

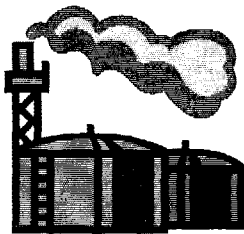
원위치 토양 세정법을 이용한 오염 지하수 복원

이 민 회

(부경대학교 환경지질학과)

서 론

연료용 유류, 석유 화합물, 염화용제들의 제조, 저장, 운반과정들로부터 지하로 유출되는 유기오염물은 토양과 지하수를 오염시키는 주된 오염원으로 알려져 왔다 (Mackay and Cherry, 1989; Pankow and Cherry, 1996). 대부분의 유기오염물들은 물에 대해 매우 낮은 용해도를 갖기 때문에 지하에 누출 시 지하수에 용해되기보다는 공극내 NAPL (non-aqueous phase liquid)이라는 자유상의 형태로 존재하게 된다 (Schwille, 1988; Mercer and Cohen, 1990; EPA, 1990). NAPL들은 비중에 의하여 LNAPL (lighter than water)과 DNAPL (denser than water)로 구분하게 되는데 LNAPL은 불포화대의 공극 내에 잔류하거나 지하수면을 따라 그 상부에 자유상으로 존재하며, DNAPL은 불포화대 뿐만 아니라 지하수면 하부까지 침투하여 공극내 또는 낮은 투수율을 갖는 층의 상부에 자유상으로 존재하게 된다 (Bedient *et al.*, 1994; Fetter, 1999). Fig. 1은 지하에 유출된 NAPL의 분포를 개략적으로 나타내고 있다.



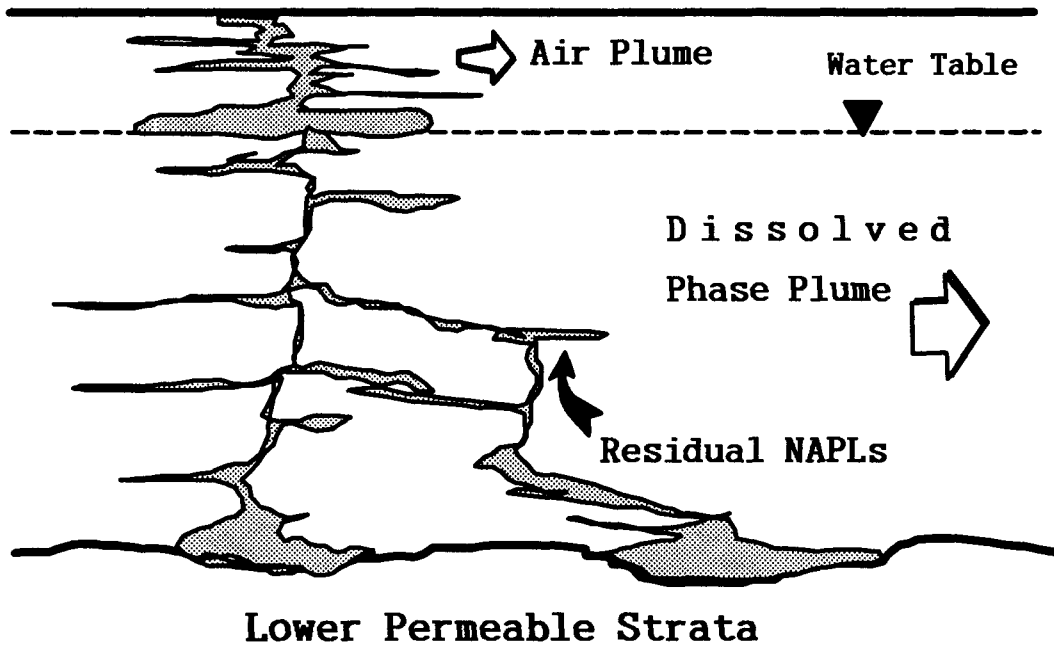


Fig. 1. Schematic NAPL distribution.

