

# 계면활성제를 이용한 포화지층내 저비중 비수용성 유기용매의 제거거동에 관한 연구

## An Experimental Study on Surfactant Enhanced LNAPL Removal Behavior in Saturated Zone

이 재 원\*<sup>1</sup>  
Lee, Jae-Won

박 규 홍\*<sup>2</sup>  
Park, Kyoo-Hong

박 준 범\*<sup>3</sup>  
Park, Jun-Boum

임 경 희\*<sup>4</sup>  
Lim, Kyung-Hee

---

---

### Abstract

Surfactant flushing for enhancing the removal of BTEX from contaminated sand/clay mixtures was investigated. Eight soil columns packed with relatively undisturbed BTEX contaminated soils, were leached with water, methyl alcohol and then flushed with surfactant with or without several additives. Initial concentrations of BTEX mixture range from 278mg/kg to 1975mg/kg.

Initial BTEX removal efficiency was 98% when the contaminated soil was flushed with water of 850 pore volumes. Because of tailing effect, water flushing could not remove below 8mg/kg concentrations during the experimental period.

Eventually, the most effective surfactant for flushing was turned out to be 4% SOFTANOL®-90 with 3% ethyl alcohol and 3% SXS. In interrupted flow conditions, the removal efficiency was 99.5% with the flushed water of 95 pore volumes. The BTEX mixture removed from the soil columns during the surfactant flushing ranges from 84.5% to 99.5% of the initial amount for both water leaching(850 pore volumes) and surfactant flushing(95-165 pore volumes), respectively.

Test results indicated that surfactant flushing could enhance the removal of BTEX mixture from contaminated soils and could reduce the aqueous phase BTEX mixture concentration in leachate.

---

\*1 정회원, 서울대학교 대학원 토목공학과 박사과정

\*2 정회원, 중앙대학교 공과대학 토목공학과 교수

\*3 정회원, 서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부 조교수

\*4 중앙대학교 공과대학 화학공학과 교수

## 요 지

BTEX로 오염된 혼합토(사질토/점토)의 정화를 위한 계면활성제 기법의 적용성 및 제거효율에 대한 연구를 진행하였다. 초기농도 275mg/kg으로부터 1975mg/kg의 BTEX로 오염시킨 8개의 컬럼에 물, methyl alcohol과 계면활성제 용액을 주입하였고 이때 계면활성제와 첨가물의 혼합과 비혼합시에 대해 제거거동을 비교 분석하였다.

물을 이용한 흡 세척법의 적용 결과 850 간극부피의 물을 주입하여 98%의 제거 효율을 보였으나 8mg/kg 이하의 저농도에서는 더 이상 제거가 이루어지지 않고 일정한 양상을 가지는 tailing effect를 보였다.

본 실험 결과 가장 우수한 조건은 3% ethyl alcohol과 3% SXS를 첨가한 4% SOFTANOL<sup>®</sup>-90을 간헐적으로 주입한 경우였으며 이 때 95 간극부피에서 99.5%의 제거효율을 보였다.

실험결과 물을 주입하였을 경우 850 간극부피를 주입한 반면, 계면활성제 적용시 95-165 간극부피에서 84.5%-99.5%의 제거효율을 보였는데 이는 계면활성제 기법을 오염된 지반 정화에 효율적으로 적용할 수 있음을 나타내는 것이다.

**Keywords** : Surfactant flushing, Soil column, Pore volume, Tailing effect

### 1. 서 론

산업화와 더불어 발생할 수 있는 유기오염물의 지반내 유입사고는 주요 식수원인 지하수의 오염을 초래하여 이를 식수로 취하는 경우에 있어서는 인체에 치명적인 영향을 미치게 된다. 이러한 유기오염물에는 발암성으로 알려진 벤젠고리를 포함하는 방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbon)가 포함되어 있기 때문이다. 이들 물질들은 지방족 탄화수소(aliphatic hydrocarbon)에 비하여 난분해성으로 지중 미생물 등에 의한 분해가 어려워 자연 정화가 어렵고 독성이 매우 크며 발암성 물질이므로 이로 인한 오염의 영향은 막대하다고 할 수 있겠다.

