

## 토양세척을 위한 계면활성제의 효과적 선정 Efficient Screening of Surfactant for Soil Washing

신현무 · 이상화

경성대학교 건설환경공학부

### ABSTRACT

Soil washing process being operated in ex-situ mode using surfactants could be appropriate one of the most effective one for remediation. The choice of surfactants has been considered most significantly to accomplish the reduction of expenditure and the increase of efficiency.

This study was carried out screening test and solubility, washing experiment, and surfactant sorption experiments for 18 kinds of surfactant obtained.

Results from each surfactant's PSR obtained by the slope indicated that nonionic surfactants have much higher solubility for HOCs than anion surfactants for that.

The washing experiment to find out a removal efficiency of each surfactant's TPH, LE1017 and LE1019 showed high removal efficiency.

Through on the result of estimating the extent of adsorption of surfactants for soils, nonion surfactants showed higher adsorption to soils than anion surfactants.

---

**key word** : 계면활성제, CMC, 유류오염토양, 토양세척

### I. 서론

유기화합물의 토양으로의 유출은 토양 오염뿐 아니라, 지하수 오염을 유발할 수 있으며, 이러한 오염물질의 섭취는 심각한 건강의 장애를 일으킬 수 있다.<sup>1)</sup> 특히, 유해물질 및 유류의 지하 저장 탱크(UST)로부터의 누출은 대표적인 토양 오염 및 지하수 오염의 원인이다. 이러한 유류, 액체 연료, 유기용제로 오염된 토양을 복원하는데 있어서 여러 가지 방법이 사용될 수 있으나, 오염물질의 특성상 오염된 토양을 빠르고 경제적 방법으로 복원하는 데는 한계가 있다. 이러한 방법 중 계면활성제를 이용한 Ex-Situ 방식의 토양세척기법은 효과적인 방법 중의 하나로 고려되고 있다.<sup>2)</sup>

계면활성제를 이용한 토양세척법으로 오염 토양을 성공적으로 복구하기 위해서는 우선적으로 계면활성제와 오염물(유류), 토양, 물, 그리고 침출액과의 물리화학적 상호작용을 이해하는 것이 무엇보다 중요하며, 이를 바탕으로 가장 적합한 계면활성제를 선택하여야 한다.

특히 토양과 같이 매우 불균일하고 특성이 다양한 매질에 대해서는 올바른 계면활성제의 선택이 효과적인 복구를 이룰 수 있으며 이는 비용 절감의 문제와 직결된다.

따라서, 본 연구에서는 유류로 오염된 토양에 대한 효율적인 토양세척기술을 완성하기 위해, 국내에서 생산되는 계면활성제를 사용하여 1차적으로 토양세척에 적합한 계면활성제군을 선정된 후, 선정된 계면활성제의 TPH 용해도, 토양세척, 토양에의 흡착정도를 평가하여 각 계면활성제의 실제 세척효율을 조사하였고, 토양세척에 적합한 계면활성제의 효과적인 선정방법을 개발하고자 하였다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험재료

인공 오염 토양의 제조는 부산 D동 야산에서 채취하여 협잡물을 제거하고 풍건시킨 후 2mm 표준체를 통과시킨 토양에 S사에서 구입한 경유, 등유를 일정량 가하여 마개 있는 유리병에 넣은 후, 수평진탕기에서 일주일간 충분히 혼합한 다음 충분한 반응시간을 제공하고 성분의 휘발에 의한 손실을 막기 위하여 유리 용기에 담아 밀폐한 후 4℃에서 최소 6개월 이상 보관한 후 사용하였다.

본 연구에 사용된 계면활성제는 비이온이 10종, 음이온이 5종, 양이온이 2종, 양성 이온이 1종으로 총 18종이었으며, 이중 세척 실험에 사용한 계면활성제는 토양 입자와 강하게 흡착하는 양이온 계열을 배제하였고, 음이온 계열로는 sulfuric acid ester salts계인 SDS와 Monogen-G를 사용하였고, 비이온 계열로는 polyoxyethylene lauryl ether계인 MONOPOL LE 1017, LE 1019 그리고 polyoxyethylene nonyl phenyl ether계인 Elenon 20을 사용하였다.

모든 실험에 있어서 TPH의 추출 용매는 잘 정제된 GC용 디클로로메탄( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )을 사용하였다.

### 2 실험 방법

계면활성제 선정 실험은 계면활성제의 친수기가 띠는 이온의 성질에 따라 구분된 각 계면활성제에 대해 Shin<sup>3)</sup>이 제시한 방법에 따라 물에 대한 용해성, 점도분산성, 거품발생정도, 유류의 분산능에 관한 정성적 실험을 수행하여 대략적인 1차 선정을 하였다.