지하 공극이나 파쇄대내에 존재하는 NAPL의 경우, NAPL의 물에 대한 비 친화성 때문에 공극 내에 존재하는 NAPL을 유동 상태로 제거하기란 사실상 불가능하며, 수용액 상태로 정화하는 경우, 낮은 용해도 때문에 상당히 오랜 시간과 많은 비용이 소요하게 된다 (Mercer and Cohen, 1990). 또한 NAPL의 음용수 허용 기준 농도 (Drinking Water Limit)는 용해도에 비하여 훨씬 낮으며 (보통 10^{-4} 배 이하), 이들의 독성 또한 매우 강하여 적은 양으로도 광범위한 지역에 오랫동안 심각한 환경문제를 일으킬 수 있다 (Feenstra *et al.*, 1991). 유기오염물의 성공적인 정화를 위해서는 지하에 분포하는 NAPL의 분포 양상을 정확하게 파악하는 것이 필수적이거나, 실제 오염 정화 지역에서는 측정 자료의 부족과 대수층의 지질학적인 불균질성 등에 의하여 정확한 분포 양상을 얻는 것은 매우 어려우며, NAPL의 분포에 대한 잘못된 해석 때문에 NAPL 정화 작업은 비효율적이 되거나, 때로는 오염을 더 심각하게 할 수 있다 (Pankow and Cherry, 1996).

최근 유기 오염 물질, 특히 유류 오염물에 의한 토양 및 지하수 오염이 중요한 환경 문제로 대두되면서, 오염 지역에서의 유류 오염물의 분포와 이들을 정화하는 방법에 대한 국외 연구가 활발히 진행되어져 왔으나 (Mercer and Cohen, 1990; Imhoff *et al.*, 1993; Kennedy and Lennox, 1997; Lowe *et al.*, 1999), 국내에서는 실제 오염된 지역에서 오염물의 지하 이동 및 분포에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않으며, 이들의 정화 작업 또한 아직 실시되어진 바 없다.

NAPL의 정화를 위하여 오염 지역에 존재하는 NAPL의 형태와 수리 지질학적인 조건들에 따라 가장 효율적이고 안정한 정화 방법을 선택하여 현장에 적용하게 되는데, 최근에는 변형된 채수주입방법 (pump-and-treat method)으로서, 계면활성제 (surfactant)를 이용하여 유기오염물의 용해도를 높이거나, 공극내 유동성을 증가시켜 정화하는 원위치 (In-situ) 정화방법들이 활발히 연구되고 있다 (Bettahar, *et al.*, 1999; Lee, 1998; Martel, *et al.*, 1998; Fountain *et al.*, 1996). 이 방법은 기존의 채수주입법의 형태를 그대로 유지하면서, 오염지역의 주변 환경을 변화시키지 않고 대수층내의 오염물을 처리한다는 장점이 있다. 본 논문은 토양과 지하수가 유류 오염물로 오염되어 있는 오염지역에서, 현재 널리 사용되어지고 있는 원위치 정화 방법들 중에서 계면활성제를 이용한 토양세정법 (In situ co-solvent flushing)의 정화 효율을 정량화하는데 목적이 있으며, 연구 결과들은 국내에 산재한 주유소, 저유소 및 산업 폐기물 저장 지역, 그리고 군사 지역에서의 연료 저장 시설 등에서 오랫동안 누출되어 형성된 실제 유류 오염 지역의 토양과 지하수를 성공적으로 정화/처리 하는데 이용되어질 수 있을 것이다.

계면활성제를 이용한 원위치 정화 방법

계면활성제는 극성 (polar)과 비극성(non-polar) 부분을 분자 구조 내에 동시에 갖는 화합물로서, 수용액 상태에서 계면활성제 분자의 비극성 부분은 소수성 (hydrophobic)을 지니게 된다. 계면활성제의 소수성은 수용액 내에서 비극성 부분의 탄소 사슬 내부 운동의 제약과 주변 물분자들의 변형(distortion)을 유발하므로, 계면활성제에 의한 수용액 내 자유 에너지의 증가와 내부 불안정화가 진행된다 (Attwood and Florence, 1983; Rosen, 1989). 수용액 내부의 불안정한 에너지 체계를 본래대로 안정화하기 위하여 계면활성제 분자들은 스스로 결합하여 수용액 내에서 "micelle"라는 결합체를 형성한다 (Clint, 1992). Fig. 2는 수용액 내에서 형성되는 계면활성제의 분자구조와 구형 micelle 구조의 예를 보여주고 있다.

