

## 계면 활성제를 이용한 In Situ 토양 세척

염익태, 안규홍

한국과학기술연구원

## **In Situ Surfactant Flushing of Contaminated Site**

Ick-Tae Yeom and Kyu-Hong Ahn

*Korea Institute of Science and Technology*

### **ABSTRACT**

Surfactant-aided in situ soil flushing has been proposed as an alternative for the expensive and time consuming 'pump and treat' technology in remediation of contaminated soil and groundwater. Injected surfactants can effectively solubilize contaminants sorbed to the soil matrix or nonaqueous phase liquids(NAPLs) in residual saturation. The contaminants solubilized in groundwater are recovered and treated further. The theoretical background of the technology and the results of the field operations, mostly in the US. were summarized. In addition, the factors crucial to the successful application of the technology were discussed. Cost analyses and technical limitations in current applications were also discussed. In conclusion, it is likely that in situ surfactant flushing become a viable option for soil remediation in limited cases. Currently, further advances with respect to operation cost and to treatment efficiency are required for more extensive application of the technology. However, the current trends in soil remediation, specially the growing emphasis on risk based corrective action and natural attenuation, will increase the competitiveness of the technology. For example, removal of easily washable contaminants by short term soil flushing followed by long term monitoring and natural attenuation can greatly reduce the operation cost and time.

Keyword: Soil flushing, Surfactant, Soil remediation, HOC, NAPL

## 요 약 문

계면 활성제를 이용한 현장 토양세척(*In situ soil flushing*)기술은 소수성 오염물질로 오염된 토양과 지하수를 처리함에 있어 전통적으로 사용되어온 *pump and treat* 기술의 시간적, 경제적 한계점을 극복하기 위한 대안으로 제시되었다. 이 기술은 토양에 흡착되어 있거나 토양공극중에 *nonaqueous phase liquid (NAPL)*상태로 존재하고 있는 오염물질을 계면 활성제의 첨가를 통해 지하수로 효과적으로 녹여내고 그 지하수를 취수하여 처리하는 것으로 기존 *pump and treat* 기술의 변형으로 볼 수 있다. 본 논문에서는 이 기술의 이론적 배경을 살펴보고 미국을 중심으로 현장 적용사례의 분석을 통해 이 기술의 유용성 여부, 경제성, 기술적 제약요인 등을 살펴보았다. 이 밖에 이 기술의 상업적 활용에 따르는 법적, 사회적 제약조건과 앞으로의 발전방향 등을 제시하고자 하였다. 결론적으로 볼 때 계면 활성제를 이용한 현장 토양세척기술은 몇가지 제약조건으로 인해 일반화된 기술로의 발전 가능성보다는 제한된 적용 범위내에서 그 유용성을 인정받을 가능성이 높다. 하지만 유해물질로 오염된 지역의 복원과 관련된 현재의 추세, 즉 위해성에 근거한 정화기준 설정 (*risk based corrective action*) 및 자연정화 (*natural attenuation*)에 대한 강조 등의 경향은 이 기술의 잠재적 유용성을 높이는 역할을 하고 있다. 즉 단기적 토양세척(*soil flushing*)을 통해 오염물질 중 세척가능한 부분을 우선 제거하고 잔류하는 부분에 대해서는 장기적으로 자연정화에 맡기며 모니터링만을 수행하는 시나리오등 경제성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 다양한 전략이 적용될 수 있기 때문이다.

**주제어:** 토양 세척, 계면 활성제, 오염토양 복원, 소수성 오염물질, NAPL

### 1. 서론

사고에 의해서 또는 고의적으로 땅속에 폐기된 독성 유기물질들은 인근 토양과 지하수를 오염시키는 물론 다양한 경로를 통하여 직, 간접적으로 인간에게 피해를 주게 된다. 대부분의 독성 유기물질들은 물에 잘 녹지 않는 소수성 (*hydrophobic*)을 띠는 까닭에 일단 땅속으로 방출되면 토양에 흡착되거나 *nonaqueous phase liquid(NAPL)*로 남아 오랜 기간을 통해 주변 지하수를 오염시키는 오염원으로 작용한다.

오염된 토양과 지하수를 정화하기 위하여 전통적으로 사용되어온 방법은 오염된 지하수를 지속적으로 추출하여 처리하는 방법 (*pump and treat*)인데 이 방법은 소수성 오염물질들을 제거하는 데에는 큰 한계를 보여 왔다. 소수성 오염

물질들은 그 속성상 물에 잘 녹지 않기 때문에 그 유동성이 매우 낮아 오염물질을 지하수로 녹여내어 분리하는 *pump & treat* 기술은 간단하고 손쉽기는 하지만 지나치게 시간이 많이 걸리고 결과적으로 비용이 많이 드는 단점이 있다.

특히 오염 후 경과시간이 길 때에는 토양으로부터의 오염물질의 탈착이 매우 천천히 일어나기 때문에 지하수로의 오염물질의 물질 전이 속도가 매우 낮게 된다. 또한 투수성이 낮은 지역의 경우 오염물질의 확산은 더욱더 천천히 일어나게 되어 오염물질의 유동성을 제한한다. 이러한 기존의 *pump and treat* 방법의 한계점을 극복하기 효율을 개선하기 위하여 제기되어 온 것이 계면 활성제의 사용이다. 계면활성제는 수용액상에서 소수성 물질들의 용해도를 증가시키는 것으로 알려져 있기 때문에 계면활성제 용액으로

오염지역을 순환시킬 경우 오염물질의 유동성을 증가시키고 결과적으로 펌핑에 의해 제거되는 오염물질의 양을 증가시킬 수 있기 때문이다. 이 밖에도 계면활성제는 토양공극중에 잔류되어 있는 NAPL 방울들(ganglia)의 표면 장력을 낮추어 유동성을 증가시키는 역할도 할 수 있다.

계면 활성제를 이용하여 pump and treat의 효율을 증가시키고자 하는 연구(In Situ soil flushing)는 1980년대 중반이후 지속적으로 연구되어 왔으며 초기에는 시행착오(trial & error)식의 현장 실험위주로 연구가 진행되었으나 1990년대 초반부터는 계면 활성제의 역할과 거동에 대한 보다 근본적인 규명을 위한 실험실 규모의 보다 체계적인 연구가 본격화되었다.

최근의 연구 경향을 보면 그 간의 실험실 규모의 연구를 통해서 얻어진 지식과 현상이해를 토대로 하여 보다 체계적으로 현장적용과 평가가 이루어지고 있는 반면 다른 한편으로 계면 활성제의 적용범위나 적용방법의 다변화가 이루어지고 있다.

즉, pump and treat에의 적용이외에도 생물학적 정화(bioremediation)나 화학적 정화 등과 결합된 형태로 그 적용범위도 다변화되어 연구가 진행되고 있다. 본 논문에서는 토양 및 지하수 정화에 있어서 계면 활성제의 역할에 대한 이론적인 배경과 성공적인 적용을 위한 핵심 조건들을 고찰하고 현장 토양세척을 중심으로 한 현재의 적용사례를 살펴봄으로써 기술의 현 단계 평가와 기술적 제약조건들, 장래의 발전 방향 등을 제시하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

토양환경 하에서 물에 잘 녹지 않는 소수성 유기물질의 용해도를 증가시키고 또 그 유동성을 증가시킬 수 있는 계면활성제의 역할은 많은 연

구의 대상이 되어 왔다. 그 동안의 연구들은 일반적으로 세 부류로 나뉘어 질 수 있는데 첫째는 계면 활성제의 마이셀 형성특징과 용해도증가의 메커니즘에 관한 이론적 연구이고, 둘째는 환경적으로 문제가 되고 있는 오염물에 대한 각 계면 활성제의 세척력에 관한 연구, 셋째로는 계면활성제 용액을 이용한 오염물의 토양으로부터의 탈착 또는 토양 중 NAPL의 용해에 관한 연구 등이다. 이외에도 계면 화학의 분야에서 오래 전부터 연구되어온 유화작용(emulsification)이나 계면활성제가 표면 장력에 미치는 영향 등에 관한 기존의 연구성과들을 토양 정화에 적용하고자 하는 노력도 시도되었다.