흡 세척법(soil washing/soil flushing)의 개념이 현장 정화방법으로 적용된 것은 최근에 이르러서이다. 지반오염의 현장정화방법 중 오염물이 유기오염물인 경우 일반적으로 유분 정화 촉진법(EOR

; Enhanced Oil Recovery Technologies)이 사용되고 있다. 본 연구에서 다루고 있는 흡 세척법은 EOR 기법의 한 방법으로서 화학약액(chemical solution) 등을 오염지역에 주입하여 오염물질을 추출하는 방법이다. 이런 화학약액 중에 가장 효과가 뛰어난 것은 계면활성제(surfactant)인데 이는 양친매성(amphiphilic)의 특성 때문이다. 즉, 친수성(hydrophilic)과 소수성(hydrophobic)의 두 가지 성질을 가지고 있는 구조로, 두 물질 사이의 결합 에너지를 줄여 계면장력을 줄이는 효과를 가져오며 마이셀(micelle)을 형성하게 된다(Sabatini 등, 1995). 이렇게 생성된 마이셀은 토립자에 흡착된 오염물의 용해도를 증가시키고 간극 속에 포집(trap)되어 있던 오염물의 계면장력을 낮추어 유동시킴으로서 제거하는 과정을 갖게 된다.

따라서, 본 연구의 목적은 음이온성 계면활성제인 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate)와 비이온성 계면활성제 중 상이한 특성을 갖는 NEODOL<sup>®</sup> 25-3

과 SOFTANOL<sup>®</sup>-90을 이용하여 BTEX로 오염된 토양의 정화를 위한 흡 세척법의 제거거동을 분석하는 것이다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1 NAPL(Non Aqueous Phase Liquid)의 지중 유동

NAPL의 간극내 유동성에 가장 지배적인 영향을 미치는 것은 바로 모세관력(capillary force)이다. 간극과 다른 간극사이의 유로를 pore throat라 하는데 일반적으로 pore throat를 통과할 때 간극 폭이 좁아짐에 따라 모세관력이 작용하게 된다.

이러한 모세관력은 습윤성(wettability)과 연관되어 설명할 수 있다. 간극속으로 침투되어 들어갈 수 있는 유체를 습윤성 유체(wetting fluid), 모세관력에 의해 반발되어 간극으로의 침투가 안되는 유체를 비습윤성 유체(nonwetting fluid)라 한다(Poter, 1994).

NAPL이 일단 지중에 유입하게 되면 중력에 의하여 이동하게 되는데 매우 복잡한 물리 화학적 과정을 통하여 일부는 지중에 잔류하게 된다. NAPL의 지중 유입에 있어 유입경로는 다공질 매체인 지반의 국소적인 투수율 불균일성에 의한 fingering 현상으로 설명될 수 있는데, 간극 내에 포집된 부분이 문제가 된다. 이 부분은 모세관력에 의해 잔류 상태로 남아 있게 되는데 반영구적으로 남게 되며 이러한 잔류 오염물질이 지속적인 오염원으로 작용하게 된다.

NAPL에 의한 오염지반의 정화에 있어서 일반적인 양수처리법(pump & treat)만으로는 효과를 기대하기 어려운 이유는 간극속의 모세관력에 의하여 간극사이에 포집된 잔류 상태의 NAPL 때문이다(Sabatini 등, 1995). 따라서 이러한 포집된 부분의 잔류 LNAPL을 제거하기 위해 계면활성

제를 이용하여 계면장력을 낮춤으로서 유동성을 임의로 증가시키는 방법을 생각할 수 있는데 이러한 방법이 계면활성제 기법이며 이런 포집된 부분이 바로 제거 대상이 된다.

### 2.2 비접촉 유동현상(Fingering)

치환 용제(예, 계면활성제)로 다공성 매질(예, 흙)로부터 잔류 유동체(residual fluid)(예, NAPL)를 치환할 때 유동체의 선단은 용제와의 밀도 및 점도의 불균일화로 인해 상당히 불안정한 양상을 보이게 된다. 따라서 잔류 유동체의 특정부분에서는 치환 용제(displacing solvent)와 전혀 접촉하지 않을 수 있다. 이러한 현상을 비접촉 유동현상(fingering)이라 하며 접촉하지 않은 채 통과하는 유동체를 비접촉 유동체(finger)라 한다(Roy 등, 1995).

비접촉 유동현상에는 밀도차이에 의한 gravity fingering과 점도차이에 의한 viscous fingering이 있다. 이러한 현상은 유분 정화 촉진(EOR ; Enhanced Oil Recovery) 기법의 효율에 큰 영향을 미치게 된다.

