

계면활성제를 이용한 원위치 토양세정 기법 적용을 위한 기초 특성 연구

최상일* · 소정현 · 조장환

광운대학교 환경공학과

A Study on the Basic Characteristics of In-situ Soil Flushing Using Surfactant

Sang-il Choi* · Jung-hyun So · Chang-hwan Cho

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT

Lab scale batch and column tests were performed to investigate the treatability of petroleum contaminated soil using the *in-situ* soil flushing method. The pyrex column (4.5 × 25 cm) was used to investigate optimal washing agent, surfactant concentration, mixing ratio, and inlet velocity. The mixed surfactant of POE₁₄ and SDS were determined as ideal systems for the batch tests. From the results of preliminary tests, mixed surfactant was found to be more harmful for microorganisms. So POE₅ and POE₁₄ were chosen as the surfactant system for the batch study. The washing efficiency for the diesel contaminated soil was increased until 1%, and decreased after 1%. When applied as selected mixed surfactant, the ideal mixed ratio was recognized as 1:1. Therefore we selected mixed surfactant POE₅ and POE₁₄, surfactant concentration 1%, and mixed ratio 1:1 for the remediation of diesel contaminated soil. In column tests, the total removal efficiency was improved as the flux of washing agent was increased. At the same pore volume, small flux showed better removal efficiency.

Key words : *In-situ* soil flushing, remediation, petroleum contaminated soil, TPH (total petroleum hydrocarbon), surfactant

요약문

유류로 오염된 부지에 토양세정기법을 적용하기 위하여 실험실 규모의 컬럼실험을 통하여 pilot 규모 현장 적용을 위한 설계인자 및 최적 운전조건을 규명하고자 적정 세척제 종류와 농도, 배합비 및 세정용액 주입유량을 고찰하였다. 회분식실험 결과 POE₁₄와 SDS(1:1)를 1%로 적용한 혼합계면활성제의 효율이 가장 우수하였다. 그러나 예비실험 결과, 음이온계 계면활성제인 SDS는 생분해능 저해 경향이 다소 있는 것으로 나타나 같은 농도에서 효율이 거의 유사 하며, 생분해성이 우수한 POE₅와 POE₁₄ 혼합계면활성제를 이용하여 실험하였다. 선정된 혼합계면활성제를 적용하여 디젤 오염토양 세척능력에 대하여 검토한 결과 세척제 농도 1%까지는 효율이 증가하다가 1% 이상의 농도에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 계면활성제 배합비를 1:1로 혼합하였을 경우 세척효율이 가장 우수하였다. 따라서 POE₅와 POE₁₄(1:1) 1% 혼합계면활성제를 세척제로 선정하였다. 컬럼실험 결과, 주입 flux가 클수록 세정 제거된 총 유류의 양이 증가하였으며, 같은 pore volume의 세정용액 통과 시에는 flux가 작을수록 제거효율이 우수하였다.

주제어 : 원위치 토양세정, 복원, 유류오염토양, TPH(total petroleum hydrocarbon), 계면활성제

*Corresponding author : sichoi@daisy.kwangwon.ac.kr

원고접수일 : 2002. 12. 02 게재승인일 : 2002. 12. 24

1. 서 론

현재 국내에는 12,472개소의 주유소 및 4,631개소의 석유류 저장 산업시설이 유류 관련 토양오염 유발시설로 관리되고 있다¹⁾. 설비의 노후화 및 취급 부주의 등으로 누출된 유류에 의한 토양 및 지하수 오염은 매우 심각한 환경 문제로 대두되었다. 우리나라는 산업화의 기간이 짧기 때문에 선진국과는 달리 Poly Chlorinated Biphenyl(PCB), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAH), Trichloroethylene(TCE) 등 난분해성 유독물질들에 의한 오염보다는 상대적으로 유류오염이 토양 및 지하수의 가장 일반적인 경우로 나타나고 있다. 대부분의 저장연료는 복합 성분의 석유계 탄화수소로 구성되어 있고, 인체 및 토양생물에 유해한 성분들을 많이 함유하고 있기 때문에 이러한 오염토양에 대한 적절한 처리가 필요하다.