### 2.1 마이셀의 형성 메커니즘

계면활성제는 양수성(amphipatic) 물질로 한 분자 내에 각각 소수성과 친수성을 띠고 있는 두 부분이 결합되어 있는 구조로 특징 지워진다. 계면활성제가 그 이름에서 나타나듯이 서로 다른 phase간 경계면을 활성화시킬 수 있는 이유도 바로 이 양수성 분자구조에 기인한다. 계면활성제의 소수성 부분(-CH<sub>2</sub>- chain)은 물과 잘 친화되지 못하기 때문에 물 속에서 주변 물분자들의 구조를 뒤틀리게 하여 전체적인 자유에너지(free energy)를 증가시키게 된다<sup>1)</sup>.

그러므로 계면활성제 분자내의 소수성 부분과 물분자들의 접촉은 열역학적으로 불리하게 되어 두 부분이 서로 분리되려는 성향을 나타낸다. 하지만 계면활성제내의 친수성 부분은 물과 접촉하려는 성향이 있어 계면활성제 분자가 물로부터 완전히 분리되는 것을 방지한다.

결국 이 서로 모순되는 두 가지 조건을 충족하기 위해서는 친수성 부분은 물과 접촉하고 소수성 부분은 물과 분리되는 형태를 가져야 하는데 그 한 방법이 계면활성제 분자들이 물과 다른 상

의 계면(공기-물, 물-기름, 물-고체)에 정렬하는 것이다. 이 경우 계면활성제의 친수성 부분은 계면에서 물쪽으로 정렬되고 소수성 부분은 물과 반대쪽으로 정렬되어 전체적인 자유에너지가 최소화되고 용액은 안정화된다.

또 계면 활성제의 소수성 부분과 물과의 접촉을 최소화하는 또 하나의 방법은 계면활성제 분자들이 서로 집합체(마이셀-대부분 구(球)의 형태)를 이루되 소수성 부분은 이 집합체의 안쪽으로 정렬되어 물과 분리되고 친수성 부분은 바깥쪽으로 정렬되어 물분자들과 접하는 형태이다. 일반적으로 농도가 낮을 때는 계면활성제 분자들의 계면으로의 정렬형태가 열역학적으로 더 유리하며 농도가 높아져서 일단 계면이 계면활성제 분자들로 포화되면 그 이후로는 마이셀의 형성이 시스템의 자유에너지를 줄이는 주요 메커니즘이 된다. 이때 마이셀형성이 시작되는 농도를 **critical micellization concentration(CMC)**라고 한다<sup>2)</sup>.

마이셀 형성이 중요한 이유는 마이셀이 불용성 또는 난용성 물질들을 녹일 수 있기 때문이다. 소수성 유기물질들은 수소 결합으로 연결되어 있는 물분자들과 친화되지 못하여 미량을 제외

하고는 물에 녹지 못하고 분리된 형태로 (결정체 또는 **NAPL**) 존재하게 된다. 소수성 물질과 물 사이의 이런 배타적인 상호작용은 보통 소수성 효과(**hydrophobic effect**)라고 알려져 있다<sup>2)</sup>. 하지만 물 속에 마이셀이 존재할 때는 소수성 물질들도 전체적인 자유에너지를 증가시키지 않고 물에 용해될 수 있다. 용액으로부터 분리되는 대신, 소수성 물질들은 마치 탄화수소 용제와 같은 상태인 마이셀의 중심부분으로 녹아 들어갈 수 있기 때문이다. 그림 1은 물 속에서의 계면활성제의 존재형태와 마이셀의 구조를 보여주고 있다.

## 2.2 HOC의 용해도 증가

소수성을 띠는 마이셀의 핵은 조그만 부피의 탄화수소 용제로 간주되어지며 마이셀 안에서의 자유도(**freedom of motion**)는 사실상 탄화수소 용제의 그것과 거의 같은 수준으로 볼 수 있다<sup>2)</sup>. 따라서 마이셀에 의한 HOC의 용해는 물과 마이셀의 액체 탄화수소상 사이에서 HOC의 분배(**partitioning**)로 설명되어 질 수 있다. 평형조건하에서 마이셀과 물에서의 HOC의 농도비는 보통

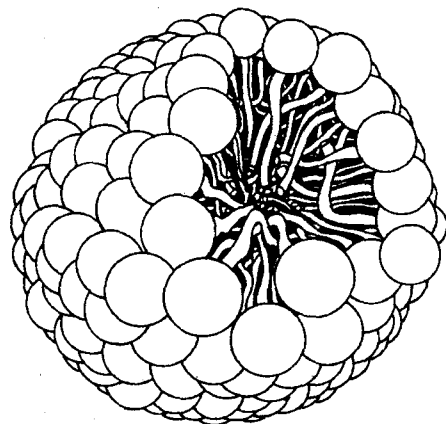
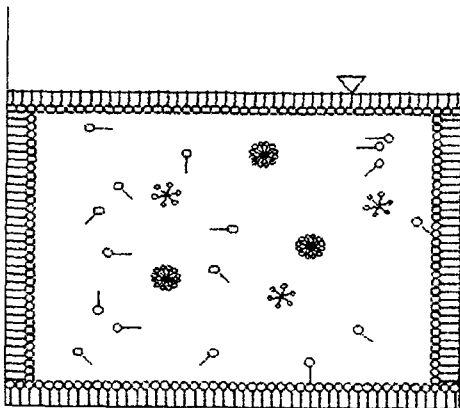


그림 1. 수용액중의 계면 활성제 분자들의 존재형태 및 마이셀의 내부구조

마이셀-water partitioning coefficient,  $K_m$ , 으로 정의되며 다음과 같이 주어진다<sup>3)</sup>:

$X_m$  과  $X_a$ 는 각각 물과 마이셀상에서의 HOC의 몰분율을 나타낸다.  $K_m$ 은 계면활성제나 HOC의 농도에 상관없이 특정 HOC에 대해 상대적으로 일정한 값을 갖고 있는 것으로 알려져 있으며 계면활성제가 특정한 HOC의 용해도에 미치는 정도를 정량화 하는데 사용되고 있다<sup>3,4,5, 9)</sup>. 특정 HOC에 대한 계면활성제의 세척력은 계면활성제와 HOC의 특성에 따라 결정된다. HOC에 대한 계면 활성제의 세척력과 관련하여 계면활성제의 특성 중 가장 중요한 것은 계면활성제 분자중 소수성과 친수성을 띠는 그룹간의 상대적인 크기이다. 일반적으로, 계면활성제의 세척력은 계면활성제 분자의 소수성 그룹을 이루고 있는 alkyl chain의 길이가 길수록 증가하며 친수성 그룹이 클수록 감소한다<sup>7,8)</sup>.