Micelle 구조에서 계면활성제 분자들의 극성 부분들은 micelle 외부에 위치하여 물과 결합하고, 반대로 비극성 부분들은 내부로 향하여 물과의 결합을 피하므로, 수용액 내에서 보다 안정된 상을 형성한다. 이때 micelle내부는 비극성 부분들에 의하여 부분적으로 비극성 환경이 형성되며, 만약 수용액 내에 유기오염물이 존재하면, 이들은 물보다 상대적으로 비극성이므로 micelle 내부에 흡착되어 계면활성제의 비

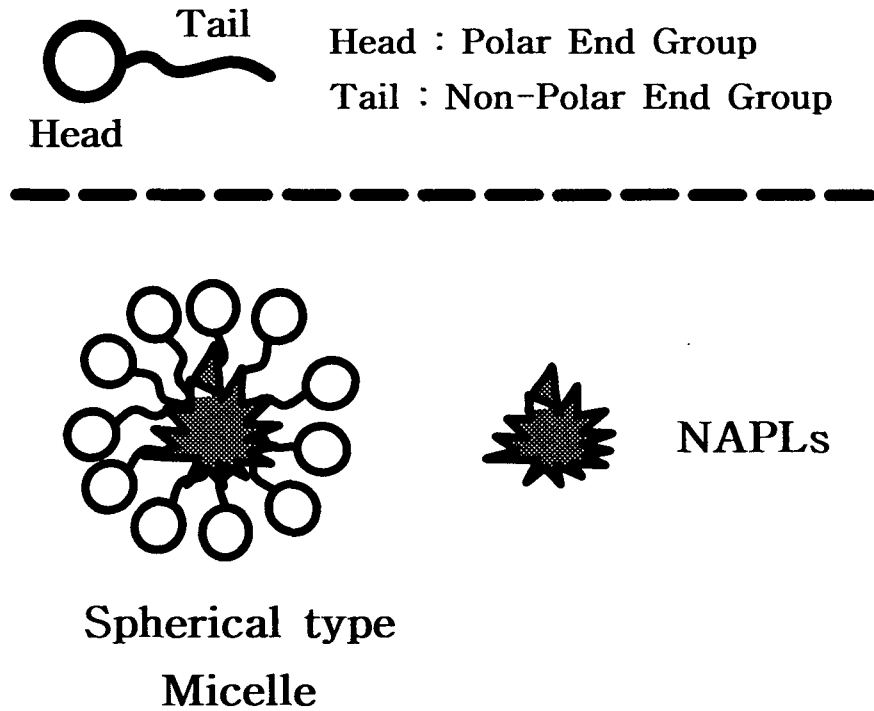


Fig. 2. Surfactant monomer and micellization.

극성 부분과 결합하게 된다. 결국, 이러한 micelle의 유기물 흡착 현상을 “micellization” 또는 “apparent solubilization” 이라 하며, micellization에 의하여 수용액 내에서 유기물의 용해도는 급상승하게 된다 (Fountain, 1995). NAPL에 대한 용해도의 증가를 정화에 이용하는 경우, 계면활성제에 의한 공극내 지하수의 NAPL 용해도 증가는 기존의 채수주입법을 이용한 유기오염물의 정화에서, 지하수만을 이용하여 수용액상으로 제거하는 것에 비하여 많은 시간과 경비를 절약할 수 있게 된다. 계면활성제에 의한 NAPL의 용해도 증가에 의한 정화 효율의 증가를 정량적으로 파악하고자 박스실험을 실시하였으며, 실제 NAPL 오염지역에서 실시하였던 pilot study의 결과를 나타내었다.

실험 결과 및 고찰

1. 박스 실험

실제 오염 지역에서 정화를 위해 설치되는, 계면활성제를 이용한 채수주입방법

을 실험실 내에서 재현하기 위하여 박스 실험을 실시하였다. 박스 실험은 NAPL의 분포와 정화 과정을 2차원적으로 관찰할 수 있다는 장점이 있다. Fig. 3은 박스 실험을 나타내고 있다.

