

## 비이온계 계면활성제를 이용한 토양세척기법에서 수산화물의 첨가와 온도의 영향

# Effects of Hydroxides and Temperature on Soil Washing Technology Enhanced by Nonionic Surfactants

류두현(Doohyun Ryoo) · 장 민(Min Jang)\* · 최상일(Sang-il Choi)\*

**요 약** : 비이온계 계면활성제에 여러 종류의 수산화물을 혼합하여 오염토양에 대한 세척영향을 관찰·분석한 후, 적합한 계면활성제 및 첨가제의 종류와 최적 농도를 찾고자 하였다. 또한 중요한 운전변수인 온도에 따른 세척효율을 분석하여 혼합 계면활성제의 HLB 값과 운점의 상관관계를 규명하였다. 실험결과, 염기의 강도가 증가할수록 세척효율은 NaOH > KOH > Mg(OH)<sub>2</sub> > Al(OH)<sub>3</sub> 순서로 증가하였다. Al(OH)<sub>3</sub>는 계면활성제를 응집시켜 세척효율은 매우 낮았다. 단독의 비이온계 계면활성제 POE<sub>5</sub>에 NaOH를 첨가하는 경우 적정 농도인 0.01 M과 0.1 M에서 각각 62.5%와 67.3%로 급격하게 세척효율이 향상하다가 1 M의 농도에서 약 4.2%로 급격히 감소하였다. 혼합 계면활성제에 NaOH를 0.01 M 첨가했을 때, 첨가하지 않을 때보다 세척효율이 증가하였다. NaOH가 첨가되지 않을 때의 혼합 계면활성제에서는 POE<sub>5</sub>/POE<sub>14</sub>의 농도비가 1.8%/1.2%일 때 세척효율이 가장 높았지만, 0.01 M의 NaOH를 첨가했을 때는 1.2%/1.8%에서 85.4%의 높은 세척효율을 나타내었다. 혼합 계면활성제[POE<sub>5</sub>/POE<sub>14</sub>]용액에 대해 NaOH 첨가량에 따른 용액의 표면장력과 CMC 값의 변화를 조사한 결과, NaOH를 첨가하는 경우 혼합 계면활성제의 표면장력을 감소시켰다. 한편, 비이온계 계면활성제의 HLB값이 증가할수록 운점은 증가하였고, 운점 이상의 온도에서 세척효율이 급격히 감소함을 알 수 있었다.

**Abstract** : The effect of non-ionic surfactants added by hydroxides was studied to wash HOCs-contaminated soil. The kinds and concentrations of additives-mixed surfactants suitable for the soil washing were found. The effects of temperature on the soil washing were analyzed and the relations of HLB and cloud point were established. As the base strength was increased, the washing efficiency was increased : NaOH > KOH > Mg(OH)<sub>2</sub> > Al(OH)<sub>3</sub>. Washing efficiency was not enhanced by Al(OH)<sub>3</sub> for coagulation effect. When NaOH was added to POE<sub>5</sub>, washing efficiencies by 0.01 M and 0.1 M solutions were increased to 62.5% and 67.3%, respectively. At 1 M of NaOH washing efficiency was decreased to 4.2%. The Optimum concentration ratio of mixed surfactant [POE<sub>5</sub>/POE<sub>14</sub>] was 1.8%/1.2% without additives. But optimum concentration ratio of surfactants was changed to 1.2%/1.8% with 0.01 M of NaOH addition. The surface tensions and CMCs of mixed surfactant added by NaOH solutions were investigated. The addition of NaOH reduces the surface tension of more hydrophobic surfactants. The nonionic surfactant of higher HLB showed high cloud point.

### 서 론

전세계적으로 유류와 유해한 화학물질의 과다하고 무분별하게 사용되고 불법폐기 됨으로써 지하수 및 토양오염은 점점 심화되고 있다. 특히 지하저장탱크가 노후되고 여러 가지 석유화학물질의 누출되는 경우가 증가하고 있어 토양과 지하수에 가장 큰 오염원으로 대두되고 있다. 미국의 경우, 1984년부터 지하저장탱크의 관리와 규제가 강화되기 시작하였다(김학명, 1992). 우리나라 역시 전국적으로 지하에 매설된 유류저장탱크가 노후되고 석유화학물 정제공장이나 폐기장소의 방지시설이 미비되

어 지하수 및 토양오염은 크게 확대되고 있는 실정이다. 유류에 인한 토양오염은 지표수나 지하수의 수질을 악화시키며, 정화를 지연하는 경우 수계를 따라 확산되어 넓은 지역을 오염시키므로 오염토양은 신속히 정화하여야 한다. 토양을 물리·화학적으로 정화시키는 토양세척기법(soil washing)은 다양한 형태의 오염원을 신속하게 처리할 수 있을 뿐만 아니라 현장 적용성이 크고 경제적으로도 효율성이 뛰어난 정화 방법으로 인식되고 있다(West, 1992).

