

토양세척기법을 이용한 유류 오염토양 복원

Remediation of Petroleum Contaminated Soils by Soil Washing

최상일
(광운대학교 환경공학과)

기본 원리

토양이 유해 유기오염물질 및 중금속 등에 의하여 오염되어 있는 경우, 이를 처리하는 방법은 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫째, 휘발성이 큰 물질에 의해 오염되어 있는 경우에는 토양증기추출법(Soil Vapor Extraction)을 이용하여 휘발시킴으로써 제거하는 것이 유리하다(Gomez-Lahoz *et al.*, 1994). 그러나 *in-situ*한 기법이기 때문에 오염 범위가 넓은 경우 균일한 증기 흡입이 곤란하고 토양의 불균일한 분포 때문에 효율적인 제거가 어렵다. 둘째, 정화대상 오염물질이 생물학적으로 용이하게 분해되는 경우에는 bioremediation 기법이 선호되고 있다(Caplan, 1993). Bioremediation 기법은 1987년 미국 알래스카 해안에서 일어난 원유 유출사건 때 현장적용을 통하여 양호한 결과를 나타내었듯이, 생분해 가능한 오염물질에 의해 광범위하게 오염된 지역에 효과적으로 적용할 수 있다. 그러나 생분해 속도가 느리고 주변 환경인자에 의해 커다란 영향을 받는 등 현장적용에는 아직도 해결하여야 할 문제점이 많다(Day, 1994). 셋째, 정화대상 오염물질이 여타 기법으로는 정화하기 곤란한 비휘발성 물질, 생물학적 난분해성 물질, 중금속 등으로 오염되어 있는 경우에는 토양을 물리·화학적으로 정화시키는 토양세척기법(soil washing)이 유리하다. 또한 앞서 제시된 물질뿐 만 아니라 휘발성 물질 및 생분해 가능한 물질들도 세척작용으로 동시에 부수적으로 제거될 수 있으므로 다양한 유기오염물질 및 중금속이 다량으로 배출되고 있는 현 실정에 비추어 보아 현장 적용성이 크고 경제적으로도 효율성이 뛰어난 정화기법의 하나로 인식되고 있다(West *et al.*, 1992).

토양세척기법은 적절한 세척제(flushing agent)를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해 유기오염물질의 표면장력을 약화시키거나 중금속을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 유해 유기오염물질 및 중금속을 분리시켜 처리하는 기법으로, 적용방식에 따라 *in-situ* 토양세척기법 (*in-situ* soil flushing)과 *ex-situ* 토양세척기법(*ex-situ* soil washing)으로 대별할 수 있다(USEPA, 1990). *In-situ* 토양세척

기법은 토양의 투수성에 많은 제약을 받고 세척된 오염물질에 의한 2차 오염의 우려가 있는 반면, *ex-situ* 토양세척기법은 토양을 굴착하여 세척 처리하는 방식이므로 이러한 문제점이 발생되지 않는다.

세척제로는 물, 계면활성제(surfactant), 산, 염기, 착염물질(chelating agent) 등이 일반적으로 사용된다. 물은 친수성 오염물질을, 계면활성제는 소수성 오염물질을, 산, 염기, 착염물질은 금속물질을 추출·정화시키는데 주로 이용된다. 세척용액(flushing solution)과 오염된 토양이 접촉하게 되면 오염물질은 용해작용(solubilization), 유탁액의 형성(formation of an emulsion), 또는 세척용액과의 물리·화학적 작용에 의하여 토양으로부터 세척용액으로 이동하게 되어 세척 유출수(contaminated elutriate)가 생성되므로(USEPA, 1985), 2차오염을 방지하기 위해서는 이에 대한 적절한 처리가 필요하다.

계면활성제는 분자내에 극성과 비극성 작용기를 지닌 화학물질로써 토양입자에 결합되어 있는 소수성 유기오염물질의 표면장력을 약화시켜 이를 토양으로부터 분리시킨다. 물질의 용매에 대한 용해도를 증가시키기 때문에 조용매(cosolvent)라고도 불리운다(Grasso, 1993).

