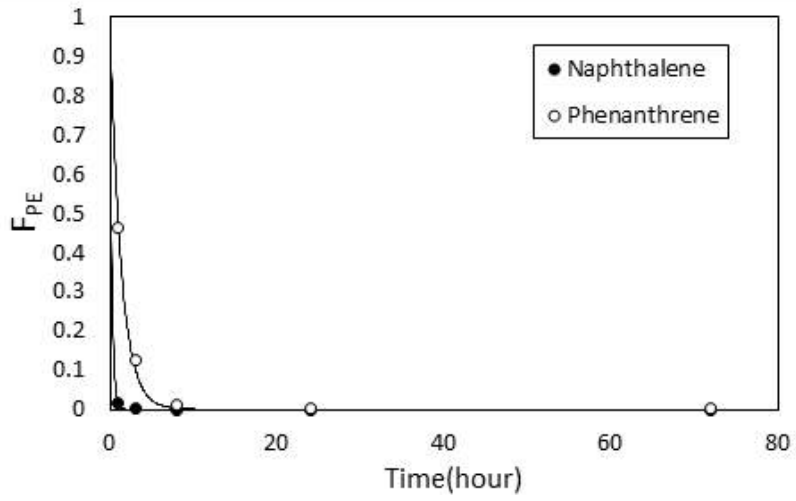


그림 6. PE로부터의 시간에 따른 naphthalene과 phenanthrene의 배출속도

3. 흡착 속도 상수 및 흡착 평형상수

본 연구의 흡착 대상 농도범위는 ng/mL로 저농도에 해당하는 농도 범위이다. 앞서 문헌에서 밝혔듯이 대표적인 흡착모델인 Langmuir와 Freundlich의 경우 저농도 범위에서는 평형에 도달 시 용액의 농도와 흡착제의 농도의 관계는 선형으로 나타난다. 또한, 강한 흡착능을 가진 흡착제를 이용한 흡착 실험의 경우, 수용액의 평형농도 범위가 매우 좁고 낮아서 흡착 평형식을 비선형으로 적용하기가 어렵다(Kleineidam et al, 2002). 바이오차도 강력한 흡착능을 가진 흡착제로, 흡착평형 실험 시 앞서 밝힌 어려움이 동일하게 존재하였다. 따라서, 본 연구에서는 흡착평형 관계는 선형임을 가정하고 모델에 적용하여 흡착 평형상수를 구하였다. 흡착평형농도는 흡착속도 실험결과를 ANOVA분석($p < 0.05$)으로 흡착평형시점을 판별하여 흡착평형농도의 평균값을 사용하였다.

$$q_e = K_{ad} \cdot C_e \quad (\text{Eq. 14})$$

실험 결과 흡착 평형 상수는 naphthalene의 경우 Activated carbon > Rice husk > Sludge > Wood chip 순으로 나타났으며 phenanthrene의 경우에는 Rice husk > Activated carbon > Sludge > Wood chip 순으로 큰 값을 보이는 것을 확인하였다. Rice husk의 phenanthrene 흡착능이 강력한 흡착제로 알려진 Activated carbon에 준하는 성능을 나타내 바이오차의 흡착능 또한 우수한 것으로 판단된다. 평형상수로 흡착제의 흡착능을 판단하는 데, 앞서 흡착제의 물성결과와 흡착능의 관계도 일치하는 것으로 보아 방향족성이 높을수록, surface area가 넓을수록 흡착능이 강한 경향을 보였다.

표 6. 중의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)의 naphthalene 및 phenanthrene의 흡착 평형상수

	Activated carbon	Rice husk	Sludge	Wood chip
Naphthalene	4.348×10^4	2.293×10^4	1.349×10^4	2.932×10^3
Phenanthrene	6.663×10^4	3.004×10^6	1.056×10^4	7.568×10^3

앞서 언급한 바와 같이, 본 연구에서 설계한 회분식 반응조에는 passive sampler로부터 흡착 대상물질이 배출되기 때문에 물질의 흡착속도를 산출하기 위해서는 passive sampler로부터 배출되는 속도를 반영하여야 한다. 이를 해석하기 위해 흡착제의 비가역적구역과 가역적 구역의 흡착속도와 passive sampler의 배출속도, 수용액 내의 대상 물질의 농도 변화에 관해 상미분 방정식을 세운다. 여기서, passive sampler로부터의 naphthalene, phenanthrene 배출과 흡착제로의 흡착속도는 모두 1차반응을 따른다고 가정하였을 시, 각 반응의 수학적 상미분방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dC_{PE}}{dt} = k_{PE}(K_{PE} \cdot C_W - C_{PE}) \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\frac{dC_{ad}}{dt} = F_{nde}k_{nde}(K_{ad} \cdot C_W - C_{ad}) + F_{de}k_{de}(K_{ad} \cdot C_W - C_{ad}) \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\frac{dC_W}{dt} = -\left(\frac{m_{PE}}{V_W} \cdot \frac{dC_{PE}}{dt} + \frac{m_{ad}}{V_W} \cdot \frac{dC_{ad}}{dt}\right) \quad (\text{Eq. 17})$$

여기서, C_{PE} : Passive sampler(PE)내의 PAHs 농도[MM⁻¹]

C_W : 물에 용존 된 PAHs 농도[ML⁻¹]

C_{ad} : 흡착제에 흡착된 PAHs 농도[MM⁻¹]

m_{PE} : Passive sampler(PE)의 무게[M]

m_{ad} : 흡착제의 무게[M]

V_w : 물의 부피[L]

K_{ad} : 흡착제의 평형 상수(LM⁻¹)

비가역적 표면의 탈착 실험과 흡착속도 실험에서 얻은 모델인자인 흡착 평형상수 및 비가역적 표면율, 가역적 표면의 표면율 및 탈착속도를 제안한 식 (10),(11),(12)에 대입하여 Runge-Kutta가 제안한 수치해석법을 이용해 해를 구한다. 그 결과, 비가역적 표면율의 흡착속도를 얻을 수 있었는데, naphthalene의 경우 R^2 값을 얻기가 어려웠다. 그 이유로는 naphthalene의 경우 최소 관찰기간인 1시간 전후로 흡착평형에 도달하여 속도 상수값을 정확히 추론하기 어려웠기 때문이다. 또한, 흡착제간과 흡착대상 물질간의 흡착속도간의 비교 시 경향성을 찾기 어려웠다.