오염된 토양과 지하수를 정화하기 위하여 전통적으로 pump and treat 기법이 이용되어 왔지만 소수성 오염물질을 제거하는데는 한계를 나타내고 있다. 소수성 오염물질은 특성상 물에 잘 녹지 않기 때문에 오염물질을 지하수로 용해시켜 제거하는 pump and treat 기법 적용시 처리 시간이 길고, 결과적으로 비용이 많이 소요되는 단점이 있다²⁾. 이를 보완하기 위해 소수성 오염물질의 용해도를 높이는 방안으로 계면활성제를 이용한 오염토양 정화 기법에 대한 연구가 지속적으로 진행되어 왔다. 계면 활성제는 세척 용제가 피도체 표면에 잘 묻거나 잘 퍼지게 하며, 이물질(불순물)을 세척 후 격리시키고 또한 이물질들이 서로 뭉치게 하여 세척의 효과를 증대시키고 세척액의 안정화를 유지하는 역할도 한다.

토양세정기법(soil flushing)은 물이나 계면활성제 등과 같은 세정제를 사용하여 오염된 토양으로부터 오염물질의 이동현상을 가속화시키는 기술이다. Yoem(1993) 등의 연구에 의하면 비이온성 polyoxyethylene(POE) 계열 계면활성제와 유기탄소 함량이 0.9~3.4%인 토양을 이용한 batch 실험에서 인위적으로 흡착된 PAH의 90% 이상을 제거할 수 있었다³⁾. 또한 Abdul(1991) 등은 토양 컬럼을 5~20 g/L의 alcohol ethoxylate 계열 계면활성제 용액으로 공극부피의 20배 순환시켜 55~85%의 PCB를 제거하였다⁴⁾. Robert(1995) 등은 현장실험을 통하여 계면활성제가 tetrachloroethylene의 추출을 증가시킨다고 보고하였다⁵⁾. 이러한 결과에 근거하여 토양세정 기법은 소수성 오염물질의 유동화를 증가시키기 위한 유망한 기술로 주목받게 되었다.

본 연구에서는 유류로 오염된 부지에 토양세정기법을

적용하기 위하여 실험실 규모의 회분식실험 및 컬럼실험을 통하여 pilot 규모 현장 적용을 위한 설계인자 및 최적 운전조건을 규명하고자 적정 세척제 종류와 농도, 배합비 및 세정용액 주입유량에 대하여 고찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 사용토양

본 연구에 사용된 토양은 서울특별시 노원구 월계동 도로확장공사 지역에서 채취하였으며, 큰 입경의 토양과 협잡물질을 제거하기 위하여 채취된 토양 중 #4체(4.7mm)를 통과하는 토양을 Total Petroleum Hydrocarbon(TPH) 기준 14,000~20,000 mg TPH/kg dry soil 범위로 인공오염 시켜 사용하였다. 대상 토양의 pH는 토양오염공정시험법⁶⁾에 제시된 방법으로 측정한 결과 8.26이었다. 토양의 particle density는 2.83 g/cm³, bulk density는 1.33 g/cm³, 공극율은 약 0.47이다. 토양의 유기물 함유량은 600°C의 온도로 전기로를 이용하여 측정하였는데 1.47%이었다. 양이온 치환용량(Cation Exchange Capacity, CEC)은 USEPA Method 9080⁷⁾을 이용하여 측정한 결과, 4.24 meq/100 g of soil이었다. 대상 토양에 대한 물리적 특성을 Table 1에 요약하였다.

균일한 오염토양을 제조하기 위하여 L사 디젤 적량을 n-hexane에 용해시킨 후 회전혼합장치를 이용하여 3일간 교반시켜 4°C에서 암냉 보관하며 최소 4주 이상 경과된 토양만을 사용하여 실험하였다.

2.2. 회분식 실험

Pilot 규모 현장 적용을 위한 설계인자 및 최적 운전조건을 규명하고자 세척제 종류, 세척용액의 농도, 세정용액의 배합비에 따른 세척효율을 각각 검토하였다.

2.2.1 세척용액 종류에 의한 영향

비이온계 계면활성제인 polyoxyethylene(POE) 계열의

Table 1. The characteristics of the soil tested

| | |
|---------------------------------------|--------|
| pH | 8.26 |
| Organic Content [%] | 1.47 |
| Bulk Density [g/cm ³] | 1.33 |
| Particle Density [g/cm ³] | 2.83 |
| Porosity | .472 |
| CEC [meq/100 g] | 4.24 |
| Uniformity Coefficient | 10.00 |
| Permeability [cm/sec] | 0.0208 |

POE_5 와 POE_{14} 및 음이온계 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)를 이용하여 1%의 단일 계면활성제 및 혼합 계면활성제를 제조하여 토양에 대한 세정효율을 관찰하였다.