계면활성제는 Fig. 1과 같이 친수성기(극성 작용기)인 head group과 소수성기(비극성 작용기)인 tail의 두 부분으로 이루어져 있으며, 친수성기가 소수성기보다 계면활성제의 특성에 더 큰 영향을 미치므로 친수성기의 종류에 따라 계면활성제를 분류한다. 친수성기가 양이온(cation)인 경우, 음이온(anion)인 경우, 이온성이 아닌 경우(nonionic), 양이온과 음이온을 같이 가지고 있는 경우(zwitterion)가 있으며, 이들을 각각 양이온계, 음이온계, 비이온계 및 양성이온계 계면활성제로 부른다.

계면활성제의 분자들은 수용액 내에서 미셀(micelle)이라고 불리우는 분자 응집체(molecular aggregate)를 형성한다. 미셀은 system안의 이용 가능한 경계면이 포화되었을 때 형성되며, Fig. 2와 같이 각 분자의 소수성 부분은 응집체의 안쪽으로 향하고 친수성 부분은 바깥쪽으로 향하면서 구형을 이룬다.

용액 내에서 미셀을 형성하기 시작하는 계면활성제의 농도를 임계미셀 농도(critical micelle concentration, CMC)라고 한다. 따라서 CMC값보다 낮은 농도에서는 계면활성제 분자들은 단량체(monomer)의 형태로 존재한다. 미셀이 형성됨에 따라 계면활성제 용액에 대한 유기오염물질의 용해도는 증가되는데, 이 현상을 미셀 용해(micelle solubilization)라 한다.

계면활성제의 구조와 구성, 온도, 이온강도 및 용액상에서의 유기오염물질의 존재 형태 등이 CMC값을 결정짓는 중요한 인자이다(Rosen, 1978).

소수성 유기오염물질로 오염된 토양에 대한 계면활성제에 의한 세척작용은 roll-back mechanism으로 설명할 수 있다. Fig. 3은 계면활성제의 미셀 형성에 의한 토양으로부터의 소수성 유기오염물질 제거과정을 나타내고 있다. 토양입자와 흡착된 소수성 유기오염물질이 형성하는 접촉각(contact angle)은 세척과정에서 중요하다. 즉, 접촉각이 클수록 계면활성제의 작용으로 유기오염물질이 토양으로부터 쉽게 제거될 수 있으며, 반면 접촉각이 적을수록 토양과 소수성 유기오염물질간의 친화력이 커져 유기오염물질의 제거가 곤란할 뿐만 아니라 일부의 유기오염물질은 계면활성제 용액을 적용한 후에도 토양 입자에 잔류하게 된다. 따라서 이러한 접촉각은 오염토양과 소수성 유기오염물질의 종류에 따른 탈착 효율을 결정 지을 수 있는 중요한 인자이다.

또한 계면활성제 분자의 친수성과 소수성의 상대적 크기에 따라 계면활성제의 용해도 특성이 결정된다. 예를 들어, 비이온계 계면활성제의 일종인 polyoxyethylene oleyl ester계는 $[C_xH_{2x-1}COO(CH_2CH_2O)_yH]$ 의 분자식을 가지고 있다. 이러한 분자구조 중 oleyl ester기는 비극성으로서 소수성인 반면 ethylene oxide기는 극성이며 친수성을 띤다. 즉, ethylene oxide기의 수를 나타내는 y값이 큰 계면활성제일수록 친수성을 나타내며, 작을수록 소수성을 띠게 된다.

HLB(hydrophile-liphophile balance)값은 계면활성제 분자의 극성작용기와 비극성작용기의 상대적 크기비를 나타내는 변수로, 계면활성제가 미셀을 형성할 때 소요되는 계면활성제 분자의 응집수(aggregation number) 및 소수성 유기오염물질의 용해도에 대한 상대적인 지표로 사용된다[Rosen, 1978]. HLB값은 일반적으로 0~20 사이의 수치로 나타내며 낮은 값일수록 친유성을, 높을수록 친수성을 나타낸다(Table 1.). HLB값의 변화는 계면활성제 용액의 외관과 물리적 특성에 영향을 미친다. Polyoxyethylene oleyl ester계 계면활성제의 경우 극성작용기인 ethylene oxide기가 많을수록 HLB값이 커져 계면활성제의 수용성이 증가되고, 계면활성제 용액의 친수성은 증가하게 된다.