유기오염물질에 오염된 토양을 세척하는데 이용되는 세척제(washing agent)는 토양입자에 결합되어 있는 오염물질의 표면장력을 약화시켜 토양으로부터 분리·용해시키므로, 토양세척기법의 경제성 및 효율성 향상을 위해 사용되어 왔다. 토양세척기법의 세척효과와 경제성을 제고하기 위하여 일반적으로 여러 종류의 계면활성제와 첨가제가 혼합·적용된다. 계면활

전주대학교 환경과학과(Department of Environmental Science and Technology, Jeonju University)  
\*광운대학교 환경공학과(Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University)

성제와 첨가제의 혼합용액은 종류나 농도비에 따라 단일 계면활성제와는 상이한 미셀구조를 형성하여 오염물질에 대한 용해도를 상승시킨다. 미셀구조의 크기와 안정도는 오염물질의 용해도와 연관 관계가 있으며, 세척효율과 상호 밀접한 관계를 지닌다(최상일 외, 1997). 따라서 미셀의 크기와 안정도를 높여 세척효율을 증가시킬 수 있는 혼합 계면활성제를 선택하고 첨가제의 종류 및 농도를 최적화하는 일은 매우 중요하다 할 수 있다.

HLB 값이 상이한 비이온계 계면활성제를 혼합하는 경우, 미셀을 형성하는 단량체의 head 부분의 크기가 서로 다르기 때문에 각각의 미셀에 많은 단량체가 밀집 배치되어 안정한 구조를 형성한다(이옥섭, 1992). 이와 같이 안정된 미셀 내부의 소수성 부분에 소수성 유기오염물질이 보다 많이 용해되므로 세척효율의 상승시킨다(최상일 외, 1997).

이온계 계면활성제에 비하여 비이온계 계면활성제는 온도에 민감한 영향을 나타내며, 온도가 상승함에 따라 미셀의 바깥쪽을 차지하고있는 polyoxyethylene 사슬과 물과의 수소결합이 저하되어 물에 대한 용해도가 감소하게 된다(한국공업화학회, 1993; Cross, 1987). 이와 같이 계면활성제 수용액의 온도가 증가함에 따라 상분리 현상이 일어나, 용액이 불투명해지게 되며, 이러한 현상이 일어나는 온도를 운점(cloud point)이라 한다(Myers, 1992). 일반적으로 비이온계 계면활성제의 경우, EO(ethylene oxide)의 부가몰수가 증가함에 따라 운점이 비선형적으로 증가하는 것으로 알려져 있으며, 이는 계면활성제의 친수성기에 대한 수화반응(hydration)이 EO 부가몰수가 증가함에 따라 커지기 때문이다(Rosen, 1978).

본 연구에서는 토양세척기법을 사용하여 유류 계통의 소수성 유기오염물질로 오염된 토양을 정화하는 경우에 대하여 세척용으로 적절한 비이온계 계면활성제를 선정하고, 계면활성제의 세척 효율을 증진시킬 수 있는 첨가제로 여러 종류의 수산화물을 적용시키며, 첨가제의 종류와 농도에 따른 표면장력과 CMC 값의 변화를 살펴보고, 토양세척용으로 적합한 계면활성제 및 첨가제의 종류와 최적 농도를 도출하고자 하였다. 또한 비이온계 계면활성제를 이용하여 토양을 세척하는 경우, 현장 적용에 중요한 운전조건인 온도의 영향을 살펴보기 위하여, 운점(cloud point) 범위가 상이한 비이온계 계면활성제를 조합한 혼합 계면활성제를 온도별로 적용하여, 온도에 따른 세척효율의 변화를 확인하고 혼합 계면활성제의 HLB 값과 운점의 상관관계를 규명하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 대상 계면활성제 및 첨가물의 선정

독성이 적고 이온결합이나 이온교환에 의한 토양과의 결합 가능성이 적은 비이온계 계면활성제 중 polyoxyethylene oleyl ester 계열의 계면활성제를 선정하였다(Table 1). 계면활성제의 화학적 물성에 영향을 주어 오염물질에 대한 용해력을 향상시킬 수 있는 각종 수산화물을 첨가하는 경우, 종류 및 농도에 따른 토양세척에 대한 영향을 확인하였다. 분자 중 1개의 수산화이온을 포함하는 NaOH와 KOH, 2개의 수산화이온을 포함하

Table 1. Surfactants tested in this study

Commercial name	Name	Molecular Formular (Avg.)	Avg. MW	HLB
POE <sub>5</sub>	Poly-	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>5</sub> H	502	8.6
POE <sub>9</sub>	oxyethylene	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>9</sub> H	678	11.5
POE <sub>14</sub>	oleyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>14</sub> H	898	13.6

는 Mg(OH)<sub>2</sub>, 그리고 3개의 수산화이온을 포함하는 Al(OH)<sub>3</sub>를 선택하여, 수용액 중에서 알카리 금속이온의 수산화 이온강도를 변화시키며 각종 비이온계 계면활성제와 혼합될 수 있도록 하였다.

