

계면활성제를 이용한 *Ex-situ* 토양세척기법의 기초 연구

장 민, 조장환, 송창수*, 류두현**, 최상일

광운대학교 환경공학과 신기술연구소

*호남대학교 토목공학과

**전주대학교 생명과학부

1. 서 론

토양세척기법은 적절한 세척제(flushing agent)를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해 유기오염물질의 표면장력을 약화시키거나 증금속을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 유해 유기오염물질 및 증금속을 분리시켜 처리하는 기법으로, 적용방식에 따라 *in-situ* 토양세척기법(*in-situ* soil flushing)과 *ex-situ* 토양세척기법(*ex-situ* soil washing)으로 대별할 수 있다.¹⁾ *In-situ* 토양세척기법은 토양의 투수성에 많은 제약을 받고 세척된 오염물질에 의한 2차오염의 우려가 있는 반면, *ex-situ* 토양세척기법은 토양을 굴착하여 세척처리하는 방식이므로 이러한 문제점이 발생되지 않는다.

본 연구는 정화대상 오염물질별로 세척효율이 양호하다고 판단되는 세척제들을 선별 적용하여 계면활성제의 특성에 관계한 세척 메커니즘을 해석한 후 토양세척에 가장 타당한 특성값을 갖는 계면활성제를 찾고자 하였다. 또한 세척 유출수 내에 존재하는 세척제 및 세척된 오염물질에 대한 처리기술에 대해서도 검토하였다.

2. 재료 및 방법

사용된 토양의 particle density는 2.48 g/cm^3 , bulk density는 1.43 g/cm^3 , 공극률은 약 0.43이고 토양의 pH는 약 4.4였다. 토양에 대한 입자크기 분포곡선에 의하면 d_{10} 은 0.18 mm이고 d_{60} 은 1.6 mm로, 토양입자의 유효경(effective size)은 0.18 mm이고 균등계수(uniformity coefficient)는 8.89였다. 토양의 유기물질 함량은 1.6%(중량비)이고, 양이온 치환용량(cation exchange capacity, CEC)은 USEPA Method 9080(1986)을 이용하여 측정된 결과 4.08 meq/100g이었다.

본 연구에서는 산업체에서 많이 사용되고 있으며, 유류 등의 유출로 인해 오염될 가능성이 많다고 판단되는 물질중 휘발성 및 생분해성이 비교적 낮은 지방족의 n-dodecane과 방향족의 anthracene을 대상 유기오염물질로 선정하였다. 사용된 계면활성제는 이온결합이나 이온교환에 의하여 토양과 결합될 우려가 적은 비이온계 계면활성제중 독성이 거의 없으며 비교적 cloud 점이 낮지 않고 국내에서 대량 생산되어 공급이 원활한 계면활성제를 선별하여 실험하였다.

계면활성제의 특성에 따른 세척영향을 파악하기 위해 계열이 같으면서도 특성이 서로 다른 polyoxyethylene oleyl ester 계열의 비이온계 계면활성제인 OA-5, OA-9, OA-14와 적용성 검토를 위해 생물계면활성제인 sophorolipid를 이용하여 kinetic study를 실시하였다. 계면활성제 용액의 농도에 의한 영향을 보기 위해 앞의 kinetic study에서 검토된 계면활성제중 세척효율이 비교적 양호한 계면활성제 용액에 대해 농도를 ~5%(중량비)로 변화시키며 세척효율을 검토하였다. 또한 진탕비에 따른 세척효율의 변화를 보기위해 계면활성제 OA-9와 OA-14 용액의 진탕비를 1:4,

1:5, 1:6, 1:7로 변화시키며 적용하였다.

