

Surfactant washing에 의한 토양 내의 유기물 제거에 관한 연구

I. 탄화수소로 오염된 토양의 정화

임 종 주

동국대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 11월 18일 접수, 1997년 4월 24일 채택)

Surfactant Washing of Organics from a Contaminated Site I. Clean Up of Hydrocarbon Contaminated Soils

Jong-Choo Lim

Dept. of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
(Received November 18, 1996, Accepted April 24, 1997)

요 약 : 본 연구에서는 비이온성 계면활성제를 사용하여 오염 토양 내의 탄화수소 유기물을 정화하는 데 있어서 필수적인 최적의 비이온성 계면활성제에 대한 조건을 도출하고자 하였다. 이를 위하여 비이온성 계면활성제, 물, 탄화수소로 이루어진 3성분 계에 대하여 특정 탄화수소 유기물이 계면활성제에 의하여 최대 가용화될 수 있는 조건을 계면활성제 친수성 기의 변화에 따라 측정하고 비이온성 계면활성제 용액과 탄화수소 사이의 계면장력을 측정하였다. 이런 결과들을 바탕으로 실제 회분식 surfactant washing 실험을 수행한 결과 탄화수소의 유기물은 PIT(Phase Inversion Temperature)에서 생성되는 middle-phase microemulsion에 최대 가용화될 수 있었으며, 비이온성 계면활성제 $C_{12}E_5(C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_5H)$ 를 사용했을 경우 $C_{12}E_5$, 물, n-hexadecane으로 이루어진 3성분 계의 PIT에 해당하는 52°C에서 n-hexadecane이 73.4% 제거되었으며, 반면에 PIT보다 낮은 25°C와 PIT보다 높은 60°C에서의 n-hexadecane 제거율은 각각 57.1%, 57.0%를 나타내었다. 이와 같이 PIT조건에서 n-hexadecane이 최대 가용화되는 것은 계의 소수성-친수성이 균형을 이룸으로 인하여 유기물이 가용화되는 속도가 매우 빠를 뿐 아니라 middle-phase microemulsion과 excess oil phase 사이에 존재하는 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ dyne/cm의 매우 낮은 계면장력때문인 것을 알 수 있었다.

Abstract : The objective of this study was to find optimum nonionic surfactants for the clean up of soils contaminated by hydrocarbon oils. PIT(phase inversion temperature) measurements in ternary systems containing pure hydrocarbons, pure nonionic surfactants, and water were carried out and interfacial tensions were measured as a function of time for n-hexadecane oil drops brought into contact with various mixtures of nonionic surfactant and water. Batch surfactant washing experiments were performed based on the measurement results of PIT and interfacial tension and the results showed that maximum removal of n-hexadecane occurred at the PIT of the system. For the $C_{12}E_5(C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_5H)$ system, maximum n-hexadecane removal of 73.4% occurred at the PIT of 52°C. In contrast, n-hexadecane removal at 25°C and at 60°C, each corresponding to the conditions of below PIT and above PIT of the system, was found to be 57.1% and 57.0% respectively. The maximum removal of a hydrocarbon at the PIT of a system, where the hydrophilic and hydrophobic properties are balanced, was found to be due to the existence of high oil solubilization into a middle-phase microemulsion and ultralow interfacial tensions of the order of 10^{-2} to 10^{-3} dyne/cm between middle-phase microemulsion and excess oil phase.

1. 서 론

최근 도시 및 공업단지의 급격한 확산에 의한 산업 인구의 폭발적 도시 집중화 현상은 생활 하수 및 폐수의 양적 증가와 더불어 수질오염의 근원이 되는 유기용제, 합성유기화합물, 중금속 등의 함량을 급속히 증가시켜 상수원의 수질 저하를 가속화시키고 있다. 또한 비료와 농약의 과량 사용에 의존하게 된 농사 문화도 수질오염을 악화시키고 표피수 뿐만 아니라 토양까지도 오염시키는 근원으로 작용하고 있고 이와 같은 상수원 또는 용수원의 수질오염은 생활 문화의 획기적 변화가 없는 한 향후에도 지속적으로 악화되어질 것으로 전망되고 있다.

특히 요사이 일어나고 있는 지하수의 무분별한 개발이나 공장에서 무단으로 배출되는 유기용매 외에도 저유소에서 보관하고 있는 유류의 유출 등은 토양의 오염을 야기시키는 중요한 원인으로 작용하고 있다. 이와 같은 액체 및 고체 폐기물로 인한 토양 오염은 초기 단계에서는 가스나 방울 상태로 불포화된 토양의 공극 사이에 끼어 있으나 오랜 기간에 걸쳐 중력에 의하여 하부로 이동하여 장기적으로 토양 밑에 위치한 지하수원의 오염에까지 이르게 하며, 특히 토양 내의 물과 섞이지 않는 유기용매 및 유류 오염원(non-aqueous phase liquids, NAPLs)은 보편적인 오염 정화 방법인 양수법(pumping method)으로는 효과적으로 제거되지 않고 공극사이에 지속적으로 남아 있게 된다. 이들 불용성 유기오염원들은 인체에 해를 끼치는 유독성 물질일 뿐 아니라 이러한 토양의 오염으로 인한 지하수의 오염은 급속한 급수 인구의 증가와 더불어 원수의 확보가 매우 한정되어 있는 국내의 현실을 감안할 때 매우 심각한 문제이며 따라서 미래의 수원으로서의 지하수의 오염을 야기시키는 토양의 오염을 완전히 제거 정화할 수 있는 기술의 개발이 긴급히 요망되고 있다.