혼합성 액체에 있어 비접촉 유동현상(fingering)이 일어나지 않을 조건은 식 1, 2와 같다.

$$\frac{\mu_D}{\mu_R} > 1, \quad (1)$$

$$(\rho_D - \rho_R)g \sin \alpha > 0 \quad (2)$$

여기서,

$\mu$  : 치환 용제(D)와 잔류 유동체(R)의 점도

$\rho$  : 치환 용제(D)와 잔류 유동체(R)의 밀도

$\alpha$  : 다공성 매질에서 흐름의 방향과 수평면이 이루는 각

$g$  : 중력 가속도

본 실험의 경우 계면활성제를 치환용제(displacement(mobile) fluid)로, BTEX를 잔류 유동

체(residual fluid)로 생각할 수 있다. 계면활성제가 간극에 포집되어 있는 BTEX를 제거하기 위해서는 간극내 포집되어 있는 BTEX의 점도( $\mu$ ) 및 밀도( $\rho$ )보다 커서, 토립자의 미세 간극에 침투하여 포집되어 있는 BTEX와 충분한 접촉을 이룰 수 있어야 한다. 이러한 조건(식 1,2)이 만족되지 않으면 계면활성제는 BTEX와 충분한 접촉을 이룰 수 없으며, 계면활성제의 선단은 미세 간극속에서 BTEX와 초기 접촉시 매우 불안정한 상태로 되고, 따라서 BTEX 방울(droplet) 주위로 우회(bypass)하게 되어 탈착 또는 용해시키기 위한 충분한 조건이 형성되지 않는다. 이러한 현상을 비접촉 유동현상(fingering)이라 하며, 식 1,2를 모두 만족할 수 없으면 비접촉 유동현상이 일어날 가능성이 커지게 된다. 일단 용제의 선단이 불안정해지고 비접촉 유동체를 형성하게 되면 비접촉 유동체로부터 질량 전이를 하여 용해가 일어나게 된다(Lake, 1989). 이러한 상태는 유분 정화 촉진(EOR) 기법의 경제적인 측면을 고려하기보다는 환경 공학적 적용에 있어 다공성 매질까지의 화학 약액 추출법 적용여부에 대해 중요한 변수로 작용하게 된다.

## 2.3 지중내 흡착이론

오염물의 흡착은 일반적으로 이온적 흡착(ionic sorption), 수소결합(hydrogen bonding), van der Waals force, 소수성 흡착(hydrophobic sorption), 배위자 교환(ligand exchange) 등의 매우 복잡한 과정을 거쳐 일어나게 되는데 탄화수소와 같은 경우에는 비극성이므로, 지중내 존재하는 유기물과의 소수성 결합(hydrophobic bonding)을 통해 흡착이 일어나기도 한다. 소수성 결합은 지중내 유기화합물에 큰 영향을 미치는 중요한 변수로서 작용하게 된다. 점토(예 ; Kaolinite)는 그 구조 및 화학적 구성상 음전하를 가지게 되는데 영구적인 전

하가 아닌 pH에 의존적인 전하를 가지게 되어 pH가 증가하면 음전하량도 증가한다. 이는 오염물질이 점토에 흡착하는데에 영향을 준다.

지중내 오염물의 제거에 있어 흡착은 유기물의 흡착과 계면활성제 마이셀의 흡착으로 나누어 생각할 수 있으며 이는 전체 공정상의 효율에 상당한 영향을 미치게 된다. 오염 토양의 정화를 위한 계면활성제에 주입에 있어 계면활성제, 물, 토양 입자의 전체시스템은 지중의 계면활성제와 토양 입자의 액/고 계면과 계면활성제와 물의 액/액 계면에서 흡착된 표면층을 형성하게 되는데 이는 일시적인 현상이 아니라 계면활성제의 확산에 의한 것으로, 이러한 표면층의 형성은 확산속도에 의해 지배받게 된다(Chin 등, 1996).

## 3. 실험

### 3.1 실험 목적

본 실험에서는 사질토와 점토를 무게비 90/10으로 섞어 충전시킨 컬럼을 포화시켜 BTEX를 상향류로 주입, 인위적으로 오염시킨 후, 첨가물을 사용하여 최적화된 계면활성제 수용액을 연속류(continuous flow)와 단속류(interrupted flow)로 주입, 각 계면활성제의 특성에 따른 제거 거동과 효율을 분석하였다. 이와 같은 분석에 있어 오염물이나 계면활성제와 반응하여 지중 제거 거동에 영향을 미치는 주요한 매질은 점토질로, 이는 점토질의 표면 특성으로부터 기인한다. 따라서 컬럼 내에서 일어날 수 있는 변수로 첨가물을 포함하는 최적 계면활성제 수용액의 내부반응, 지반의 표면 특성에 미치는 영향, BTEX의 유동 및 용해에 미치는 영향 등을 생각할 수 있으며 매우 복잡한 물리 화학적 상호 반응을 가지게 된다.

본 연구에서는 최적화된 계면활성제 수용액 외에 수세척(water flushing)의 결과와 methyl

alcohol 세척 및 계면활성제 세척(surfactant flushing)의 결과를 비교 분석하여 사질토/점토의 혼합토에서 BTEX 제거 거동을 위한 첨가물질의 영향을 실제 모형관속에 적용, 계면활성제 농도 및 첨가물 등의 조작 인자를 통한 제거거동을 평가한다.

