

화학약액 추출법에 의한 오염된 흙의 정화 처리법 연구

Remediation of Contaminated Soil by Aqueous Solution Extraction

박 준 범*

Park, Jun - Boum

Abstract

Laboratory tests were performed on modeling of in situ remediation of contaminated soils by aqueous solution extraction, thus investigating the feasibility of in situ treatments of soil to promote desorption of organic hazardous wastes.

The investigation was conducted using phenol, aniline, quinoline, and 2-naphthol adsorbed onto a UH40 soil, and various aqueous solutions were used to desorb, or otherwise remove, these organic contaminants. Decontaminants consisted of deionized water as a reference, hydrogen peroxide, acids, bases, and surfactants.

In situ conditions were modeled in the laboratory by permeating potential extracting liquids through reconstituted, contaminated soil specimens under controlled hydraulic gradients and stress condition through flexible-wall permeameter tests. Sodium hydroxide desorbed phenol effectively. Aniline was effectively desorbed by nonionic surfactant. Anionic surfactant remediated quinoline and 2-naphthol.

요 지

현장에서 화학약액을 주입하여 탈착을 촉진시킴으로 유기화합물로 오염된 흙을 정화처리하는 방법을 실험실에서 모델링해 보았다. 본 실험에서 UH40이라고 명명된 흙에 페놀(phenol), 애닐린(aniline), 퀴놀린(quinoline), 및 2-넵톨(2-naphthol) 등의 유기유해물질을 오염시킨 후, 여러 종류의 화학약액을 사용하여 이 유기물질을 탈착/제거시켜 보았다. 오염물질제거 용액으로는 물, 과산화수소, 산성 및 염기성용액, 그리고 계면활성제를 이용하였다. 현장의 흙의 응력 상태와 약액주입 상황은 삼축압축기를 응용한 투수기(permeameter)로 오염된 흙에 구속응력을 가해주고 동수경사를 유발시켜 약액이 흐르게 함으로써 모델링이 가능하였다. 페놀과 애닐린은 수산화나트륨과 중성세제에 의해 각각 효과적으로 탈착되었고, 음이온성 세제는 퀴놀린과 2-넵톨의 정화에 효과적이었다.

* 정회원, 중앙대학교 건설대학 토목공학과 조교수

1. 서 론

산업화의 영향으로 여러 원인에 의한, 특히 쓰레기 매립장의 침출수, 노후된 유류 저장시설의 기름유출, 처리되지 않은 공장의 폐수, 농약의 과다 사용 등에 의한 지반의 환경오염문제가 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 이는 우리의 식수원인 지하수의 오염과 직결되므로 이를 지반공학적인 접근방법으로 해결하려는 노력이 지반공학 분야에서 서서히 일고 있다. 우리 나라에서도 1995년 1월에 '토양환경 보전법'이 제정되어 토양오염방지에 대한 법률적 근거가 마련되었다.

유기화합물에 의한 지반의 오염은 오염물질이 지하수의 흐름을 타고 장기간에 걸쳐 광범위한 지역으로 확산되고 흙에 흡착(adsorption)되므로 이에 대한 정화처리는 비용도 많이 소요될 뿐더러 시간도 10년 이상이 소요될 수 있으므로 가능한 한 오염발생 초기에 신속히 처리해야 할 것이다. 현재까지 연구되고 있는 대표적인 정화처리 방안은 크게 두가지로 나눌 수 있겠다. 첫째는 오염지역을 sheet pile, slurry wall, grout curtain 등을 이용하여 고립(isolation)시키거나, 현장서 파내어(excavation) 세척(soil washing)하는 것, 혹은 오염이 심할 경우 제거 및 치환(removal/exchange)하는 등의 오염원 제거 차단법(source control)이 있고, 두번째는 오염된 흙을 현장에서 직접 정화하는 현장정화처리법(in situ remediation)이 있다. 현장정화처리법에는 진공펌프로 오염된 지하수를 퍼 올리는 진공추출법(vacuum extraction, 혹은 pump and treat) 흙속에 사는 미생물에 산소와 양분을 공급하여 미생물의 수를 늘리고 이 미생물로 하여금 직접 오염물질을 분해시키는 생분해법(biodegradation), 고온의 증기를 주입하여 휘발성이 강한 유기화합물을 증발시켜 정화하는 증기 주입법(steam injection), 화학약액을 오염된 흙에 주입하여 흙 입자와 그에 흡착된 유기화합물의 물리-화학적 성질을 변화시켜 유기물을 탈착(desorption)시키는 화학 약액 추출

법(aqueous solution extraction, 혹은 soil flushing) 등이 개발되어 있다.

각 방법마다 장단점이 있는 바, 본 논문에서는 유기오염물질이 흙 간극 사이뿐 아니라 물리-화학적 과정(physico-chemical process)을 통해 흙 입자에 흡착된 경우 이를 분리해 낼 수 있는 화학 약액에 의한 추출법에 대하여 연구하였다. 진공 추출법이나 증기 주입법 등은 정화 초기에 간극사이에 있는 오염물질을 물리적으로 빠르게 제거 할 수 있는 장점은 있으나 어느 농도에 도달하게 되면 흙에 흡착된 오염물질 때문에 더 이상의 농도 저하는 기대할 수 없게 된다.⁽²⁾ 생분해법은 흡착된 오염물질을 제거할 수는 있지만 유기물질 분해가 가능한 적정 환경을 제공하지 못하게 되면 biofouling⁽³⁾과 산소공급시 고농도 과산화수소에 의한 흙속 미생물의 전멸⁽⁴⁾이라는 두 가지 극단의 상황으로 가게되므로 오염물질 제거에 실패하는 경우가 있다. 화학 약액 주입에 의한 유기오염물 추출법도 화학 약액 자체에 의한 2차 오염이 문제가 되고 있으나 사용하는 약액의 농도를 적절히 조절하고, 계면활성제 또는 세제(surfactant)의 경우 생분해가 가능한 물질을 사용하게 되면 약액에 의한 2차 오염은 어느 정도 줄일 수 있으리라 예상된다. 문헌연구에 의하면 산성용액^(5, 6) 염기성 용액⁽⁷⁾, 과산화수소^(8, 9) 및 계면활성제에 의한 오염 물질처리^(10, 11, 12) 등 다양한 화학용액의 사용이 가능한 것으로 나타나고 있다. 다만 문헌연구상의 실험들이 현장의 토질의 응력상태와 약액 주입시의 수두 및 동수경사의 변화 등을 고려하지 않는 것이 대부분으로 현장 적용시 지반공학적인 문제점보다 오염물질과 제거용액사이의 화학적 성질 변화에 보다 초점을 맞추고 있는 실정이다. 물론 화학적 성질 규명도 오염물질 제거에 중요한 과제이나 현장의 수리지질학적(hydrogeological) 성질을 명확히 규명하여 본 방법을 올바르게 현장에 적용시키는 것도 중요한 과제라 할 수 있다. 이에 따라 다음의 3개 항목에 대한 연구가 이루어졌다.