계면활성제의 작용에 대한 온도의 영향을 토양 입경별로 살펴보았다. 오염된 토양을 체분리하여 각 입경별(#4~#7, #7~#12, #12~#30, #30~#60, #60~)로 세척실험을 실시하였다. 이때 진탕기내의 온도는 25, 35, 45℃로 고정하여 각각의 온도에서 12시간씩 교반한 후 시료를 취해 분석하였다. 세척후 분리된 상등액중에 포함된 유기오염물질을 유기용매를 이용하여 효율적으로 분리·회수하기 위한 운전조건으로 상등액의 pH와 분리회수 온도에 따른 회수영향을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

Kinetic study에 적용된 계면활성제중 OA-5와 sophorolipid는 제거율이 극히 낮은 반면 OA-9는 약 40%, OA-14는 약 20%의 세척효율을 보이고 있다(Fig. 1). OA-5와 sophorolipid는 소수성 유기오염물질에 대해 우수한 용해도와 큰 MSR값을 보였지만, 여타 계면활성제에 비해 상대적으로 낮은 HLB값을 갖고 있다. 계면활성제 용액은 HLB값이 감소됨에 따라 친유성으로 변하며 물에 대한 용해성이 떨어지게 되는데, 이는 외관상으로 반투명에서 현탁액, 현탁액에서 불용성의 순서로 변하게 된다. 또한 친유성이 강해질수록 계면활성제 용액의 고체상에 대한 표면장력은 낮아지게 되므로 고액분리가 쉬워지게 된다. 고액분리 현상이 발생되면 계면활성제 용액이 현탁액 내지 불용성으로 변하면서 토양과의 친화력이 떨어져서 오염토양과 원활한 접촉이 일어나지 못하므로 토양으로부터 오염물질의 제거가 제대로 일어날 수 없게 된다. 따라서 토양세척에는 낮은 HLB값으로 인해 고액분리가 쉽게 일어나는 계면활성제를 사용하는 것은 바람직하지 않은 것으로 판단된다. 한편, OA-14는 OA-9보다 높은 HLB값을 갖고 있어 안정된 미세 토양입자의 유탁액을 형성하지만 용해도의 지표인 MSR값이 각각 0.64와 0.83으로 OA-9가 OA-14보다 높은 용해력을 보이고 있기 때문에 OA-9의 세척효율이 OA-14보다 높게 나타나는 것으로 판단된다.

계면활성제 OA-9, OA-14 용액의 농도를 각각 0.3, 0.5, 0.8, 1, 2, 3, 4, 5%로 적용한 결과, OA-9의 농도가 0~1% 범위에서 증가되는 경우 세척효율이 급격하게 증가되나 1% 이상에서는 뚜렷한 세척효율의 차이를 발견할 수 없었다. 본 실험 조건하에서 OA-9 용액으로 도달할 수 있는 최대 세척효율은 2% 일 때 약 60% 이며, OA-14의 경우 20% 미만이었다(Fig. 2). 또한 진탕비에 따른 세척실험에서는 각 계면활성제 용액의 진탕비가 세척효율에 그다지 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 진탕비를 너무 크게 하는 경우 소요되는 계면활성제의 양과 처리해야할 세척 유출액이 많아져 공정원가의 상승을 초래하고, 반면 진탕비가 너무 작은 경우 교반중에 임펠러가 마모되고 동력장치에 과부하가 걸릴 수 있으므로 적절하다고 판단되는 진탕비인 1:5로 실험을 실시하였다.

OA-9의 경우, OA-14에 비해 상대적으로 낮은 운전범위(35~40℃)를 갖는데 이는 상승된 온도(35℃ 및 45℃)에서 계면활성제의 물에 대한 용해도가 감소하여 오염토양에 대한 세척효율이 떨어진 것으로 생각되며, OA-14의 경우는 OA-9보다 높은 운전범위를 갖고 있어 본 실험의 온도에서는 계면활성제 분자가 물에 대해 용해도가 감소하기 보다는 미셀 크기가 증가하여 오히려 세척효율이 상승한 것으로 보인다.

세척후 분리된 상등액중에 포함된 anthracene을 유기용매를 이용하여 분리·회수하는 경우, 계면활성제와 토양 혼합체의 pH가 5.0이하로 됨에 따라 유기용매에 의한 anthracene의 회수농도가 증가되었으며 pH 2에서 최대값을 나타내었다(Fig. 3). 비이온계 계면활성제에 대한

양이온을 갖는 수소기의 영향은 다른 이온계 계면활성제에 비해 그다지 큰 영향을 끼치지 않지만 pH가 감소함에 따라 미셀의 외부지역을 차지하는 계면활성제의 head group중의 산소분자가 용액중의 수소분자와 O-H 결합을 이루어²⁾ 미셀이 견고하지 못한 구조로 바뀌게 되어 용매에 의한 오염물질의 회수농도가 증가하게 되는 결과를 낳는다. 또한 pH가 5.0에서 증가됨에 따라 회수농도는 약간 증가되었으나 그다지 큰 변화를 얻을 수 없었다.