### 3.2 실험 범위

지반내 오염물의 제거 거동은 용해제거와 유동제거로 대별할 수 있다. 본 실험에서는 이온성(SDS)과 비이온성(NEODOL<sup>®</sup> 25-3, SOFTANOL<sup>®</sup> -90) 계면활성제의 제거거동을 분석하고, 비이온성 계면활성제 중 BTEX와 유사한 HLB(Hydrophile-Lipophile Balance)값을 가짐으로서 용해도가 우수한 계면활성제인 SOFTANOL<sup>®</sup>-90과 유화제로서의 특성을 가지는 NEODOL<sup>®</sup> 25-3을 사용하여 용해

제거 및 유동제거의 특성을 관찰하였다.

SOFTANOL<sup>®</sup>-90은 Polyethylene alkylether 계통이며 NEODOL<sup>®</sup> 25-3은 Polyethylene 계통이다. 또한 용해능 및 유동성 향상을 위하여 첨가물질을 적용, 최적조건을 도출하여 사질토/점토로 충전된 컬럼에서의 전체적인 제거효율과 이에 영향을 미치는 인자를 분석하였다.

첨가물로는 3% ethanol과 3% SXS가 사용되었는데 SXS는 널리 알려진 hydrotrope이다. Hydrotrope는 양친매성(amphiphilic) 분자이지만 마이셀을 형성하지 않고 유기물질의 물에 대한 용해도를 증가시키고 점도를 낮추는 역할을 한다(Robinson, 1992).

### 3.3 주상 시험(Column Test)

본 실험에서는 사질토/점토(90/10(w/w))로 충전된 컬럼에 대해 수세척, 100% methyl alcohol 세

표 1. 각 컬럼에 대한 계면활성제 용액의 주입 조건

Column No.	Solution Type	Additives	Flow Condition
1	Water	-	Continous Flow
2	100% Methyl Alcohol	-	Continous Flow
3	10mM SDS	-	Continous Flow
4	10mM SDS	3% Ethyl Alcohol 3% SXS	Interrupted Flow
5	0.5% NEODOL <sup>®</sup> 25-3	-	Continous Flow
6	0.5% NEODOL <sup>®</sup> 25-3	3% Ethyl Alcohol 3% SXS	Interrupted Flow
7	4% SOFTANOL <sup>®</sup> -90	-	Continous Flow
8	4% SOFTANOL <sup>®</sup> -90	3% Ethyl Alcohol 3% SXS	Interrupted Flow

표 2. 주입 농도조건의 계면활성제에 대한 BTEX의 용해도

구 분	SDS (10 mM), [ppm]	NEODOL® 25-3 (0.5 %), [ppm]	SOFTANOL®-90 (4%), [ppm]
Bezene	1339	1400	19100
Toluene	787	416	10900
Ethylbenzene	497	242	7545
p-Xylene	545	267	7530
m-Xylene	500	211	8690
o-Xylene	506	239	7330

척, 계면활성제 세척을 연속류(continuous flow) 상태로 진행하여, 오염물의 초기 농도대 축적된 유출수의 양의 비( $S/M_0_{BTEX}$ )에 대한 유출수의 농도 변화량으로 나타내었다. 이와 같은 표현은 유출수의 양(S)을 토양에 존재하는 BTEX의 초기 양( $M_0_{BTEX}$ )에 의해 정규화 시킨 것으로 설명할 수 있다. 컬럼에 존재하는 BTEX는 초기에 자유상态(free phase)와 잔류상态(residual phase)로 존재하다가, 계면활성제를 일정수준의 간극부피(pore volume)로 주입 후, 자유상态는 소멸되고, 컬럼내에는 잔류상态만이 존재하게 된다. 따라서 본 실험에서 분석하고자 하는 유출수에 존재하는 잔류상态의 BTEX 농도 측정은 컬럼에 존재하는 자유상态의 BTEX가 소멸될 때까지는 독립적으로 고려되어야 한다.  $S/M_0_{BTEX}$ 로 나타내는 정규화 표현은 이러한 관점에서 볼 때 매우 유용하다 할 수 있다.

또한 단속류로 첨가물을 포함하는 계면활성제 세척을 시행하여 정화 효율의 증가를 평가하였다.

표 1은 본 실험에 사용한 계면활성제의 주입조건을 나타낸 것이며 표 2는 screening test 결과로부터, 본 실험의 주입 계면활성제에 대한 BTEX의

용해도를 나타낸 표이다(이재원 등, 1999).