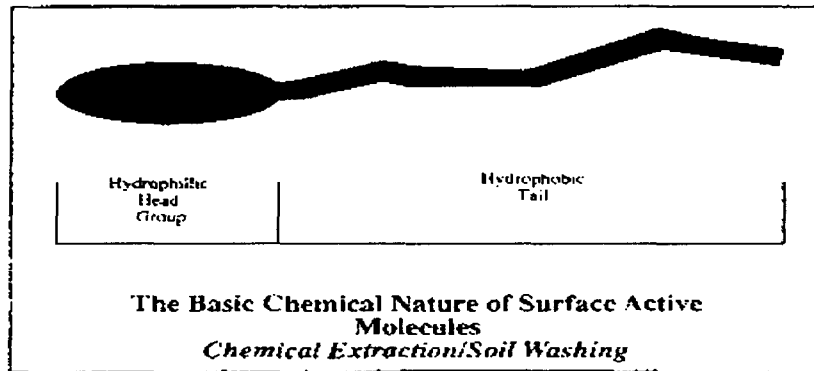


Fig. 1. The Basic Chemical Nature of Surfactant Active Molecule (Grasso, 1993)

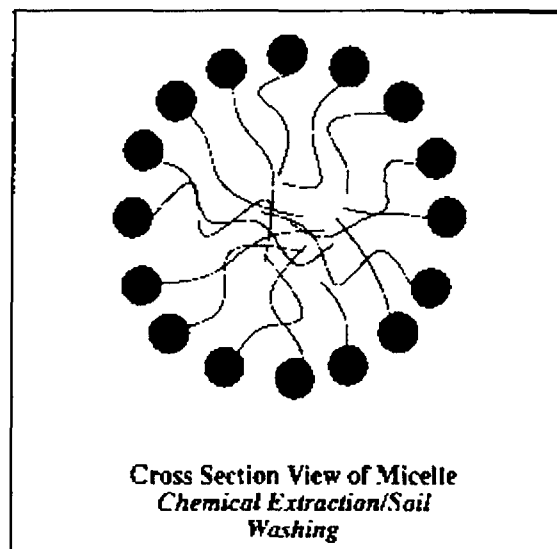


Fig. 2. Cross Section View of Micelle (Grasso, 1993)

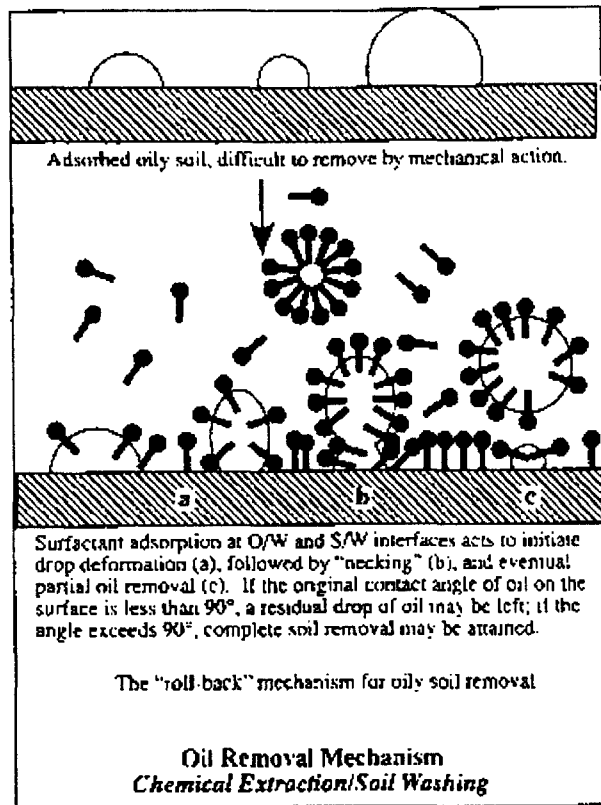


Fig. 3. Oil Removal Mechanism (Grasso, 1993)

Table 1. Surfactant Characteristics according to HLB Number

I T E M	HLB number																			
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
C O N D I T I O N	non-soluble																			
				nondispersity																
							emulsive dispersity after violent mixing													
									stable emulsive dispersity											
											translucent									
													transparent							
U S E	W/O emulsifier						O/W emulsifier													
									surfactant											

소수성 유기오염물질은 물에 대하여 매우 낮은 용해도를 나타내지만 계면활성제를 적용하는 경우 소수성 유기오염물질에 대한 용해도는 증가된다. 계면활성제에 의한 용해도 증가 효과를 나타내는 중요한 변수가 MSR(molar solubility ratio)값과 분배계수(partition coefficient, K_m)이다. MSR값은 수용액내 계면활성제 농도의 변화에 따른 소수성 유기오염물질의 용해도 변화 정도를 나타낸다. 그리고 분배계수는 소수성 유기오염물질이 미셀상과 수용액상에 존재하는 비를 나타낸다.