유기용매로 사용된 벤젠의 빙점이 5°C이므로, 빙점보다 높은 온도에서 온도를 변화시키면서 용해도의 변화를 살펴보았다. 회수온도가 낮아질수록 회수되는 농도가 감소하다 빙점인 5°C 부근에서 급격히 증가되었으며, 이러한 현상에 대한 원인은 다음과 같다. 낮은 온도의 계면활성제 용액의 경우, 계면활성제의 물에 대한 용해도가 감소하여 계면활성제에 의해 형성된 미셀에 용융되어 있던 anthracene이 수중으로 다시 배출되게 된다. Anthracene은 소수성이므로 물에 대한 용해도가 매우 낮아 유기용매층과 접촉하는 경우 물보다 용해도가 큰 유기용매층으로 이동하여 용해되는 것으로 판단된다. 비이온계 계면활성제의 경우 온도가 일정 값까지 상승되면 불투명한 상태로 변화하게 되며, 이러한 온도를 운점(cloud point)이라 한다. OA-9의 경우 운점은 35°C 부근으로 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 온도가 30°C 정도까지의 범위에서는 온도가 증가됨에 따라 유기용매에 대한 anthracene의 용해도가 증가하였는데 이는 운점에 이를 때까지 온도가 증가함에 따라 미셀의 크기가 커져³⁾ 유기용매에 의해 쉽게 용출될 수 있기 때문이다. 온도가 30°C 이상에서 용해도가 오히려 감소하는 이유는 운점 이상의 온도에 의한 영향으로 미셀이 깨지며 형성된 계면활성제 분자들이 anthracene과 결합하며 유기용매층으로 용해되어 상대적으로 오염물질에 대한 용해도가 떨어지기 때문이다.

4. 결 론

1) 세척용액이 안정된 유탁액을 형성하는데 결정적인 역할을 하는 HLB값이 토양세척시 가장 중요한 역할을 하는 변수였다. 소수성 유기오염물질에 대한 용해력은 우수하나 HLB값이 낮은 OA-5와 sophorolipid는 아무리 높은 농도를 적용하더라도 세척용액이 곧 고액분리되는 현상이 나타나므로 극히 미비한 세척효율을 보인 반면, 비록 소수성 유기오염물질에 대한 용해력은 OA-5나 sophorolipid보다 떨어지지만 안정된 유탁액이 형성되는 OA-9와 OA-14는 OA-5나 sophorolipid보다 높은 세척력을 보였다.

2) 계면활성제 용액이 안정된 유탁액을 형성하는 HLB값의 범위내에서는 용해도에 대한 지표인 MSR값이 중요한 역할을 하는데, 본 연구에서 적용된 OA-9와 OA-14에 대한 MSR값의 측정치는 각각 0.83과 0.64이고 세척효율은 각각 60%와 20%로 MSR값이 높을수록 토양 세척효율이 우수하였다.

3) OA-9와 OA-14의 농도에 따른 영향은 ~5%(중량비)의 농도를 적용한 결과, 세척효율은 OA-9는 ~1%까지는 급상승하다 1~5%에서는 거의 변화가 없었다. 토양세척에 대한 한계효율은 OA-9와 OA-14가 각각 60%와 20%이었다. 진탕비에 따른 영향은 거의 없었으며 최적의 진탕비로 1:5를 선정하였다.

4) OA-14에 비해 상대적으로 낮은 운점범위(35~40°C)를 갖는 OA-9는 상승된 온도(35°C 및 45°C)에서 계면활성제의 물에 대한 용해도가 감소하여 오염토양에 대한 세척효율이 떨어진 것으로 생각되며, OA-9보다 높은 운점범위를 갖는 OA-14는 본 실험의 온도에서 계면활성제의 물에 대한 용해도가 감소하기보다는 미셀 크기의 증가를 보여 오히려 세척효율이 상승한 것으로 보인다.