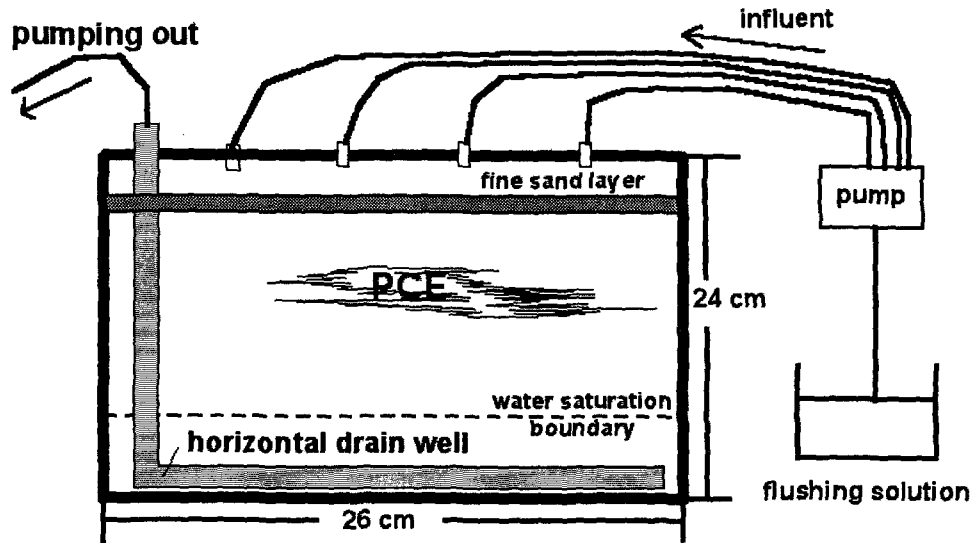


Fig. 3. Schematic box test.

26 cm × 24 cm × 7 cm 크기의 유리 박스가 이용되었고, 중립질 Ottawa 모래가 토양 물질로, 솔비탄모노올리에이트 (sorbitan monooleate)가 계면활성제로 이용되었으며, NAPL 오염원으로 5 ml PCE (tetrachloroethylene)가 상부로부터 주입되었다. 중립질 모래 상부에는 세립질 모래를 1 cm 두께로 덮고, 박스 상부를 파라핀 용지로 밀봉하여 PCE의 휘발을 막았으며, 4개의 주입 튜브를 통하여 1% 계면활성제 용액을 주입하였다. 유리 박스 상부는 파라핀 필름으로 밀봉하여 PCE의 휘발을 최소화하였다. 채수정의 변형된 형태인 PVC 파이프가 유리 박스 하부에 설치되어 하부에 도달한 용액들을 유출하였으며, PVC 파이프 (1.2 cm 지름, 20 cm 길이)는 수평 부분에 1 cm 간격으로 구멍이 뚫어져 있고, 스테인레스 강철망으로 감싸져 있는 "L" 자 형태로 되어 있다. 일정한 시간 간격으로 채수정(PVC 파이프) 상부로부터 2 ml 샘플을 채취하여 Gaschromatography (Model HP6890: MS detector)로 분석하였다. Fig. 4는 박스 실험의 유출 농도 결과를 보여주는데, 1% 솔비탄모노올리에이트 용액을 이용한 결과와 증류수만을 이용한 결과를 나타내고 있다. 계면활성제 이용 시 대부분의 PCE가 4 공극체적 주입 후 제거되었으나 (유출농도 0.1 mg/L

이하), 증류수만을 이용했을 경우 30 공극 체적 주입 후에도 약 20 ppm 의 유출 농도를 유지하고 있었다. 1 % 솔비탄모노올리에이트 용액을 이용한 박스 실험의 결과 유출 농도를 0.1 ppm으로 낮추는데 필요한 용액의 양은 증류수만을 이용한 정화 결과보다 약 200 배정도 줄일 수 있었다.