#### 대상 오염토양의 특성

사용된 토양은 서울특별시 도봉구에 위치한 녹천역 부근의 야산에서 채취하였다. #12체(1.7 mm)를 이용하여 굵은 입경의 토양을 제거한 후, 110°C의 온도로 약 2일간 건조시켰다. 건조시킨 토양 일정량을 용기에 넣고 정량의 유기오염물질 n-dodecane을 n-hexane에 용해시킨 후, 이를 토양과 충분히 혼합되도록 회전혼합장치에 주입하여 2일간 교반하였다. 실제 현장의 오염토양과 흡사한 상태로 오염시키기 위해 약 8개월 동안 안정화 시간을 가졌다.

대상 오염토양의 pH는 토양화학분석법(농업기술연구소, 1988)에 제시된 방법으로 측정된 결과 약 4.4였다. 토양의 particle density는 2.48 g/cm<sup>3</sup>, bulk density는 1.43 g/cm<sup>3</sup>, 공극율은 약 0.43이다. 토양의 유기물 함유량은 600°C의 온도로 전기로를 이용하여 휘발성 고형물질을 측정된 결과 1.6%였다. 양이온치환용량(cation exchange capacity, CEC)은 USEPA Method 9080(USEPA, 1986)을 이용하여 측정된 결과, 4.08 meq/100 g of soil이었다. 대상 오염토양에 대한 물성을 Table 2에 요약하였다.

#### 수산화물의 첨가에 따른 세척특성

일반적으로 계면활성제는 친수성의 극성작용기와 소수성의 비극성 작용기로 나뉘며, 분자 중 극성작용기의 물분율이 클수록 수용성이 증가하여 토양세척시 미세토양이 많이 부유되는 반면, 극성작용기의 물분율이 적어 낮은 HLB(hydrophilic-liphophile balance)를 나타내는 계면활성제는 수용성이 감소하여 물과 반발함으로써 소수성으로 오염된 토양에 대해 흡착이 커져 상대적으로 미세토양이 쉽게 응집되어 가라앉는 현상이 발생하게 된다. 이러한 현상으로 인해 HLB 값이 낮은 계면활

Table 2. The characteristics of the soil

Property	Measurement
pH	4.4
Particle density	2.48 g/cm <sup>3</sup>
Bulk density	1.43 g/cm <sup>3</sup>
Porosity	0.43
Organic content	1.6%
Effective size (D <sub>10</sub> )	0.18 mm
Uniformity coefficient (D <sub>60</sub> /D <sub>10</sub> )	8.89
Cation exchange capacity	4.08 meq/100 g of soil

성제는 오염물질에 대한 용해도가 높지만 균일한 유탁현상이 발생하지 않아 계면활성제 단량체들에 의해 형성된 미셀이 토양에 흡착된 오염물질과 충분한 탈착반응을 발생시키지 못하여 세척효율이 떨어지게 된다(최상일 외, 1997). 따라서 비이온계 계면활성제의 주요 특성인 HLB 값은 오염토양에 대한 세척효율과 밀접한 상관 관계를 나타내며, 특정한 화학물질에 의해 많은 영향을 받는다.

본 연구에서는 비이온계 계면활성제의 화학적 물성에 영향을 미치는 다양한 수산화물들을 첨가하여 오염토양에 대한 세척효과를 확인하고, 세척 유출수의 pH와 세척효율과의 상관관계를 규명하였다.

(1) 단일 계면활성제에 대한 수산화물 첨가에 따른 영향

본 실험에서는 HLB수가 낮아 소수성을 나타내며, 토양세척에 필요한 현탁액이 잘 형성되지 않는 polyoxyethylene oleyl ester 계열의 비이온 계면활성제 중 분자 1 mol당 ethylene oxide의 부가몰수가 5인 POE<sub>5</sub>에 각종 수산화물을 농도별로 첨가하여 오염토양의 세척효율 및 세척 유출수의 pH를 조사하였다. 비이온계 계면활성제 POE<sub>5</sub>를 3%(w/v)로 고정하고 각종 수산화물(NaOH, KOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>)을 10<sup>-4</sup> M~1 M의 농도 범위로 혼합하였다. 이때의 진탕비(토양의 무게 : 계면활성제 용액의 부피)는 1:4이고 오염토양 중 #12체(1.7 mm)를 통과한 토양을 이용하여 불균일한 입경분포를 최소화함으로써 각종 세척제에 의한 영향을 면밀히 관찰하였다. 교반기에서 온도를 25°C로 고정한 후, 250 rpm의 교반속도로 세척실험을 실시하였다. 24시간 동안 교반한 후 시료를 10분간 정제시킨 다음 1 mL씩 분취한 후 약 1,000 g로 5분간 고속 원심분리 하였다. 상등액 0.5 mL를 vial에 분취하고 n-hexane 0.8 mL와 NaCl 0.3 g을 첨가하여 3분간 충분히 교반하고 약 30분간 정제시켜 유탁현상이 사라지게 한 후, GC를 이용하여 분석하였다. GC 분석 조건은 Table 3과 같다. NaCl은 계면활성제 용액의 이온분위기를 변화시켜 물과 미셀 중에 용해된 소수성 유기오염물질이 용매상으로 전개하도록 도와주어 시료 중의 대상 유기오염물질의 농도가 정확히 측정될 수 있도록 한다.