2.2.2 세척용액 농도에 의한 영향

세척제의 농도를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0%로 변화시켜 가면서 세정효율을 관찰하였다.

2.2.3 세척용액 배합비에 의한 영향

혼합 계면활성제 적용 시 최적 배합비를 결정하기 위하여 0.5:1, 1:1, 1:0.5로 배합비를 변화시켜 가면서 세정효율을 관찰하였다.

2.3. 컬럼실험

15,000 mg TPH/kg dry soil 정도로 오염된 인공오염토양을 직경 4.5 cm, 길이 25 cm인 Pyrex 컬럼에 넣고 공극율 0.47이 되도록 타격 충진하였다. 컬럼의 하부는 Teflon 재질의 여과판, 상부는 연결호스가 실리콘 마개로 고정되어 있다. 전체 컬럼 중 사용된 체적은 286.3 mL 이었다. 토양이 충진된 컬럼에 계면활성제 용액을 0.5, 1, 2, 3 L/min/m²으로 주입하면서 160시간 동안 관찰하였다. 본 실험에 사용된 컬럼실험 장치는 Fig. 1과 같으며, 상향류 방식으로 운전하였다.

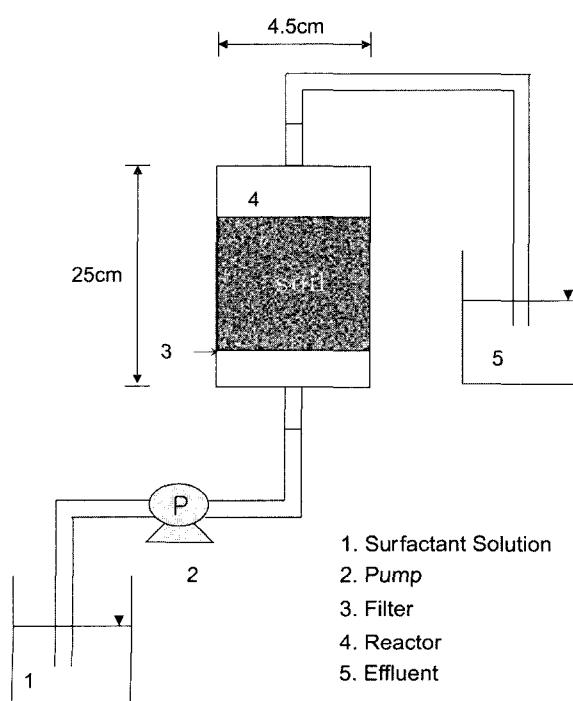


Fig. 1. Schematic diagram for column tests.

Table 2. The analytical condition of TPH by gas chromatography

| GC Model | HP 5890A |
|------------------|----------------|
| Column | HP-5 |
| Injection Mode | split |
| Injection Temp. | 280°C |
| Detector Temp. | 290°C |
| Oven Temp. | |
| Initial | 80°C, 3 min |
| Slope | 10°C/min |
| Final | 290°C, 10 min |
| Carrier Gas | N ₂ |
| Flow Rate | 4 mL/min |
| Detector | FID |
| Injection Volume | 1 μl |
| Split Ratio | 70 |

세정 후 유출되는 계면활성제 용액을 정해진 시간간격으로 채취하여 Teflon 용기에 담아 보관하였으며, 시료의 분석은 EPA Method 8015⁸⁾와 3550법⁹⁾을 응용하여 적용하였다. 채취된 시료는 sonication extraction법에 의해 추출한 후 가스크로마토그래피(GC, Hewlett Packard 5890 Series II, USA)로 분석하여 TPH의 질량으로 환산하여 제거된 양을 계산하였다. 가스크로마토그래피의 분석조건을 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 토의

3.1. 회분식 실험

인공으로 오염시킨 토양의 입경별 오염 부하량은 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 입경이 미세할수록 높으며, 전체(#4체 이하) 토양의 초기 TPH는 15,000 mg/kg dry soil 정도이다.

