

디젤오염토양 복원 효율 증진을 위한 음이온/비이온 계면활성제 토양세척공정에 초음파 적용 영향

조상현 · 손영규 · 남상건 · 최명찬 · 김지형*

고려대학교 건축 사회환경공학부

(2009년 12월 28일 접수; 2010년 1월 15일 수정; 2010년 2월 2일 채택)

The Effect of Ultrasound Application to Anionic/Non-ionic Surfactant Aided Soil-washing Process for Enhancing Diesel Contaminated Soils Remediation

Sang-Hyun Cho, Younggyu Son, Sang-Geon Nam, Mingcan Cui, Jeehyeong Khim*

School of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Manuscript received 28 December, 2009; revised 15 January, 2010; accepted 2 February, 2010)

Abstract

Ultrasound and Surfactant aided soil washing process has been shown to be an effective method to remove diesel from soils. The use of surfactants can improve the mobility of diesel in soil-water systems by increasing solubility of adsorbed diesel into surfactant micelles. However, a large amount of surfactant is required for treatment. In addition, synthetic surfactants, specially anionic, are more toxic and the surfactant wastewater is hard to treat by conventional wastewater treatments even by AOPs. Ultrasound improves desorption of the diesel adsorbed on to soil. The mechanisms are based on physical breakage of bonds by hot spot, directly impact onto soil particle surface, the fragmentation of long-chain hydrocarbons by micro-jet and microstreaming in the soil pores. The use of ultrasound as an enhancement method in both anionic and nonionic surfactant aided soil-washing processes were studied. And all experiments were examined proceeded under CMC surfactant concentration, frequency 35 khz, power 400 W, Soil-water ratio 1:3(wt%), particle size 0.24 ~ 2mm and initial diesel concentration. 20,000 mg/kg. Combination with ultrasound showed significant enhancements on all the processes. Especially, nonionic surfactant Triton-X100 with ultrasound showed remarkable enhancements and diesel removal rate enhanced by ultrasound helps desorpting of surfactant adsorbed onto soils which prevented decreasing surfactant activity.

Key Words : Ultrasound, Anionic, Nonionic, Surfactant, Diesel, Soil washing

1. 서론

산업화로 인한 에너지와 화학물질 등의 사용량 증

가로 인한 환경오염은 직·간접적으로 인체 및 생태계에 유입되어 큰 위협이 되고 있다. 특히, 석유류 및 화학물질 취급/저장 시설들로부터의 누출에 의한 토양 오염은 잠재성과 시차성이 커서 수질이나 대기 등 다른 매체에 비해 효율적인 관리가 어려운 특성을 가지고 있다. 미국은 1980년 CERCLA(Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act)법안을 통과시키면서 본격적으로 토양/지하수

*Corresponding Author : Jeehyeong Khim, School of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
E-mail: hyeong@korea.ac.kr
Phone: 02-3290-3318

염에 대한 관리를 시작하였다. 본 법안에 따라 슈퍼펀드(superfund)를 조성하여 토양/지하수 오염지역을 정화하는데 필요한 비용을 지원하고 오염지역에 대한 조사를 통하여 인체 및 환경에 미치는 위해 정도에 따라 우선순위(National Priority List; NPL)를 정하여 오염지역을 관리하고 있다(환경부, 2007a; Galaska, 1990).

슈퍼펀드 프로그램이 시작된 이래, 1982년부터 2002년 까지 863개 프로젝트가 수행 되었으며, 고품화/안정화법(18%)과 같이 전통적으로 사용되어 그 효과가 입증된 기술은 점차 감소하고 생물학적 처리법과 같이 전통적인 기술에 비해 늦게 개발되어 비교적 적용기간이 짧았던 혁신기술(21%)이 점점 증가하는 추세를 보이고 있다. 혁신기술은 새로 개발된 신기술 이라기보다는 기술개발은 완료되었지만 적용 횟수가 적어서 기술에 대한 현장 적용 정보가 부족한 기술을 말하며, 생물학적처리법(bioremediation) 외에도 화학적처리법(chemical treatment), 토양세정법(soil flushing), 토양세척법(soil washing) 등이 있다.

오염물질의 종류 및 특성은 오염부지 정화기술의 선정에 있어서 가장 중요한 영향인자이며, 성질별로 크게 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOCs), 준휘발성 유기화합물(Semi-Volatile Organic Compounds: SVOCs), 연료유(fuels), 무기물(inorganic), 4개 그룹으로 구분한다. 연료유로 인한 오염물은 비할로겐화합물로서 할로겐화합물에 비하여 처리할 때 다이옥신 등의 2차생성물을 처리하기 위한 추가적인 비용이 필요하지 않다. 또한 대개 LNAPL(Light Nonaqueous Phase Liquid)로써 물에 대한 용해도가 낮으며 지하수면에 부유상태로 존재한다. 그 중 휘발유(gasoline)와 같은 휘발성이 높은 연료유(fuels)로 오염된 토양의 복원에는 soil venting에 의한 처리방법이 효과적이다. 디젤(diesel)의 경우 휘발유와 같이 많은 수의 탄소 수 화합물을 가진 혼합물인 반면 휘발성이 낮은 특성이 있다(환경부, 2007a).