정성적 방법으로 선정된 각 계면활성제에 대하여 TPH의 용해 정도를 알아보기 위해 용해도 실험은 CMC 전후의 다양한 계면활성제 농도 20ml에다 경유를 약 1ml정도 가한 후, 수평진탕기를 사용하여 emulsion이 일어나지 않도록 천천히 진탕하였다. 완전히 용해된 후 유류를 조금씩 더 첨가하여 계면활성제 용액 위에 유류층이 충분히 형성되는 시점을 용해가 평형에 도달했을 때로 간주하고 유류 성분이 더 이상 용해되지 않을 때까지 계속해서 진탕한 후, 계면활성제 용액 중의 TPH를 GC로 분석하였다.

각각의 대상 유류(등유, 경유)로 오염된 토양에 대하여 이미 선정된 계면활성제들의 세척 효율을 알아보기 위하여 세척실험을 행하였다.

또한 계면활성제의 토양에의 잔류성을 평가하기 위해 계면활성제 용액에 토양을 넣은 후 계면활성제 흡착실험을 행하였다. 흡착된 계면활성제는 세척수 중에 남아 있는 계면활성제를 분석하여 계산하였다.

TPH의 분석은 GC(Varian STAR 3600 CX)를 사용하였으며, 칼럼은 길이 30m, 내경 0.32mm, film thickness가 0.25 $\mu\text{m}$ 인 Capillary Column(HP-5) 이었다. 오븐 온도는 분석 대상 물질의 피크가 중첩됨이 없도록 선정하였다. 초기 온도는 40℃, 최종 온도는 250℃였으며 승

온도는 2°C/min이었다. 주입부와 검출기 온도는 각각 250°C와 300°C였다.

### III. 결과 및 고찰

정성적인 실험의 결과, 총 18종의 계면활성제 중 비이온 계면활성제로는 LE 1017, LE 1019, Elenon 20을 선정하였고, 음이온 계면활성제로는 Monogen과 SDS가 선정되었으며, 향후 실험에 이들 계면활성제가 사용되었다.

양이온 계면활성제의 경우는 토양에 강하게 흡착되므로 제외하였고<sup>4)</sup>, 위의 실험 결과가 상당히 좋더라도 NP 1018과 같이 벤젠 고리를 포함하는 계면활성제는 인체에 독성을 미치기 때문에 제외되었다.

계면활성제에 의한 TPH의 용해성은 미리 선정된 5가지 계면활성제에 대하여 일정량의 경유를 가한 후 용해정도를 평가하였다.

TPH의 용해성은 계면활성제 종류에 관계없이 각 계면활성제의 CMC 농도보다 적은 농도에서는 서서히 증가하다가 CMC를 기점으로 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 CMC 이전에는 각 계면활성제 분자들이 단량체(monomer) 상태로 존재하다가 CMC를 기점으로 마이셀(micelle)을 형성하여 TPH를 많이 용해시키기 때문이라 판단된다.

CMC농도를 기점으로 micelle이 형성된 계면활성제 용액에 용해된 TPH의 농도는 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였으며, 이 때의 기울기를 MSR값(Molar solubilization ratio)이라 하였다.<sup>4)</sup> MSR값은 용해된 TPH의 몰수와 마이셀상의 계면활성제 용액의 몰수의 비를 나타내는데, 이 값이 크면 클수록 소수성 유기오염물질에 대해 우수한 용해성을 보여 세척 효율은 증가한다.<sup>5)</sup> 본 실험에서는 용해된 TPH의 %와 마이셀상의 계면활성제 용액의 %의 비인 PSR(Percent solubilization ratio)로 수정하여 사용하였고, 각 계면활성제의 PSR값은 비이온 계면활성제의 경우, LE 1017은 77.10, LE 1019는 72.99, Elenon 20은 75.81이었고, 음이온 계면활성제의 경우, Monogen은 52.58, SDS는 62.71로 비이온 계면활성제의 MSR값이 음이온 계면활성제보다 전체적으로 높게 나타났으며, 이것으로 비추어 볼 때 본 실험에 선택된 계면활성제 중 비이온 계면활성제가 음이온 계면활성제에 비해 세척 효율이 더 좋을 것으로 판단되었다.

계면활성제의 종류에 따른 전체 세척 효율을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 바와같이 비이온 계면활성제가 음이온 계면활성제보다 세척 효율이 높음을 알 수 있었다.

등유로 오염된 Daeyeon loamy sand의 경우, LE 1017이 63.67%의 효율을 보였고, Elenon 20이 74.35%, LE 1019가 91.52%, SDS가 53.13%, Monogen이 28.89%로서 앞의 경우와 마찬가지로 비이온 계면활성제가 음이온 계면활성제보다 세척 효율이 높음을 알 수 있었으며, LE 1019가 91.52%로 가장 효율이 높았다. 따라서, 전체적으로 비이온 계면활성제가 음이온 계면활성제에 비해 세척 효율이 높게 나타남을 알 수 있었다.

경유로 오염된 Daeyeon sand의 경우, LE 1019가 95.28%의 TPH 제거 효율을 보여 가장 높았으며, Elenon 20, LE 1017, SDS, Monogen의 순으로 나타났고, 등유로 오염된 Daeyeon sand의 경우 LE 1019가 95.76%, Elenon 20이 93.59%로 높은 TPH 제거율을 보였으며, LE 1017, SDS, Monogen의 순으로 나타났다.