예비실험 결과 입경이 작은 토양이 험유될수록 세척효

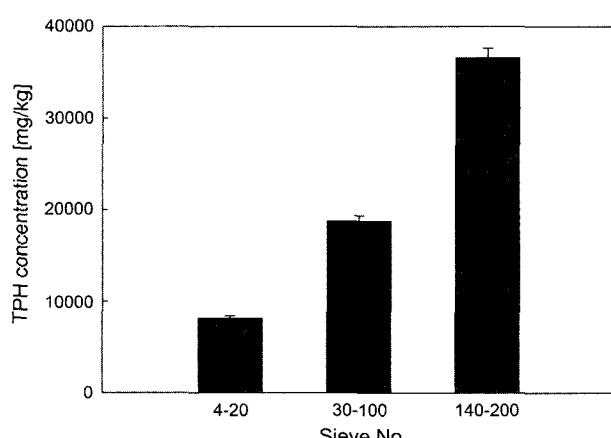


Fig. 2. Distribution of concentration by the particle size.

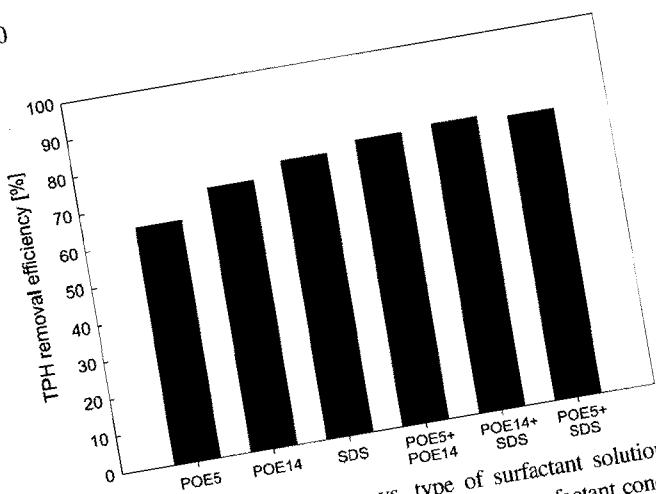


Fig. 3. TPH removal efficiency vs. type of surfactant solution
(initial TPH conc. = 20,696 mg TPH/kg dry soil, surfactant conc. = 1%, dilution ratio = 1:3, shaking time = 3 hr)

을은 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 미세토양의 경우 오염부하가 매우 높고 흡착능력도 큰 입경의 토양보다 높기 때문인 것으로 판단된다.

3.1.1 세척용액 종류에 의한 영향

POE₁₄와 SDS를 1:1로 섞어 1%로 적용한 혼합계면활성제의 효율이 78% 정도로 상대적으로 우수했다(Fig. 3). 이는 음이온계 계면활성제의 단량체 사이에 비이온계 계면활성제의 단량체가 끼게 되면 단량체 사이의 반발력이 감소됨으로써 미셀의 크기와 응집체수가 커지며, 미셀의 안정성이 적은 비이온계 계면활성제의 단량체 사이에 음이온계 계면활성제의 단량체가 끼게 되면 미셀과 미셀 사이의 반발력이 작용하게 되어 동적으로 안정한 미셀을 형성하여 소수성 유기오염물질에 대한 용해력이 증가하게 된다. 따라서 전체적인 용해도 증가요인은 미셀의 크기 증가와 안정도 증대가 복합적으로 작용하는데 기인하는 것으로 판단된다¹⁰⁾. 또한 음이온계 계면활성제는 거품성이 좋고, 온도 변화에 예민하지 않으며, 고령오염의 세척성이 좋으나 내경수성이 좋지 않은 반면 비이온계 계면활성제는 거품이 적고, 내경수성이 좋으며, 저용성오염의 세척성이 좋으나 온도변화에 민감하다¹¹⁾. 이와 같은 상호 보완적인 성격으로 인하여 음이온계 계면활성제와 비이온계 계면활성제의 혼합계면활성제의 세척효율이 우수하게 나타난 것으로 판단된다. 그러나 예비실험결과 음이온계 계면활성제인 SDS는 생분해능 저해 경향이 다소 있는 것으로 나타나 1%정도로 효율의 차이가 거의 나지 않는 POE₅와 POE₁₄를 1:1로 섞어 1%로 적용한 혼합계면활성제를 세척제로 이용하였다.