국내에서는 '94년말에 토양환경보존법을 제정하고 '96년부터 법이 시행되고 있으나 이러한 유류 화합물들을 토양오염물로 인식한 정화처리법에 관한 연구는 거의 전무한 반면 선진국에서는 이미 이들에 대한 각종 정화 방법들이 연구되어져 왔다[1]. 토양오염물을 제거하는 대표적인 방법으로는 생화학적 방법(biochemical remediation), 계면활성제를 이용한 세척(surfactant washing), 진공추출(vacuum extraction), 전기삼투(electro-osmosis), 차폐저장법(containment), 열적처리법(thermal treatment, steam injection) 등이 있으며 특히 surfactant washing 법이 극히 소량의 계면활성제로도 토양오염물의 효율적

인 제거가 가능하며 사용한 계면활성제는 적은 에너지를 가하여 회수가 가능하고 비교적 적은 비용으로 고농도의 최종 처리물을 얻을 수 있는 장점들로 인하여 유망한 토양정화법의 하나로 부각되고 있다[1].

Surfactant washing은 EOR(enhanced oil recovery)에서 water-flooding 후에 토양에 남아 있는 오일을 회수하기 위하여 개발된 surfactant flooding을 응용한 것으로, surfactant flooding은 토양 내의 작은 기공(pore)에 작용하는 큰 모세관 압력(capillary pressure)으로 인하여 토양의 작은 기공에 갇혀 있는(trapping) 오일을 계면활성제를 사용하여 오일과 물 사이의 계면장력(interfacial tension, IFT)을 감소시킴으로써 오일을 토양 내의 작은 기공으로부터 이동화(mobilization)하게 하여 회수하도록 한 방법이다. 최근의 surfactant washing에 관한 연구결과들에 의하면 토양 내의 유기물 제거는 임계마이셀농도(critical micelle concentration, CMC) 이상에서 형성되는 일반적으로 50개 내지 150개의 계면활성제 단분자로 이루어진 구형 또는 타원형의 자발적인 분자집합체인 마이셀(micelle)에 의한 유기물의 가용화(solubilization)와 오일과 물 사이의 계면장력 감소에 의하여 일어난다고 설명되어 왔다[2-6]. 그러나 계면활성제에 의한 토양 내의 유기물 제거를 단지 계면활성제 집합체인 마이셀에 의한 것으로만 국한하였으며, surfactant washing을 토양 내의 오염물질 제거에 적용하기 위해서 선행되어야 할 특정 오염물질에 대한 최적의 계면활성제에 관한 연구는 전무한 상태이다.

최근의 비이온성 계면활성제를 포함한 계(system)의 상평형(phase equilibrium) 및 동적거동(dynamic behavior) 연구결과들에 의하면 유기물들은 PIT(phase inversion temperature)에서 생성되는 middle-phase microemulsion에 최대의 양이 가용화될 수 있음이 알려졌다[7-10]. PIT는 비이온성 계면활성제, 물, 유기물로 이루어진 3성분계(three-component system)가 middle-phase microemulsion, excess water와 excess oil로 이루어진 3상(three phase)이 존재하는 평형 조건하에서 middle-phase microemulsion이 같은 부피의 물과 유기물을 가용화하는 온도를 의미한다. 특히 PIT에서는 계의 소수성-친수성이 균형을 이룸으로 인하여 유기물이 가용화되는 속도가 매우 빠를 뿐 아니라 middle-phase microemulsion과 excess oil phase 사이에 존재하는 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ dyne/cm 정도의 매우 낮은 계면장력으로 인하여 많은 양의 유기물이 middle-phase microemulsion에 가용화될 수 있다. 이는 PIT에서 존재하는 middle-phase microemulsion이 매우 작은 계면장력과 빠른 가용화 속

도로 인하여 토양 내의 유기물들을 제거하는 데 있어서 기존의 알려진 마이셀보다 더욱 효과적일 수 있다는 것을 의미한다.