(1) 투수기(permeameter)제작에 의해 화학 약액 주입, 추출시의 현장의 수리지질학적 상태를 실험실에서 모델링하는 것

(2) 오염물질과 오염물질 제거 용액사이의 상호관계 규명, 그리고

(3) 화학 약액 추출법 사용시 흙의 공학적 성질 변화 조사.

2. 시험 시료

실험에 사용될 시편을 만들기 위해 텍사스주의 휴스턴 지역 흙과 멕시코만의 모래가 채취되었다. 휴스턴흙은 자연풍화된 실트질 점토로 휴스턴대학내에서 채취되었으며(깊이 약 0.5m) 입자는 illite, calcium smectite와 미세한 quartz로 구성되어 있다.

입도시험결과 12% 모래, 43% 실트와 45% 점토로 나타났다. 유기물 함량은 약 2.4%, 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity, CEC)은 29.3meq/100g이었고 액성한계는 42%, 소성한계는 29%이었다. 멕시코만의 모래는 100% 모래로 양이온 교환능이 6.2meq/100g이고, 유기물 함량이 0.3%이었다. 이 두가지 흙을 실험시 적당한 비율로 섞어서(휴스턴: 멕시코=40:60) 투수계수 k 가 대략 10^{-6} cm/sec ~ 10^{-7} cm/sec 사이의 값을 갖게 하여 일회의 실험을 대략 2주 안에 마칠 수 있게 하였다. 이 흙을 UH40(40% 휴스턴대학점토, 60% 멕시코만 모래의 혼합흙)이라 명명하였다. 또한 혼합흙을 사용하는 이유는 만약 모래질의 흙만 사용하게 되면 오염물질이 흙의 확산이중층(diffuse double layer)에 흡착되기 보다는 흙 입자의 간극사이에 있게 되어 화학 약액에 의한 세척보다는 단순한 물 세척만으로도 충분히 쉽게 오염물질이 제거되므로 화학 약액을 사용할 필요가 없게 된다. 따라서 보다 어려운 상황(오염물질이 점토입자에 흡착되어 물만으로는 쉽게 탈착 되지 않은 경우)을 재현하여 화학 약액에 의한 탈착(desorption)을 조사하였다.

유기 오염 물질로는 페놀(phenol), 애닐린(aniline), 퀴놀린(quinoline) 및 2-넵톨(2-naphthol)을 사용하였다. 페놀은 벤젠링에 하이드록실기(OH⁻)가 붙어있는 구조로 페놀 화합물의 기본물질이며 산업현장에서 가장 많이 사용되는 유기화합물 중의 하나이다. 애닐린은 약 염기성을 띠는 유기화합물로 아민 화합물의 대표적인 물질이며 미국환경청(U.S. EPA)의 지정독극물 중의 하나이다. 애닐린은 아민기(NH₂⁻)가 벤젠링에 붙어있는 구조이다. 퀴놀린은 벤젠링과 피리딘링이 붙어있는 구조로 석탄석유화합물에서 자주 발견되는 유기화합물이다. 특히 석유산업에 많이 사용되고 있다. 2-넵톨은 하이드록실기를 가진 이중링 구조이며 석유화학산업에서 많이 사용되고 있다. 이 네가지 유기오염물질에 대한 물성치는 여러 문헌에 자세히 나타나 있다.^(13, 14)

위의 네가지 오염물질에 의해 각각 오염된 UH40시료를 투수기로 정화시키기 위하여 다음의 화학약액이 사용되었다. 산성용액(HCl)-염기성용액(NaOH) 과산화수소(H₂O₂)계면활성제(중성세제 및 음이온 세제), 그리고 이온이 제거된 물(Deionized water) 특히 이온이 제거된 물은 다른 화학 용액의 오염물질 제거능을 물과 비교해 봄으로써 그 용액의 우수성을 판단할 수 있는 비교용액(reference)으로 이용되었다.

3. 실험 및 결과

3.1 투수기(permeameter)실험

현장에서 유기화합물로 오염된 흙을 화학약액으로 세척, 정화하는 것은 삼축압축 실험기를 응용한 투수기(permeameter)라는 실험장치를 개발함으로써 실험실에서 모델링할 수 있었다. 먼저 이 실험에 사용되는 시료는 건조한 UH40 흙 120g에 농도가 50mg/L인 오염물질 용액을 섞어서 흙의 오염 농도는 8mg/kg dry soil, 함수비는 16%가 되게 하고 Havard Mi-