(2) 혼합 계면활성제에 대한 수산화물 첨가에 따른 영향

HLB 값이 다른 계면활성제를 혼합한 후, NaOH를 첨가하여 세척효율의 변화를 확인하고 세척효율을 극대화시킬 수 있는 계면활성제와 NaOH의 혼합조건을 도출하였다. Polyoxyethylene oleyl ester 계열의 계면활성제 중 HLB 수가 다른 POE<sub>5</sub>와

POE<sub>14</sub>의 전체농도를 3%(w/v)로 고정시키고, 각 계면활성제의 혼합비(POE<sub>5</sub>의 농도%/POE<sub>14</sub>의 농도%)를 각각 0%/3%, 0.6%/2.4%, 1.2%/1.8%, 1.8%/1.2%, 2.4%/0.6%, 3%/0%로 변경하며 적용하였으며 이때의 진탕비는 1:4였다. 첫번째 실험결과에서 가장 세척효율이 우수한 것으로 판단된 0.01 M의 NaOH를 혼합·적용하였다. #12체를 통과한 오염토양에 대해 25°C, 250 rpm에서 진탕교반 하였다.

각종 대상 계면활성제 용액을 0.0001~1%(중량비)의 농도범위 위로 조정된 후 표면장력계(Yoshida Seisakusho Co., Ltd., Japan)을 이용하여 표면장력의 변화를 측정하였다. 표면장력은 계면활성제의 농도가 낮아짐에 따라 증가하는 경향을 나타내며, 어느 일정한 농도부근에서 표면장력이 급격하게 증가하게 된다(Hall et al., 1980). 표면장력이 급격히 증가하는 농도구간과 완만하게 증가하는 농도구간을 선형회귀 분석하여 직선식을 구한 뒤, 2개의 회귀직선의 교차점의 농도를 CMC 값으로 결정하였다. 계면활성제의 주요특성인 CMC 값은 용액내에서 미셀(micelle)을 형성하기 시작하는 계면활성제의 최소농도로서 CMC 값이 적을수록, 개개의 미셀을 형성하는 계면활성제 단량체의 회합수(aggregation number)가 증가하게 되어 큰 미셀을 형성하여, 탄화수소 오염물질에 대한 용해력이 증가하게 된다. 본 연구에서는 각종 혼합 계면활성제와 NaOH의 첨가에 따른 표면장력과 CMC 값의 변화를 확인하고 세척효율과의 상관관계를 규명한다.

혼합 계면활성제의 운점에 따른 세척특성

HLB수가 다른 계면활성제의 농도비를 조절하여 혼합 계면활성제를 조제한 후 각 온도에서 세척실험을 실시하였다. 소수성 치환기가 같은 계면활성제의 경우, ethylene oxide 부가몰수가 증가할수록 HLB수는 증가하게 되며 운점이 상승하게 된다. 따라서 계면활성제의 HLB수와 운점의 상관관계, 운점과 토양 세척력의 관계를 비교·규명함으로써 토양세척기법에 적합한 계면활성제의 온도를 결정하였다.

HLB수가 다른 각종 혼합 계면활성제를 제조하여 온도별 토양 세척실험을 실시하였다. Polyoxyethylene oleyl ester 계열의 POE<sub>5</sub>와 POE<sub>14</sub>의 전체농도를 3%(w/v)로 고정시키고 혼합비(POE<sub>5</sub>의 농도%/POE<sub>14</sub>의 농도%)가 각각 0%/3%, 0.6%/2.4%, 1.2%/1.8%, 1.8%/1.2%, 2.4%/0.6%, 3%/0%이며 진탕비가 1:4인 경우, #12체를 통과한 토양에 대해 교반속도는 250 rpm이고 온도를 25, 35, 45°C로 조정하여 세척실험을 실시하였다.