따라서 본 연구에서는 비이온성 계면활성제, 물, 특정 유기물로 이루어진 3성분계의 상평형 실험을 통하여 특정 유기물이 middle-phase microemulsion에 최대가 용화될 수 있는 PIT를 계면활성제 친수성 기의 변화에 따라 측정하고 아울러 비이온성 계면활성제 용액과 특정 유기물 사이의 계면장력을 측정하였다. 또한 PIT 및 계면장력 측정을 통하여 얻은 결과를 바탕으로 실제 회분식(batch) surfactant washing 실험을 수행하여 특정 유기물에 대한 최적의 비이온성 계면활성제에 대한 조건을 확립하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에서 사용한 토양은 모래와 화강토로, 토양에 섞여 있는 불순물들을 제거하기 위하여 실험 전에 토양을 증류수에 넣고 계속 물을 갈아주면서 60~70 °C에서 3~4시간 동안 끓여 준 후 증류수로 몇 차례 세척하고 120 °C의 오븐에서 건조시킨 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다. BET 방법(N_2 흡착)을 이용하여 측정한 각 토양의 표면적과 mercury porosimeter(Micromeritics, Autopore II 9220)를 사용하여 측정한 평균기공크기 등을 Table 1에 나타내었다.

본 실험에서 유기오염물로 사용한 n-hexadecane (nC_{16}), n-tetradecane(nC_{14}), n-decane(nC_{10})들은 Aldrich의 순도 98% 실험실용 제품을 구입하여 그대로 사용하였다. 계면활성제로는 경도(hardness) 및 pH에 덜 민감하며 이온계 계면활성제에 비하여 임계마이셀농도가 매우 낮으며 반면에 온도에는 매우 민감한 비이온성 계면활성제를 사용하였으며, n-dodecyl polyoxyethylene monoether ($C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$ $C_{12}En$ 여기서 $n=3\sim 8$)계의 순도 99% 이상의 비이온성 계면활성제들을 일본 Nikko Chemical에서 구입하여 별다른 정제과정없이 그대로 사용하였다. 용액 제조에 사용한 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 초순수를 사용하였다.

2.2. 실험방법

PIT에서는 3상으로 분리되는 속도가 가장 빠르다는 에멀전 안정도(emulsion stability)에 착안하여 온도가 0.1 °C까지 정확히 조절이 가능한 항온조를 사용하여 PIT를 측정하였고, 그 결과 PIT에서 3상으로 분리되는

Table 1. Characteristics of the Soils

Soil	BET Surface Area (m^2/g)	Average Pore Diameter (μm)	Bulk Density (g/m^3)	Apparant Density (g/cm^3)	Porosity (%)
Granite	5.4151	1.4523	1.2932	2.4185	46.53
Sand	2.0311	14.9633	1.5432	2.4840	37.87

데 소요되는 시간은 약 3~4분으로 나타났다[11]. PIT 측정을 위한 시료는 중량비로 5%의 계면활성제가 포함된 수용액 5 ml를 13 ml-ID flat-bottomed 시험관에 넣은 후 동일한 부피의 유기물을 첨가하여 총 부피 10 ml가 되게 한 후 와류믹서(vortex mixer)에서 약 30초간 균일하게 혼합하여 사용하였으며, 비이온성 계면활성제 $C_{12}En$ 의 친수성기(n)와 유기물(nC_{16} , nC_{14} , nC_{10})을 변화시키면서 비이온성 계면활성제, 물, 유기물 3성분계의 PIT를 각각 측정하였다.

준비한 시료를 항온조에 넣고 해당 실험 온도에서 시료를 약 10분간 방치한 후에 시료를 균일하게 다시 혼합하여 시료가 평형에 도달했을 때의 상의 수와 각 상으로 분리되는 시간을 측정하였다. 해당 온도에서 존재하는 상의 외관과 부피의 변화가 없을 때 평형에 도달한 것으로 간주하였으며, 온도를 0.1 °C씩 증감시키면서 존재하는 상의 수 및 각 상으로 분리되는 데 소요되는 시간을 측정하였다.

Surfactant washing 회분식 실험을 위한 시료는 토양 10 g을 유기물 50 mg으로 균일하게 오염(soiling)시킨 후 125 ml 플라스크에 넣고, 여기에 80 ml의 계면활성제 용액을 첨가한 후 stopper로 밀봉하여 항온조에서 교반시켰다. 유기물 nC_{16} 을 토양오염물로 사용하였으며, 실험변수로는 토양의 종류(모래, 화강토), 비이온성 계면활성제의 친수성기, 시간, 온도 등을 택하여 실험변수에 따른 제거율을 비교하였으며, 이때 각각의 실험변수들의 영향을 조사하기 위하여 해당 실험변수만을 변화시키고 나머지 실험변수들은 동일한 실험조건으로 유지시키는 방법에 의하여 실험하였다.