이 두 가지 효과는 그러므로 종종 두 그룹간 상대적인 크기를 나타내는 Hydrophilic-Lipophilic Balance(HLB) 숫자의 영향으로 표현되는데 HLB가 작을수록 세척력은 증가한다<sup>9,10, 11)</sup>. 계면활성제의 이온 형태도 중요한데 일반적

으로 계면활성제의 HOC에 대한 세척력은 비이온계 계면활성제가 제일 높고 양이온, 음이온계 계면활성제 순이다<sup>12,13,14)</sup>. 계면활성제의 세척력에 영향을 끼치는 또 하나의 중요한 요인은 종종 옥탄올-물 분배계수 (octanol-water partitioning coefficient,  $K_{ow}$ )로 대변되는 용매의 소수성 (hydrophobicity)으로 보통  $\log K_m$ 과  $\log K_{ow}$ 간에는 1:1의 선형관계가 있는 것으로 보고되었다<sup>3, 15)</sup>. 이는 대상 용해 물질의 소수성이 클수록 동일 계면 활성제에 의한 상대적인 용해도 증가는 크다는 것을 의미한다.

### 2.3 계면활성제에 의한 토양으로부터의 HOC의 세척

계면활성제를 이용해 토양을 세척할 때는 HOC의 마이셀-물 분배 이외에도 계면활성제의 토양에의 흡착, 그리고 HOC의 토양-물 분배도 고려되어야 한다. 용액 중 계면활성제의 일부가 토양에 흡착되면 용액 중 마이셀의 농도가 줄어들어 용액의 세척력이 그만큼 감소하게 된다. 뿐만 아니라 흡착된 계면활성제는 토양의 유기물 농도를 증가시켜 HOC의 흡착성을 증가시키므로

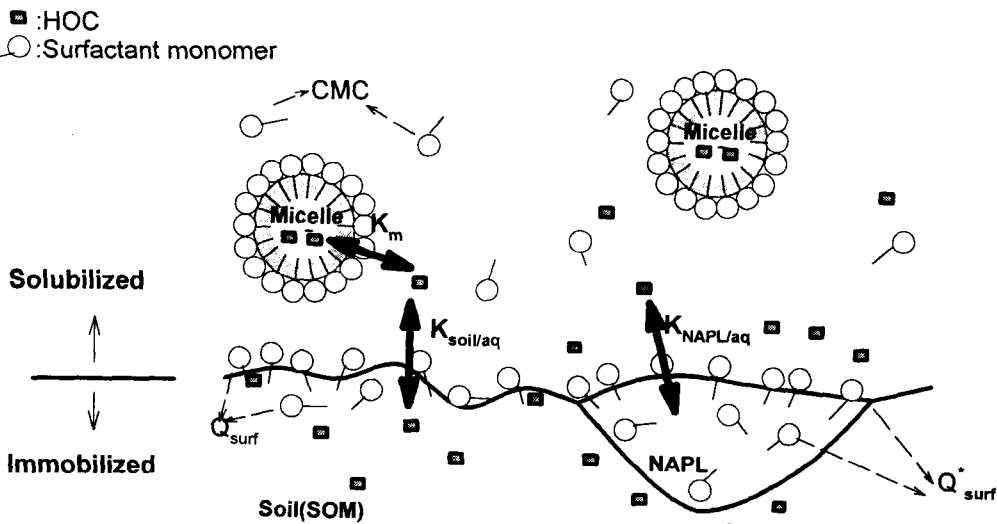


그림 2. 토양에 흡착되어 있거나 NAPL로 존재하는 소수성 유기물질의 용해촉진 개략도

로 세척 효율을 감소시킨다<sup>16,17,18)</sup>. 따라서 계면활성제의 토양에의 흡착정도는 계면활성제를 선택함에 있어 중요한 기준이 된다.

토양으로부터의 HOC의 세척효율에 영향을 미치는 주요 요인들은 CMC, 계면활성제의 토양에의 흡착정도, 그리고 계면활성제의 세척력(Km)등이다. 처음 두 가지 요인은 일정량의 계면활성제를 더했을 때 HOC 용출에 쓰이는 용액 중 마이셀의 농도를 결정하는 반면 세 번째 요인은 특정 마이셀의 세척 효율을 나타낸다. 상업화된 수많은 계면활성제 중에서 비이온계 POE 타입이 HOC 용출에 가장 효과적인 것으로 알려져 있다<sup>14,19)</sup>. 이 그룹의 계면활성제들은 일반적으로 CMC가 낮고<sup>1)</sup> 세척력이 높으며<sup>20)</sup>, 토양에의 흡착정도도 낮은 것으로 알려져 있다.

또한 토양 콜로이드의 dispersion을 최소화하기 때문에 특히 in-situ 공정에 선호되고 있다<sup>21)</sup>. 계면활성제를 이용하여 토양에 흡착되어 있거나 NAPL 상태로 존재하는 소수성 유기물질의 세척하는 과정을 나타내는 개략도를 그림 2에 보였다.

#### 2.4 유화 작용 (Emulsification)

유화작용은 '하나의 액체가 다른 액체에 방울 형태로 분산되어 존재하는 현상'으로 정의되며 마이셀에 의한 용해촉진 작용(solubilization)과는 구별된다. 유화작용과 용해촉진 작용의 근본적인 차이점은 마이셀에 의한 용해촉진이 용액에 용해된 것으로 간주되는 반면 유화된 방울들은 주변을 둘러싸고 있는 용액과는 분리된 상(phase)으로 간주된다는 점이다<sup>22)</sup>. 앞서서도 언급한 바와 같이 마이셀에 의한 용해도 증가는 열역학적으로 유리한 과정이나 유화작용은 두 개의 서로 섞이지 않은 액체사이의 계면을 증가시킨다는 점에서 열역학적으로 불리한 과정이다.

따라서 유화작용은 저절로는 생기지 않고 반드시

기계적인 에너지가 가해져야만 일어날 수 있다. 일단 생기더라도 기계적인 에너지의 공급이 끊어지면 열역학적으로 불안정하여 결국은 유화된 방울이 사라지고 두 액체가 완전 분리되는 방향으로 반응이 진행된다. 토양 환경에서의 유화작용의 발생은 계면활성제를 주입하고 세척수를 뽑아내는 계면활성제 용액의 순환과정 중 지하수 흐름의 난류에 의해 부분적으로 형성될 수 있다. 일단 토양 중 NAPL이 유화작용에 의해 유화된 상태로 존재하게 되면 지하수의 흐름에 의해 물질이동 (advective transport)이 이루어지기 때문에 오염물질의 유동성이 크게 증가하게 된다. 한가지 문제가 되는 것은 유화작용이 일정 정도의 혼합(또는 기계적 에너지)을 전제로 하고 있는데 현장 토양 세척에서는 이러한 혼합이 어렵기 때문에 free flowing phase 상태의 오염물질이 다량 존재하지 않은 한 유화 작용이 일어난다 하더라도 매우 제한적으로만 일어난다는 점이다. 따라서 일반적으로 유화작용의 역할은 현장 처리공정에서는 그 역할이 크지 않은 것으로 알려져 있다.