디젤로 오염된 토양을 soil venting으로 복원하려면 높은 온도의 venting이 필요하여 넓은 부지에 적용 시 경제성이 떨어진다. 또한 물에 대한 용해도가 낮고 높은 점성으로 인해 이동도(mobilization)가 작아 계면활성제를 이용한 토양세정법이나 토양세척법으로 디

젤로 오염된 토양을 물리적으로 처리할 경우 Soil venting과 마찬가지로 많은 양의 계면활성제가 필요하여 Cost-expensive한 공정이다. 일부 연구에서 계면활성제를 재사용하는 방법이 진행되지만 좀 더 공정 처리비용을 줄일 필요가 있다(Clarke 등, 1992). 뿐만 아니라 음이온계 계면활성제의 경우 생물학적 분해능이 낮고 독성이 높으며 세척폐액에서 일반적인 AOPs 공정으로는 제거가 힘든 단점이 있다(Kim과 Wang, 2003; Urum과 Pekdemir, 2004)

최근 초음파를 이용하여 디젤로 오염된 토양의 제거를 복원하는 연구가 수행되고 있다. 초음파를 이용한 토양세척공정에서 초음파는 토양에 흡착된 디젤의 수증기로의 물질전달을 가속화 하는 것이다. Colling 등(2006); Kim과 Wang(2003); Feng과 Aldlich(2000)의 연구에서 초음파를 이용해 토양에 흡착된 디젤 및 유기오염물질의 상당량이 탈착 제거되는 것이 보고되었으며 이러한 결과는 아래와 같은 세 가지 효과에 기인한 것으로 요약해 볼 수 있다. 첫째 공동화 현상(cavitation)에 의해 발생된 공동화기포(cavitation bubble)들이 터지면서 기포내의 고온, 고압의 가스가 토양에 흡착된 디젤과 토양사이의 물리적 결합력을 약하게 하여 디젤의 탈착을 증진시키는 것이다. 둘째는 공동화 현상으로 인해 발생하는 공동화기포가 터지면서 높은 속도의 micro-jet과 높은 압력의 shock wave로 인해 긴 고리를 가지고 있는 방향족탄화수소의 고리들이 깨지면서 짧은 고리의 탄화수소(주로 알칸)로 변하여 보다 쉽게 탈착 되는 것이다. 세 번째는 공동화기포가 형성되지 않아도 초음파에 의해 발생하는 토양 공극 사이와 고-액 계면에서 작용하는 acoustic vortex microstreaming으로 탈착되는 것이다(Colling 등, 2006; Feng과 Aldlich, 2000).

본 연구에서는 기존의 토양세척공정에 초음파를 적용하여 그 증진 효과를 확인하고 기존의 토양세척공정에서 널리 사용되는 음이온계면활성제와 음이온계면활성제에 비하여 디젤 제거효과는 떨어지지만 생물학적 분해능이 크고 독성이 상대적으로 작은 비이온계 계면활성제에 초음파를 적용하는 복합공정의 효과와 적용가능성을 알아보고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 시약

본 연구에서 토양은 강원도 주문진지역의 모래를 사용하였다. 토양은 증류수로 세척 후 105 °C 오븐에서 24시간 건조 하였으며, 입자크기는 체분석을 통해 환경부 ‘오염토양 정화방법 가이드라인, 2007’의 토양세척 적정입도 범위인 0.24 ~ 2.0 mm로 선별하여 사용하였다(환경부, 2007a).

본 연구에서 오염물질로 사용한 디젤은 국내 S-정유회사 주유소에서 구입하여 별도의 처리 없이 사용하였다. 디젤은 일반적으로 비점 180 ~ 350 °C, 비중 0.82 ~ 0.84로 75%의 포화탄화수소(파라핀과 시클로 파라핀 등)와 25%의 방향족탄화수소(나프탈린, 알킬벤젠 등)으로 구성되어 있다. C₁₀H₂₀ 와 C₁₃H₂₈가 가장 많이 분포되어 있으며, 일반적인 화학조성은 C₁₂H₂₃이다(Kim과 Lee, 1999).