유기물 nC_{16} 의 분석으로는 FID가 부착된 GC(Gas Chromatography, HP-5890 II)를 이용하여 농도를 구하였으며, 준비된 용액을 이용하여 GC 분석 결과로부터 각 농도에서의 평균 면적을 구하여 그래프를 그린 결과 거의 선형으로 나타났으므로 제거율을 면적비에 의거하여 구하였다. GC 분석 조건은 운반기체로 질소를 사용하였으며 오븐의 온도는 200 °C, 주입 온도(injection temperature)는 250 °C, 감지기(detector) 온도는 270 °C로

Table 2. Analysis Conditions for Gas Chromatography

GC Model	HP-5890 II
Column	HP-1
Injection Mode	Split
Oven Temperature	200°C
Injection Temperature	250°C
Detector Temperature	270°C
Carrier Gas & Flow Rate	5 ml/min. of N ₂
Detector	FID
Injection Volume	1 µL
Split Ratio	7.8
Retention Time (min.)	12.8

유지하였다. 본 연구에서 오염물로 사용한 n-hexadecane의 경우 칼럼내 체류시간은 12.8분 정도였으며, 사용한 분석 조건을 Table 2에 나타내었다.

비이온성 계면활성제 용액과 유기물 사이의 계면장력은 spinning drop tensiometer(Kruss, Site 04)로 측정하였고 다음 식을 이용하여 구하였다[12].

$$\gamma = \frac{\pi^2}{8\eta^3} (\rho_1 - \rho_2) \times 10^8 \frac{d^3}{\omega^2} \quad (1)$$

여기서 γ 는 계면장력(dyne/cm), η 와 ρ_1 는 각각 계면활성제 용액의 굴절률 및 밀도(g/cm³), ρ_2 는 사용한 유기물의 밀도(g/cm³), ω 는 회전각속도(angular velocity of rotation, msec/rev.), 그리고 d는 액체 방울의 직경(cm)이다.

3. 결과 및 토론

3.1. PIT 측정

PIT를 비이온성 계면활성제, 물, 유기물의 3성분으로 이루어진 계에 대하여 비이온성 계면활성제 C₁₂E_n의 친수성 기를 변화시키면서(n = 3~8) 특정 유기물에 대하여 측정하였으며, 유기물로는 본 연구에서 토양 오염물로 사용한 nC₁₆, nC₁₄, nC₁₀을 각각 사용하였다.

일반적으로 비이온성 계면활성제, 물, 유기물의 3성분으로 이루어진 계의 온도에 따른 상거동(phase behavior)은 낮은 온도에서는 lower phase microemulsion이 excess oil phase와 평형을 이루는 2상(two phase)이 존재하며, 반면에 높은 온도에서는 upper phase microemulsion이

Table 3. Phase Inversion Temperature(PIT) Measurements for Systems Containing Nonionic Surfactants and N-Hydrocarbons

PIT (°C)			
Contaminant Surfactant	n-hexadecane (nC ₁₆)	n-tetradecane (nC ₁₄)	n-decane (nC ₁₀)
C ₁₂ E ₃	10	ND*	ND
C ₁₂ E ₄	30	27	18
C ₁₂ E ₅	52	48	35
C ₁₂ E ₆	70	64	50
C ₁₂ E ₇	83	ND	ND
C ₁₂ E ₈	94	ND	ND

* ND : not determined

excess water phase와 평형을 이루는 2상이 존재한다. 그리고 이러한 2개의 2상이 존재하는 중간 온도영역에서는 계면활성제를 함유하고 있는 middle-phase microemulsion이 excess water phase, excess oil phase와 각각 평형을 이루는 3상이 존재하며, 특히 middle-phase microemulsion이 같은 부피의 물과 유기물을 포함 또는 가용화하는 온도가 PIT이다. Gibbs' 상률(phase rule)에 따르면 비이온성 계면활성제, 물, 유기물의 3성분으로 이루어진 계의 일정한 압력과 PIT에서의 자유도(degree of freedom)는 0이므로 PIT는 계의 성분 조성에 관계없이 일정한 값을 갖게 되고 따라서 상 평형 실험에 의하여 측정된 PIT 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3의 결과에 의하면 특정 유기물에 대하여 비이온성 계면활성제의 친수성기를 증가시킬수록 또는 일정한 비이온성 계면활성제에 대하여 유기물의 탄화수소 사슬수(chain length)를 증가시킬수록 PIT는 증가하는 것을 알 수 있으며, 그 이유는 비이온성 계면활성제 친수성기의 증가와 유기물의 탄화수소 사슬수 증가 모두 비이온성 계면활성제의 물에 대한 용해도를 증가시키므로 계의 소수성-친수성이 균형을 이루게 하기 위해서는 온도를 증가시켜야 하며 따라서 PIT는 증가하게 된다. 본 연구에서 예멸전 안정도에 의하여 측정된 Table 3의 PIT 결과는 다른 연구에서 측정된 결과들과 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. 예를 들어, 비이온성 계면활성제 C₁₂E₄, 물, 유기물 nC₁₄의 3성분으로 이루어진 계의 경우 middle-phase microemulsion이 excess water phase, excess oil phase와 각각 평형을 이루는 3상이 23~29 °C에서 존재하였으며, 이는 탁도(turbidity)와 계면장력에 의하여 각각 측정된 23~28 °C의 3상이 존재하는 온도