niature 다짐기로 길이 72mm 직경 35mm 간극비 0.55인 시료를 만들었다. 다짐실험에서 UH40 흙은 함수비 약 14%에서 최대 건조밀도 ($\gamma_{d,max}=1.90\text{g/cm}^3$)가 발현되므로 습윤측인 16%에서는 투수계수가 최소가 되고 투수계수의 변화가 없으며 투수기 실험이 안전하게 수행될 수 있는 강도를 가지므로 함수비는 16%로 결정되었다. 또한 함수비 16%와 오염용액의 농도 50mg/L에서는 시료당 0.96mg(=960 μg)의 오염물질이 주입되는데 이양은 흙 120g의 흡착능에 의해 대부분이 흙에 흡착하게 된다. 예를 들어 페놀의 경우 평형농도 50mg/L에서 흡착능은 약 15 $\mu\text{g/g}$ 이므로 여기에 120g을 곱하여 주면 1800 μg 까지 흡착 가능하므로 960 μg 은 충분히 소화해 낼 수 있는 양이 된다.(그림1) 나머지 3가지의 오염물질도, 애닐린의 경우 1000 μg , 퀴놀린은 3600 μg , 그리고 그 냅톨은 3800 μg 까지 흡착하므로 주입된 960 μg 은 모든 경우에 전량 흡착된다고 볼 수 있다. 따라서 오염제거시 간극 사이에 존재하는 오염물질을 주입과 진공추출에 의한 밀어내기 식의 오염제거가 아닌 흡착된 오염물질의 성질을 변화시켜 흡입자로부터 완전 탈착시키는 보다 난해한 상황을 투수기로 재현시키는 것이었다.

만들어진 시료는 반응성이 없는 Teflon membrane과 Latex membrane으로 이중으로 씌

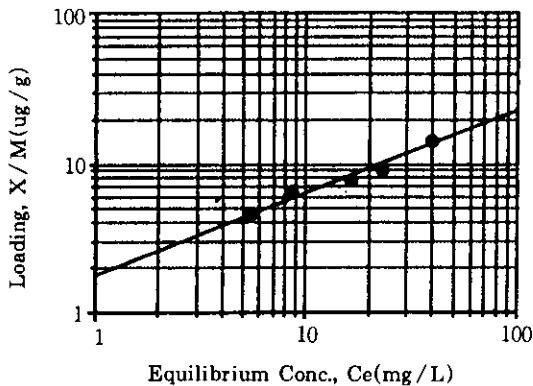


그림 1. 페놀의 UH40 흙에 대한 흡착능

우고 시료에 구속응력을 가해주고, 화학 약액은 동수경사에 의해 시료 바닥으로부터 시료의 상부로 흐르게 하고 오염된 흙을 통과한 약액은 배출관(effluent line)을 통하여 배출되어 약액이 오염물질을 흙으로부터 분리추출해 낼 수 있게 하였다. 분리 추출된 오염물질은 배출관에서 채집되어 GC(Gas Chromatography)에 의해 유기 화합물의 농도가 측정되었고 일정한 시간당 배출되는 용액의 부피를 측정하므로써 투수계수도 구할 수 있었다. 또한 투수기로 모델링한 화학 약액 주입 공법은 오염물질이 지하수로 유입되기 전의 오염물질 제거에 효과적이므로 구속 응력은 0.84kg/cm²을 가해 주었는데 이는 지반의 깊이가 대략 2-4m인 곳의 구속응력으로 대부분의 경우 지하수에 오염물질이 도달하기전의 깊이가 된다. 동수경사는 100으로 실제 현장에서 주입정과 추출정 사이에 사용될 동수경사와 비교해 보면 상당히 큰 값이나 약액 주입 공법은 주로 현장의 흙이 투수계수가 10⁻⁵cm/sec 이상의 흙에 사용되므로 Darcy 법칙의 유속인 투수계수와 동수계수의 곱은 결국 흙이 투수계수가 10⁻⁵cm/sec이며 동수경사가 1인 것과 투수계수가 10⁻⁷cm/sec(UH40흙의 투수계수)이고 동수 경사가 100인 상태와 마찬가지로 된다. 물론 투수계수가 10⁻⁵cm/sec인 흙을 사용하여 동수경사는 1로 하고 실험할 수도 있었으나 그럴 경우 흙속에 점토의 비율이 아주 적어지므로 유기 화합물의 점토 흡착은 기대하기가 어렵게 된다. 따라서 주입압에 의한 수압파쇄(hydraulic fracturing)를 일으키지 않는 한도내에서 동수경사를 가능한한 크게 잡고(이렇게 하면 실험속도도 빨라진다) UH흙의 점토함유율은 높여서 보다 많은 양의 유기 화합물이 점토에 흡착되게 하고 흡착된 오염물질에 대한 화학 약액의 역할을 보다 잘 조사할 수 있게 하였다. 투수기와 투수기 실험에 사용된 실험값은 그림 2와 표 1에 나타나 있다. 실험시료에는 NaN₃를 극미량 넣어주어 흙속의 미생물을 제거하여 생분해의 영향을 배제시켰다. 투수기 실험은 한가