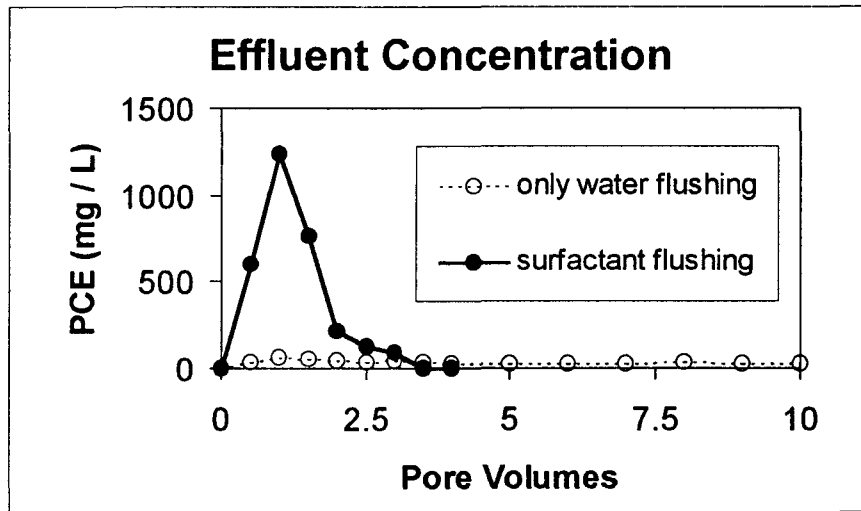


Fig. 4. Effluent concentration in box test.

2. Pilot 실험 결과

미국 텍사스주 Corpus Christi 지역의 DNAPL 오염지역에서 7.6m × 11.7m (89m²) 규모의 pilot 연구를 실시하였다. 세립질 모래토양이 대부분이고, 하부로 갈수록 점토층이 발달한 지역으로, DNAPL이 약 3 - 5 m 정도 까지 침투하고 있는 것으로 밝혀졌다. 연구 지역의 경계 부분은 강철스테인레스 파이프를 설치하여 오염물의 누출과 지하수의 외부 이동을 차단하였고, 정화 목표 오염물은 CCl₄ (CTET: carbon tetrachloride)이고, 6개의 주입정과 5개의 채수정을 설치하여 기존의 채수주입법을 이용하였으며, 용출된 지하수는 증기 추출법 (air stripping)을 거쳐 다시 계면활성제와 혼합되어 주입정으로 재활용하였다. Fig. 5는 pilot 연구를 개략적으로 나타내었다. 1 - 2% 계면활성제 (Tegitol 과 Witconol)를 12.5 공극 용적 주입 시, CTET 283 liter 가 제거되었다 (95% 이상 제거).

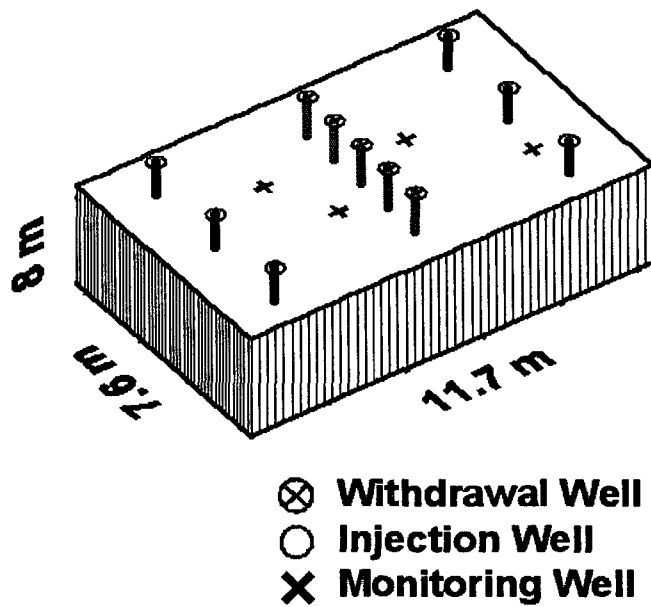


Fig. 5. Corpus Christi Pilot study configuration.