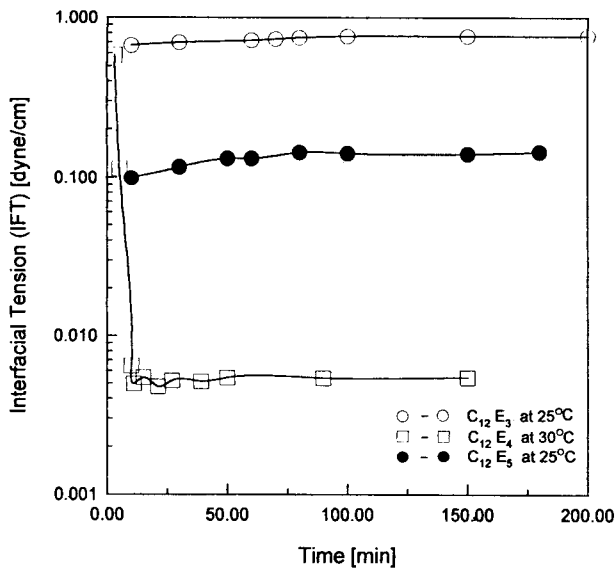


Fig. 1. Dynamic interfacial tensions for 1 wt% nonionic surfactant with n-hexadecane.

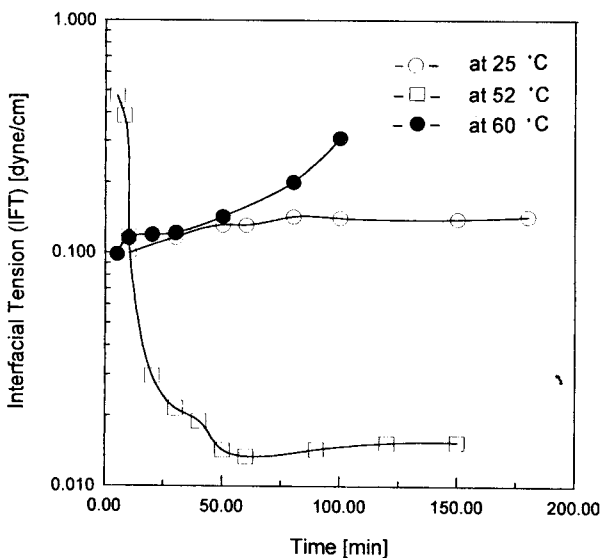


Fig. 2. Dynamic interfacial tensions for 1 wt% $C_{12}E_5$ with n-hexadecane.

범위와 잘 일치하였다[13, 14].

3.2. 계면장력 측정

비이온성 계면활성제 용액과 유기물(nC_{16}) 사이의 계면장력을 spinning drop tensiometer를 사용하여 측정하였으며 시간에 따른 계면장력 측정 결과를 Fig. 1과 2에 나타내었고 평형에서의 계면장력(static interfacial tension) 값을 Table 4에 요약하여 나타내었다.

Fig. 1은 nC_{16} 과 1 wt% 비이온성 계면활성제 용액사

Table 4. Static Interfacial Tension(IFT) Measurements for Systems Containing 1 wt% Nonionic Surfactants and N-Hexadecane

Surfactant Solution	Temperature (°C)	Interfacial Tension (dyne/cm)	Condition
1 wt% $C_{12}E_3$	25	0.7632	above PIT
1 wt% $C_{12}E_4$	30	0.0054	at PIT
1 wt% $C_{12}E_5$	25	0.1418	below PIT
1 wt% $C_{12}E_5$	52	0.0154	at PIT
1 wt% $C_{12}E_5$	60	0.3090	above PIT