계면활성제는 온도에 매우 민감하게 작용한다. 이온계 계면활성제는 온도가 낮아지면 용해도가 저하되므로 미셀이 형성되는 최저 농도인 CMC값 이하가 되게 된다. CMC값에 도달될 때의 온도를 Krafft점이라 한다(Myers, 1992). 비이온계 계면활성제는 이온계 계면활성제와 작용기구가 다르므로 온도가 상승함에 따라 용해도가 감소하며, 극단적인 경우 물과 계면활성제의 상분리(phase separation)가 일어난다. 이러한 현상을 coacervation이라 하며, 이때의 온도를 cloud point라 한다. 그러나 일반적인 토양세척 조건에서는 온도에 의한 영향은 그다지 문제가 되지 않는다(West and Harwell, 1992).

다음은 세척공정으로 처리가능한 대표적인 오염물질들이다.

- petroleum and fuel residues
- radionuclides
- heavy metals
- polychlorinated biphenyls(PCBs)
- pentachlorophenol(PCP)
- pesticides
- cyanides
- creosote
- semivolatiles
- volatiles

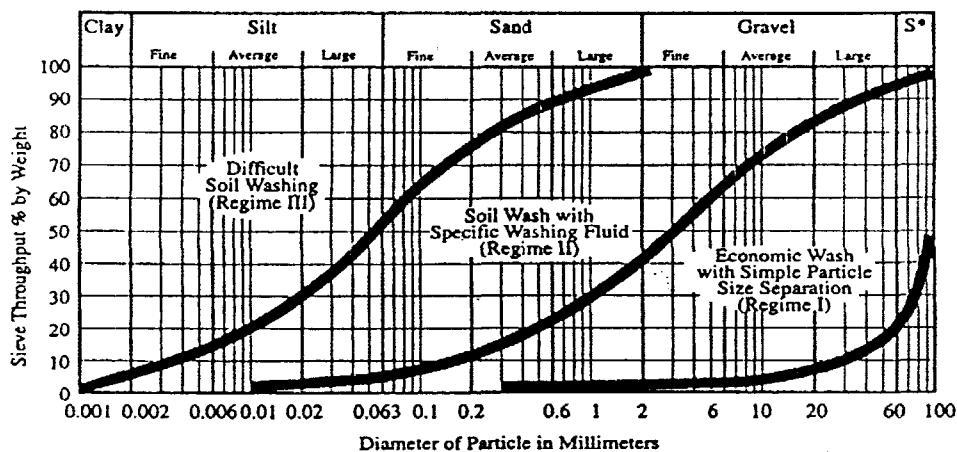


Fig. 4. Application Range of Soil Washing by Particle Diameter

세척장비 설계 및 제작

본 연구에서 설계·제작한 세척장비는 유류 화합물로 오염된 토양을 효율적으로 세척 정화하기 위한 이동형 연속식 토양세척장치이다. Fig. 5는 오염토양의 세척 공정도이다.