표 7. 4종의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)의 naphthalene 및 phenanthrene 의 비가역적 표면흡착의 속도상수

	Naphthalene		Phenanthrene	
	k_{nde} (hr ⁻¹)	R^2	k_{nde} (hr ⁻¹)	R^2
Activated carbon	0.5255	-	0.830	0.87
Rice husk	1.24×10^{-2}	-	0.156	0.886
Sludge	1.9×10^{-3}	0.307	0.145	0.693
Wood chip	0.234	-	6.02×10^{-2}	0.787

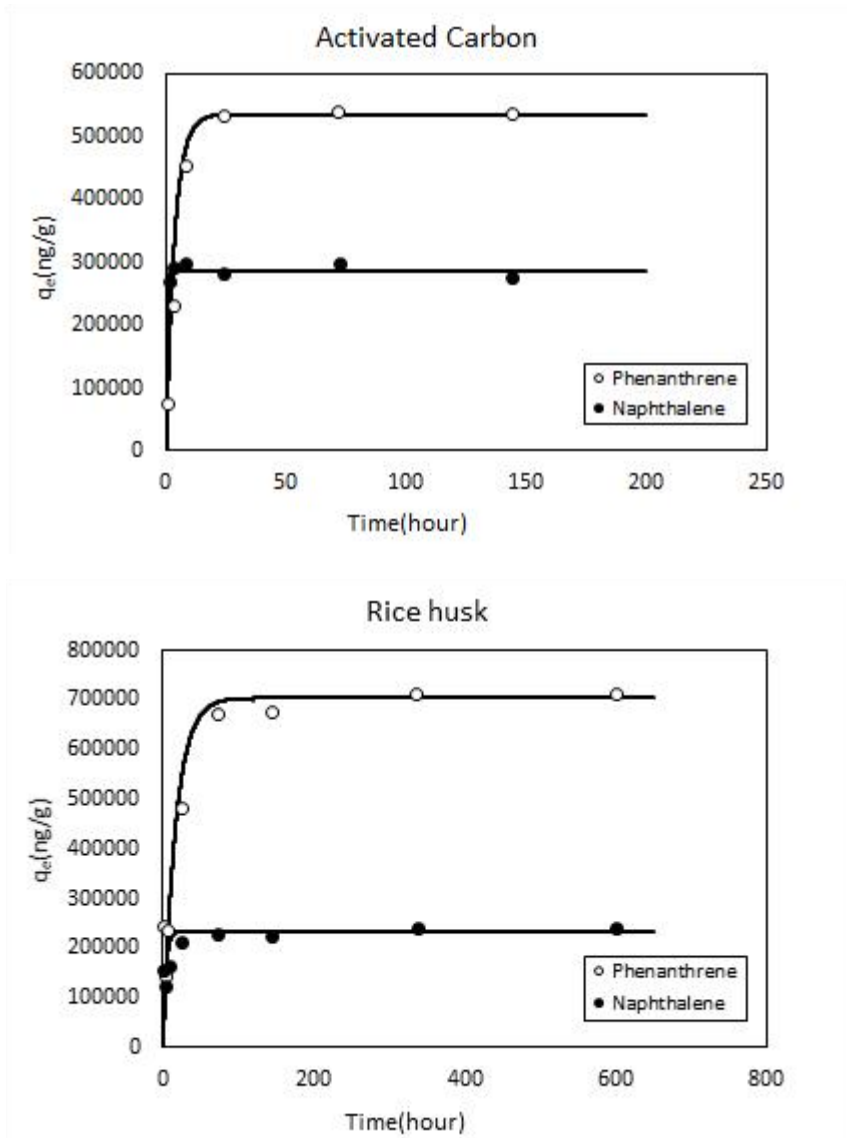


그림 7. Naphthalene과 phenanthrene의 Activated carbon과 Rice husk로 흡착속도 실험을 진행한 결과를 제안한 모델로 적용한 결과

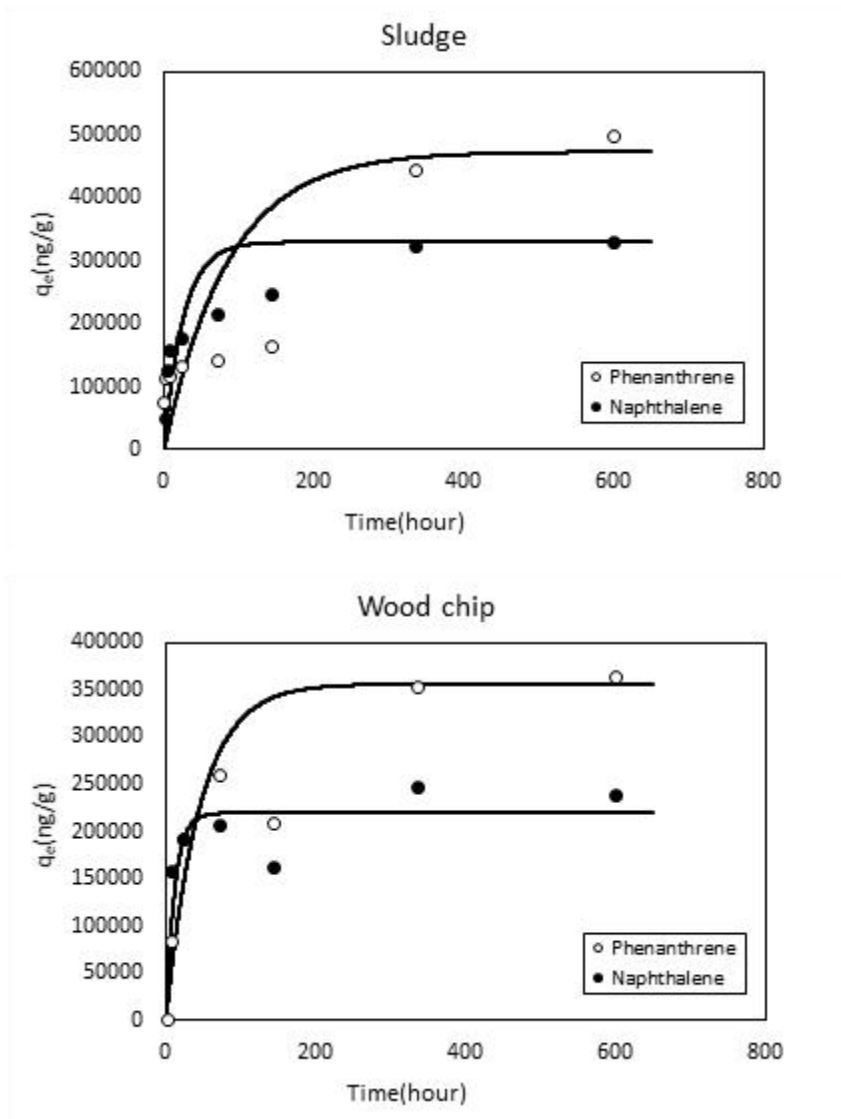


그림 8. Naphthalene과 phenanthrene의 Sludge와 Wood chip 으로 흡착속도 실험을 진행한 결과를 제안한 모델로 적용한 결과