#### 2.5 표면 장력 저감

계면활성제를 오염지역에 주입하였을 때 오염물질의 유동성과 관련하여 중요한 현상 중에 하나가 바로 NAPL과 토양과의 표면 장력의 감소에 의한 NAPL의 수직적 움직임의 촉진이다. 원래 오염물질이 지표면이나 지하 저장탱크로부터 누출되는 경우 누출된 NAPL은 중력에 의해 천천히 지하로 이동하게 되는데 이 중 일부는 토양 매트릭스와의 표면장력에 의해 불포화층 토양(vadose zone) 공극중에 'ganglia'라고 하는 형태로 잔류하게 된다. 이러한 현상을 잔류성 포화(residual saturation)라고 하는데 여기에 계면활성제 용액을 주입하게 되면 토양 매트릭스와

NAPL사이의 표면장력이 낮아져 잔류성 NAPL의 수직적 움직임을 촉진시키게 된다. 이러한 현상은 불포화 토양층 중의 오염물질을 제거한다는 측면에서는 긍정적인 면이 있지만 오염물질을 이동만 시킬 뿐 회수하는 데는 별 도움을 주지 못하기 때문에 용해도 촉진에 의해 오염물질의 효율적인 제거를 전제로 하여야만 한다.

### 3. 기술 적용 사례

토양 정화에 계면활성제를 이용하고자 하는 노력은 접근 방법에 따라 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 첫 번째는 기존의 pump and treat 방법을 이용하되 계면활성제를 주입하여 토양 세척의 효율을 증가시키고자 하는 방법 (In-Situ Soil Flushing)이고 다른 하나는 계면활성제를 첨가제로 사용하여 토양의 생물학적 처리 효율을 증가시키고자 하는 방법 (Surfactant-Aided Bioremediation)이다. 하지만 현재 완료되었거나 진행 중인 현장 시험의 대부분은 soil flushing을 이용한 방법이며 계면활성제를 이용한 오염토양의 생물

학적 처리는 아직 실험실 수준이나 파일럿 규모의 연구가 대부분이다. 그림 3에서 현장 토양 세척의 전형적인 개략도를 볼 수 있다. 표 1에 이미 완료되었거나 현재 진행 중인 계면활성제를 이용한 오염토양 처리의 현장 시험 내용과 결과를 미국의 'Groundwater Remediation Technologies Analysis Center'에서 발표한 'Technology evaluation report (1996)'의 내용을 중심으로 요약하였으며 이 중 대표적인 사례들에 대해서 좀 더 구체적으로 살펴보았다 (표 2).

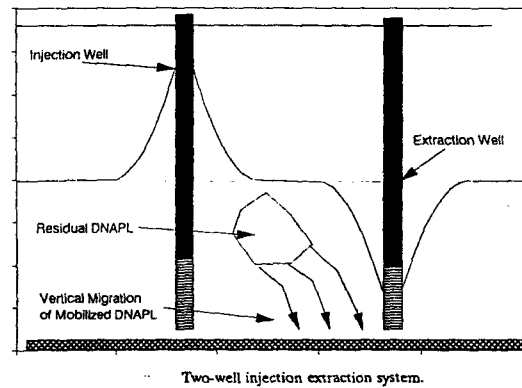


그림 3. 주입 및 회수정을 이용한 전형적인 현장 토양 세척의 개략도<sup>23)</sup>

표 1. 완성 또는 진행 중인 계면활성제를 이용한 오염토양 처리 현장 시험 연구<sup>24)</sup>

대상 지역	주오염원	공정	상태
Bordon	DNAPL PCE	surfactant flushing	완결
Corpus Christi	DNAPL carbon tetrachloride	surfactant flushing	완결
Estrie Region	NAPL hydrocarbon	surfactant flushing	완결
General Motors	oils and PCBs	surfactant flushing	완결
Thouin Sand Quarry	DNAPL, chlorinated solvents	surfactant mobilization	완결
Traverse City	PCE and aviation fuel	micelle solubilization	완결
DOE Portsmouth	DNAPL TCE and PCBs	surfactant flushing	진행중
Picatinny Arsenal	sorbed TCE	micelle solubilization	진행중
Industrial NJ Site	BTEX and chlorinated organics	surfactant flushing	
Hill AFB	NAPL JP4 and chlorinated organics		
Cell 8, OU1		middle phase microemulsion	진행중
OU2		surfactant flushing	진행중
OU2		surfactant foam flushing	예정

### 4. 기술의 현황 및 발전 방향

#### 4.1 경제성

계면활성제를 이용한 토양정화 공정에 대해서 여타공정과 비교하여 체계적으로 경제성 분석이 이루어진 예는 현재까지는 거의 없는 실정이다. 다만 DNAPL (dense nonaqueous phase liquid) 형태로 존재하는 PCE, TCE, 그리고 1,2-DCA 등으로 오염된 토양에 대해서 다양한 계면활성제를 이용한 In Situ soil flushing 공정으로 처리할 때 소요될 것으로 예상되는 비용에 대해 분석한 사례가 있다<sup>45)</sup>. 이 보고서에서는 계면활성제를 이용한 토양 정화공정이 비교적 규모가 큰 오염 지역에 적용이 될 때 경제성이 있기 위해서는 땅속으로 주입된 계면활성제의 재활용이나 회수가

필요하다는 결론을 내리고 있다. 표 3에 가상적으로 삼은 대상 지역의 특성과 이에 대한 경제성 분석결과를 요약하였다.

이 보고서에서 제시된 경제성 분석의 한계점은 계면활성제를 이용한 공정자체에 대해서만 비용이 포함되어 있고 그 외에 trace test나 현장 특성 분석, 모델링, 화학적 분석, 또 실험실 규모의 feasibility test 등에 소요되는 비용은 포함되지 않았다는 점이다. 따라서 실제 소요비용은 이 보고서에서 제시한 액수보다 상당히 높을 것으로 보인다. 이러한 문제점에도 불구하고 현재까지의 실험적 결과와 현장 시범결과에 대한 분석을 토대로 하고 있다는 점에서 현재로서는 가장 신뢰성 있는 분석으로 보인다. 계면활성제를 이용한 토양 세척공정의 운영에 있어서 가장 큰 비용요인은 계면활성제로 인한 비용으로 볼 수 있기 때

표 2. 계면 활성제를 이용한 토양세척 현장 시범 연구 사례

대상지역	Bordon Canadian Air Force Base	Coupus Christi Dupont Site	Estrie Region, Machine Shop	GM NAO R&D Center.	Thouin Sand Quarry, Quebec Canada	Traverse City Field Test
연구기간	1990.6 - 1991.8	1991.6 - 1993.2	1993 - 1994	1991	1995	1995
대상오염물 및 농도	271L PCE	Carbon Tetrachloride 1000 mg/L(지하수)	160,000 kg 이상의 cutting oil	6,000 ppm PCB 67,000 ppm 유류성분	55,000 ppm Chlorinated solvents	1000 ppm PCE, 1000 ppm jet fuel
연구개요	- 3×3×3 m <sup>3</sup> cell 모래대수층(유기탄소 0.1%) - 주입정, 추출정 각 5개 - 2% 계면활성제 14 Pore Vol. (PV) - 증기추출로 용액중 PCE 처리 및 계면활성제 재활용	- 미세모래층(유기탄소 0.028%) - 수리학적 전도율 10 <sup>-2</sup> m/sec - 6개 주입정, 1개 중앙추출정 - 1% 계면활성제	- 지면에서 2-4.3m 오염 미세모래층, 지하수면 4m - 수리전도율 10 <sup>-2</sup> m/sec - 400개의 주입/추출정 - Free Phase 회수 병행 - 실험실 규모 평가 병행 : 계면 활성제 선택, 생분해 가능성, 특성평가, 수리학적 조절	- 직경 10ft, 깊이 5ft test cell - 세척액 처리 : 오일성분 생분해 후 활성탄 흡착으로 PCB 제거 - Ultrafiltration을 이용한 계면 활성제 농축	- 4.3 × 4.3 × 2 m의 silty sand - 1개 중앙 주입정, 회수정 4개, 관측정 12개 - 1.34PV 물, 0.54 PV polymer, 0.9PV 계면활성제, 1.6PV polymer, 1.4PV 물, 미생물과 영양분 용액의 순서로 세척	- 수리전도도 높은 모래층, 오염지역 지표면 10ft 이하 - 수직관정 시스템 (VCW) 적용(동일관정의 상부로부터, 하부에서 추출) - 5ft 관정 2개 - 계면활성제용액(10×CMC) 540gal 주입
연구결과	- 상부 (PCE : 10%에서 1%) 하부 (PCE : 20%에서 3%) - 전체 PCE중 80% 회수	- 계면 활성제 흡착 및 biofouling 발생 - 12.5 PV 순환후 73gal CTET 제거	- 50일 동안 37.5 m <sup>3</sup> free phase oil 회수 - 60일 동안 8회 세척후 160,000kg의 오일 회수	- 1차 : PV 5.7 세척후 10% 오염물 회수 - 2차 : PV 2.3 세척후 14% 오염물 회수 - UF로 67%의 계면활성제 회수	- 총 86%의 잔류 DNAPL 회수 - polymer 사용 계면활성제 세척에 도움 - 추출정 중간지역 세척에 어려움	- 세척액 농도 : 원래 지하수 농도의 5-7배 - 수리학적 control을 위해서는 추출유량이 주입유량의 10-15배 이상
관련 문헌	25, 26	25 - 29	30	31 - 36	37 - 40	41 - 44