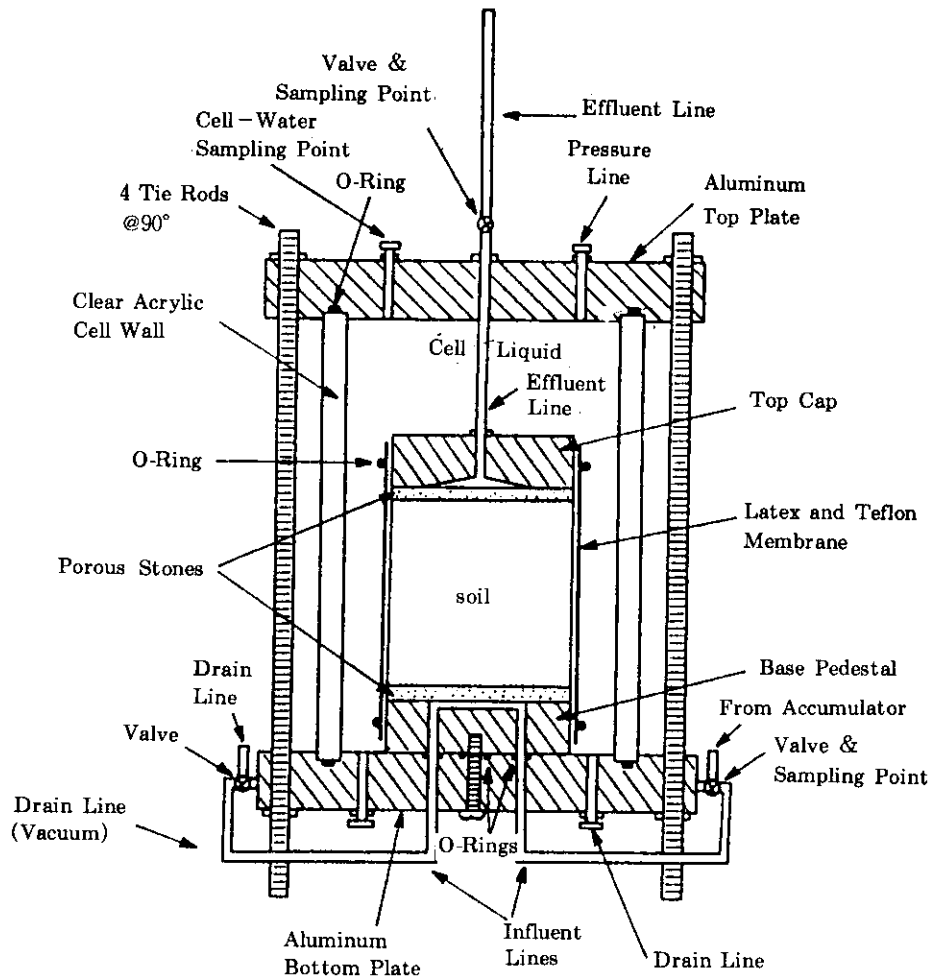


그림 2. 투수기(permeameter) 개요도

표 1 투수기 실험에 사용된 실험값

Specimen Length	72(mm)
Specimen Diameter	35(mm)
Weight of Dry Soil	120(g)
Molding Moisture Content	16(%)
Molding Degree of Saturation	90(%)
Molding Void Ratio	0.55
Molding Pore Volume	24.5(cm ³)
Molding Dry Unit Weight Soil	1.73(g/cm ³)
Loading of Contaminant	8(mg/kg dry soil)
Hydraulic Gradient	100
Effective Confining Pressure	0.84(kg/cm ²)

지 실험에 대하여 같은 조건으로 2~3회 실시하여 평균값을 이용하였다.

3.2 실험결과 및 분석

투수기(permeameter) 실험은 각 유기화합물에 의해 오염된 UH40 흡을 오염물질 제거용액을 통과시켜 각 약액의 오염제거능을 현장조건(구속응력, 동수경사, 투수계수)하에서 비교하는 실험이다. 그림 3의 (a)는 배출관을 통해 나오는 약액의 오염물질 함유농도를 조사한 것이다. 총 배출된 오염물질의 무게와 초기에 흡에 주입시켰던 오염물질의 무게를 비교하게 되면

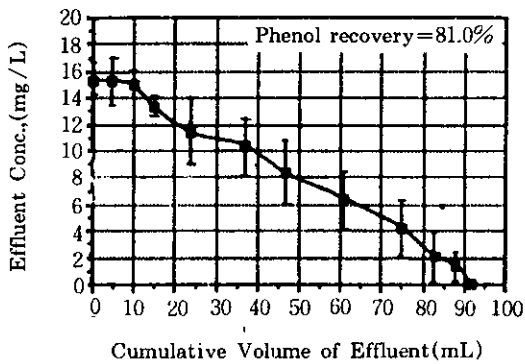
정화능(recovery)이 계산 된다. (b)는 배출액의 부피에 의해 투수계수를 계산한 것이다. 그림 2는 투수기실험의 한 예로서 폐놀에 의해 오염된 흙을 과산화수소수(500mg/L)로 정화한 것이다. 표 2는 각 오염물질에 대하여 이온이 제거된 물보다 우수한 정화능을 보였던 약액의 정화능을 표시한 것이다.

투수기 실험의 결과 표 2에서 보듯이 약산성인 폐놀은 강염기인 수산화나트륨(pH10)과 과산화수소수(500mg/L)에 의해 효과적으로(80%이상) 탈착, 제거되었다. 전기적 음성을 띠고 있는 점토입자표면에 하이드록실기의 수소이온

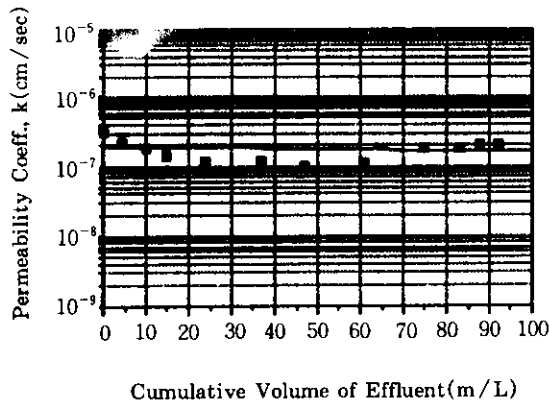
표 2 투수기 실험에서 나타난 각오염물질에 대한 적절한 화학 약액 및 정화능(%)

Contaminant	Decontaminant	Recovery(%)
Phenol	Sodium Hydroxide (pH=10)	82
	Hydrogen Peroxide (500mg/L)	81
	Deionized Water	55
Aniline	Nonionic Surfactant ² (1%)	68
	Deionized Water	40
Quinoline	Anionic Surfactant ³ (0.5%)	85
	Nonionic Surfactant (1%)	56
	Deionized Water	39
2-Napthol	Anionic Surfactant (1%)	61
	Sodium Hydroxide (pH=10)	61
	Deionized Water	42

1. Contaminant Concentration : 50 mg/L
2. Neodol Ethoxylate[®] 25-3 from Shell Chemical Company, U.S.A.
3. Witcolate[™] SE-5[®] from Witco Corporation, U.S.A.



(a) 과산화 수소수에 의한 폐놀의 추출 농도



(b) 투수기 실험에 의한 오염물질계거시 투수계수의 변화

그림 3. 과산화수소수(500mg/L)에 의한 폐놀의 제거

과 수소결합을 하고 있던 폐놀은 강염기성인 수산화나트륨이 들어오게 되면 수산화나트륨의 나트륨이온이 양이온교환(cation exchange)에 의해 폐놀의 수소이온을 대치하여 스스로 폐놀에 붙게되어 수소결합은 깨어지고 폐놀이 흡입자로부터 분리되어지게 된다. 분리된 폐놀은 수산화나트륨과의 반응으로 sodium phenoxide라는 물질로 일부 바뀌기도 한다(그림 4).