Table 3. Analytical condition of organic contaminants by gas chromatography

GC model	HP 5890 II
Column	HP-1
Injection mode	Split
Injection temperature [°C]	220
Detector temperature [°C]	250
Carrier gas	N <sub>2</sub>
Flow rate [mL/min]	5
Detector	FID
Injection volume [μL]	1
Injection technique	Cold needle technique (영인과학세미나, 1995)

결과 및 고찰

단일 계면활성제에 첨가된 수산화물의 영향

이온강도와 분자 중 금속원자가 다른 수산화물을 단일 계면활성제인 POE<sub>5</sub>에 첨가할 때 나타나는 토양세척력의 변화를 비교하였다. Figure 1에 나타난 바와 같이 NaOH > KOH > Mg(OH)<sub>2</sub> > Al(OH)<sub>3</sub>의 순서로, 용액 중 첨가된 수산화물의 염기성이 증가할수록 세척효율이 증가하였다. Al(OH)<sub>3</sub>가 첨가된 경우 계면활성제가 응집되고 토양 세척효율은 거의 나타나지 않았다. NaOH의 경우 0.01 M과 0.1 M로 첨가하는 경우 62.5%와

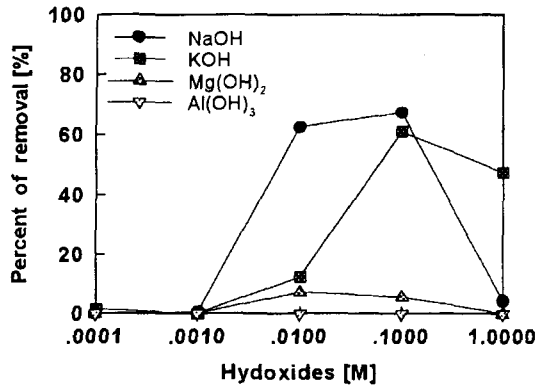


Figure 1. Removal rate vs. concentration of hydroxides.

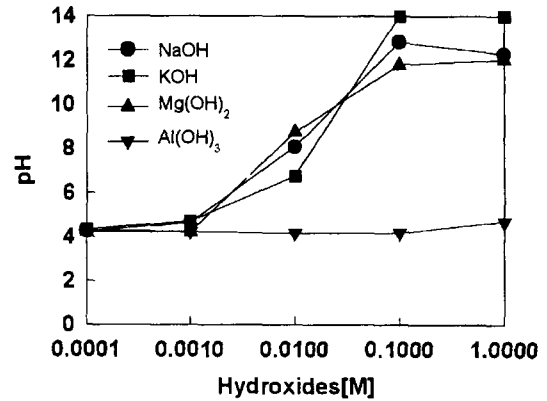


Figure 2. pH vs. concentration of hydroxides.

67.3%로 급격하게 세척효율이 향상하다 1 M 이상으로 첨가하는 경우 세척효율이 약 4.2%로 급격히 감소하였다. 이러한 현상은 KOH의 경우에도 관찰되었다. 0.01 M의 KOH가 첨가된 경우 세척효율이 크게 향상되지 않았으나 0.1M에서 세척효율이 약 61%로 급상승하고, 1 M의 고농도에서는 약 47.5%로 다시 감소하였다.

대부분의 양이온, 음이온 계면활성제 용액에 전해질을 첨가하는 경우 CMC의 감소현상이 관찰되었으나, 비이온 계면활성제의 경우 CMC의 감소효과는 미미한 것으로 알려져 있다. 특히 polyoxyethylene계 비이온 계면활성제의 경우 양이온을 첨가하는 경우 CMC의 감소는 미미하나, 용해력은 향상된다. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 등의 양이온이 첨가되는 경우 왕관모양의 polyoxyethylene의 고리를 형성하고, 형성된 고리의 크기와 이온의 크기가 일치하는 경우 용해도가 증가하게 되며 이러한 구조를 유사왕관(pseudo-crown) 구조라 한다(Drew Myers, 1992). 반면 어떤 물질이 용해되어 있는 수용액에 이온을 일정량 이상으로 용해시키는 경우, 어떤 물질의 용해도가 급격히 증가하는 salting in 현상과 용해도가 급격히 감소하는 salting out 현상이 발생하며, 이러한 현상은 용해되는 물질의 종류와 용해되는 이온의 종류에 따라 영향을 받는다. 본 계면활성제 용액에 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 등의 양이온을 첨가하는 경우 유기오염 물질에 대하여 salting out 현상이 발생하는 것으로 추정된다(Drew Myers, 1992).

수산화물이 첨가됨에 따라 세척효율과 pH의 상관관계를 규명하기 위해, 세척 유출수의 pH를 조사하였다(Figure 2). 일반적인 토양은 산성으로 세척 유출수 역시 산성을 띠게 된다. 그러나 수산화물을 첨가할 경우 pH는 증가하게 되며, Al(OH)<sub>3</sub>을 제외한 나머지 수산화물의 농도가 0.01 M에서 pH 6.8~8.8의 범위로 NaOH가 KOH와 Mg(OH)<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 높은 세척효율을 보였다. 반면 0.1M의 수산화물 용액을 적용하는 경우에는 토양세척효율의 급격한 증가를 보이지만 pH가 12 이상으로 너무 높아 취급이 어렵고, 세척장비의 부식이 우려된다. 따라서 소량의 첨가로 세척 유출수 pH를 중성 범위로 유지하며 세척효율을 증진시키는 0.01 M NaOH가 토양세척용 첨가제 바람직한 농도로 판단된다. 세척 유출수의 pH를 중성에 가깝도록 조절하여 세척한 후 처리된 토양을 매립하는 경우 토양

미생물 군집에 영향이 적어 잔류오염물질이 생물학적으로 분해되는데 적합하고, 세척 유출수의 후처리 공정 중에 pH를 조절할 필요가 없어 효율성을 기할 수 있다.