결 론

본 연구를 통하여 계면활성제를 이용한 유기 오염물의 정화 방법과 증류수만을 이용한 정화 방법의 정화 효율이 정량화 되어져 비교되었으며, 그 결과 계면활성제를 이용한 유기오염물 정화 방법이 오염 현장에서 적용될 경우 많은 시간과 경비를 절약할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 박스 실험을 실시한 결과, 정화 효율은 증류수를 이용한 방법보다 1% 계면활성제 용액을 이용하였을 경우에 약 200 배 증가하였으며, 실제 오염지역의 현장 pilot 실험을 통하여 계면활성제를 이용한 원위치 정화 방법이 현장에서 유기오염물을 정화하는데 효과적으로 사용될 수 있다는 것을 증명하였다. 본 연구를 통하여 얻어진 결과들은 국내에 산재한 주유소에서의 유류의 지하 누출, 저유소 및 산업 폐기물 저장 지역, 그리고 군사 지역에서의 연료 저장 시설 등에서 오랫동안 누출되어 형성된 실제 오염 지역에서 오염물의 이동과 분포를 예측하여, 성공적으로 정화하는데 실질적인 정화 자료들로 사용되어질 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- Attwood, D., and Florence, A.T., 1983, Surfactant systems. Chapman and Hall, New York, p 794.
- Bedient, P.B., Rifai, H.S., and Newell, C.J., 1994, Ground water contamination: transport and remediation. Prentice Hall PTR, New Jersey, 349-386.
- Bettahar, M., Ducreux, J., Schafer, G., and Dorpe, F., 1999, Surfactant enhanced in situ remediation of LNAPL contaminated aquifers: Large scale studies on a controlled experimental site. *Transport in Porous Media*, 37, 255-276.
- Clint, J.H., 1992, Surfactant aggregation. Blackie, Chaman Hall, New York, 116-126.
- EPA, 1990, Laboratory investigation of residual liquid organics from spills, leaks, and the disposal of hazardous wastes in groundwater. EPA/600/6-90/004, Ada, Oklahoma, 261 p.
- Feenstra, S., Mackay, D.M., and Cherry, J.A., 1991, A method for assessing residual NAPL-based on organic chemical concentrations in the soil samples. *Ground Water Monitoring Remediation*, 128-136.
- Fetter, C.W., 1999, Contaminant hydrogeology, 2nd edition. Prentice Hall, New Jersey, p 486.
- Fountain, J.C., 1995, Bench tests for a treatability study of surfactant enhanced aquifer remediation at Hill Air Force Base, Utah, Final Report. Buffalo, State Univ. of New York at Buffalo.
- Fountain, J.C., Starr, R.C., Middleton, T.M., Beikirch, M.G., Tayler, C., and Hodge, D., 1996, A controlled field test of surfactant-enhanced aquifer remediation, *Ground Water*, 34, 910-916.
- Imhoff, P.T., Jaffe, P.R. and Pinder, G.F., 1993, An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media, *Water Resources Research*, 30, p 307-320.
- Kennedy, C.A. and Lennox, W.C., 1997, A pore-scale investigation of mass transport from dissolving DNAPL droplets, *Journal of Contaminant Hydrology*, 24, p 221-246.
- Lee, M., 1998, The remediation of tetrachloroethylene by surfactant flushing in

- both the saturated and the unsaturated zone. *Environmental Technology*, 19, 1073-1083.
- Lowe, D.F. and Oubre, C.L. and Ward C.H., 1999, *Surfactant and cosolvents for NAPL remediation*, Lewis Publishers, New York, pp403.
- Mackay, D.M. and Cherry, J.A., 1989, Groundwater contamination: Pump-and treat remediation. *Environmental Science and Technology*, 23, 630-636.
- Martel, R., Gelinat, P.J., and Desnoyers, J.E., 1998, Aquifer washing by micellar solutions: 1. optimization of alcohol-surfactant-solvent solutions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 29, 319-346.
- Mercer, J.W. and Cohen, R.M., 1990, A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6, 107-163.
- Pankow, J.F. and Cherry, J.A., 1996, *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater*. Waterloo press, 522 p.
- Rosen, M.J., 1989, *Surfactant and interfacial phenomena*. John Wiley and Sons, New York, p 170-202.
- Schwille, F., 1988, *Dense chlorinated solvents in porous and fractured media -- model experiments*. translated by Pankow, J.F., Boca Raton, Lewis Publishers, Florida, 146 p.