Sodium phenoxide는 폐놀보다 산도가 강해서 실험시 배출된 용액의 산성도가 약간 증가됨이 관찰되었다.⁽⁸⁾ Sodium phenoxide도 유해 물질이지만 이미 흙으로부터 분리되어 채집가능하므로 2차적인 오염에 대하여 우려할 필요는 없는 것으로 사료되었다.

수산화나트륨은 pH 10이 가장 적당하였다. pH12에서의 정화능은 pH 10과 거의 같고 다만 너무 염기성이 강하여 다른 물질을 부식시키는 위험이 있어서 현장사용시 지중매설관 따위를 부식시킬 수 있으므로 현장 사용에는 부적합하

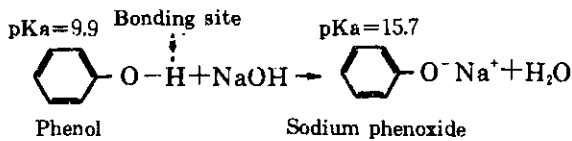


그림 4. 페놀과 수산화나트륨의 반응

였다. 산화제인 과산화수소는 유기 화합물질을 산화시킨다. 즉 페놀은 과산화수소에 의해 벤조퀴논으로 산화되고(그림 5) 이 경우에도 점토표면과의 수소결합이 깨어지게 되어서 흠으로부터 분리 제거되게 된다. 특히 흠안에 함유되어 있는 유기물질(organic material, 유기 화합물과 구별)은 유기유해물질에게는 점토표면과 더불어 아주 좋은 흡착조건을 만들어 준다.

과산화수소는 이런 유기물질도 산화시켜서 유기물질의 양을 줄여서 흡착을 방해하는 작용도 하게 된다. 따라서 과산화수소는 흠에 흡착된 페놀의 분리, 제거에는 효과적인 화학 약액으로 나타났다. 과산화수소의 농도는 500mg/L가 적절한 것으로 나타났는데 이는 500mg/L이상에서는 오염물질 제거에 유효한 생분해를 일으키는 미생물을 살균시키게 되므로 오염 제거시 생분해의 효과를 못보게 된다. 물론 500mg/L도 미생물에게는 치명적일 수 있으나 과산화수소의 농도를 점차적으로 높여 주면 살균효과는 크게 줄일 수 있다.

애닐린은 중성세제(nonionic surfactant)에 의하여 효과적으로 분리되었다. 혐수성(hydrophobic)화합물인 애닐린은 점토표면에 수소결합을 할 뿐만 아니라 흠에 함유된 유기물질에도 흡착된다. 중성세제는 이온화 되지 않고 흠

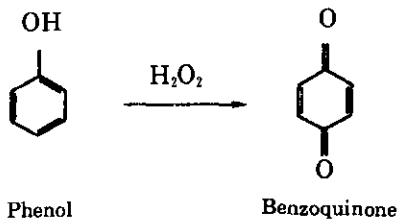


그림 5. 과산화수소에 의한 페놀의 산화

과 오염물질사이의 표면장력(surface tension)을 낮추어 두물질 사이의 결합력을 약화시키고 오염물질은 세제분자로 둘러싸서 오염물질과 세제분자의 집합체로 물에 용해될 수 있는 마이셀(micelle)을 형성하여(그림 6) 물에 잘 분해될 수 있는 물질로 변화시켜 흠으로부터 분리, 제거시키게 된다. 양이온세제(cationic surfactant)는 (1) 미생물을 죽이는 성질이 강하여(bactericidal disinfecting) 생분해에 의한 오염제거가 어려워지고 (2) 이온화하여 양이온화된 세제는 음성을 띠고 있는 점토표면에 흡착되어 오히려 오염물질에 흡착조건을 매우 좋게 하여 오염물질을 탈착시키기 보다는 오염물질을 흠에 잡아두는 효과를 나타내게 된다. 물론 이 효과는 오염물질의 이동방지에는 효과적이나 오염물질 제거에는 좋지 않은 것으로 생각된다.

퀴놀린과 2-넛들은 음이온세제(anionic surfactant)에 의해 잘 분리제거되었다.

퀴놀린과 2-넛들은 복수의 방향성링을 가진 유기혼합물질(Poly-Aromatic Hydrocarbon, PAH)이므로 화합물질의 성질상 흠입자

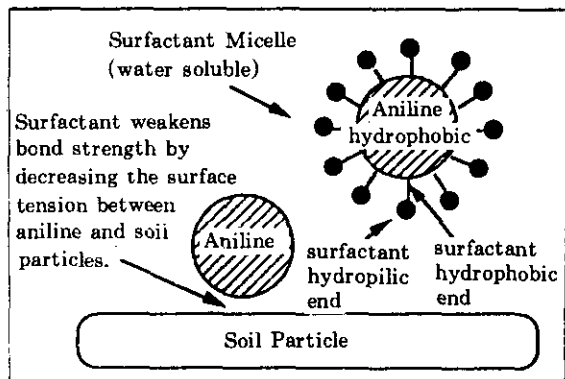


그림 6. 중성세제에 의한 애닐린의 분리

보다는 흠속에 함유된 유기물질에 더욱 많이 흡착되어진다. 왜냐하면 PAH는 옥탄올-물 분배 계수, K_{ow} (octanol-water partition coefficient)가 크므로 같은 유기물질에 더 쉽게 흡착되려는 성질이 있기 때문이다. 따라서 음

이온성 세제가 이온화되어서 전기적 음성을 띤 흡입자표면보다 흡의 유기물질에 흡착되려고 하고 이 과정에서 유기물질에 흡착되어 있는 퀴놀린과 2-넵톨을 micelle로 만들어서 흡으로부터 분리, 제거시키게 되는 것이다. 특히 2-넵톨은 분자구조에 하이드록 실기(OH⁻)를 가지고 있으므로 페놀처럼 수산화나트륨에 의해 역시 잘 분리되어졌다.