#### 혼합 계면활성제에 대한 NaOH의 첨가에 따른 세척영향

혼합 계면활성제의 농도비를 조정하여 HLB 값을 변화시킨 후, NaOH의 농도를 0.01 M로 첨가하고 오염토양의 세척효율 변화를 살펴보았다. 전반적으로 모든 구간에서 세척효율은 증가하였다. 단일 비이온계 계면활성제인 POE<sub>5</sub> 용액에 NaOH를 첨가한 경우, 첨가하지 않은 경우보다 세척효율은 약 20% 정도 증가되었으나, POE<sub>14</sub>의 단일 수용액의 경우에는 NaOH를 첨가하지 않은 경우는 세척 효율이 거의 없었으나 NaOH를 첨가함에 따라 60%정도로 급격히 상승되었다. NaOH를 첨가하지 않을 때는 POE<sub>5</sub>/POE<sub>14</sub>의 농도비가 1.8%/1.2%에서 세척효율이 가장 좋았지만, 0.01 M의 NaOH를 첨가했을 때는 1.2%/1.8%에서 85.4%의 가장 높은 세척효율을 나타내었다. POE<sub>5</sub>와 POE<sub>14</sub>의 혼합용액 중 한가지 계면활성제의 농도가 커질수록 NaOH를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 비해 세척효율이 증가됨을 알 수 있다(Figure 3). 이때 세척용액은 NaOH 0.01 M의 주입으로 인해 7.5~8.3의 범위의 pH를 나타내었다. 따라서 비이온계 계면활성제를 이용한 혼합 계면활성제에 적당량의 NaOH를 첨가하여 토양세척하는 경우 세척유출수의 pH를

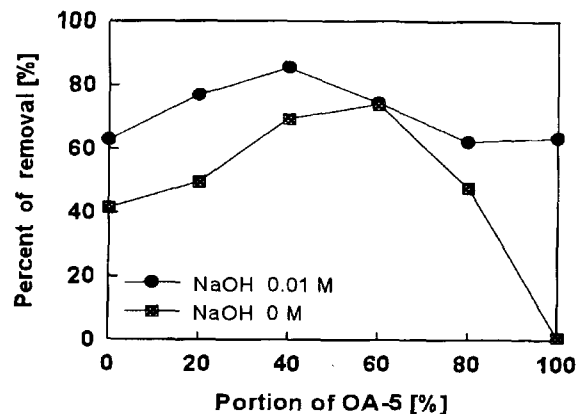


Figure 3. Removal rate vs. concentration ratio of mixed surfactants.

중성으로 유지하면서 세척효율을 높일수 있는 있을 것으로 기대된다.

NaOH의 첨가에 따른 표면장력과 CMC 값의 변화

각종 혼합 계면활성제에 대해 NaOH의 첨가가 표면장력과 CMC 값에 미치는 영향을 알아보기 위해 세척실험에 이용되었던 혼합 계면활성제 용액을 0.0001~1%(중량비)의 농도범위로 조정후, NaOH를 0.001~0.1M의 농도로 첨가하고 표면장력 및 CMC 값의 변화를 측정하였다. POE<sub>5</sub>의 혼합 농도비가 20%일 경우 혼합 계면활성제의 CMC 값이 급격히 떨어지다가 POE<sub>5</sub>의 혼합 농도비가 60% 이상인 경우 다시 CMC 값이 증가하였다(Figure 4). 일반적으로 같은 계열의 비이온계 계면활성제는 단량체의 극성작용기인 EO(ethylene oxide) 부가물수가 클수록 수용성을 나타내고 CMC 값이 증가하게 되는데 이는 미셀의 바깥층을 형성하는 단량체의 극성부분이 커, 1개의 미셀을 형성하기 위하여 요구되는 단량체의 수(coagulation number)가 상대적으로 증가 되기 때문이다(Meguro *et al.*, 1987). 따라서 EO 부가물수가 5개인 POE<sub>5</sub>에 비해 EO 부가물수가 14개인 POE<sub>14</sub>가 높은 수용성을 띄며 CMC 값도 크다. 비이온계 계면활성제를 혼합한 경우 구성되는 미셀의 바깥층을 크기가 상이한 단량체들이 조밀하게 배치되어 단일 계면활성제에 비해 CMC 값이 감소하는 것으로 판단된다(Figure 5). 그러나 NaOH의 첨가에 의해 혼합 계면활성제의 CMC 값은 거의 변화하지 않았다.