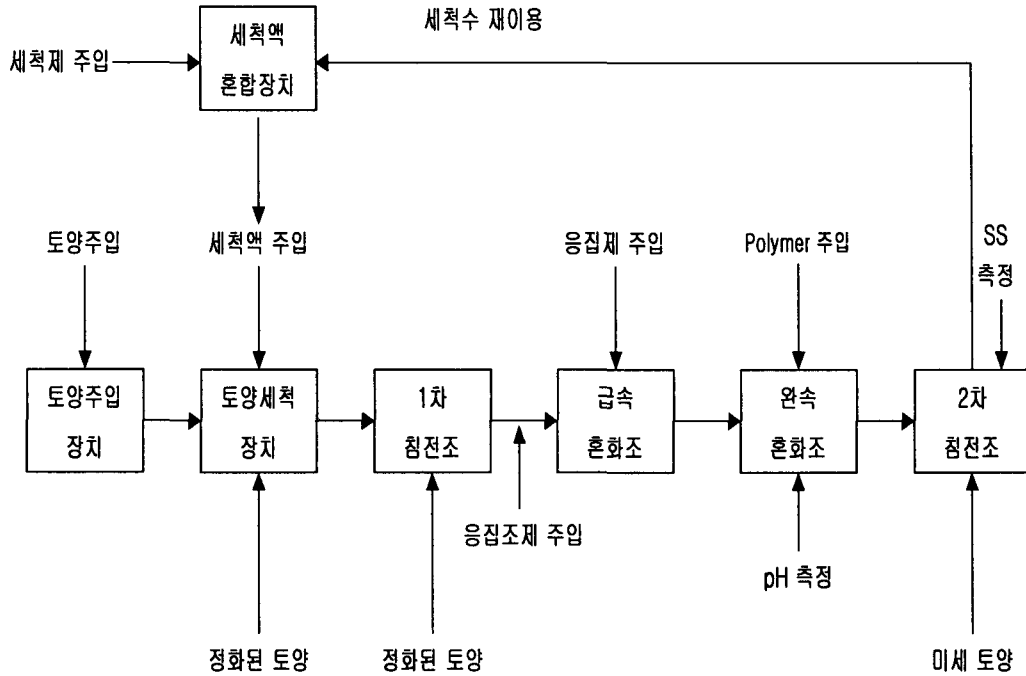
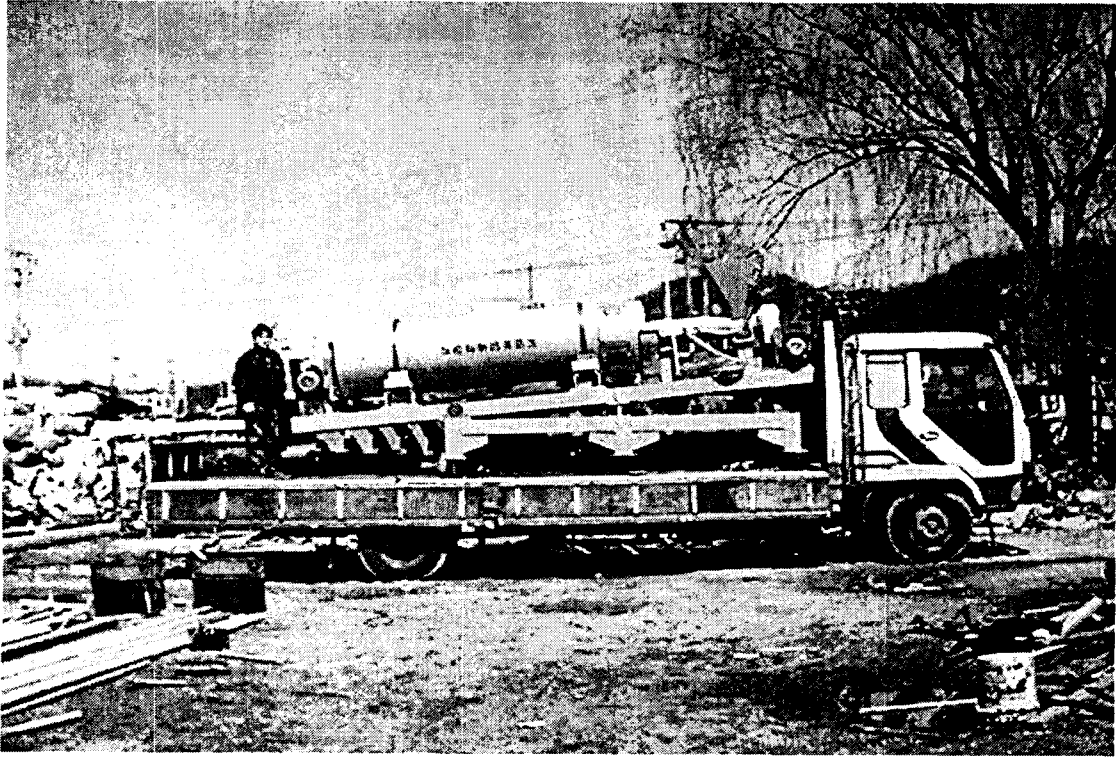