표 3. 대상 오염 지역특성 및 운전 조건 비용<sup>45)</sup>

오염 지역	넓이 5 acre, 깊이 20 ft, 토양 공극률 0.3		
오염 물질	DNAPL (같은 부피의 PCE, TCE, 1,2,-DCA)		
오염 정도	오염지역 공극 부피의 13 % (5.16, 4.46, 5.74 million lb of PCE, TCE, 1,2,-DCA)		
계면활성제	농도: CMC의 15배, 비용: \$ 1 per lb,		
계면 활성제 재활용 방법	Air Strip/ Incineration		
운전 기간	7년		
고정 비용	총 3,570 (단위 \$1,000)	주입/취수정: 570, 계면 활성제 재활용: 1,000 DNAPL 최종처리: 1,250 기타: 750	
연간 운전비용	총 940 (단위 \$1,000)	계면 활성제: 100 노동력: 100 유지비: 180	연료 및 전기: 125 기타재료: 470

문에 계면활성제의 회수를 고려하지 않을 때 전체비용은 대략적으로 정화에 필요한 계면활성제의 양에 비례하는 것으로 볼 수 있으며 계면활성제의 소요량은 오염지역에 존재하는 NAPL 오염물질의 양에 비례한다. 이러한 추산은 계면활성제를 회수하여 재활용하는 경우에도 적용될 수 있다. 왜냐하면 현 단계의 계면활성제 회수와 재사용을 위한 기술 수준과 시설비, 부대비용등을 감안 할 때 계면활성제 재활용의 경제적 이점은 있다하더라도 그리 크지 않을 것으로 보이기 때문이다. 계면활성제의 현재 시가는 상업용으로 대량 구매시에 대략적으로 \$ 1 - 2/lb 수준이다. 만약에 보다 효과적이고 실제적인 계면활성제가 개발된다면 계면활성제로 인한 소요비용은 저감될 수 있다. 왜냐하면 계면활성제 자체의 값이 일정하다고 볼 때 일정량의 NAPL을 제거하기 위하여 필요한 계면활성제의 양이 줄어들 수 있기 때문이다. 계면활성제를 이용한 토양 세척공정과 관련하여 소요비용을 산정할 때 포함되어야 할 항목들을 설계비용, 시설비용, 운전비용 등으로 나누어 요약해 보면 다음과 같다<sup>24)</sup>.

▷ 설계 비용

- 실험실 규모의 연구 및 적용성 조사
- 오염현장에 대한 tracer 시험, 기타 평가를 위한 시험
- 오염지역 특성조사(일반적 특성조사 + 계면활성제 적용을 위한 특성 조사)

▷ 시설 비용

- 계면활성제 용액 주입과 회수를 위한 관정과 펌프
- 계면활성제 및 오염물 누출을 막기 위한 차수막 건설 (필요시)
- 계면활성제의 농축 및 회수 시설
- 세척된 오염물질의 처리를 위한 시설

▷ 운전비용

- 계면활성제
- 관정 운전 (계면활성제 주입 및 세척수 회수를 위한 취수)
- 계면활성제 농축 및 회수를 위한 운전비용
- 전력 사용량
- 유지 및 보수

- 인건비

#### 4.2 법적 요건 및 관련사항

토양 정화를 위한 계면활성제의 응용하는데 있어 가장 큰 장애중의 하나가 바로 법적 제약인데 이와 관련하여 크게 두 가지를 살펴 볼 수 있다. 첫째는 계면활성제의 주입과 관련된 법적 문제이고, 다른 하나는 계면활성제를 이용한 토양 세척이 정화 기준치를 만족시키는 데 얼마나 유용한가의 문제이다. 첫 번째 문제는 토양 세척을 위해서 계면활성제를 땅속으로 주입하는 것이 오염방지를 위하여 관정을 통한 유기물의 지하 주입을 규제하는 기존 법규와의 상충된다는 점이다. 미국의 경우에 있어서는 Underground Injection Control (UIC)에 의해 특별한 허가 없이는 관정을 통한 어떠한 액체의 주입도 금지하고 있기 때문에 계면활성제의 현장 적용의 큰 장애가 되어왔다. 허가를 얻기 위해서는 계면활성제 주입시 주변 환경에 끼치는 영향이 장기간 동안 문제가 될 정도가 아니라는 것을 보여야 하는데 이것 또한 결코 쉬운일은 아니었다. 하지만 1996년 EPA에서는 계면활성제의 현장 적용을 위한 길을 열어놓았는데 그 논지는 UIC의 본래 취지가 지하의 상수원을 보호하기 위한 것이며 유해물질로 오염된 지역의 지하수는 상수원으로 사용할 수 없기 때문에 UIC에 의한 보호대상이 아니라는 것이었다<sup>46)</sup>. 하지만 어떤 경우에도 생분해 되지 않거나 독성이 있는 계면활성제의 사용은 제한되고 있다. 다른 한편 계면활성제 주입과 관련된 법적 논란을 최소화하기 위하여 독성이 없는 생분해성 계면활성제를 사용하거나 미생물의 분비물을 이용한 생물학적 계면활성제의 사용에 관한 연구도 진척되어 왔다. 현재 우리나라에서는 관정을 통한 액체의 주입과 관련된 구체적인 법규는 없지만 어떤 식으로든 주무관청이

나 지방자치체의 허가를 받는 과정이 필요할 것으로 보이며 이 때 계면활성제 주입으로 인한 잠재적 부작용보다 계면활성제 활용으로 인한 긍정적 효과가 훨씬 크다는 점을 보일 수 있는 자료와 데이터 베이스가 필요할 것이다.

계면활성제를 이용한 오염지역 정화공정의 적용과 관련하여 또하나의 중요한 법적 사항은 바로 오염지역 정화 목표의 달성 여부이다. 다른 현장 정화공정이 그러하듯이 계면활성제를 이용한 현장 토양세척의 경우 토양 중 농도를 기준으로 한 정화 기준치를 맞춘다는 것은 불가능하지는 않더라도 현실적으로 매우 어려울 것으로 보인다.