이의 계면장력을 시간에 따라 측정된 결과로 $C_{12}E_5$ 의 경우 25°C에서 측정된 계면장력은 시간에 따라 약 0.14 dyne/cm의 일정한 값을 가지며 비교적 높은 것을 알 수 있으며 $C_{12}E_3$ 를 계면활성제로 사용하여 동일 온도에서 측정된 경우 $C_{12}E_5$ 와 유사한 경향을 나타내지만 계면장력 값이 $C_{12}E_5$ 경우보다 높은 0.76 dyne/cm를 갖는 것을 볼 수 있다. 반면에 $C_{12}E_4$ 의 경우 30°C에서 측정된 계면장력은 $C_{12}E_3$, $C_{12}E_5$ 경우들과 비교하여 시간에 따라 급격히 감소할 뿐 아니라 측정 시작 약 15분이 경과하면 0.005 dyne/cm 정도의 매우 낮은 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이 결과는 $C_{12}E_3$, $C_{12}E_4$, $C_{12}E_5$ 각각의 비이온성 계면활성제와 nC_{16} 을 포함한 계에서의 PIT 측정 결과 (Table 3 참조)와 평형에 도달했을 때의 계면장력 값을 요약한 Table 4의 결과를 살펴볼 때 PIT에서의 유기물과 계면활성제 용액 사이에 존재하는 계면장력이 PIT보다 낮은 온도 조건(below PIT)과 높은 온도 조건(above PIT)에서 존재하는 계면장력들과 비교할 때 매우 낮은 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 1 wt% $C_{12}E_5$ 비이온성 계면활성제 용액과 nC_{16} 사이의 계면장력을 온도를 변화시키면서 시간에 따라 측정된 결과를 나타낸 것으로 Fig. 1과 동일한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉 $C_{12}E_5$, nC_{16} 시스템의 PIT 보다 낮은 25°C의 조건과 PIT보다 높은 60°C의 조건에서는 계면장력 값들이 각각 0.14, 0.31 dyne/cm로서, PIT 52°C의 조건에서 측정된 계면장력 0.01 dyne/cm 보다 훨씬 높은 값을 갖는 것을 알 수 있으며 이러한 경향은 계면활성제 용액과 유기물 사이의 계면장력을 측정된 다른 연구 결과에서도 잘 알려진 바 있다[9, 10, 15].

Fig. 1과 2의 계면장력 측정 결과들은 PIT에서 존재하는 middle-phase microemulsion이 PIT보다 낮은 온도와 높은 온도 조건하에서 각각 존재하는 lower phase

microemulsion과 upper phase microemulsion과 비교하여 훨씬 많은 양의 유기물을 가용화할 수 있으며 이는 PIT에서 존재하는 middle-phase microemulsion이 매우 작은 계면장력과 빠른 가용화 속도로 인하여 토양 내의 유기물들을 제거하는 데 있어서 기존의 알려진 마이셀보다 더욱 효과적일 수 있다는 것을 의미한다. 또한 PIT보다 낮은 온도에서의 계면장력이 PIT보다 높은 온도에서의 계면장력보다 큰 이유는 PIT보다 낮은 온도에서는 소량의 유기물들이 수용액상에 존재하는 계면활성제의 집합체인 마이셀에 용해되어 lower phase microemulsion을 형성하는 것에 반하여 PIT보다 높은 온도에서는 계면활성제가 유기물을 가용화하는 것이 아니라 물과 함께 유기물에 가용화되어 upper phase microemulsion을 형성하기 때문이다[7-10, 16].

3.3. Surfactant washing 실험

앞에서의 PIT와 계면장력 측정 결과를 바탕으로 실제 회분식 surfactant washing 실험을 수행하였다. 유기물 nC₁₆을 토양 오염물로 사용하였으며, 주요 실험 변수로 토양의 종류(모래, 화강토), 비이온성 계면활성제의 친수성기 변화, 시간, 온도 등을 택하여 실험 변수에 따른 제거율을 비교하였다.

Fig. 3은 4 wt% C₁₂E₅를 사용하여 25 °C(below PIT), 52 °C(at PIT), 60 °C(above PIT)의 온도에서 모래 토양 내의 nC₁₆ 제거율을 시간에 따라 각각 측정한 결과를 나타낸 것으로 평형에 도달할 때까지 약 24시간이 소요되는 것을 알 수 있다. 한편 비교를 위하여 Fig. 3의 동일 조건에서 계면활성제를 사용하지 않고 실험한 경우 nC₁₆ 제거율이 온도에 따라 약간 증가하나 60 °C의 경우에도 약 7%로 매우 낮은 것을 알 수 있었다.

특히 본 연구의 주관심사인 온도에 따른 제거율의 차이를 Fig. 3의 결과로부터 비교해 보면 nC₁₆의 제거율은 C₁₂E₅, nC₁₆ 시스템의 PIT인 52 °C에서 73.4%로 가장 높으며 반면에 PIT 보다 낮은 25 °C의 조건과 PIT보다 높은 60 °C의 조건에서는 각각 제거율이 57.1%, 57.0%인 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 PIT 52 °C의 조건에서의 계면장력은 0.01 dyne/cm로, PIT 보다 낮은 25 °C와 PIT보다 높은 60 °C에서의 값들에 비하여 매우 낮은 값을 나타낸 계면장력 측정 결과와도 일치하는 것을 알 수 있으며 (Fig. 2 참조), 이는 PIT에서 존재하는 middle-phase microemulsion이 매우 작은 계면장력과 빠른 가용화 속도로 인하여 PIT보다 낮은 온도와 높은 온도 조건하에서 각각 존재하는 lower phase microemulsion과 upper phase microemulsion에 비하여 훨씬 많은 양의