중성세제와 음이온성 세제의 농도는 부피로 1.0%가 사용되었는데(퀴놀린에 대해서는 0.5%가 사용되었다. 1.0% 사용시 누수에 의해 실험결과가 부정확해졌다.) 이는 한계 micelle 농도(Critical Micelle Concentration, CMC) 0.001%(중성세제)와 0.01%(음이온세제)를 훨씬 웃도는 것으로(그림 7, 8) 충분히 표면 장력을 낮출 수 있었다. CMC값 이상에서는 더 이상의 표면장력의 저하는 기대할 수 없다. 만약 현장에서 고농도의 세제를 쓰게 되면 2차 오염의 원인이 되므로 가능하면 CMC 근처의 농도를 선택하는 것이 바람직하며 반드시 흡속에서 미생물에 의해 분해가 가능한 세제를 써야한다. 대부분의 세제는 한달 안에 98% 분되었다.⁽¹⁵⁾

이상에서 보는 바와 같이 유기화합물질로 오염된 흡의 정화에는 단순히 물을 사용하는 것보다 화학 약액이 많게는 두 배 이상의 효과가 있는 것으로 나타났다. 다만 화학 약액사용시 흡의 공학적 성질의 변화와 2차 오염 등이 문

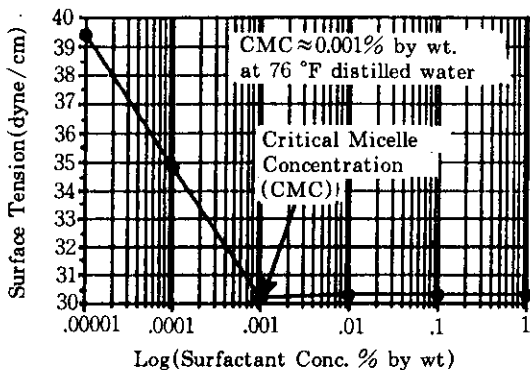


그림 7. 농도에 따른 표면장력의 변화(중성세제)

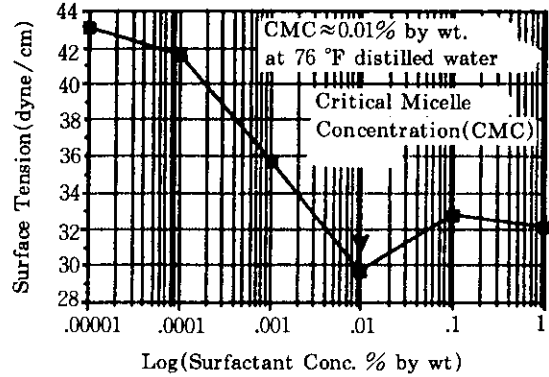


그림 8. 농도에 따른 표면장력의 변화(음이온세제)

제가 되므로 농도 설정시 주의하여야 한다. 다음은 화학약액의 사용에 따른 흡의 성질 변화를 알아 보았다.

3.3 화학 약액에 의한 흡의 공학적 성질 변화 조사

현장의 지반오염의 처리에 있어서 화학약액의 사용은 흡에 흡착된 오염물질을 분리, 제거할 수 있는 장점이 있는 반면 화학 약액을 사용함으로써 흡의 공학적 성질이 변화할 수 있는 문제가 있다. 따라서 본 투수기 실험에서 화학 약액에 의한 흡의 성질 변화를 투수계수의 변화와 실험한 흡의 아터버그 한계값으로 알아 보았다. 그림 9는 퀴놀린으로 오염된 UH40 흡을(50mg/L 용액으로 8mg/kg 오염시킨 흡) 여러 화학 약액으로 세척할 때 투수계수 k의 변화를 조사한 것이다. 실험결과에서 보듯이 화학 약액의 실험농도(중성세제 1%, 음이온세제 1%, 수산화나트륨 pH10, 염산 pH2) 하에서는 물과 비교해 볼 때 별다른 차이가 없었다. 단지 세제 1%의 경우 물보다는 투수계수가 반으로 줄어들음이 나타났는데 이는 (1) 세제가 이런 농도에서는 점성이 물보다 크므로 투수계수에 약간의 영향을 주었거나 (20°C에서의 물의 점성계수는 0.01cps, 세제는 약 0.3cps) (2) 세제의 micelle형성으로 분자의 크기가 커져 흡 사이의 미세간극이 막히게 되어 k가 줄어들었을 가능성이 있다. 만약 오염물질이나 화학 약

액의 농도와 pH가 본 실험에서 사용된 것보다 (50mg/L, pH=2,10) 더 커진다면 확산이중층의 두께의 변화에 의해 k값에도 변화가 있으리라 본다. 예를 들어 유전상수(dielectric constant)가 작은 애닐린($D_{aniline}=6.9$, $D_{water}=80.0$)이 고농도로 흙에 유입된다면 확산이중층의 두께가 줄어들어서 k는 상당히 증가하게 되므로 흙의 성질이 변하게 된다.⁽¹¹⁾ 그러나 본 실험의 농도 하에서는 유전상수가 애닐린의 경우, 80에서 6.9로 줄더라도 농도가 50mg/L이므로 0.005%농도 용액이 되어 거의 물과 같게 되어 확산이중층의 두께의 감소는 일어나지 않아 투수계수의 변화가 일어나지 않았다. 즉 오염되지 않은 UH40 흙과 50mg/L의 애닐린으로 오염된 흙의 투수계수는 거의 차이없이 10^{-6} - 10^{-7} cm/sec로 나타났다. 또 산이나 염기용액 사용시 강산이나 강염기를 쓰게 되면 흙속의 유기물질과 오염물질은 모두 부식침전(precipitation)되어서 역시 미세간극을 막아서 일시적으로 k값이 작아지는데 pH2과 pH10에서는 이런 현상이 나타나지 않았다.