제 4 절 제안된 모델로 다양한 흡·탈착 현상 해석

다양한 조건에서 흡·탈착 양상의 변화를 모델에 반영하고 모델의 타당성과 현상을 확인하기 위해 두 가지 회분식 실험을 진행하였다. 첫 번째 실험은 흡착제에 naphthalene과 phenanthrene을 spiking한 뒤 고농도로 재 흡착 후 다시 탈착 실험을 진행, 모델에 적용하여 모델인자의 변화를 관찰하였다. 두 번째 실험은 장기간으로 흡착을 진행한 뒤 탈착실험을 진행하였고, 탈착의 변화 양상을 관찰하고자 하였다.

1. 탈착실험을 이용한 모델인자 도출

재 흡착 실험의 흡착속도모델적용에 앞서, 재 흡착 후 탈착실험을 이용해 흡착과정에서 모델의 필수인자인 가역적 표면율과 비가역적 표면율 값을 얻고자 하였다. 모델에 적용 시, 재 흡착 후 탈착 시에도 신규 흡착 후 모델에 적용하여 얻었던 가역적 표면의 탈착속도와 다르지 않음을 가정하여 표면율을 계산하였다. 그 결과 신규 흡착 후 탈착 시 얻었던 표면율이 재 흡착 후에는 변화하였다. 모든 흡착제가 공통적으로 재 흡착하였을 때 비가역적 표면율이 Activated carbon의 phenanthrene 탈착과 Rice husk의 naphthalene 탈착을 제외하고는 감소하는 경향을 보였다. 이는 비가역적표면이 가역적 표면으로 변화하여 재 흡착 시에는 탈착이 더 용이하게 일어나는 것을 의미한다. 이 원인으로는, 재 흡착이 일어나면서 단일층으로 naphthalene과 phenanthrene이 흡착되는 것이 아닌 다중흡착으로 일어났을 시에 흡착제에서 발생하는 인력이 입자들로 인해 발생하는 간섭으로 인해 흡착력의 감소로 탈착이 용이해 지는 것으로 예상된다.

표 8. 4종의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)에 재 흡착된 naphthalene 및 phenanthrene의 탈착실험 후 가역적/비가역적 영향의 비율

		Naphthalene			Phenanthrene		
		F_{nde}	F_{de}	R^2	F_{nde}	F_{de}	R^2
신 규 흡 착 시	Activated carbon	0.941	0.059	0.724	0.870	0.130	0.854
	Rice husk	0.859	0.141	0.921	0.786	0.214	0.898
	Sludge	0.867	0.133	0.845	0.877	0.123	0.827
	Wood chip	0.787	0.213	0.913	0.326	0.674	0.892
재 흡 착 시	Activated carbon	0.932	0.067	0.916	0.932	0.068	0.937
	Rice husk	0.901	0.099	0.929	0.708	0.292	0.629
	Sludge	0.708	0.292	0.930	0.517	0.483	0.859
	Wood chip	0.661	0.338	0.911	0.292	0.708	0.737

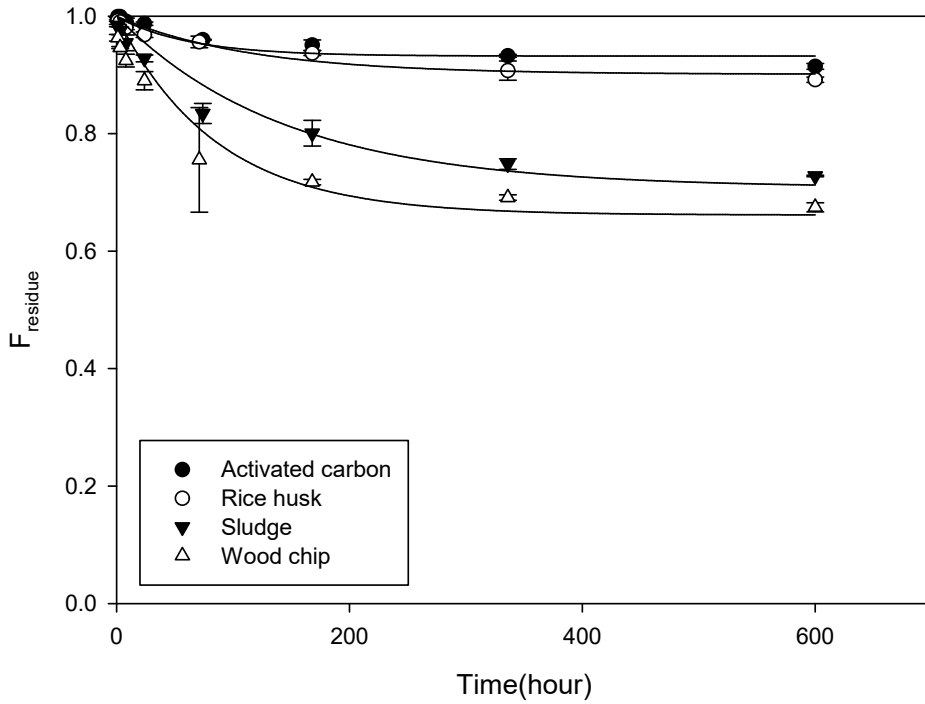


그림 9. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge(▼), Wood chip(△))에 재 흡착된 naphthalene의 탈착실험 및 모델 fitting 결과