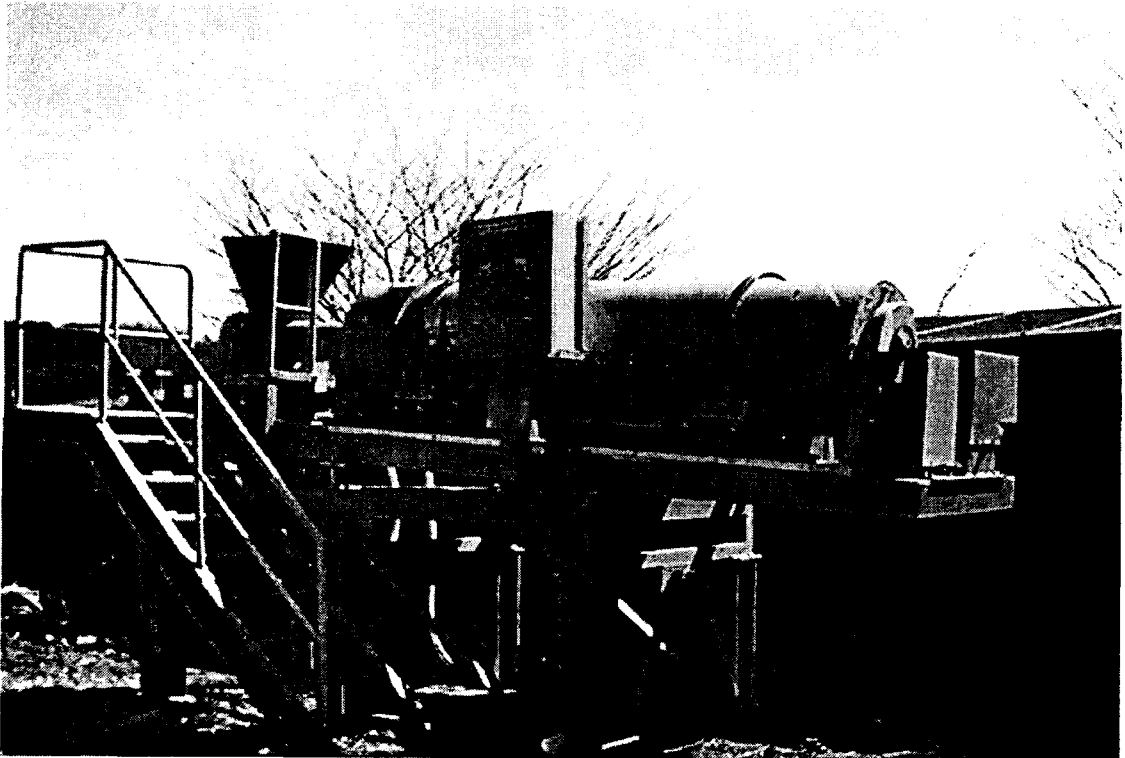
Fig. 5. Schematic Diagram of Soil Washing System

Table 2. Design Criteria of Washing Device

처리용량	5 ton/day 이상
세척성능	토양환경보전법상 토양오염 우려기준 80mg/kg 이하 또는 처리율 90% 이상
세척유출수 수질	SS 농도 : 100mg/L 이하 또는 처리율 90% 이상 TPH 농도 : 30mg/L 이하 또는 처리율 90% 이상
운전비용	10만원/톤 이하
연속운전 능력	2개월 이상



Picture 1. The Washing Device on a Vehicle



Picture 2. The Washing Device on Site

성능 실험

1. 최적 세척제 주입농도

디젤성분의 계면활성제 용액에 대한 농도별 회분식 세척효율 실험(Fig. 6)을 통하여 최적의 계면활성제 농도를 선정하였다. 계면활성제 용액의 농도가 0.1% 이하가 되면 급격히 제거율이 감소하는 경향을 볼 수 있었고 0.01%의 CMC값에서는 약 42%의 제거율을 나타냈다. 이는 토양내의 미세토양과 유기물의 영향에 의하여 CMC 값보다 과량이 첨가되어야만 세척효과가 있는 것으로 판단되고 계면활성제를 첨가하지 않은 시료에서도 약 35%의 제거율을 나타냈다. 이는 기계적인 마찰력에 의하여 유류가 토양에서 탈착된 것으로 판단된다. 계면활성제 용액 0.1% 적용시에 세척 제거율 또한 약 90%인 것으로 나타났고 그 이상 적용시에도 제거율에는 큰 변화가 없으므로 경제성을 고려하여 계면활성제 용액 0.1%를 적용하였다