### 3.4 컬럼내 매질의 초기 오염농도

컬럼은 매질 길이 17cm, 함수율 12%, 총 간극부피는 20ml로 조정하였다. 108g의 사질토와 12g의 점토로 충전된 컬럼에 각 1g의 BTEX 혼합물 6g을 상향류로 컬럼에 주입한 후, 매질내 충분히 퍼질 수 있도록 24시간 방치하였다. 이때 생분해의 영향을 막기 위해 0.02 %의 sodium azide를 사용하였다. 초기에 6 간극부피(pore volume)만큼의 물을 주입하였을 때까지 자유상(free phase)의 BTEX를 유출수로부터 육안으로 관찰할 수 있었다. 또한 자유상의 유동이 완료되어 매질에는 포집된 잔류상(residual phase)만이 존재한다고 판단되는 10 간극부피의 물을 주입하였다. 이때 유출수에 의해 유동이 이루어지고 난 후 컬럼내 매질에 포집된 Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p-Xylene, m-Xylene, o-Xylene의 양, 즉 매질의 초기 오염량은 각각 278, 320, 356, 463, 242, 316 mg, 총 1975 mg이었다. 본 실험에서 초기 오염량의 측정은 methyl alcohol 추출법을 사용하였다.

### 3.5. 사질토/점토를 90/10(w/w)으로 혼합한 컬럼에서의 BTEX에 대한 수세척

BTEX로 오염된 물질의 매질내 제거과정에서 각각의 물질은 각기 다른 제거양상을 보인다. 초기 오염물의 제거는 유동제거가 지배적이며 간극내 포집된 오염물의 제거에 있어서는 유동제거와 용해제거가 동시에 이루어지게 된다. 본 실험에서는 계면활성제 세척의 효율을 비교 평가하기 위하여 수세척을 진행하였다. 초기오염농도 측정과 동일한 방법으로 오염된 108g의 사질토와 12g의 점토를 함유하는 컬럼에 cyclic syringe pump(Masterflex®, Cole-Parmer Instrumental Company, USA)를 이용하여 0.02%의 sodium azide를 포함하는 3차 증류수를 연속류 상태, 평균속도 분당 1 ml의 상향류로 주입하였다. 이때의 결과는 오염물의 초기 농도대 측정된 유출수의 양의 비( $S/M_0$  BTEX)에 대한 유출물의 농도로 표시하였다.

### 3.6 Methyl alcohol 세척, 계면활성제 세척과 수세척의 비교

본 실험에서는 수세척과 동일한 방법으로 실험을 진행하였다. 오염된 매질로 충전된 컬럼에 10 간극부피의 물을 주입한 후 methyl alcohol과 계면활성제로 세척하여 각각에 대한 효율을 비교하였다. 10mM SDS, 0.5% NEODOL® 25-3, 4%

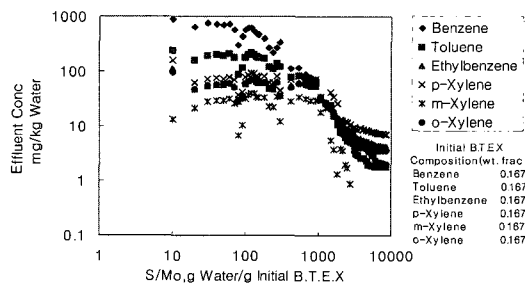


그림 1. 컬럼 내 BTEX에 대한 수세척 결과

SOFTANOL®-90을 각각 연속류 상태에서 주입하고 3% ethyl alcohol, 3% SXS를 주입하여 단속류 상태로 주입하였다.

## 4. 실험 결과

### 4.1 사질토/점토를 90/10(w/w)으로 혼합한 컬럼에서의 BTEX에 대한 수세척 결과

그림 1은 BTEX에 대한 수세척 결과이다. 유출물에서 초기 농도로부터 약 8mg/kg의 농도까지 850간극부피의 물을 12일간 주입하였다. 이때의 제거량은 1939mg/kg으로 초기 오염량 1975mg/kg으로부터 약 98%의 제거 효율을 보였다.

본 실험 결과, BTEX의 각각의 용해도 차이로 인하여  $S/M_0=1,000$ 까지는 각 물질에 대한 제거효율에 상당한 차이가 있는 것으로 나타났다. 또한, 8mg/kg의 농도에서 일정한 양상을 보였는데 이는 tailing effect로 해석할 수 있으며 이 수준 이하의 저 농도로 제거하기엔 수세척만으로는 역부족이며 상당한 양의 물과 시일이 필요할 것으로 판단된다.