Sand의 경우는 등유, 경유에 관계없이 같은 결과를 보이고 있다. Liu 등<sup>4)</sup>은 상업화된 수많은 계면활성제 중 polyoxyethylene 계열의 비이온 계면활성제가 소수성 유기화합물의 용출에 가장 적합하다고 보고하였다. 뿐만 아니라, 소수성 유기화합물로 오염된 토양을 계면활성제 용액으로 세척할 때, 세척 효율은 비이온 > 양이온 > 음이온의 순으로 나타난다고 보

고하였는데, 이는 본 실험의 세척 실험 결과와도 일치함을 알 수 있었다.

계면활성제의 선정방법 중 Shin<sup>3)</sup>이 제시한 정성적 선정 방법을 수행하여 선택한 계면활성제와 선택되지 못한 계면활성제와의 세척 효율을 비교하기 위하여 음이온 계면활성제 LAS의 세척효율을 조사하였다. LAS의 CMC는 표면장력을 이용해 측정된 결과 0.05%로 나타났으며, 이 농도에서 다른 계면활성제와 같은 방법으로 세척 실험을 수행하였다. 경유로 오염된 Daeyeon sand의 경우 12.4%, 등유로 오염된 경우 14.2%로 세척효율이 나타나 정성적 선정방법으로 선정된 다른 계면활성제와 비교할 때 아주 낮은 세척 효율을 보이고 있어 정성적 선정의 적절함을 잘 나타내고 있다.

순수한 계면활성제만의 세척 효율을 알아보기 위해 증류수를 사용하여 세척실험을 행한 결과, 경유로 오염된 경우가 4.4%, 등유로 오염된 경우가 5.8%의 세척 효율을 보여 계면활성제를 사용하여 세척한 결과와 비교할 때 현저한 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다.

Table 1 The washing efficiency of surfactants to contaminated soils.

(unit : %)

	Daeyeon loamy sand		Daeyeon sand	
	kerosene	light oil	kerosene	light oil
LE 1017	63.67	86.60	83.20	69.27
LE 1019	91.52	64.63	95.76	95.28
Elenon 20	74.35	71.12	93.59	82.54
Monogen	28.89	22.05	43.70	31.89
SDS	53.13	38.26	65.52	56.88

## 결론

본 연구에 사용된 총 18종의 계면활성제에 대하여 유류로 오염된 토양에 적합한 계면활성제의 선정실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 계면활성제 용액에 대한 TPH 용해도 실험을 행한 결과 CMC 농도(LE1017이 0.01%, LE1019는 0.05%, Elenon20은 0.03%, Monogen은 0.1%, SDS는 0.1%)를 기점으로 용해도가 급격히 증가하는 경향을 보였다. 이 때의 기온기로부터 구한 각 계면활성제의 PSR값이 가지는 의미에 따라 비이온 계면활성제가 음이온 계면활성제에 비해 소수성 유기오염물질에 대해 우수한 용해성을 보였으며, LE 1017이 가장 높은 PSR값을 보여 소수성 유기오염물질에 가장 높은 용해성을 나타내고 있었다.
2. 각 계면활성제의 TPH 제거 효율을 알아보기 위한 세척실험 결과, LE 1017, LE 1019가 높은 세척효율을 보였다.
3. 토양에 대한 계면활성제 흡착 정도를 Freundlich 등온흡착식을 적용시켜 구한 흡착 상수  $K_F$ 값에 대한 결과 음이온보다는 비이온 계면활성제가 토양에 흡착이 용이함을 알 수 있었다.

4. 1차적으로 정성적 선정을 통해 선정된 5가지 계면활성제(LE 1017, LE 1019, Elenon 20, Monogen, SDS)에 대해 TPH 용해도, 토양세척에 의한 TPH 제거효율, 토양에의 계면활성제 잔류정도를 평가한 결과, LE 1019가 ex-situ 토양세척공정에 가장 적합한 계면활성제로 판단되었다.

#### 참고문헌

1. 배재근, 오종민. "토양오염학." 신평문화사, 1995.
2. Candida C. W., Jeffrey H. H. "Surfactant and Subsurface remediation." Environ. Sci. Tech., Vol.26, No.12, pp. 2324-2330, 1992.
3. Shin, H. M. "The Behavior of Organic Lead in Soil and Its Remediation." on Chemical Behavior of Selected Toxic Heavy Metals in Soils, Ph. D. Dissertation, University of Delaware, 1995.
4. Edwards D. D., Liu, Z., Luthy R. G. "Surfactant Solubilization Organic Compounds in Soil/Aqueous System."
5. 최상일, 류두현, 김형수. "유기물질에 의해 오염된 토양에 대한 in-situ 세척기법의 적용성 연구." 한국토양환경학회지 Vol. 1, No. 2, pp. 61-72, 1996.