혼합 계면활성제의 운점에 따른 세척특성

혼합 계면활성제 중의 POE<sub>5</sub>의 농도비가 증가할수록 HLB수는 감소하게 된다. 일반적으로 ethoxy화된 비이온계 계면활성제의 HLB 값은 식 (1)과 같이 산출되며 비이온계의 혼합 계면활성제의 경우는 다음 식 (2)에 의해 계산될 수 있다(Graciaa *et al.*, 1981).

$$HLB = \frac{wt. \% \text{ of EO}}{5} \tag{1}$$

$$HLB = \frac{(W_A \times HLB_A) + (W_B \times HLB_B)}{W_A + W_B} \tag{2}$$

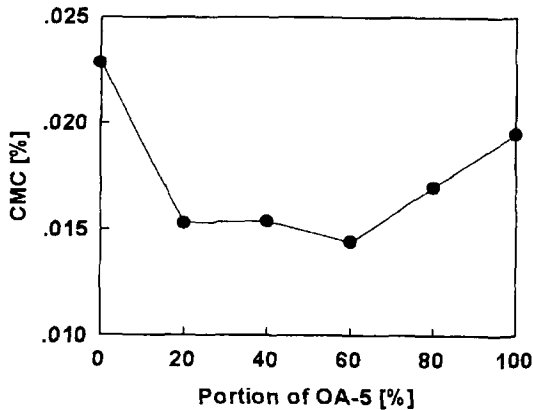


Figure 4. CMC of mixed surfactants.

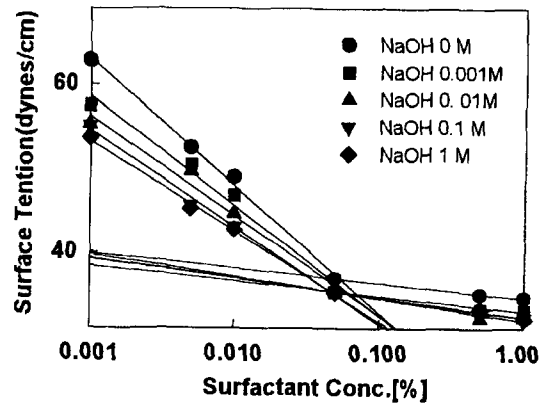


Figure 5. Surface tension POE<sub>5</sub> solution added by NaOH.

위의 식에서 W<sub>A</sub>, W<sub>B</sub>는 혼합계면활성제 용액 중 계면활성제 A, B 종의 중량 농도비, HLB<sub>A</sub>, HLB<sub>B</sub>는 A, B 계면활성제의 HLB 값을 나타낸다. 예를 들어 POE<sub>5</sub>가 차지하는 농도비가 60%일 때 혼합 계면활성제[POE<sub>14</sub>/POE<sub>5</sub>]의 HLB는 10.6이다. 혼합 계면활성제의 온도가 25°C에서 35°C로 증가함에 따라 세척효율이 69.6%에서 64.6%로 약간 감소하다가 45°C로 온도가 상승함에 따라 세척효율이 4.2%로 약 60% 이상 급격하게 떨어지는 현상을 발견할 수 있었다.

세척온도가 운점에 도달함에 따라 혼합 계면활성제에 의해 형성된 미셀구조가 파괴되고 오염물질에 대한 용해력이 감소한다. 그러나 POE<sub>5</sub>의 농도비가 80%로서 HLB수가 9.6인 혼합 계면활성제는 25°C에서 35°C로 증가함에 따라 세척효율이 약 20%에서 2% 미만으로 급격하게 감소하였다. 즉, HLB수가 증가할수록 혼합 계면활성제의 평균 ethylene oxide수가 증가하여 운점이 상승하고 운점 이상의 온도조건으로 교반할 경우 세척효율이 급격히 감소함을 알 수 있었다. POE<sub>5</sub>의 농도비가 0%와 20%에서는 온도가 증가함에 따라 오히려 세척효율이 증가하였다. 농도비가 0%인 계면활성제는 온도 증가시 약 15% 정도 증가하였고 농도비가 20%인 혼합 계면활성제는 세척효율이 약 9% 증가하여 HLB수가 큰 계면활성제 일수록 온도에 따른 증가폭이 큼을 알 수 있다(Figure 6).

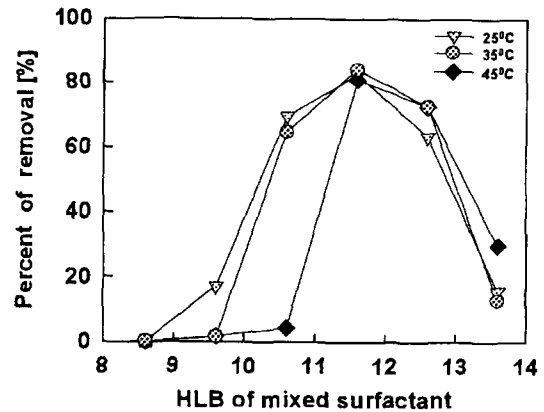


Figure 6. Effect of washing temperature on the removal rate by mixed surfactants.