### 4.2 사질토/점토를 90/10(w/w)으로 혼합한 컬럼에서의 BTEX에 대한 methyl alcohol 세척 결과

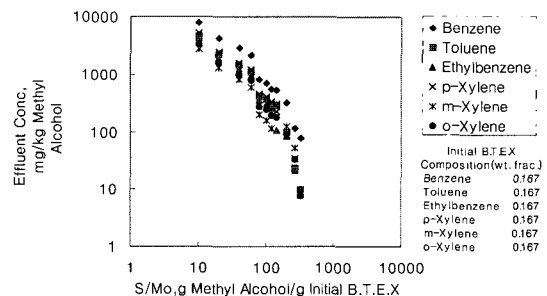


그림 2. 컬럼 내 BTEX에 대한 Methyl Alcohol 세척 결과

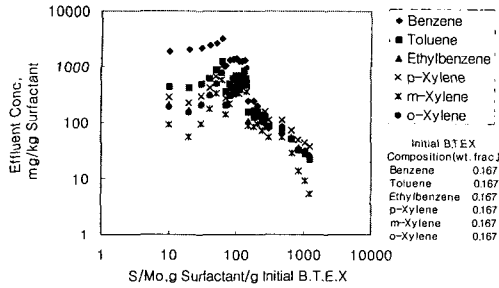


그림 3. 컬럼 내 BTEX에 대한 NEODOL® 25-3 세척 결과

그림 2는 methyl alcohol 세척의 결과이며 16 간

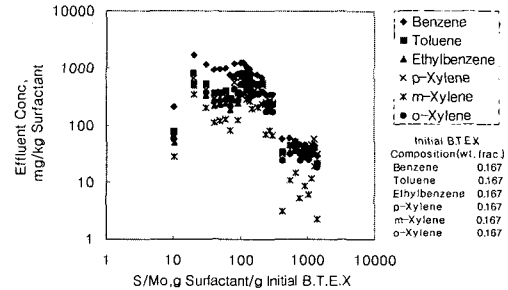


그림 4. 컬럼 내 BTEX에 대한 첨가물이 함유된 NEODOL® 25-3 세척 결과

25-3의 세척 결과이다. 그림 3에서 초기 주입상태

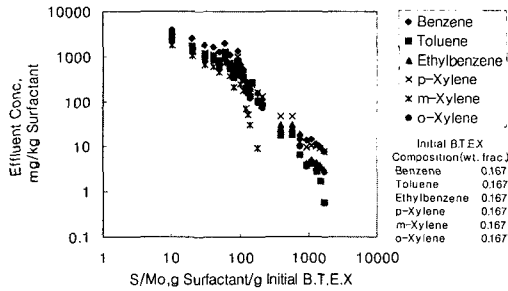


그림 5. 컬럼 내 BTEX에 대한 SOFTANOL® 90 세척 결과

극부피의 용액을 주입하였을 때 97.5%의 제거율을 얻었다. Methyl alcohol은 물에 비해 50배 이상의 제거효율을 가져 BTEX의 제거에는 탁월하지만 독성으로 인해 실제 적용은 불가능하다. 본 실험에서는 최적화된 계면활성제 수용액의 제거효율을 분석하기 위한 기준으로 실시하였다.

### 4.3 사질토/점토를 90/10(w/w)으로 혼합한 컬럼에서의 BTEX에 대한 계면활성제 세척 결과

본 실험은 NEODOL® 25-3과 SOFTANOL® 90의 첨가물의 유무에 대한 세척 결과이다.

그림 3은 첨가물을 넣지 않은 상태의 NEODOL®

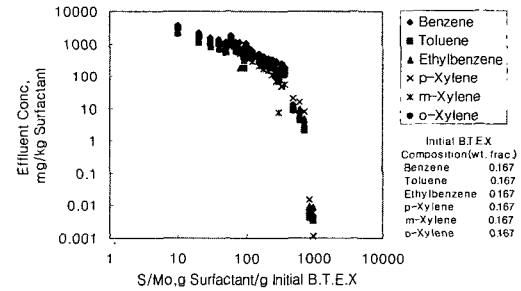


그림 6. 컬럼 내 BTEX에 대한 첨가물이 함유된 SOFTANOL® 90 세척 결과

보다 유출물의 농도가 점차로 증가하다가 감소하는 것을 볼 수 있으며 이 경우 120 간극부피의 용액을 주입한 결과 90%의 제거율을 보였다.

본 실험을 통하여 NEODOL® 25-3은 BTEX 각각의 물질을 상당히 분산시키며, 초기 제거 효율도 각 물질별로 상이한 특성을 나타내고 있음을 알 수 있는데 이는 NEODOL® 25-3이 유화제로서의 성격을 가짐으로써 각 물질의 지층내 확산계수에 큰 영향을 미치기 때문으로 판단된다.