본 연구에서는 토양세척에 영향을 주는 초음파의 주요 기작을 알아보기 위해 OH라디칼 스캐빈저(scavenger)로 삼전이화학에서 구입한 CaCO₃를 사용하였다. CO₃²⁻의 OH라디칼 반응상수는 3.9 × 10⁸ Lmol⁻¹s⁻¹이며, HCO₃⁻는 8.5 × 10⁶ Lmol⁻¹s⁻¹이다(Gao 등, 2009). 또한 초음파의 물리적 효과를 시각화하기 위하여 순알루미늄(A1050)을 사용하였다. 알루미늄 판의 제원은 Al 99.5%, 강도는 2 kg/mm², 두께는 2 mm 이다.

본 연구에서 사용한 계면활성제는 SDS(음이온계 계면활성제), Triton X-100(비이온계 계면활성제)으로 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 계면활성제들의 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 토양오염

증류수로 세척하여 염분 및 불순물을 제거한 주문진 모래를 입자크기 0.24 ~ 2.0 mm의 체로 걸러 선별하였다. 선별 처리한 2 kg의 모래를 유리용기에 담아 디클로로메탄에 용해시킨 디젤을 이용하여 20,000 mg/kg의 농도로 인위 오염시킨 후 밀봉하여, 실온에서 15일 동안 방치한 후 실험에 사용하였다.

2.2.2. 토양세척

Fig.1과 같이 실험장비를 구성하였다. 반응기는 한 면에 3개의 초음파 진동자가 달린 5각형 형태의 스테인리스 재질이다(미래초음파제작). 각각의 진동자 모듈은 Tamura사의 35, 72, 110 그리고 170 kHz를 발생시킬 수 있는 tree lead zirconate titanate 재질의 진동자를 장착하였다. 본 연구에서는 주파수는 35 kHz, 음향세기는 400 W를 사용하였으며 오염된 토양시료를 400 mL의 pyrex재질의 비커에 담아 초음파 상부에 Fig.1과 같이 위치 시켰다. 세척수로는 증류수를 사용하였고 pH는 7이었다. 비커 와 반응기 사이의 초음파 전달 매질은 5 L의 수돗물을 사용하였으며 물의 온도는 수조순환기를(recirculation cooling system) 사용하여 25 ± 2 °C 로 유지 시켰다.

Calorimetry법을 이용하여 초음파 반응기 내의 유효 유입 에너지를 측정하기 위해서 초음파반응기가 소모하는 전력은 multi-meter로 (M-4660M, METEX) 측정하였고, 초음파를 조사하는 동안 반응기 전체(5 L)의 수온의 변화 및 비커 내(100 mL)의 수온변화는 Thermometer(DTM-318, Tecpel) 측정하였다. 그 식은 아래와 같다.

Table 1. Properties of surfactants

Commercial Name	Chemical Name	Average Molecular Weight	CMC (mM)	HLB	Surfactant Type
L6026	Sodium dodecyl sulfate	288.38	7~10	40	Anionic
X-100	Triton X-100	625	0.2~0.9	13.5	Non-ionic

$$\text{Ultrasonic Power} = (dT/dt) c_p M \quad (1)$$

여기서 dT/dt 는 수용액의 온도 상승률이고, c_p 는 수용액 내의 열용량이다. 그리고 M 는 수용액의 량이다.

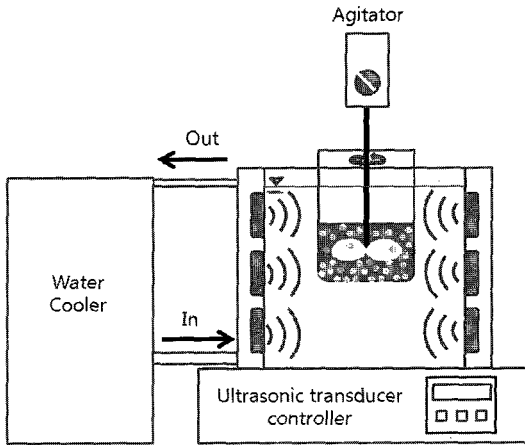


Fig. 1. Schematic of sonoreactor for soil washing processes.

또한, 실험에서 교반기의 에너지소모량과 초음파의 유효 유입 에너지량을 동일한 조건으로 수행하기 위해서 교반기 회전수(rpm)에 따른 에너지 소모량은 multi-meter로 (M-4660M, METEX) 측정하였다. 실험조건인 35 kHz, 400 W의 유효 에너지 유입량에 상응하는 교반기의 회전수는 160 rpm이었다.

본 연구에서 모든 실험 세트는 토양 세척수로 pH 7의 증류수를 토양/물 비 1: 3(토양시료 10 g사용)으로 사용하였고 기계적 교반은 Teflon blade의 교반기를 회전 수 160 rpm으로 고정시켜 사용하였다. 디젤로 오염된 10 g의 토양은 초음파세척, 기계적교반세척, 계면활성제세척 그리고 복합 세척을 1분간 수행한 후 자유상태(free phase)로 존재하는 디젤을 분리하기 위해 10 mL의 증류수로 2회 행군 후 고액 분리하였다.