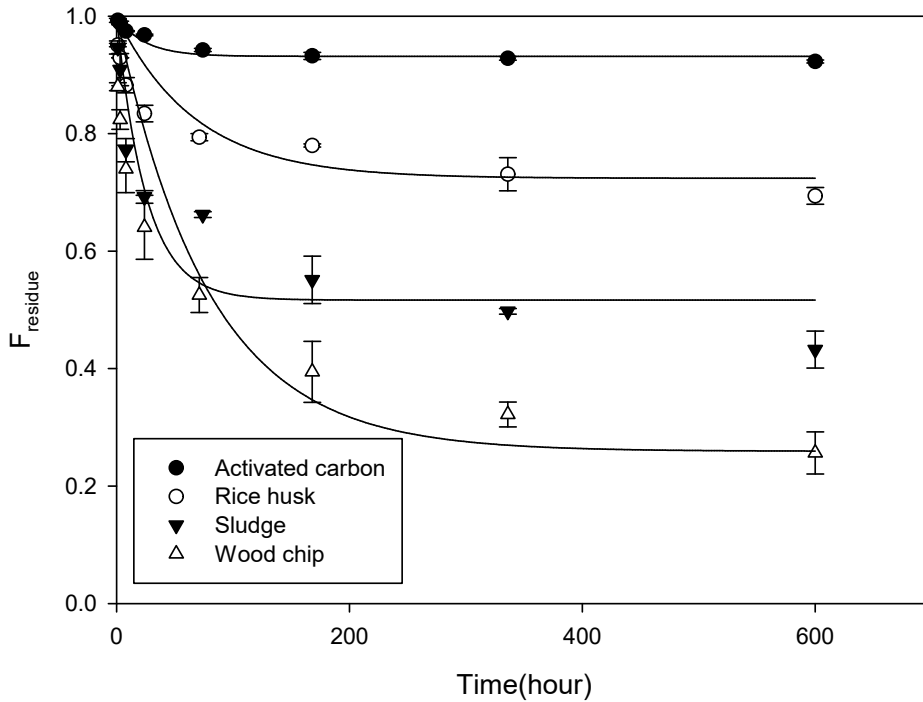


그림 10. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge(▼), Wood chip(△))에 재 흡착된 phenanthrene의 탈착실험 및 모델 fitting 결과

2. 재 흡착 속도 상수 및 흡착 평형상수

이미 naphthalene과 phenanthrene이 흡착된 흡착제에 해당 물질이 재 흡착 되었을 때, 흡착평형농도가 변화하는 것을 확인 할 수 있었다. Activated carbon의 phenanthrene 흡착시를 제외하고 첫 흡착 실험 시 도출하였던 평형상수에 비해 유사한 값을 보이거나 감소하는 경향을 보였다. 흡착농도가 높아짐에 따라 선형관계로 해석한 흡착상수가 낮아지는 까닭은 재 흡착 시 평형상태에서의 수용액내 naphthalene과 phenanthrene의 농도가 증가하면서 그 값이 감소하여 나타난 결과이다. Langmuir, Freundlich의 등온흡착곡선의 경우 평형 농도와 흡착된 양의 관계가 비선형으로 대개 L-형 흡착곡선을 띈다 (Walters & Luthy, 1984). 따라서 실험결과 관찰되었던 흡착 평형상수값의 변화와 유사한 경향성을 나타내는데, PAHs의 등온흡착곡선이 Freundlich 등온흡착식으로 해석하였을 시 가장 설명이 잘 되었다는 문헌조사의 결과와도 일치한다(Werner & Karapanagiot, 2005). 반면에 평형상수가 증가하였던 Activated carbon의 phenanthrene의 흡착의 경우, Activated carbon의 흡착능이 다른 대상 흡착제에 비해 매우 높아, 추가 흡착의 가능성이 존재하여 그 값이 증가한 것으로 판단된다.

표 9. 4종의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)의 naphthalene 및 phenanthrene의 재 흡착 시 평형상수

		Activated carbon	Rice husk	Sludge	Wood chip
재 흡착시	Naphthalene	3.257×10^4	1.132×10^4	1.834×10^3	2.689×10^3
	Phenanthrene	3.767×10^5	3.901×10^4	6.750×10^3	2.378×10^3
신규 흡착 시	Naphthalene	4.348×10^4	4.649×10^4	1.349×10^4	2.186×10^3
	Phenanthrene	6.663×10^4	7.744×10^5	1.056×10^4	7.568×10^3

재 실험에 적용하여 가역적 표면의 흡착속도의 얻어냈다. 그 결과, 평형상수의 변화와 유사하게 대부분의 흡착제의 흡착속도가 감소하는 양상을 나타냈다. 재 흡착 시에는 대상물질의 흡착이 신규흡착에 비해 흡착능이 저하되는 것으로 단일층 흡착으로 가정할 경우 최대 흡착량에 도달한 것이며 다중흡착으로 가정할 경우 흡착력이 감소하였기 때문으로 판단된다. 탈착실험 결과와 흡착 평형상수의 변화 관련지어 설명하자면, 탈착실험결과로 가정하였던 다중흡착으로 인해 흡착제가 흡착대상물질을 끌어당겨 인력이 간섭받아 발생한 결과일 가능성이 높다.

표 10. 재 흡착 속도 실험 결과의 제안된 모델의 적용으로 얻어낸 비가역적 표면의 흡착속도 상수(k_{nde})

		Naphthalene		Phenanthrene	
		k_{nde} (hr ⁻¹)	R^2	k_{nde} (hr ⁻¹)	R^2
신 규 흡 착 시	Activated carbon	0.5255	-	0.830	0.87
	Rice husk	1.24×10^{-2}	-	0.156	0.886
	Sludge	1.9×10^{-3}	0.307	0.145	0.693
	Wood chip	0.234	-	6.02×10^{-2}	0.787
재 흡 착 시	Activated carbon	1.82	-	0.504	0.985
	Rice husk	1.37×10^{-2}	0.785	0.211	0.884
	Sludge	0.134	-	0.237	0.978
	Wood chip	0.256	-	1.85×10^{-2}	0.658