그림 4는 첨가물을 포함하는 경우의 NEODOL® 25-3의 세척 결과이다. 138 간극부피의 용액을 주입한 결과 93%의 제거효율을 얻을 수 있었다. 이 경우 첨가물을 포함하지 않을 때와 제거 양상에 다소 차이가 있으며 제거 효율도 상당히 증가했음을 알 수



있다. 이는 첨가물이 BTEX의 분산을 저하시키고 계면활성제가 간극내 포집된 오염물로 침투하기 용이한 조건을 만들어 주기 때문이다. 특히, SXS가 BTEX의 용해도를 증가시켜, 적은 간극부피를 사용하였음에도 불구하고 제거효율이 증가된 것으로 생각된다.

그림 5는 첨가물질을 포함하지 않는 SOFTANOL<sup>®</sup>-90의 세척 결과이다. 165 간극부피의 용액을 주입하여 84.5%의 제거효율을 얻을 수 있었다.

그림 6은 첨가물을 포함하고 있는 SOFTANOL<sup>®</sup>-90 세척의 결과이다. 95 간극부피만큼 주입하여 약 99.5%의 제거효율을 얻을 수 있었다.

SOFTANOL<sup>®</sup>-90은 NEODOL<sup>®</sup> 25-3보다 BTEX에 대한 용해능이 우수하다. 그러나 첨가물을 사용하지 않았을 경우 제거 효율에서 NEODOL<sup>®</sup> 25-3보다 비효율적임을 알 수 있는데 이는 오염물의 제거가 용해제거에 의해 주도적으로 이루어지지 않는다는 것을 뜻한다. 첨가물을 사용하였을 경우에는 급격한 효율 향상이 나타났는데 이는 예측 가능하였던 것으로 유동제거와 용해제거가 동시에 이루어지기 때문이다. 다시 말하여 자유 유동상 오염물과 간극에 포집된 오염물의 일부는 유동제거에 의해 주도적으로 이루어지나 이런 제거효율에는 한계가 있으며 이러한 한계를 극복하기 위한 방법, 즉, 미세한 농도의 오염물들-매질에 흡착된 오염물, 또는 미세 간극속에 포집되어 있는 오염물-의 경우에는 계면활성제 마이셀이 충분히 간극속으로 침투할 수 있어야 하고 또 이를 용해시킬 수 있어야 한다는 것이다.

본 실험 결과 이온성 계면 활성제인 SDS의 경우에는 10mM이상의 농도를 주입하였을 경우 점토를 분산, 용해시켜 간극을 막았으며 따라서 점토를 포함하는 지반의 적용에는 한계가 있는 것으로 사료된다. 이와 같은 이유는 SDS와 같은 황산염 화합물은 간극수의 pH를 증가시킬 수 있고, hydrotrope로 사용한 SXS 역시 술폰산염 음이온을 가지고 있으므로 pH의 증가를 가져올 수 있다.

pH의 증가는 흙의 광물조성 중 어떠한 성분들을 용해시킬 수 있고 따라서 투수계수의 감소를 가져올 수 있다. 이러한 용해로 인해 콜로이드 크기 입자의 분산을 증가시키며 간극을 막음으로써 전반적인 오염물질 제거 효율을 저하시키게 된다. 또한, 계면활성제는 일종의 중합체로서 분자 구조가 상당히 크고 액정을 형성하는 성질이 있으므로 미세 간극에서의 유동이 원활하지 않기 때문으로 생각할 수 있다.

비이온성 계면활성제의 경우 제거거동에서 계면활성제의 특성에 따라 각기 다른 양상을 보이는 것으로 나타났다. 이와 같은 계면활성제 특성 중 용해도의 최적조건과 관련하여 HLB 개념을 생각할 수 있다. HLB는 계면활성제의 소수기와 친수기의 평형관계를 나타내며, 비이온성 계면활성제에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 대상물질의 HLB 수와 동일한 HLB 수를 가지는 계면활성제가 최적 용해능을 가지는 것으로 알려져 있다.

BTEX의 HLB(11.4-12.2)와 유사한 HLB(13.6)를 가지는 SOFTANOL<sup>®</sup>-90에서는 각각의 물질의 농도가 계면활성제 용액의 주입량에 따라 균일하게 감소하고 1mg/kg 이하의 저농도까지 용이하게 이루어지는 반면, BTEX와 상이한 HLB(7.9)를 가지는 NEODOL<sup>®</sup> 25-3의 경우에는 약 15 간극부피까지는 주입량이 증가할수록 유출물에서의 오염물의 농도 역시 증가하거나 유사한 농도를 가지나 약 10 mg/kg의 저농도에서의 세척효과는 비교적 낮은 것으로 나타났다. 이는 SOFTANOL<sup>®</sup>-90이 BTEX에 대한 최적 용해능을 가져 용해제거가 용이하게 이루어지는 반면, NEODOL<sup>®</sup> 25-3은 BTEX를 유화시키며 분산시키기 때문으로 판단된다.