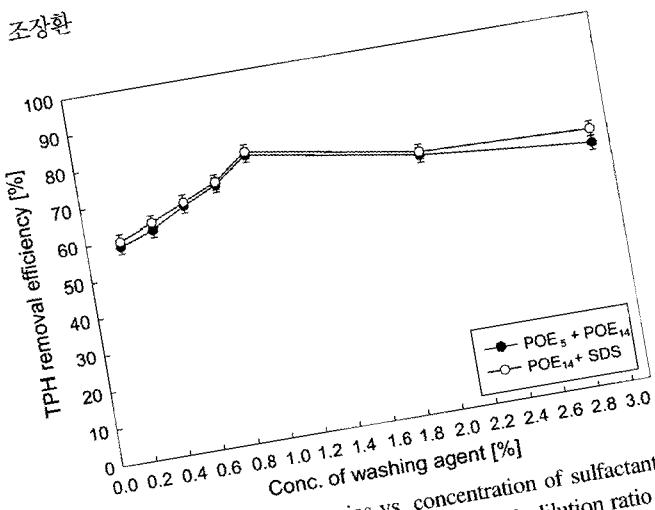


Fig. 4. TPH removal efficiencies vs. concentration of sulfactants (initial TPH conc. = 18,600 mg TPH/kg dry soil, dilution ratio = 1:3, shaking time = 3 hr).

3.1.2 세척용액 농도에 의한 영향
선정된 혼합계면활성제를 적용하여 디젤오염토양 세척 능력을 검토한 결과(Fig. 4) 1%까지는 효율이 계속 증가하다가(80% 정도) 1% 이상의 농도에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB)값이 감소하면서 계면활성제 자체가 강력한 소수성을 갖게 되므로 토양세정 시 토양에 흡착되는 경향이 증가하게 되어 토양에 결합된 오염물질을 탈착시켜 수중에 용해시킬 수 있는 능력이 저하되기 때문에 판단된다. 음이온계 계면활성제에 혼합되는 비이온계 계면활성제의 혼합비가 증가될수록 미셀의 크기는 증가하지만 안정도는 떨어지고, 혼합비가 감소될수록 미셀의 안정도는 증가하지만 미셀의 크기가 감소하게 된다. 따라서 이러한 두 가지 측면의 용해도 상승 요인을 충족시킬 수 있는 음이온계와 비이온계 계면활성제의 혼합비를 선정한 결과 1:1로 혼합하였을 경우 세정 효율이 상대적으로 우수하였다.

3.2 컬럼실험

세척용액 주입 유량을 변화시켜 가면서 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 주입 flux가 3 L/min/m²인 경우에 세척효율이 77% 정도로 상대적으로 높았다. 이는 토양층을 통과하는 flux가 클수록 물리적인 탈착 강도가 높아지고 농도차에 따른 확산현상이 강하게 작용하기 때문인 것으로 판단된다.
같은 pore volume의 세정용액이 통과한 후에는 Fig. 5(b)에서 볼 수 있듯이 flux가 작을수록 제거율이 좋았다. 이는 flux가 작을수록 세정액의 컬럼 내 체류시간 증가로