특히 대부분의 현장 오염지역이 오염된 지 상당기간이 경과한 것으로 보이는 바 이러한 경우에는 풍화(weathering)나 'aging' 효과로 인해 오염물질이 토양 중에 고착되어 좀처럼 쉽게 이동화되지 않기 때문에 오염치를 기준치 이하로 내리는 것이 쉽지 않다.

결국 오염물질의 100% 세척이라는 것은 가능하지 않으며 현실적으로 제한된 시간내에 '세척 가능한 부분'과 '세척가능하지 않은 부분'으로 나누어지는데 현장 오염토양의 경우 세척가능하지 않은 부분의 농도가 정화 기준치보다 높은 경우가 많다는 점이다. 기존의 토양 중 오염농도 위주의 정화목표만을 기준으로 본다면 계면활성제를 이용한 토양세척은 그리 효율적인 기술이라고 볼 수 없다.

하지만 미국에서의 '위해성에 근거한 정화 여부 및 목표 설정'(risk-based corrective action)이라는 최근의 추세는 기존의 이 기술의 한계를 제거하는데 큰 도움이 되고 있다. 즉 계면활성제로도 '세척이 가능하지 않은 부분'은 지하수로 녹아 나오지 않기 때문에 위해성이 거의 없는 것으로 볼 수 있으며 '세척가능한 부분'에 정화의 주안점이 두어지기 때문이다.

우리나라에서는 현재 토양오염과 관련된 기준은 토양 중 농도기준으로만 되어 있기 때문에 현재로서는 계면활성제를 이용한 현장 토양세척기술의 적용에 장애가 될 것으로 보이나 결국은 위해성 관리를 위한 규정(용출기준 또는 인근 지하수 기준)으로 보완되어 나갈 것으로 보이기 때문에 이 기술의 적용에 대한 근본적인 장애는 되지 않을 것으로 보인다.

### 4.3 기술적 제약

표 1 에서도 볼 수 있듯이 계면활성제를 이용한 오염지역 복원에 대한 최초의 현장시험이 끝난지 이제 6-7년도 되지 않은 상황이다.

현재 이 처리 공정이 광범위하게 사용되는데 있어 가장 큰 장애가 되는 것은 이 정화공정에 대한 또는 공정의 실제적 유용성에 대한 정보가 매우 적고 실제로 적용할 전문가가 매우 제한되어 있다는 점이다.

여타의 In situ 공정에서도 마찬가지지만 계면활성제를 이용한 토양세척은 특히 여러분야의 전문가를 필요로 하는 복합적 기술 분야(multi-disciplinary technology)로서 고도기술중의 하나로 볼 수 있다.

이 기술은 비교적 새로운 기술이고 또 기술의 적용성과 설계, 최적화 등이 오염지역의 특성이나 오염물질의 종류에 따라 좌우되기 때문에 표준적인 설계 기준이나 모델이 개발되지 못하고 있다. 예를 들어 수천가지의 상업화된 계면활성제중에서 어떤 계면활성제를 선택할 것인가 하는 것도 주어진 가이드라인에 따라 그냥 결정하는 것이 아니라 실험실 규모에서부터 현장시험에 이르기까지의 일련의 과정을 통해서 결정되어야 한다. "어떤 계면활성제가 가장 효과적인가?", "세척수내의 계면활성제를 오염물질과 분리/회수하기 위하여 어떤 기술을 이용해야 하는가

?", "토양에의 흡착에 의해 얼마나 많은 계면활성제가 손실될 것인가?", "지하토양의 비균일성으로 인한 문제는 어떻게 해결해야 할 것인가?" 등의 가장 기본적인 질문들에 대해서도 현재로서는 일반화된 답을 구하기가 어려운 상황이다.

### 4.4 발전 방향 및 전망

계면활성제를 이용한 오염지역 정화기술은 그동안의 이 분야에 대한 많은 관심과 연구에도 불구하고 아직도 실제 오염지역을 정화하는데 상업적으로 적용된 예가 없을 정도로 아직도 완성되지 않은 기술이다. 현재까지의 현장 시험들도 주로 기술의 적용성 평가나 연구목적으로 이루어져 왔지 다른 기술들에 비해 그 상업적 유용성이 검증된 적은 없다. 상업화가 늦어지는 요인들을 살펴보면 먼저 현장 규모로 이 기술을 적용하기에는 아직 실제적인 정보나 데이터 베이스가 부족하다는 점을 들 수 있다.

아직까지 기술의 적용에 있어서의 일반화된 설계기준이나 운전기준이 없고 따라서 특정조건에서 운전하였을 경우 그 결과에 대한 예측이 매우 어렵게 된다. 이 것은 기본적으로 계면활성제를 이용한 정화기술이 오염지역의 특성에 따라 많은 영향을 받으며 한 지역에서의 적용 결과를 일반화해서 다른 지역에 적용하기가 어렵기 때문이다.

또 다른 요인을 보면 계면활성제 주입으로 인한 잠재적 부작용에 대한 우려를 들 수 있다.

계면활성제 주입에 따른 법적인 문제는 차치하더라도 토양에 잔류하는 계면활성제에 의한 잠재적 환경 영향과 그로 인한 책임문제, 또 계면활성제 주입이 오염물질의 확산을 야기할 수 있는 가능성에 대한 우려 등이 기술의 상업화를 저해하고 있는 것으로 보인다.

이러한 우려는 결국 이 기술의 경제성을 낮추

는 방향으로 작용하게 되는데 즉 토양 환경 하에 서의 계면활성제의 거동과 운명에 대한 연구가 필요하게 되고 또 계면활성제에 의한 오염물의 확산이 일어나지 않음을 확인하기 위한 보다 자세한 수문지질학적 특성조사, trace 시험등이 필요하기 때문이다.

세 번째 요인으로 들 수 있는 것이 가격 경쟁력이다.

즉 이 기술의 가격 경쟁력이 위에서 열거한 것과 같은 제한점을 극복할 수 있을 정도로 여타 기술들보다 높아야 하는데 현실은 여타의 현장 정화 기술들에 비해 가격 경쟁력이 비슷하거나 오히려 뒤진다는 점이다.

다른 한편 이러한 제한점에도 불구하고 계면활성제를 이용한 오염지역 정화기술에 대한 관심과 연구가 계속되고 있는데 그 이유는 우선 여타의 현장 정화 공정은 정화기간이 너무 길다는 단점이 있는 반면 계면활성제를 적용하면 이 정화기간을 대폭 단축시킬 수 있다는 가능성이다.

비록 아직까지는 잠재적 가능성의 측면이 강하기는 하지만 정화에 필요한 시간의 단축은 단순히 경제성으로만 따질 수 없기 때문에 이러한 측면은 계면활성제를 이용한 정화기술의 큰 장점으로 볼 수 있다. 또 다른 이유로는 특정 오염물질로 오염된 지역의 경우 특별한 대안이 없다는 점을 들 수 있다. 특히 TCE, PCE, PCB 등의 DNAPL로 오염된 지역의 경우 이러한 물질들이 물보다 무거워 지하수면 아래로 가라앉기 때문에 Ex-Situ 처리 기법을 이용하기가 어려우며 물에의 용해도가 낮아 지하수 처리에 근거한 정화 기술들의 적용도 어렵다.

한편 이러한 물질들은 휘발성 또한 높지 않아 air sparging 등의 기체를 이용한 정화기법도 한계가 있다. 즉 오염원인 NAPL pool을 직접적으로 제거할 수 없기 때문에 어떤 식으로든 지하수를 통해서 처리하게 되는데 여기서 오염물질의

용해도와 용해속도를 높이는 것이 최대의 관건이 되며 이런 측면에서 계면활성제의 사용이 상대적으로 장점을 가질 수 있다.