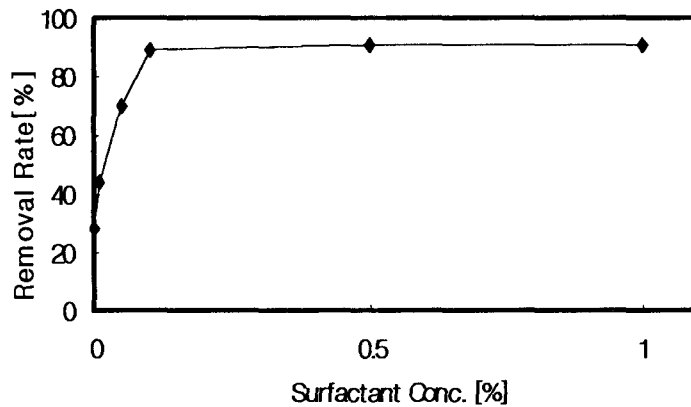


Fig. 6. Batch-Scale Washing Test

2. 세척 성능

세척 후 TPH 농도는 43mg/kg으로 96%의 제거율을 보였다(Fig. 7).

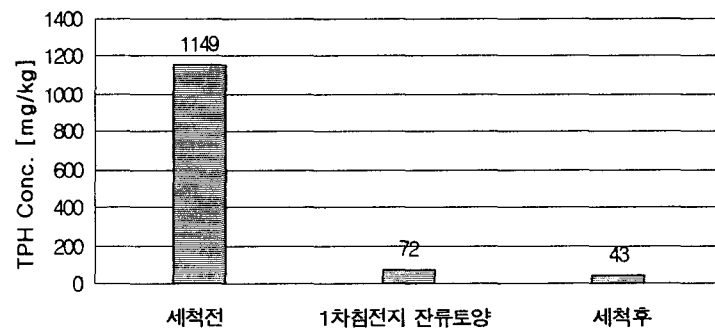


Fig. 7. TPH Concentration after Soil Washing Treatment

3. 세척유출수 처리장치

세척유출수 처리장치의 최적 운전조건을 결정하기 위하여 응집실험장치는 교반속도를 조절할 수 있는 Jar tester를 사용하였다. 실험에 사용한 대상시료는 10,000 ppm 디젤 오염농도로 인공적으로 제조한 오염토양을 10분간 교반 세척한 후 30분간 정치시켜 침전된 토양을 제거한 상등액을 사용하였다. 실험방법은 무기 응집제와 고분자 응집제의 주입비율에 따른 수중의 부유 고형물(Suspended Solids: SS)과 유분의 농도 제거효율을 측정하여 적정 응집제의 혼합비를 얻고자 하였다. 측정방법은 수질 오염 공정시험법을 참고하였다.

<시료조건 : 수중의 초기 SS 농도, 15, 250 mg/L >

▶ 무기 응집제 주입효과

무기응집제 주입량 (mg/L)	잔류 SS (mg/L)	제거율(%)
300	538	96.5
400	349	97.7
500	300	98.0

▶ 무기 응집제와 고분자 응집제의 연속 주입효과

(무기 응집제 주입량 500mg/L)

고분자응집제 주입량 (mg/L)	잔류 SS (mg/L)	제거율(%)	잔류 유분농도 (mg/L)
1	147	99.0	53
5	133	99.1	13
10	131	99.1	7
20	122	99.2	80