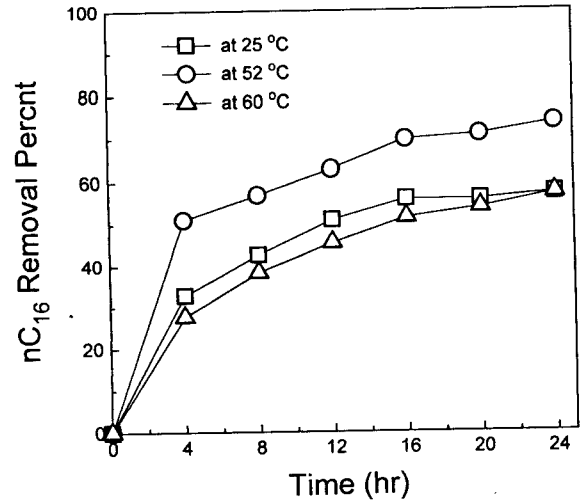


Fig. 3. Removal percent of n-hexadecane from contaminated sand by 4 wt% C₁₂E₅ surfactant solutions.

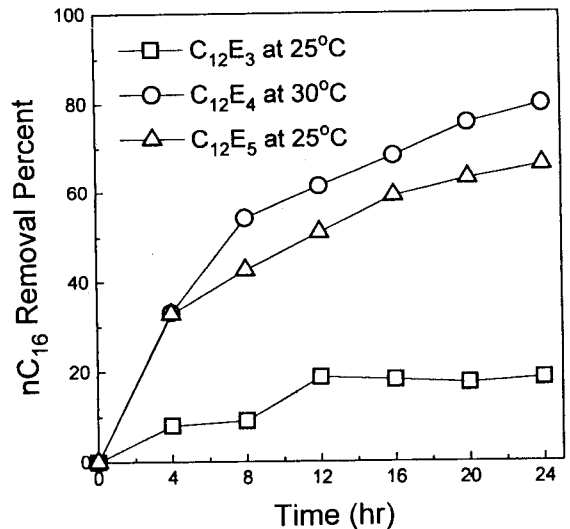


Fig. 4. Removal percent of n-hexadecane from contaminated sand by 4 wt% nonionic surfactant solutions.

유기물을 가용화할 수 있기 때문이다.

Fig. 4는 4 wt% C₁₂E₃, C₁₂E₄, C₁₂E₅를 각각 사용하여 모래 토양 내의 nC₁₆ 제거율을 시간에 따라 측정한 결과를 나타낸 것으로 Fig. 3의 결과와 동일한 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 즉, PIT 조건(C₁₂E₄ at 30 °C)에서의 nC₁₆ 제거율은 약 79.6%로 가장 높고, PIT 보다 낮은 조건(C₁₂E₅ at 25 °C)과 PIT보다 높은 조건(C₁₂E₃ at 25 °C)에서는 제거율이 각각 약 57.1%, 18.1%로 PIT 경우에 비교하여 매우 낮은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 동일한 시스템에 대하여 1 wt% 비이온성 계면활성제 용

액과 nC_{16} 사이의 계면장력을 온도를 변화시키면서 시간에 따라 측정한 Fig. 1의 결과로부터 이해할 수 있다. 즉 $C_{12}E_4$ 의 경우 $30^\circ C$ (PIT)에서 측정한 계면장력은 0.005 dyne/cm 정도로서 $C_{12}E_5$ 의 경우 $25^\circ C$ (below PIT)에서 측정한 계면장력 0.14 dyne/cm 와 $C_{12}E_3$ 의 경우 $25^\circ C$ (above PIT)에서 측정한 계면장력 0.76 dyne/cm 와 비교하여 매우 낮은 값을 갖는 것을 알 수 있으며 (Fig. 1 참조), 이러한 경향은 Fig. 3의 surfactant washing 회분식 실험 결과를 동일한 시스템에 대하여 계면장력을 측정한 Fig. 2 결과와 비교할 때 나타낸 경향과 동일한 것을 알 수 있다. 한편 4 wt% $C_{12}E_3$, $C_{12}E_4$, $C_{12}E_5$ 를 각각 사용하여 화강토 토양 내의 nC_{16} 제거율을 시간에 따라 측정한 결과에 의하면 화강토 토양 내의 nC_{16} 제거율은 모래 토양 내의 nC_{16} 제거율에 비하여 비교적 작은 값을 나타내었으나 Fig. 3과 4의 결과와 동일한 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 즉 PIT 조건($C_{12}E_4$ at $30^\circ C$)에서의 제거율은 약 66.1%로 가장 높고, PIT보다 낮은 조건($C_{12}E_5$ at $25^\circ C$)과 PIT보다 높은 조건($C_{12}E_3$ at $25^\circ C$)에서는 제거율이 각각 약 45.4%, 20.5%로 PIT 경우에 비교하여 매우 낮은 것을 알 수 있었다. 위의 4 wt% $C_{12}E_3$, $C_{12}E_4$, $C_{12}E_5$ 를 각각 사용하여 모래 및 화강토 토양 내의 nC_{16} 제거율을 측정한 결과들은 Fig. 1의 동일 시스템에 대한 계면장력 측정 결과와도 일치하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있으며, PIT에서는 계의 소수성-친수성이 균형을 이룸으로 인하여 nC_{16} 이 가용화되는 속도가 매우 빠를 뿐 아니라 middle-phase microemulsion과 excess oil phase 사이에 존재하는 0.01 dyne/cm 의 매우 낮은 계면장력으로 인하여 토양 내의 유기물들을 제거하는 데 있어서 기존의 알려진 계면활성제 집합체인 마이셀보다 더욱 효과적이라는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