계면활성제를 이용한 현장 토양 세척기술의 이러한 현실적인 한계점과 잠재적 가능성을 종합적으로 검토해 볼 때 이 기술을 오염지역에 일반적으로 적용할 수 있는 기술로 보기는 어려우며 특정 조건, 특정 지역에 대해서 상대적인 장점을 가질 수 있을 것으로 보인다. 이 기술에 대한 앞으로의 발전방향에 대해 좀 더 구체적으로 제시해 보면 다음과 같다.

- 1) 계면활성제를 이용한 오염지역 정화기술은 대규모 지역의 적용보다는 소규모 지역의 적용이 유리하며 여타 기술에 비해 상대적인 장점을 갖기 위해서는 저 농도로 오염된 지역보다는 오염물질 부하량이 많은 지역의 적용이 적합할 것으로 보인다. 왜냐하면 계면활성제의 주입과 회수를 효율적으로 관리하기 위해서는 제한된 지역의 적용이 유리하며 또 고농도로 오염된 지역에 적용할 때 단위 계면활성제 사용량에 대한 오염물 제거효율을 극대화 할 수 있기 때문이다.
- 2) 계면활성제를 적용하는데 있어서는 저휘발성, 불용성 물질일수록, 그리고 맹독성 물질일수록 그 상대적인 장점이 크다고 할 수 있다. 또한 물보다 가벼운 LNAPL 물질보다는 다른 정화기법을 적용하기가 어려운 DNAPL 오염물질을 처리하는데 더 효율적이라고 할 수 있다.
- 3) 계면활성제를 이용한 정화기법이 좀 더 일반적으로 활용되고 상업화되기 위해서는 환경적인 부작용은 적으면서도 세척효율은 높은 좀 더 효율적인 계면활성제의 개발과 세척액으로부터 오염물질과 계면활성제를 분리/회수하거나 오염물질만을 선별적으로 제거할 수 있는

기술개발이 필요하다.

- 4) 현 단계에서의 기술적 장애, 즉 설계 및 운전 기준과 결과 예측의 불확실성 문제를 해결하기 위해서는 좀 더 많은 현장 시험이 필요하며 기존의 현장 시험결과들로부터 좀 더 일반적인 결론들을 도출해 내는 것이 필요하다. 계면활성제를 이용한 정화 기법은 오염물질의 용해도 증가(solubilization), 유화작용(emulsification), 표면 장력 저감(surface tension reduction) 등의 복합적 메커니즘과 계면활성제의 토양에의 흡착, 계면활성제와 유동화된 오염물질의 생분해 등 매우 복잡한 과정들을 동반하기 때문에 이론적인 예측이나 모델링보다는 현장 적용을 통한 사례분석과 데이터 분석을 통해 실제 적용에 필요한 보다 일반적인 가이드 라인을 설정할 수 있을 것으로 보인다.
- 5) 계면활성제를 활용하되 기존의 접근방법에서 벗어나 좀더 다양한 적용노력이 필요하다. 즉 기존의 계면활성제 주입을 통한 오염물질의 유동화이외에도 양이온 계면활성제를 토양에 흡착시켜 오염물질의 확산을 억제하는 방법, 계면활성제로 코팅된 점토(organo-clay 또는 surfactant-modified clay)를 이용하여 지하수 중 오염물질을 제거하는 방법등 다양한 활용 방법에 대한 검토가 필요하다. 특히 계면활성제를 이용한 정화기법을 여타의 생물학적 처리나 화학적 처리기법에 연결하여 정화 효율을 극대화하는 방안 등에 대한 연구가 필요하다.

계면활성제를 이용한 토양정화 기술의 미래는 장미빛도 아니고 그리 비관적이지도 않다. 현 단계에서 이 기술의 일반적 적용을 제한하고 있는 요인들은 가까운 장래에 해결될 것으로 보기는 어렵다. 결국 이 기술은 일반화된 기술로의 발전

가능성보다는 제한된 적용 범위내에서 그 유용성을 인정받을 가능성이 높다. 기술의 구체적인 적용범위는 어느 정도의 기술발전과 경험축적을 통해 좀더 명확해 질 것으로 보이며 제한된 범위 내에서 상업화도 가능하리라고 본다. 한편 유해물질로 오염된 지역의 복원과 관련된 현재의 추세, 즉 위해성에 근거한 정화기준 설정 및 자연정화(natural attenuation)에 대한 강조 등의 경향은 계면활성제를 이용한 정화기술에 있어서는 유리하게 작용할 것으로 보인다. 좀 더 구체적으로는 단기적 토양세척(soil flushing)을 통해 오염물질 중 세척가능한 부분을 우선 제거하고 잔류하는 부분에 대해서는 장기적으로 자연정화에 맡기며 모니터링만을 수행하는 시나리오를 들 수 있다. 이러한 접근 방법은 잔류 오염물의 제거에 많은 시간과 비용이 소요되는 현장 토양세척의 약점을 극복하여 경제성을 크게 향상시킬 수 있는 가능성이 있다.

## 참 고 문 헌

- 1) Rosen, M.J. (1989). Surfactant and Interfacial Phenomena., chap.3-4, 2nd ed., John Willy & Sons, Inc., New York, NY.
- 2) Tanford, C. (1980). The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes, chap.1, 2nd ed., John Willy & Sons, Inc., New York, NY.
- 3) Edwards, D.A., Rothy, R.G. and Liu, Z. (1991). Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions. Environ. Sci. Technol., 25, 127-133
- 4) Stearns, R.S., Oppenheimer, H., Simons, E and Harkins, W.D. (1947). J. Chem. Phys., 15, 496-507

- 5) Almgren, M.A., Grieser, F. and Thomas, J.K. (1979). Dynamic and Static Aspects of Solubilization of Neutral Arenes in Ionic Micellar Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 279-291
- 6) Jafvert, C.T. (1991). Sediment- and Saturated-Soil-Associated Reactions Involving an Anionic Surfactants (Dodecylsulfate). 2. Partitioning of PAHs. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1039-1045
- 7) Ismail, A.A., Gouda, M.W., and Motawi, M. M. (1970). Micellar Solubilization of Barbiturates I: Solubilities of Certain Barbiturates in Polysorbates of Varying Hydrophobic Chain Length. *J. of Pharm. Sci.*, 59, 220-224
- 8) Barry, B.W. and El Eini, D.I.D. (1976). Solubilization of Hydrocortisone, Dexamethasone, Testosterone and Progesterone by Long-Chain Polyoxyethylene Surfactants. *J of Pharm, Pharmacol.*, 28, 210-218
- 9) Saito, H. and Shinoda, K. (1967). The Solubilization of Hydrocarbons in Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 24, 10-15
- 10) Kile, D.E. and Chiou, C.T. (1989). Water Solubility Enhancement of DDT and Trichlorobenzene by Some Surfactants below and above the Critical Micelle Concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 832-838
- 11) Diallo, M.S., Abriola, L.M. and Weber Jr., W.J. (1994). Solubilization of Nonaqueous Phase Liquid Hydrocarbons in Micellar Solutions of Dodecyl Alcohol Ethoxylates. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1829-1837
- 12) Saito, S. (1967). Solubilization Properties of Polymer-Surfactant Complexes. *J. Colloid Interface Sci.* 24, 227-234
- 13) Tokiwa, F. (1968). Solubilization Behavior of Sodium Dodecylpolyoxyethylene Sulfates in Relation to Their Polyoxyethylene Chain Lengths. *J. Phys. Chem.*, 72, 1214-1217.
- 14) Liu, Z., Laha, S. and Luthy, R.G. (1991). Surfactant Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds in Soil-Water Suspensions. *Wat. Sci. Tech.*, 23, 475-485.
- 15) Valsaraj, K.T. and Thibodeaux, L.J. (1989). Relationships Between Micellar-Water and Octanol-Water Partitioning Constants for Hydrophobic Organics of Environmental Concern. *Wat. Res.*, 23, 183-189
- 16) Yeom, I.T. and Ghosh, M.M. (1993). Surfactants in Mobilizing Soil-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Nonionic Surfactants. *Proceedings CSCE-ASCE National Conference on Environmental Engineering (NCEE)*, 1342-1352, Montreal, Canada
- 17) Edwards, D.A., Adeel, Z. and Luthy, R.G. (1994). Distribution of Surfactant and Phenanthrene in a Sediment/Aqueous System. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1550-1560
- 18) Sun, S., Inskeep, W.P. and Boyd, S.A. (1995). Sorption of Nonionic Organic Compounds in Soil-Water Systems Containing a Micelle-Forming Surfactant. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 903-913
- 19) Vigon, B.W. and Rubin, A.J. (1989). Practical Considerations in the Surfactant-Aided Mobilization of Contaminants in Aquifers, *J. Water Poll. Control Fed.*, 61,1233-1240
- 20) Jafvert, C.T., Van Hoof, P.L., and Heath, J. K. (1994). Solubilization of Nonpolar Compounds by Nonionic Surfactant Micelles.