첨가물에 대한 영향은 SOFTANOL<sup>®</sup>-90에서 더욱 효과적이었는데 이는 첨가물질들이 간극속에 포집된 BTEX를 효과적으로 용해시킬 수 있도록 하기 때문이다.

일반적으로 계면활성제 기법의 지반 세척 적용

에 있어 초기에는 유동제거가 지배적이지만 미량이 포집된 상태에서는 용해제거가 더욱 지배적인 역할을 수행하게 된다. 본 실험의 결과 역시 대상 물질에 대한 최적 용해능 및 간극내 투수성 향상을 위한 첨가물질과 계면활성제의 최적 조성이 계면활성제 기법의 효율성 평가에 있어 지배인자가 되는 것으로 나타났다.

## 5. 결 론

주상시험 결과 BTEX의 제거 효율의 지배적인 요소는 주입액(flushing solution)과 BTEX의 접촉시간 및 매질내 투수성이라는 결론을 얻을 수 있었다.

이온성 계면활성제는 토립자의 음전하와 반발력을 가짐으로서 제거 거동에 있어 비이온성 계면활성제와는 다른 양상을 가질 것으로 기대되었다. 그러나 투수계수와 관련하여 SDS의 경우에는 SDS의 산소 단분자가 화학적 불안정성을 가짐으로서 점토입자를 용해시켜 간극을 막는 현상이 나타났다. 실제 적용에 있어서도 10mM이상의 SDS 용액의 주입은 불가능하였다.

계면활성제의 적정농도 산정은 주상시험에 있어, 매우 중요하게 고려되어야 하는데 이는 계면활성제는 일종의 중합체로서 분자 구조가 상당히 크고 액정을 형성하는 성질이 있으므로 미세 간극에서의 유동이 원활하지 않기 때문이다.

BTEX와 계면활성제의 흡착은 전체 제거 효율에 지대한 영향을 미치게 되는데 첨가물을 혼합한 경우, 흡착방지 또는 흡착된 물질의 탈착이 용이했음을 알 수 있다. 이는 전체 제거 효율과 관련하여 생각할 수 있는데 여기서 간극을 막지 않는 수준의 첨가물을 사용함으로써 최적조건을 찾은 결과가 적용되었다.

또한, 분산, 투수계수, pH 등의 영향은 간극을 막을 수 있으므로 신중하게 검토되어야 한다. 토

립자의 표면 전하량은 pH 의존적 성향을 가지게 되는데 제거효율 향상을 위한 첨가물의 영향으로 인해 이러한 pH의 증가를 야기 시키거나, 분산도를 증가시키고 따라서 간극을 막으므로 투수성에 큰 영향을 미치게 된다. 본 실험에서 나타난 결과와 같이 용해제거와 유동제거의 개념을 고려 할 때 초기 유동제거가 전체적으로 지배적이나 실제 제거효율의 향상, 포집 또는 흡착되어 있는 미세 농도의 제거에는 용해제거가 효과적임을 감안하면 분산, 투수계수, pH 등의 개별적 실험은 매우 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. 이재원, 박규홍, 박준범, (1999), "포화지층내 저비중 비수용성 유기용매의 용해제거를 위한 계면활성제법의 최적 조작인자 도출", 한국지반공학회논문집, 제 15권, 제 2호, pp.153-164
2. Chin, Y. P., Kimble, K. D., and Swank, C. R., "The Sorption of 2-Methylnaphthalene by Rossburg Soil in the Absence and Presence of a Nonionic Surfactant", J. Contam. Hydro., Vol. 22, pp.83-94, 1996
3. Lake, L. W., (1989), Enhanced Oil Recovery, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ
4. Porter, M. R., (1994), Handbook of Surfactant, 2nd ed., Blackie Academic and Professional, UK
5. Robinson, P. L., (1992), "C-21 Dicarboxylic Acids in Soap and Detergent Applications", Journal of American Oil Chemists' Society, Vol. 69, pp.52
6. Roy, S. B., Dzombak, D. A. and Ali, A., (1995), "Assessment of in-situ Solvent Extraction for Remediation of Coal Tar Sites : Column Studies", Water Environment Research, Vol. 67, No. 1, pp.4-15
7. Sabatini, D. A., Knox, R. C., and Harwell, J. H., (1995), "Emerging Technologies in Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation", ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington DC.

(접수일자 1999. 6. 28)