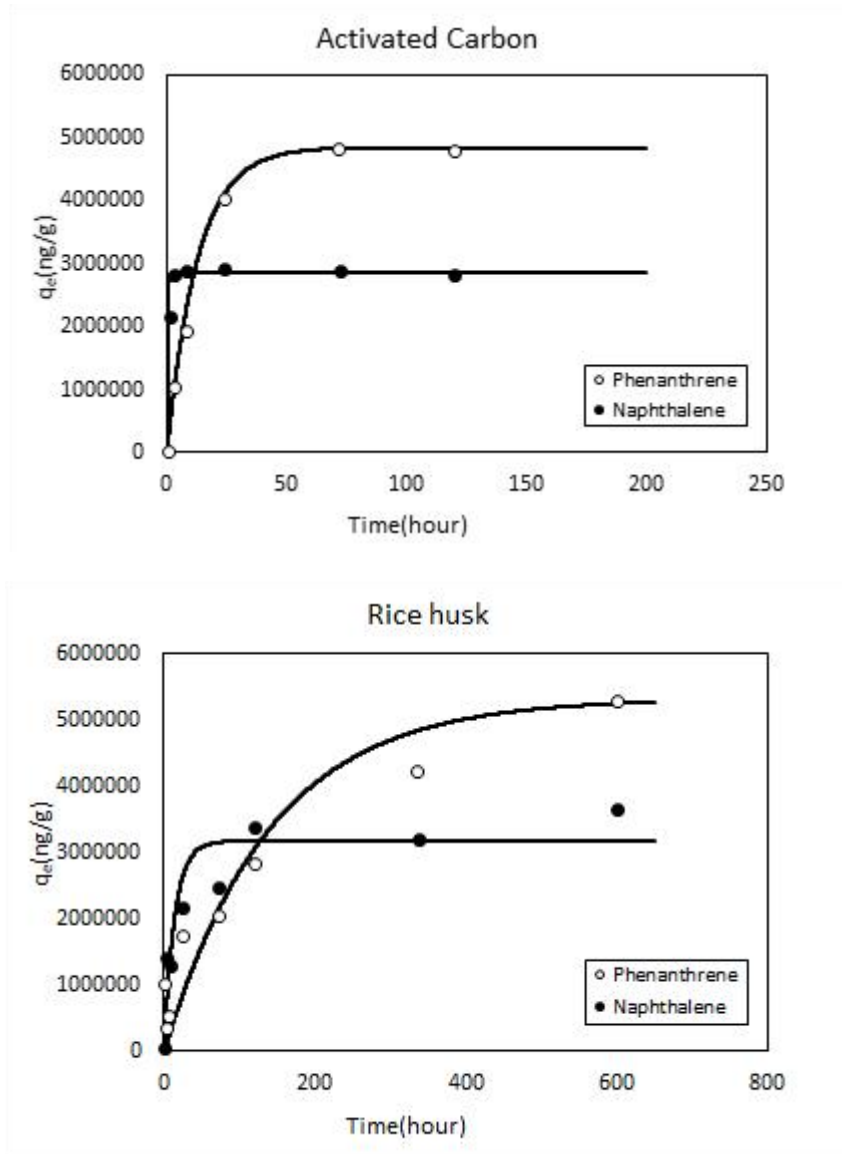


그림 11. Naphthalene과 phenanthrene의 Activated carbon과 Rice husk로 재 흡착속도 실험을 진행한 결과를 제안한 모델로 적용한 결과

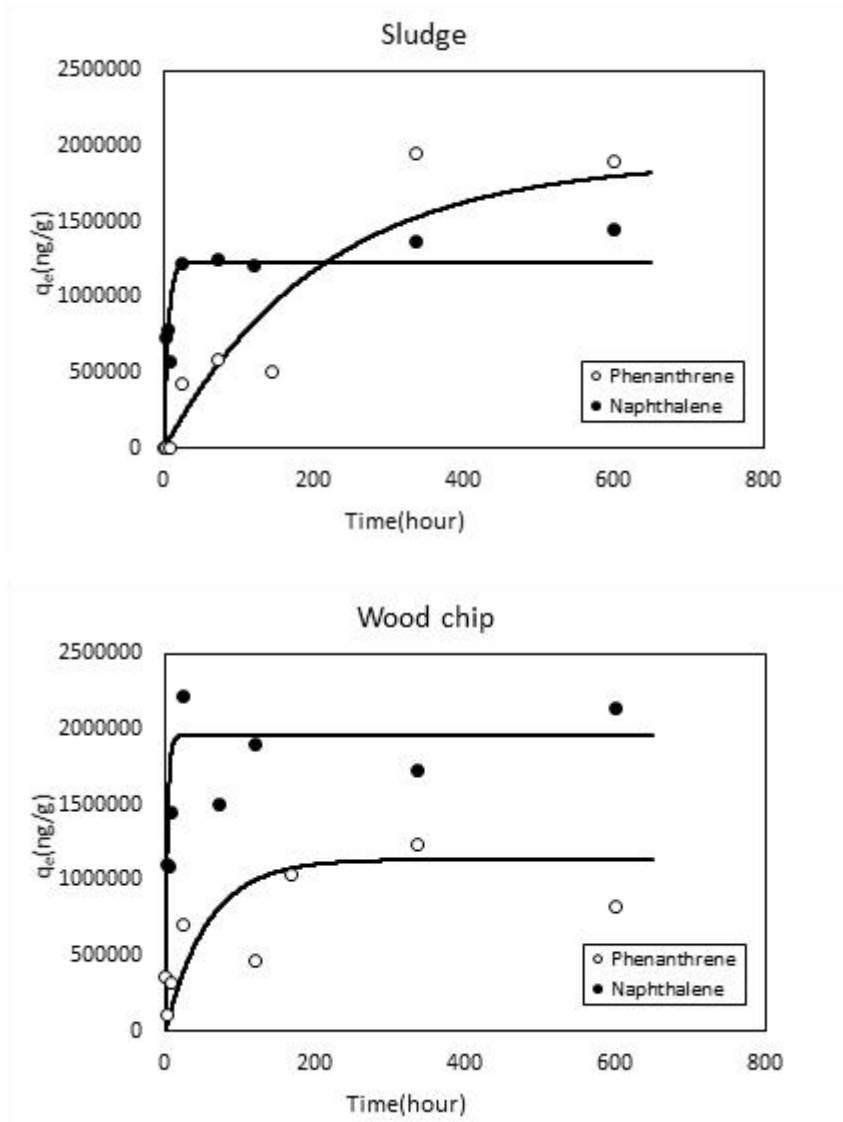


그림 12. Naphthalene과 phenanthrene의 Sludge와 Wood chip으로 재 흡착속도 실험을 진행한 결과를 제안한 모델로 적용한 결과

3. 장기간 흡착 후 탈착

흡착평형에 도달할 것으로 가정한 7일보다 장기간인 45일간의 흡착 후 탈착 실험을 진행하였다. 그 결과 naphthalene과 phenanthrene 모두 공통적으로 탈착속도 모델에 적용 시, 비가역적 표면율이 Activated carbon > Rice husk > Sludge > Wood chip 순으로 나타나는 결과를 얻었다. 이는 흡착제의 물성 분석결과 방향족성으로 예측하였던 결과와 동일한 것으로 나타났다. 흡착 대상물질인 naphthalene과 phenanthrene간의 비교 시에는 Wood chip을 제외하고 흡착제에서 naphthalene의 비가역적 표면율이 phenanthrene의 값과 유사하거나 그 보다 큰 값을 가지는 것을 확인하였다. 이는 단기간 흡착 후 진행한 탈착실험 결과와는 다르지만 단기간 흡착 시 조사했던 문헌들과 유사한 결과를 가진다.