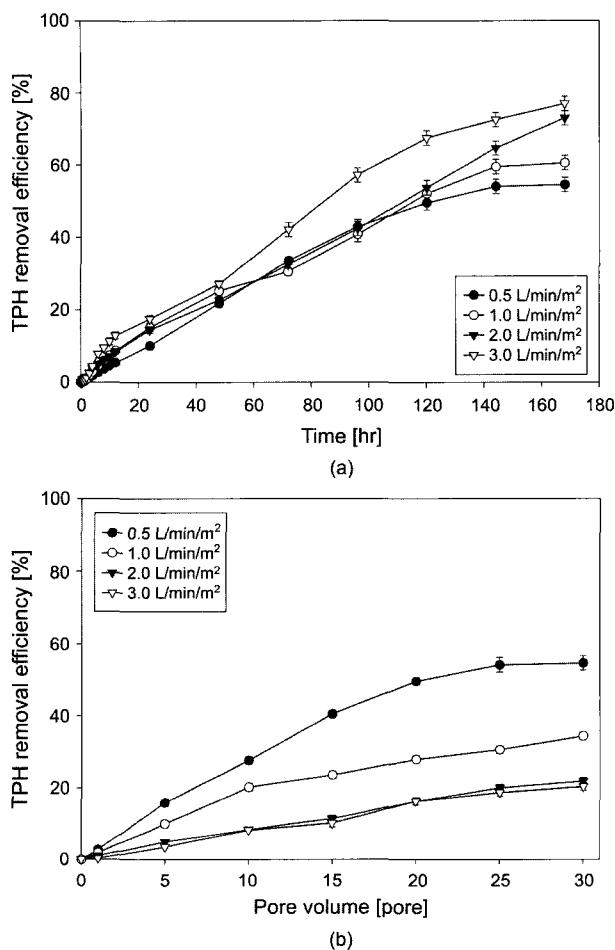


Fig. 5. TPH removal efficiency vs. surfactant solution flux (initial TPH conc. = 13,500 mg TPH/kg dry soil, type of surfactant = $\text{POE}_5 + \text{POE}_{14}$, surfactant conc. = 1%, dilution ratio = 1:1, weight of contaminated soil = 500 g), (a) TPH removal efficiency vs. time, (b) TPH removal efficiency vs. pore volume.

인한 오염토양과 세정액 간의 접촉시간이 길어졌기 때문에 판단된다¹²⁾. 따라서 세정액 주입 flux에 따른 제거효율 변화를 통해 경제적인 세정액 주입 flux를 선정할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

- 1) 회분식 실험결과 POE_{14} 와 SDS를 1:1로 섞어 1%로 적용한 혼합계면활성제의 효율이 가장 우수하였다.
- 2) 선정된 혼합계면활성제를 적용하여 디젤오염토양 세척능력을 검토한 결과 1%까지 효율이 증가하다가 1% 이상의 농도에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다.
- 3) 계면활성제 배합비에 의한 영향을 관찰한 결과 1:1로 혼합하였을 경우의 세척효율이 가장 좋았다. 따라서

POE_5 와 POE_{14} 를 1:1로 섞어 1%로 혼합계면활성제를 설정액으로 선정하였다.

4) 컬럼 실험결과 주입 flux가 클수록 제거된 총 양이 증가하였다. 그러나 같은 pore volume에서 제거된 양을 비교해 보면 flux가 적을수록 제거율이 좋았다.

토양세정기술은 투수성이 낮은 토양에 적용이 힘들고 계면활성제가 토양에 부착되어 토양의 공극을 감소시키는 경우도 발생되며, 토양과 계면활성제의 상호작용은 오염물질의 유동을 감소시키기도 한다. 또한 세정 후 오염된 유출수가 발생되어 주변 지하수를 오염시키게 되는 단점이 있다. 이와 같은 문제점들에 대한 해결을 위하여 향후 실험이 진행되어야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 환경부, 토양환경보전 정책방향(2000).
2. Allison, A. M., Chin, Yu-ping, Macfarlane, J. K., and Gschwend, P. M., "Laboratory Assessment of BTEX Soil Flushing", Environ. Sci. Technol., 30, 3223-3231 (1991).
3. Yeom, I. T. and Ghosh, M. M., "Surfactants in Mobilizing Soil-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Non-ionic Surfactants", Proceedings CSCE-ASCE National Conference on Environmental Engineering(NCEE), Montreal, Canada, 1342-1352 (1993).
4. Abdul, A. S. and Gibson, T. L., "Laboratory Studies of Surfactant-Enhanced Washing of Polychlorinated Biphenyls from Sandy Materials", Environ. Sci. Technol., 25, 665-671 (1991).
5. Robert, C. K., David, A. S., and Harwell, H. J., "Traverse City field test", presented at Workshop on In Situ Surfactant Use, Kansas City, MO, sponsored by the K. S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada OK, held September 20 (1995).
6. 환경부, 토양오염공정시험방법, pp. 118-121, 2002.
7. USEPA, Test Method for evaluating solid waste: Physical/chemical methods, integrated manual, 1986.
8. EPA Method 8015B, Nonhalogenated Organics Using GC/FID, EPA.
9. EPA Method 3550B, Ultrasonic Extraction, EPA.
10. 장민, 공준, 정경영, 이재영, 최상일, "소수성 유기오염물질로 오염된 토양에 대한 혼합계면활성제를 이용한 토양세척기법의 적용성 연구", 한국토양환경학회 1997년 충회 및 춘계 학술발표회, 74-78 (1997).
11. Raney, K. H., "Optimization of Nonionic/ Anionic Surfactant Blends for Enhanced Oily Soil Removal", J. Am. Oil. Chem. Soc., 68, 525.
12. 김형수, 최상일, 전민하, "In-Situ Flushing을 이용한 농약 오염토양 정화에 관한 연구", 2001년도 대한환경공학회 춘계 학술연구 발표회, 281-282 (2001).