## 결 론

1) 다른 이온강도를 갖는 금속이온 수산화물을 단일 계면활성제인 POE<sub>5</sub>에 첨가하는 경우 토양세척력을 비교한 결과, 염기성이 증가할수록 세척효율이 증가하여, NaOH > KOH > Mg(OH)<sub>2</sub> > Al(OH)<sub>3</sub>의 순서를 나타내었다. Al(OH)<sub>3</sub>의 경우, 응집하여 세척효율은 거의 나타나지 않았지만 NaOH를 첨가하는 경우 KOH와 Mg(OH)<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 높은 세척효율을 보였다. KOH 0.1 M 농도에서 높은 토양세척효율을 보였지만 pH가 지나치게 높아 취급이 어려우므로 상대적으로 소량을 넣어 세척효율은 증진시킬 수 있고 pH도 중성에 가깝게 유지하는 0.01 M NaOH가 토양세척에 바람직한 것으로 판단된다.

2) NaOH를 첨가하지 않을 때는 POE<sub>5</sub>/POE<sub>14</sub>의 농도비가 1.8%/1.2%에서 세척효율이 가장 높았지만, 0.01 M의 NaOH를 첨가했을 때는 1.2%/1.8%에서 85.4%의 높은 세척효율을 나타내었다. 비이온계 계면활성제를 이용한 혼합 계면활성제에 적당량의 NaOH를 첨가함으로써 세척효율을 증진시킬 수 있을 뿐만 아니라 세척 유출수의 pH도 중성범위로 조절되어 토양 매립 후 잔류오염물질의 효율적인 생물학적 분해도 가능할 것으로 기대된다.

3) POE<sub>5</sub>의 혼합 농도비가 20%일 경우 혼합 계면활성제의 CMC 값이 급격히 감소하다가 POE<sub>5</sub>의 혼합 농도비 60% 이상인 경우 다시 증가하였다. NaOH의 첨가에 의해 혼합 계면활성제의 CMC 값은 거의 변화가 없지만, 계면활성제 POE<sub>5</sub>의 전 농도구간에서 표면장력이 NaOH에 의해 낮아지는 현상을 발견할 수 있었다.

4) HLB수가 증가할수록 온점은 증가하고 온점 이상의 온도 조건으로 교반할 경우 세척효율이 급격히 감소하게 된다. 따라서 현장적용시 적합한 온도조건을 유지하여야 한다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부/한국생산기술연구원에서 지원하는

1997년도 청정생산기술사업의 연구비와 1995년도 전주대학교 학술연구조성비에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 김학명, 1992, 한국 토양환경 학회 창립총회 및 세미나, 71p.  
 농업기술연구소, 1988, 토양화학분석법, p. 26-29.  
 영인과학세미나, 1995, GC Software Troubleshooting(II), p. 14-15.  
 이옥섭, 1992, 계면활성제의 기초작용(1), 제2회 정밀화학심포지움(계면활성제의 기초작용), p. 33.  
 최상일, 이재영, 장민, 1997, 소수성 유기오염물질로 오염된 토양에 대한 혼합 계면활성제를 이용한 토양세척기법의 적용성 연구, 대한 지하수환경학회지, 4(2), p. 103-108.  
 한국공업화학회, 1993, 제3회 정밀화학심포지움(계면활성제의 응용), p. 14.  
 Cross, John, 1987, Aspects of Quality and Process Control, Surfactant Science Series, 19, p. 375-377.  
 Graciaa, Alain, Schechter, Robert S., and Wade, William H., 1981, Criteria for Structuring Surfactants to maximize Solubilization of Oil and Water, Society of Petroleum Engineers/U.S. Department of Energy, Preprint 9815, p. 585-588.  
 Hall, Denver G., Gordon J. T. Tiddy, 1980, Surfactant Solutions : Dilution and Concentrated, Surfactant Science Series, 11, 57p.  
 Meguro, Kenjiro, Minoru Ueno, and Kunio Esumi, 1987, Micelle Formation in Aqueous Media, Surfactant Science Series, 1, 124p.  
 Myers, Drew, 1992, Surfactant Science and Technology-Second Edition, VCH Publishers, 22p.  
 Rosen, Milton J., 1978, Surfactants and Interfacial Phenomena, A Wiley-Interscience Publication, 135p.  
 U.S. EPA, 1986, Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods, Integrated Manual.  
 West, C. C., Harwell, J. F., 1992, Surfactant and Subsurface Remediation, Environ. Sci. Technol., 26(12), p. 2324-2330.