또한, 흡착 기간이 길어질수록 탈착되지 않는 비율이 증가하는 경향성은 토양과 퇴적토에서 동일하게 발생한 연구가 진행된바 있는데 (Oh et al, 2013, Wang et al., 2012), 본 연구에서 사용하였던 흡착제에도 동일한 현상을 보였다. 그 원인으로는 다공성매질의 경우 흡착 기간이 길어질수록 흡착제 내부로 물질이 스며들게 되고 이로 인해 기공 내부까지 물질이 침투하여 pore filling 현상이 발생하는 경향이 있다. 이로 인해 흡착과 탈착의 비가역적 현상이 발생하게 되며 (Parlar & Yortsos., 1988) 분자량이 큰 물질일수록 빠져나오기가 어려워 발생하는 것으로 판단된다.

표 11. 4종의 흡착제(Activated carbon, Rice husk, Slug, Wood chip)에 흡착된 naphthalene 및 phenanthrene의 장기간 흡착 후 탈착실험 모델 인자

	Naphthalene				Phenanthrene			
	F_{nde}	F_{de}	$k_{de}(\text{hr}^{-1})$	R^2	F_{nde}	F_{de}	$k_{de}(\text{hr}^{-1})$	R^2
Activated carbon	0.923	0.077	6.1×10^{-3}	0.733	0.945	0.055	3.277×10^{-2}	0.209
Rice husk	0.766	0.234	8.337×10^{-3}	0.448	0.708	0.292	3.124×10^{-2}	0.774
Sludge	0.683	0.317	2.08×10^{-2}	0.523	0.678	0.322	3.592×10^{-2}	0.434
Wood chip	0.429	0.571	1.831×10^{-2}	0.774	0.494	0.506	1.24×10^{-2}	0.886

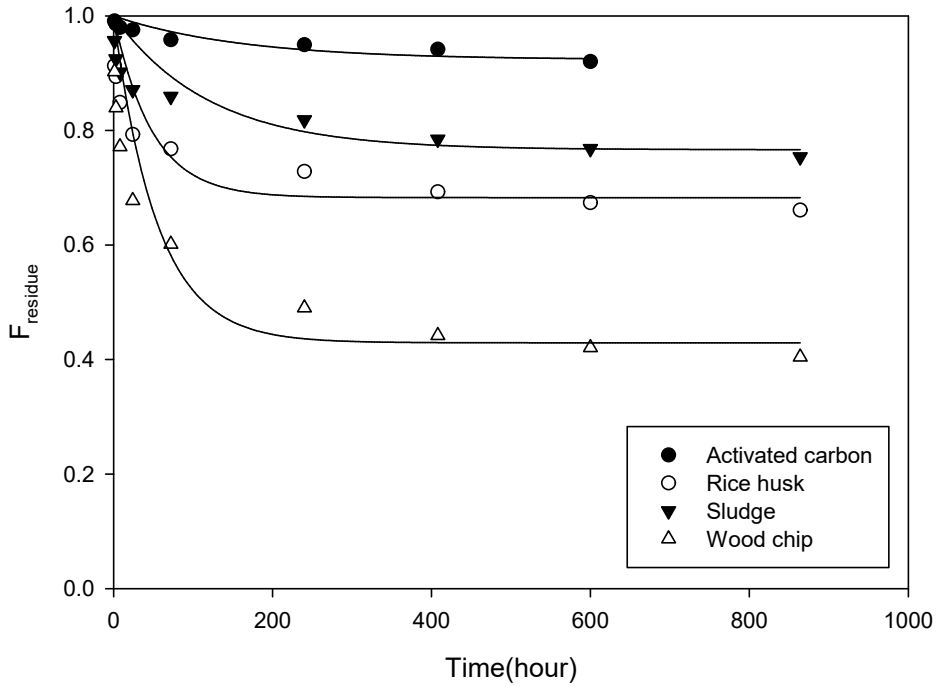


그림 13. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge(▼), Wood chip(△))에 장기간 흡착된 naphthalene의 탈착실험 및 모델 fitting 결과

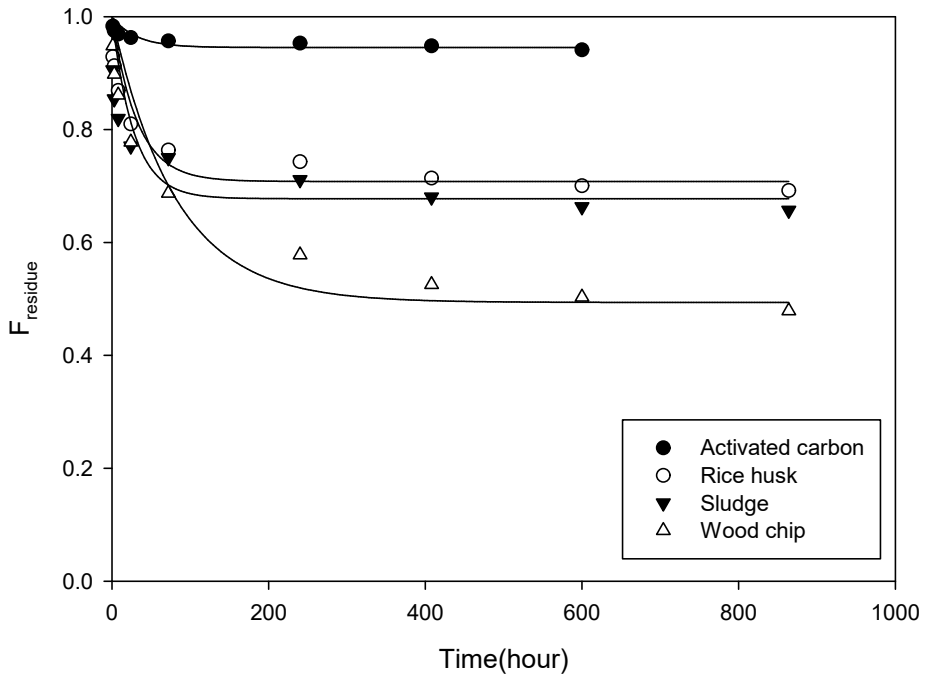


그림 14. 4종의 흡착제(Activated carbon(●), Rice husk(○), Sludge (▼), Wood chip(△))에 장기간 흡착된 phenanthrene의 탈착실험 및 모델 fitting 결과