5) OA-9 세척유출수로부터 유기용매인 벤젠을 이용하여 anthracene을 회수하고자 하는 경우, 세척유출수의 온도를 30°C pH는 2로 조절하는 것이 회수 효율측면에서 바람직하다.

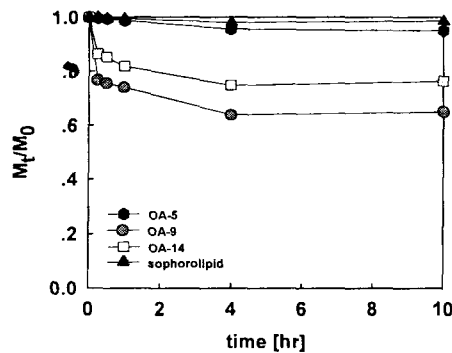


Fig. 1 M_t/M_0 vs. Time
(n-Dodecane 4,000mg/kg dry soil, dilution ratio = 1:5, conc. of surfactant solution = 0.5 %, temperature = 25°C)

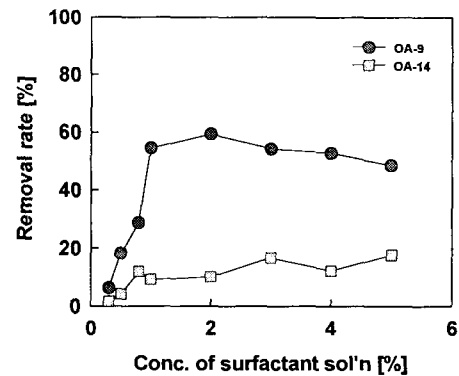


Fig. 2 Removal Rate vs. Conc. of Surfactant Solution
(n-Dodecane 4,000mg/kg dry soil, dilution Ratio = 1:5, shaking time = 10 hr, temperature = 25°C)

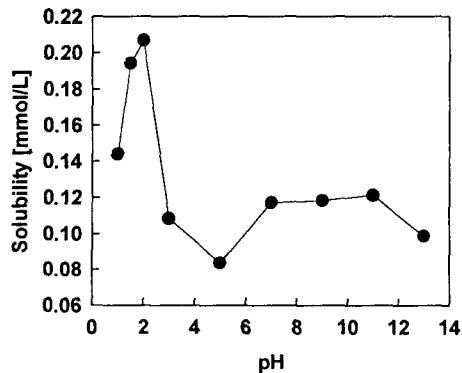


Fig. 3 Solubility of Anthracene vs. pH
(Anthracene 300mg/kg dry soil, OA-9 3%, dilution ratio = 1:5, shaking time = 12 hr, temperature = 25°C)

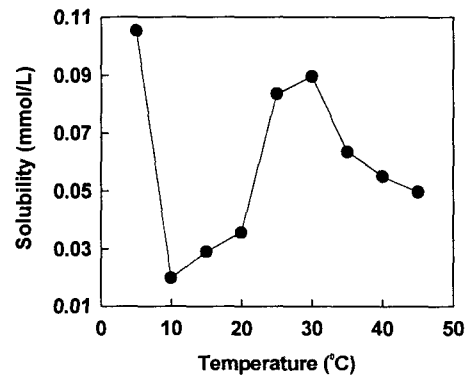


Fig. 4 Solubility of Anthracene vs. Temperature
(Anthracene 300mg/kg dry soil, OA-9 3%, dilution ratio = 1:5, shaking time = 12 hr, pH = 5)

참 고 문 헌

- 1) U.S. Environmental Protection Agency (1990), Handbook on In Situ Treatment of Hazardous Waste-Contaminated Soils, EPA/540/2-90/002, Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, USEPA, Cincinnati, OH.
- 2) Drew Myers (1992), Surfactant Science and Technology, Second Edition, VCH Publishers : 121.
- 3) Nakagawa, T. and K. Shinoda, in *Colloidal Surfactants*, edited by K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, and T. Isemura, Academic, New York, 1963.