- Wat. Res., 28, 1009-1017
- 21) Abdul, A.S., Gibson, T.L. and Rai, D.N. (1990) Selection of Surfactants for the Removal of Automatic Transmission Fluid from Sandy Aquifer Materials. *Ground Water*, 28, 920-926
  - 22) Attwood D. and Florence, A.T. (1983). *Surfactant Systems; Their Chemistry, Pharmacy and Biology*. Chap 5, Chapman and Hill, Inc., New York, NY
  - 23) Chen, Y, Chen, L.Y., and Knox, R.C. (1995) "Modeling the effectiveness of Innovative Measures for Improving the Hydraulic Efficiency of Surfactant Injection and Recovery Systems", In *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*, Sabatini et al., eds. American Chemical Society, Washington D. C.
  - 24) Groundwater Remediation Technology Analysis Center (GWRTAC), 1996. *Technology Evaluation Report; Surfactant/Cosolvents*
  - 25) Fountain,John; Hodge,D., "Project summary: Extraction of organic pollutants using enhanced surfactant flushing: Initial field tests, Part 1," NY State Center for Hazardous Waste Management, February, 1992.
  - 26) Fountain, John; Waddell-Sheets, Carol ; Lagowski, Alison; Taylor, Craig; Frazier, Dave; Byrne, Michael. "Chapter 13: Enhanced removal of dense nonaqueous-phase liquids using surfactant," in *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation: Emerging Technology*, ACS Symposium Series 594, Dave A. Sabatini, Robert C. Knox, and Jeffrey H. Harwell, eds., 1995
  - 27) Fountain,John., "Project summary: Extraction of organic pollutants using enhanced surfactant flushing, part II," NY State Center for Hazardous Waste Management, November 1992
  - 28) Fountain,J.C. Waddell-Sheets, C., "A pilot field test of surfactant enhanced aquifer remediation: Corpus Christi, Texas," Extended Abstract from ACS symposium in Atlanta Georgia, September 27-29, 1993
  - 29) Fountain,J.C. "A pilot scale test of surfactant enhanced pump and treat," in *Proceedings of Air and Waste Management Association's 86th Annual Meeting*, Denver, Colorado, June 13-18, 1993.
  - 30) Ross, Arnold; Boulanger, Charles; Tremblay, Charles, "In situ remediation of hydrocarbon contamination using an injection-extraction process," *Remediation Management*, March/April, pages 42-45, 1996
  - 31) Abdul,A.S.; Gibson,T.L., "Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyls from sandy materials," *Environ. Sci. and Technol*, 25:565-670, 1991.
  - 32) Ang,C.C.; Abdul,A.S., "Aqueous surfactant washing of residual oil contaminated from sandy soil," *Ground Water Monitoring Review*, 11:121-127, 1991.
  - 33) Ang,C.C.; Abdul,A.S. "A laboratory study of the biodegradation of an alcohol ethoxylate surfactant by native soil microbes," *J. of Hydrology*, 138:191-209, 1991.
  - 34) Abdul,A.S.; Gibson,T.L., Ang,C.C., Smith.J. C.; and Sobczynski,R.E. "In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and

- oils from a contaminated site," *Ground Water*, 30:219-231, 1992.
- 35) Abdul, A.S.; Ang, C.C., "In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated field site: Phase II pilot study," *Ground Water*, 32: 727-734, 1994.
- 36) Ang, C.C., Abdul, A.S., "Evaluation of an ultrafiltration method for surfactant recovery and reuse during in situ washing of contaminated sites: Laboratory and field studies," *Ground Water Monitoring and Remediation*, 1994.
- 37) Martel, Richard; Gelines, Pierre; Desnoyers, Jacques E.; Masson Anne, "Phase diagrams to optimize surfactant solutions for oil and DNAPL recovery in aquifers," *Ground Water*, 31:789-800, 1993
- 38) Martel, Richard; Gelines, Pierre; Laurent Saumure, "In situ recovery of DNAPL in sand aquifer: clean-up test using surfactants at Thouin Sand Quarry," presented at the 5th Annual Symposium on Groundwater and Soil Remediation, Toronto Canada, Oct. 2-6, 1995.
- 39) Martel, Richard; Gelines, Pierre, "Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers," *Ground Water*, 34: 143-154, 1996.
- 40) Martel, Richard; Gelines, Pierre, "Residual diesel measurement in sand columns after surfactant/alcohol washing," *Ground Water*, 34:162-167, 1996.
- 41) Knox, Robert C.; Sabatini, David A.; Harwell, Jeffrey H.; West, Candida C.; Blada Frank; Griffin, Chri; Wallick, David; Quencer, Lisa, "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.
- 42) Sabatini, D.A.; Knox, R.C.; Harwell, J.H.; Soerens, T.S.; Chen, L.; Brown, R.E.; West C. C., "A field demonstration of surfactant injection and recovery for subsurface remediation: I. Laboratory and modeling studies," in review, *Ground Water*, submitted February 22, 1996.
- 43) Knox, R.C.; Sabatini, D.A.; Harwell, J. H.; Brown, R. E.; West C.C., Blaha, F., Griffin, S., "A field demonstration of surfactant injection and recovery for subsurface remediation: II Field demonstration results," in review, *Ground Water*, submitted February 22, 1996.
- 44) Sabatini, D.A.; Knox, R.C.; Harwell, J. H. eds. *Surfactant enhanced Subsurface Remediation: Emerging Technologies*, ACS Symposium Series, number 594, American Chemical Society, Washinton, D. C., 312 pages, 1995
- 45) Krebs-Yuill, B., Harwell, J. H., Sabatini, D. A., and Knox, R.C. (1995). *Economic Considerations in Surfactant Enhanced Pump-and-Treat Design*, In *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*, Sabatini et al., eds. American Chemical Society, Washington D.C.
- 46) U.S. EPA Technology Innovation Office, 1996. *State Policies Concerning the Use of Injectants for In Situ Groundwater Remediation*, EPA-542-R-96-001