과산화수소수(500mg/L)도 k값이 물보다는 약간 작은 것으로 조사되었는데 이는 과산화수소가 물질을 산화시키면서 발생한 기포가 미세간극을 막고 약액의 원활한 흐름을 방해하므로 k가 약간(물의 1/2 정도) 줄어 든 것으로 보인다.⁽¹⁶⁾

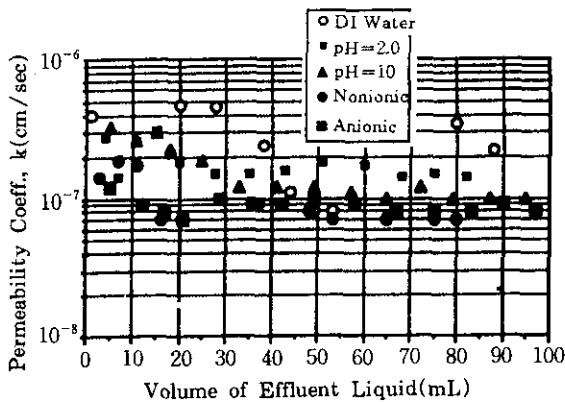


그림 9. 퀴놀린으로 오염된 UH40 흙의 각 화학약액에 대한 투수계수의 변화

투수기 실험에 의한 흙의 정화시 화학약액에 영향을 아터버그 한계치로도 알아보았다. 오염되지 않은 흙(A), 페놀과 애닐린(각각 50mg/L)으로 오염된 흙(B), 및 (B)의 흙을 수산화나트륨(pH10)과 중성세제(1%)의 혼합용액으로 동시에 세척한 흙(C)에 대하여 아터버그 한계치를 조사하였다. 그림 10과 표 3에서 보듯이 UH40 흙의 정화처리 전후에 아터버그 한계치는 큰 변화가 없었다. 따라서 화학 약액 주입에 의한 지반오염물질의 제거는 본 실험에서 사용된 약액의 농도 및 pH 하에서는 흙의 공학적 성질에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 앞으로 미시구조 변화를 직접 관찰하기 위하여 SEM이나 porosimeter를 사용하는 것도 바람직하다하겠다. 어떠한 오염물질에 대한 약액의 농도 및 pH의 결정은 현장 적용 이전에 먼저 실험실에서 흙의 공학적 성질에 영향을 주지 않는 한도 내에서 오염물질을 가장 효과적으로 제거할 수 있는 최적의(optimum)농도로 결정해야 한다.

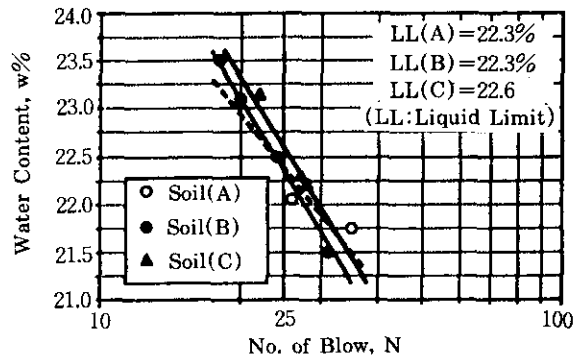


그림 10. 화학 약액 주입 전후의 흙의 액성 한계 조사

표 3 실험흙에 대한 Atterberg 한계치

	UH40 Soil (A)	UH40 Soil (B)	UH40 Soil (C)
Liquid Limit (%)	22.3	22.3	22.6
Plastic Limit (%)	17.7	17.9	18.8
Plasticity Index	4.6	4.4	3.8

4. 현장 적용시 고려사항

화학 약액 주입 공법에 의한 오염물의 처리는 중심에 약액주입정(injection well)을 설치하고 주변에 추출정(extraction well)을 설치하여 주입정과 추출정 사이의 수두차로 약액이 흐르게 하여 오염물을 정화시키는 방법이다. 화학약액에 의한 지반오염물 제거시 가장 고려해야 할 사항은 약액주입정(injection well)의 과도한 주입압(injection pressure)에 의한 지반의 수압파쇄(hydraulic fracturing)현상이다. 수압파쇄가 일어나게 되면 약액은 파괴가 일어난 곳으로만 흐르게 되고 오염된 전지역을 효과적으로 세척할 수 없게 된다. 따라서 오염물의 정화가 효과적으로 이루어지지 않게 된다. 수압 파쇄현상을 고려하기 위해서 먼저 약액주입전 흙의 상태를 보면, 초기에는 정지토압상태(earth pressure at rest)가 된다. 즉 흙은 탄성평형상태로 수평변위가 없다. 따라서 수평토압(σ_h)과 수직토압(σ_v)의 비는 바로 정지토압계수 K_0 가 된다. 즉,

$$K_0 = \sigma_h / \sigma_v \quad (1)$$

식 (1)에서 σ_v 는 γz (γ 는 흙의 단위중량, z 는 주입위치의 깊이)이므로 σ_h 는 $K_0 \gamma z$ 이 된다. 흙이 탄성상태에 놓여 있다면 탄성론에 의해 주입정의 약액주입압의 증가량 ΔP_i 는 바로 주입정 주위의 흙의 인장응력($\Delta \sigma_i$)의 증가를 초래한다(그림 11). 이때의 흙의 인장응력 σ_i 는 흙의 수평분압 σ_h 와 같은 값이며 크기는 $K_0 \gamma z$ 가 된다. 즉 주입압이 σ_h 보다 크게 되면 수압파쇄가 일어나게 된다. ($P_i \geq \sigma_h = K_0 \gamma z = K_0 \gamma z$) 이를 수두(hydraulic head)의 관계로 나타내면

$$H_i \geq K_0 (\gamma_{soil} - \gamma_{fluid}) z / \gamma_{fluid} \quad (2)$$

식(2)에서 H_i 는 주입정의 수두, γ_{fluid} 는 약액의 단위중량이다. 여기서 $(\gamma_{soil} - \gamma_{fluid}) / \gamma_{fluid}$ 는 대부

분의 흙에서 거의 1이고, 정규압밀 상태의 세립토의 경우에는 K_0 가 0.5이므로 식(2)는 다음과 같다.

$$H_i \geq 0.5Z \quad (3)$$

따라서

$$Z_{critical} = H_i / 0.5 = 2H_i \quad (4)$$

를 얻게 된다. $Z_{critical}$ 은 지표에서 $Z_{critical}$ 까지는 수압파괴가 발생한다는 의미로 주입정을 지표에서 $Z_{critical}$ 까지 케이싱을 하게 되면 $Z_{critical}$ 이상의 깊이에서는 수압파괴 없이 효과적으로 정화작업이 이루어질 수 있다. 만약 오염지역이 $Z_{critical}$ 보다 낮은 깊이라면 주입정의 수두 H_i 를 줄여주면 수압파괴를 방지할 수 있으나 약액주입량이 줄게 되어 정화하는 데 시간이 더 소요되게 된다.