▶ 세척유출수 처리장치의 운전조건

무기 응집제 주입 농도	500 mg/L
고분자 응집제 주입 농도	5 mg/L
급속교반속도	180 rpm
완속교반속도	9rpm

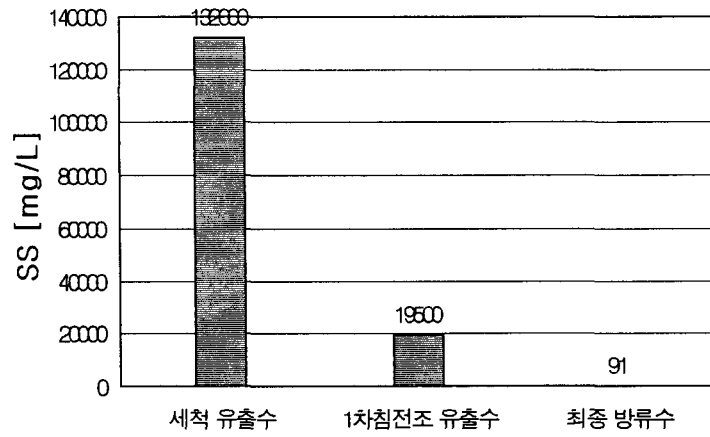


Fig. 8. Removal Efficiency of SS in the Washing Effluent

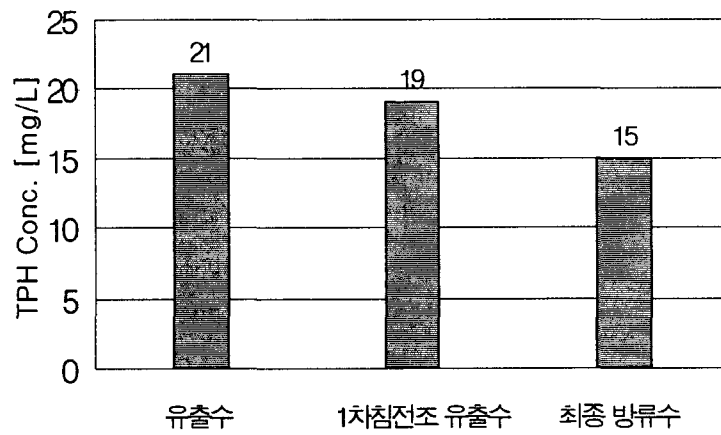


Fig. 9. Removal Efficiency of TPH in the Washing Effluent

4. 연구목표 및 연구결과

▶ 연구결과

평가항목	평가기준	연구결과	비 고
처리용량	5 ton/day 이상	10 ton/day 이상	8시간 운전 기준
세척성능	토양오염 우려기준 (80mg/kg) 이하 또는 제거율 90% 이상	처리농도 : 43mg/kg 제거율 : 96%	
세척유출수 처리	SS농도 : 100mg/L 이하 또는 90% 이상	SS농도 : 91mg/kg	
	TPH 농도 : 30mg/L 이하 또는 90% 이상	TPH농도 : 15mg/kg	
운전비용	10만원/톤 이하	가 능	
연속운전 능력	2개월 이상	실시후 이상 없음	

▶ 처리단가

	전력 ¹⁾	계면활성제 ²⁾	무기응집제 ³⁾	고분자 응집제 ⁴⁾	용수 ⁵⁾	합계
소요량	7.25[kW]	1[kg/ton]	500[g/ton]	5[g/ton]	1[m ³ /ton]	
단가[원]	3,740/kW	2,500/ton	250/kg	5,000/kg	360/m ³	
소요경비 [원/ton]	27,115	2,500	125	1	360	30,101

주 : 산출근거

- 1) - 주세척장치 : 3.7kW
- 전세척장치 : 1.5kW
- 토양주입장치 : 3.5kW
- 총 소요 동력 : 8.7kW
- 2) 계면활성제 주입량 : 토양 중량대비 0.1%
- 3) 무기응집제 주입량 : 500mg/L
- 4) 고분자응집제 주입량 : 5mg/L
- 5) 세척액 : 토양대비 1:1 주입(톤당 세척액 1m³ 소요)

참 고 문 헌

- Caplan, J. H. (1993), The Worldwide Bioremediation Industry : Prospects for Profit, *Trend in Biotechnology*, **11** : 320-323.
- Day, S. M. (1994), US Environmental Regulations and Policies-Their Impact on the Commercial Development of Bioremediation, *Trend in Biotechnology*, **11** : 324-328.
- Gomez-Lahoz, C. , J. J. Rodriguez, J. M. Rodriguez-Maroto, and D. J. Wilson (1994), Biodegradation Phenomena during Soil Vapor Extraction : Sensitivity Studies for Single Substrate Systems, *Seperation Science and Technology*, **29**(5) : 557-578.
- Grasso, D. (1993), Hazardous Waste Site Remediation, Lewis Publishers, USA.
- Myers, D. (1992), Surfactant Science and Technology(2nd ed.), VCH Publishers, Inc.
- Rosen, M. J. (1978), Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, Inc.
- U.S. Environmental Protection Agency (1985), Handbook: Remedial Action at Waste Disposal Sites(Revised), EPA/625/6-85/006, Hazardous Waste Engineering Reserch Laboratory, Cincinnati, Ohio and Office of Emergency and Remedial Response, USEPA, Washington, DC.
- 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.
- West, C. C. and J. F. Harwell (1992), Surfctant and Subsurface Remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(12) : 2324-2330.