제 5 장 결론

본 연구에서는 대상오염물질 중 대표물질로 naphthalene과 phenanthrene이 강우유출수에 포함되어 침투시설에 유입되었을 시의 반복적인 흡·탈착 현상을 알아보려고 하였다. 또한, 다양한 물성을 가질 수 있는 바이오차를 이용하여 특성에 따른 변화를 확인하고자 하였다. 대상 흡착제의 물성분석 결과와 흡착 실험 결과를 통해 확인한 바, 저 농도에서 naphthalene과 phenanthrene의 흡착량이 선형관계일 때, 각 흡착제의 흡착능의 차이는 흡착제의 특성과 유의미한 관련성이 있는 것으로 나타났다. 또한, 재 흡착 과정을 거치면서 그 값이 변화하는 양상을 보였는데, 이는 흡착제가 유한한 흡착량을 가질 수 있음을 의미한다. 결국, 흡착제의 특성이 재 흡착 과정을 통해 변하지 않는다면, 본 연구에서 어려움을 겪었던 낮은 용해도를 가지는 물질의 등온흡착곡선을 반복적인 흡착으로 얻을 수 있는 가능성을 시사한다.

제안된 흡착 속도 모델을 적용 시 필수적인 모델인자인 가역적 표면과 비가역적 표면의 비율은 흡착속도측정실험 이후 진행되는 탈착속도실험으로 얻게 된다. 이 모델이 재 흡착 과정에서도 성립할 수 있음을 증명하기 위해, 재 흡착 실험을 진행, 그 뒤 탈착실험을 진행하였다. 모델에 필요한 비가역적표면의 속도인자와 가역적 표면의 속도인자는 각각 단일 흡·탈착실험을 통해 얻었고, 재 흡착 후 탈착실험에서는 모델 적용 후 가역적 표면과 비가역적 표면의 변화 비율을 얻어냈다. 그 결과, 재 흡착 후 탈착 시 가역적 표면의 비율이 증가하는 양상을 보였다. 이는, 다중흡착으로 인해, 흡착된 naphthalene과 phenanthrene이 탈착되었을 시 재 흡착 시 흡착되었던 입자들이 대부분 탈착될 수 있고, 비가역적표면이 가역적표면으로 변화하는 것으로 생각된다. 탈착실험으로 도출되었던 표면 비율을 흡착 속도 모델에 적용하였을 시 비가역적 표면의 흡착속도가 감소하는 거나, 그 값을 유지하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 흡착이

다중흡착으로 발생하면서 흡착제와 흡착물질간의 인력이 감소하는 것으로 판단된다.

또한, 흡착기간의 변화에 따른 탈착율의 변화를 알고자 45일간의 흡착 후 탈착 실험의 경우에는 기존의 토양에 진행되었던 연구결과와 유사한 결론을 얻을 수가 있었다. 본 논문의 경우 장기간 흡착 후 탈착 실험 시 물질의 탈착이 더 어려워지는 것을 관찰할 수 있었으며 특히 phenanthrene의 경우 그 변화량이 더 큰 것을 확인하였다. 그 원인은 경쟁흡착으로 인하여 단기간에는 불안정한 흡착형태를 띄다가 흡착이 장기화 될수록 흡착제 내부로 침투하여 탈착이 어려워지는 것으로 판단된다. 결론적으로 본 모델에서의 필수인자인 재흡착 시 변화한 탈착율과 흡착능의 관계가 후속 연구로 진행된다면, 추후 본 연구의 흡착대상 물질의 거동의 예측이 용이해 질 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

환경부(2014). 비점오염저감시설의 설치 및 관리·운영 매뉴얼

Abdel-Shafy, H. I. & Mansour, M. S. N. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25, 107-123

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1989). *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Clement Associates.

Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M. Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M. Lee, S. S. & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19-33

Atkinson, J. C., 1Fitzgerald, J. D. & Hipps, N. A. (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review. *Plant Soil*, 337, 1-18

Boffetta, P., Jourenkova, N., &Gustavsson, P. (1997). Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes &Control*, 8(3), 444-472.

Brewer, C. E., Unger, R., Schmidt-Rohr, K., & Brown, R. C. (2011). Criteria to select biochars for field studies based on biochar chemical properties. *BioEnergy Research*, 4(4), 312–323.

Chan KY, Van Zwieten L, Meszaros I, Downie A, Joseph S (2008) Using poultry litter biochars as soil amendments. *Aust J Soil Res.* 46, 437 - 444

Chapra, S. C., & Canale, R. P. (1988). Numerical methods for engineers (Vol. 2). New York: McGraw-Hill.

Chen, B., & Yuan, M. (2011). Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *Journal of Soils and Sediments*, 11(1), 62–71.

Choi, Y., Cho, Y. M., & Luthy, R. G. (2013). Polyethylene - water partitioning coefficients for parent-and alkylated-polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Environmental science & technology*, 47(13), 6943–6950.

Cornelissen, G., van Noort, P., & Govers, H. A. (1997). Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: sediment extraction with Tenax® and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(7), 1351–1357.

Foo, K. Y. & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10

Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 57(385471), 1100–1107.

Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A. (1973). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: 1. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765.

Haritash, A. K., &Kaushik, C. P. (2009). Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of hazardous materials*, 169(1), 1–15.

Khadhar, S. Higashi, T., Hamdi, H. Matsuyama, S. & Charef, A. (2010). Distribution of 16 EPA-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludges collected from nine Tunisian wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 98–102

Kleineidam, S., Schüth, C., &Grathwohl, P. (2002). Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants. *Environmental science & technology*, 36(21), 4689–4697.

Langmuir, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9), 1848–1906.

Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221–2295.

Lee, B. D., Nakai, S., & Hosomi, M. (2002). Application of Fenton oxidation to remediate polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soil. *Journal of chemical engineering of Japan*, 35(6), 582-586.

Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C. & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota - A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812-1836

Lehmann, J & Joseph, S. (2009). Biochar for Environmental Management Science and Technology, *Earthscans*, UK (2009), pp. 1-12

Lehmann, J., Gaunt, J. & Rondon, M. (2006). Biochar Sequestration in terrestrial ecosystem - A review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11, 403 - 427

Li, X., Li, P., Lin, X., Zhang, C., Li, Q., & Gong, Z. (2008). Biodegradation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by microbial consortia in soil and slurry phases. *Journal of hazardous materials*, 150(1), 21-26.