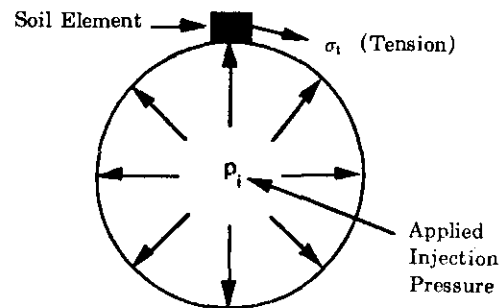


그림 11. 주입정의 압력과 흙의 인장응력

5. 결 론

1) 투수기(그림 2)를 이용해서 현장의 동수경사와 구속응력상태를 만들어 주어 실험실에서 현장의 지반 오염제거 상황을 모델링할 수 있었다. 본 실험에서 UH40흙에 오염되어 있던 페놀, 애닐린, 퀴놀린 및 2-넛톨이 약액주입 세척에 의해 상당량 제거되었다. 페놀은 수산화나트륨에 의해, 애닐린은 중성세제에, 퀴놀린과 2-넛톨은 음이온세제에 의해 효과적으로 제거되었다(표 2).

2) 본 실험에 사용된 오염물질과 화학약액은 흙의 공학적 성질, 특히 투수계수와 아터버그 한계값에 영향을 주지 않았다(그림 9와 10, 표 3). 즉 화학 약액은 현장적용시 공학적 성질을 변화시키지 않는 것을 실험으로 검증한 뒤 현장에 사용하여야 한다.

3) 현장에서의 약액 주입은 수압과쇄가 일어나지 않게 $Z_{critical}$ 까지는 주입정(injection well)을 케이싱 하여야 한다. 만약 오염지역이 $Z_{critical}$ 보다 낮은 깊이라면 주입정의 수두 H를 낮추어야 수압과쇄를 방지할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 정하익, 장연수(1993). "폐기물 매립장의 차폐제와 침출성분과의 상호작용 분석", 한국지반공학회, 제9권, 제3호, pp.49-60.
2. Whiffin, R. B. and Bahr, J.M.(1984), "Assessment of Purge Well Effectiveness for Aquifer Decontamination." Proceedings of the 4th National Symposium and Exposition on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring, National Water Well Association, pp. 75-81.
3. Taylor, S.W. and Jaffe, P. R. (1991) "Enhanced In-Situ Biodegradation and Aquifer Permeability Reduction." Journal of Environmental Engineering Division, ASCE, Vol.117, No.1, pp.25-46.
4. Texas Research Institute(1982), "Enhancing Microbial Degradation of Underground Gasoline by Increasing Available Oxygen." American Petroleum Institute, API Publication 4428, Washington, DC.
5. Sims, R.C., Sorensen, D., Sims, J., McLean, J., Mahmood, R., Dupont, R., Jurinak, J., and Wagner, K.(1986), "Contaminated Surface Soils In-place Treatment Techniques." Pollution Technology Review, No.132, pp. 298-300.
6. Erickson, D.C., White, E., and Loehr, R.C. (1991), "Comparison of Extraction Fluids Used With Contaminated Soils." Hazardous Wastes and Hazardous Materials, Vol.8, No.3, pp.185-194.
7. Mitchell, J.K.(1976), Fundamentals of Soil Behavior, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.3, pp. 185-194.
8. Lazaridou, M. E.(1990) "Development and Evaluation of an Apparatus to Test Contaminated Soil for the Feasibility of In-Situ Treatment to Promote Desorption of Hazardous Waste." MS thesis, University of Houston, Houston, TX.
9. Ravikumar, J. X., and Gurol, M. D.(1994), "Chemical Oxidation of Chlorine by Hydrogen Peroxide in the Presence of Sand." Environmental Science and Technology, Vol.28, No.3, pp.394-400.
10. McDermott, J.B., Unterman, R., Brennan, M. J., Brooks, R. E., Modley, D. P., Schwartz, C. C., and Dietrich, D. K.(1989), "Two Strategies of PCB Soil Remediation: Biodegradation and Surfactant Extraction." Environmental Progress, Vol.8, No.1, pp. 46-51.
11. Rixey, W.G., Johnson, P.C., Deeley, G. M., Byers, D. L.(1991), "Mechanisms for the Removal of Residual Hydrocarbons from Soils by Water, Solvent, and Surfactant Flushing." Hydrocarbon Contaminated Soils 1, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI. pp. 387-409.
12. Pennell, K. D., Abrida, L.M., Weber, W. J. Jr. (1993), "Surfactant-Enhanced Solubilization of Residual Dodecane in Soil Columns: I. Experimental Investigation." Environmental Science & Technology, Vol.27, No.12, pp. 2332-2340.
13. Lide, D.R.(1993-1994), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th Ed., CRC Press, Boca Raton, Fl.
14. Verschuere, K. (1977), Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY.
15. Shell Chemical Company. (1991), "Neodol: Product Guide for Alcohols, Ethoxylates and Ethoxysulfates." Neodol Communications, Shell International Petroleum Company, Ltd.
16. Park, J. B.(1994). "Laboratory Model of Remediation of Contaminated Soils by Aqueous Solution Extraction," Ph.D. Dissertation, University of Houston, Houston, TX.

(접수일자 1995. 8. 4)