비이온성 계면활성제를 사용하여 오염 토양 내의 유기물을 정화하는 데 있어서 필수적인 최적의 비이온성 계면활성제에 대한 조건을 도출하기 위하여 비이온성 계면활성제, 물, n-hydrocarbon으로 이루어진 3성분 계의 상평형 실험을 통하여 n-hydrocarbon이 최대 가용화될 수 있는 조건을 계면활성제 친수성 기의 변화에 따라 결정하였고 비이온성 계면활성제 용액과 n-hydrocarbon 사이의 계면장력을 측정하였다. 상평형 실험 및 계면장력 측정 결과들을 바탕으로 실제 회분식 surfactant washing 실험을 수행한 결과 n-hydrocarbon의 유기물은 PIT에서 생성되는 middle-phase microemulsion

에 최대 가용화됨을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 PIT에서 존재하는 middle-phase microemulsion이 excess oil phase 사이에 존재하는 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ dyne/cm}$ 의 매우 작은 계면장력과 빠른 가용화 속도로 인하여 PIT보다 낮은 온도와 높은 온도 조건하에서 각각 존재하는 lower phase microemulsion 및 upper phase microemulsion과 비교하여 훨씬 많은 양의 유기물을 가용화할 수 있으며 토양 내의 유기물들을 제거하는 데 있어서 기존의 알려진 계면활성제의 집합체인 마이셀보다 더욱 효과적인 것을 알 수 있었다.

따라서 비이온성 계면활성제를 사용하여 오염 토양 내의 유기물을 정화하기 위해서는 비이온성 계면활성제, 물, 특정 유기물로 이루어진 계에 대한 상평형 실험을 통하여 유기물이 middle-phase microemulsion에 최대 가용화될 수 있는 PIT의 측정이 우선되어야 하며, 계면활성제 종류에 따른 PIT 측정 결과를 바탕으로 특정 유기물을 토양 내의 온도 조건에서 최대 제거할 수 있는 최적의 비이온성 계면활성제를 선택하여야 한다.

사 사

본 연구는 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제(신진교수과제) 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. EPA 600/R-94/120, "Evaluation of technologies for in-situ cleanup of DNAPL contaminated sites", U.S. Environmental protection agency, pp. 137~140 (1994).
2. H. J. Wayt and D. J. Wilson, *Sep. Sci. and Technol.*, **24**, 905~937(1989).
3. O. K. Ganton, P. Bibring, K. Raney, J. A. Ward and D. J. Wilson, *Sep. Sci. and Technol.*, **24**, 1073~1094(1989).
4. J. L. Underwood, K. A. Debelak, D. J. Wilson and J. M. Means, *Sep. Sci. and Technol.*, **28**, 1527~1537(1993).
5. S. B. Burchfield, D. J. Wilson and A. N. Clarke, *Sep. Sci. and Technol.*, **29**, 47~70(1994).
6. A. S. Abdul, T. L. Gibson, C. A. Ang, J. C. Smith and R.E. Sobczynski, *Ground Water*, **30**, 219~231 (1992).

7. K. H. Raney, W. J. Benton and C. A. Miller, *J. Colloid and Interface Sci.*, **117**, 282~291(1987).
8. W. J. Benton, K. H. Raney and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 363~388(1986).
9. F. Mori, J. C. Lim and C. A. Miller, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **82**, 114~121(1990).
10. F. Mori, J. C. Lim, O. G. Raney, C. M. Elsik and C. A. Miller, *Colloids and Surfaces*, **40**, 323~345 (1989).
11. H. Saito and K. Shinoda, *J. Colloid and Interface Sci.*, **32**, 647~651(1970).
12. A. Capelle, "Measurement of low interfacial tension between crude oil and formulation data with dissolved surfactants by the spinning drop technique," *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, Shah, D.O.(Ed.), Plenum Press, New York, 229~240(1981).
13. M. Kahlweit, R. Strey and P. Firman, *J. Phys. Chem.*, **90**, 671~677(1986).
14. F. Schambil and M. Schwuger, *Colloid and Polym. Sci.*, **265**, 1009~1017(1987).
15. M. Bourrel, C. Koukounis, R. Schwchter and W. Wade, *J. Disp. Sci. and Technol.*, **1**, 13~35 (1980).
16. H. Kunieda and K. Shinoda, *J. Disp. Sci. and Technol.*, **3**, 233~244(1982).