Liang, B., Lsehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neil, B., Skjemstad, J. O., Thies, J., Luizão, F. J., Petersen, J. & Neves, G. (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America*, 70(5), 1719-1730

Limousin, G., Gaudel, J. -P., Chalet, L., Szenknect, S., Barthès, V. & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275

Lundstedt, S., Persson, Y., & Öberg, L. (2006). Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere*, 65(8), 1288-1294.

Mahler, B. J., & Van Metre, P. C. (2011). *Coal-tar-based pavement sealcoat, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and environmental health* (No. 2011-3010). US Geological Survey.

Maroto-Valer, M. M., Andrésen, J. M., & Snape, C. E. (1998). Verification of the linear relationship between carbon aromaticities and HC ratios for bituminous coals. *Fuel*, 77(7), 783-785.

Márquez-Rocha, F. J., Hernández-Rodríguez, V. Z., & Vázquez-Duhalt, R. (2000). Biodegradation of soil-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Biotechnology Letters*, 22(6), 469-472.

Mazumdar, B. K. (1999). Molecular structure and molar volume of organic compounds and complexes with special reference to coal. *Fuel*, 78(9), 1097-1107.

Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S. & Pittman Jr, C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191-202

Oh, S., Wang, Q., Shin, W. S., & Song, D. I. (2013). Sorption and desorption kinetics of PAHs in coastal sediment. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1-9.

Parlar, M., & Yortsos, Y. C. (1988). Percolation theory of vapor adsorption–desorption processes in porous materials. *Journal of colloid and interface science*, *124*(1), 162–176.

Piatt, J. J., Backhus, D. A., Capel, P. D., & Eisenreich, S. J. (1996). Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene, and pyrene to low organic carbon aquifer sediments. *Environmental science & technology*, *30*(3), 751–760.

Qiu, M., Sun, K., Jin, J., Gao, B., Yan, Y., Han, L., ... & Xing, B. (2014). Properties of the plant–and manure–derived biochars and their sorption of dibutyl phthalate and phenanthrene. *Scientific reports*, *4*

Reynaud, S., & Deschaux, P. (2006). The effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the immune system of fish: a review. *Aquatic Toxicology*, *77*(2), 229–238.

Sims, R. C., & Overcash, M. R. (1983). Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil–plant systems. In *Residue reviews* (pp. 1–68). Springer, New York, NY.

Walters, R. W. & Luthy, R. G. (1984). Equilibrium adsorption of poly aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon. *Environmental Science & Technology*, *18*(6), 395–403

Wang, Z., Li, K., Lambert, P., & Yang, C. (2007). Identification, characterization and quantitation of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds in tire fire products. *Journal of Chromatography A*, *1139*(1), 14–26.

Werner, D. & Karapanagioti, H. K. (2005). Comment on “modeling maximum adsorption capacities of soot and soot-like materials for PAHs and PCBs”. *Environmental science & technology*, 39(1), 381–382.

Wilson, S. C., & Jones, K. C. (1993). Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Environmental pollution*, 81(3), 229–249.

Xia, Z., Duan, X., Qiu, W., Liu, D., Wang, B., Tao, S., ... & Hu, X. (2010). Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China. *Science of the Total Environment*, 408(22), 5331–5337.

Yang, K., Zhu, L., & Xing, B. (2006). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials. *Environmental science & technology*, 40(6), 1855–1861.

Yoon, E., Park, K., Lee, H., Yang, J., Lee, C. 2007. Estimation of Excess Cancer Risk on Time-Weighted Lifetime Average Daily Intake of PAHs from Food Ingestion. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. 13(3), 669–680

Zimmerman, J. R., Werner, D., Ghosh, U., Millward, R. N., Bridges, T. S., & Luthy, R. G. (2005). Effects of dose and particle size on activated carbon treatment to sequester polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. *Environmental toxicology and chemistry*, 24(7), 1594–1601.

Abstract

Suggestion of a polycyclic aromatic hydrocarbon sorption and desorption kinetic model with biochar as a sorbent considering the sorption irreversibility

Jung Ji Hyeun

Department of Civil and Environmental Engineering
The Graduate School
Seoul National University

Recently, LID(Low-Impact Development) is being used as an alternative to reduce non-point source pollutants in impervious areas caused by the incensement from urban runoff inflow into the environment without any pretreatment. Currently, there are limitations in order to estimate the performance criteria and measurement of LID facilities in Korea. Therefore, it is necessary to predict the transport of pollutants in the infiltration facilities. In this paper, a novel adsorption and desorption rate model is proposed to analyze the transport of contaminants in infiltration facilities where various adsorption and desorption phenomena occur.

After the initial adsorption equilibrium was attained within a week, the adsorption equilibrium constants were derived and desorption experiment was carried out, a desorption model was applied to derive irreversible surface and reversible surface ratios. The adsorption equilibrium constant, which is one of the essential parameters of the model, is assumed to have a linear relationship between adsorbed concentration and concentration in water as the experiment is carried out at a low concentration. The adsorption equilibrium constant (ANOVA < 0.05) was calculated from the adsorption equilibrium state observed in the adsorption rate experiment.

The adsorption and desorption that occur in the infiltration facilities were limited to two situations and the batch experiments were conducted based on those assumptions: (i) Desorption after re-adsorption at relatively high concentration after initial adsorption. (ii) Desorption after prolonged adsorption. The desorption test result of re-adsorbed adsorbent shows that most of the adsorption equilibrium coefficient and adsorption kinetic constant on different adsorbents are decreased whereas the reversible surface ratio tends to increase. Based on the experimental results, the strength of adsorbent which attracts adsorbate is effected by multi-stacked particles, for the multi-layer adsorption. In the desorption experiments due to variation of adsorption period, the irreversible surface ratio of naphthalene was less than that of phenanthrene for the short period of adsorption. However, the surface ratio of phenanthrene was very low for a long period of adsorption, resulting that the reversible and irreversible surface ratio of both materials decreased. The reason for this could be that

phenanthrene can not stably bind to the adsorbent due to competitive adsorption during the short period of adsorption, but it can not be easily desorbed for the adsorption to inside of the adsorbent after long period of adsorption.

keywords : biochar, re-adsorption, desorption, adsorption kinetic model, contaminant transport

Student Number : 2015-22935