2.2.3. 분석 방법

디젤의 분석은 토양오염공정시험기준(환경부, 2007b)을 이용하였다. 비커 내의 슬러리 상태의 토양 수분을 무수황산나트륨을(anhydrous sodium sulfate) 이용하여 제거 한 후 추출 용매인 디클로로메탄(dichloromethane)

100 mL넣은 후 초음파로 10분간 조사하였다. 그 후 상등액을 0.45 um의 유리섬유여과지를 사용하여 여과한 후 DB-TPH column(30 m × 0.32 mm × 0.25 mm)를 장착한 GC/FID를 (6890N, Agilent Technologies) 이용하여 검출하였다.

2.2.4. 계면활성제의 토양에 대한 단기 흡착정도 실험

계면활성제의 Type별 토양에 대한 단기 흡착정도 실험을 수행하기 위해서 각 계면활성제 1 M의 stock solution을 제조한 후 CMC 농도(SDS는 8 mM, Triton X-100은 0.24 mM)로 희석하여 실험에 사용하였다. 토양세척 시 실험조건과 동일하게 10 g의 오염시키지 않은 토양시료와 계면활성제 30 mL와 혼합하여 10분간 방치 한 후, 순수한 상태, 초음파 조사 후, 교반 후, 그리고 초음파와 교반을 동시에 한 후 등 각각의 조건에서의 상등액 중의 계면활성제 농도를 TOC Analyzer(Sievers 5310C, GE)로 분석하여 흡착정도를 측정하였다.

2.2.5. 토양세척에서의 초음파의 물리적효과 실험

초음파를 이용한 토양세척공정에서 초음파의 공동화현상 효과로 공동화기포가 터지며 높은 속도의 micro-jet과 높은 압력의 shock wave가 고체표면을 강하게 충격을 주는 물리적 효과(sonophysical effects)의 강도를 측정하기 위해 세로 6 cm 가로 0.8 cm 로 알루미늄판을 재단하여 pH 7의 증류수 300 mL가 담긴 비커의 중앙에 고정한 후 초음파 35 kHz, 400 W로 0, 15, 30, 60 분간 조사하였다. 같은 방법으로 OH라 디칼 스케빈저인 CaCO₃ 1 mM을 넣고 실험하여 주입 전 후의 알루미늄 표면의 변화를 FE-SEM(S-400, Hitachi)을 이용하여 200 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양세척에서의 초음파의 물리적효과

환경부 ‘오염토양 정화방법 가이드라인, 2007’에 의하면 토양세척법은 오염토양을 굴착 후 세척을 통하여 오염농도를 저감시키고 고농도로 오염된 미세토양을 제거함으로써 오염토양을 감소시키는 기술을 말한다. 미세토양의 경우 비표면적이 크기 때문에 오염물질의 함량이 높고 점착성이 크다. 교반과 물만 이용

하는 기존의 기계적 교반으로는 오염물 또는 오염된 미세토양을 제거하는데 경제적 한계와 어려움이 있다 (환경부, 2007a).

토양세척에서 초음파를 적용 시 아래와 같은 효과를 기대할 수 있다. 초음파에 의해 생성된 공동화기포가 터지면서 고체표면을 강하게 때리는 micro-jet 또는 shock wave가 발생하여 오염물을 직접탈착 또는 오염물질의 함량이 높은 미세토양을 탈착시키는 효과가 있다(Colling 등, 2006; Feng과 Aldrich, 2000; Kim과 Wang, 2003).

Fig. 2은 알루미늄에 초음파를(35 kHz, 400 W) 0, 15, 30, 60 분간 조사한 후 알루미늄 표면의 변화를 FE-SEM으로 촬영하여 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 알루미늄 표면은 초음파 조사시간이 길어짐에 따라 점점 심하게 손상을 입었다. OH라디칼에 의해 표면이 산화된 것처럼 보이지만, 강한 OH 라디칼 스케빈저 CaCO₃ 1 mM을 넣고 같은 방법으로 실험한 결과 스케빈저 주입 전과 같은 표면이 손상이 관찰되었다(Fig. 2. e). 마찬가지로 15, 30분에서도 각각의 조사시간에 대응하는 손상을 보여주었다. 초음파에 의해 발생된 공동화기포가 터질 때, 기포 내부의 고온,

고압상태의 가스가 micro-jet 과 shock wave 형태로 고체표면에 충격을 줬기 때문에 마치 산화되거나 열에 의하여 녹은 것처럼 보이는 것으로 판단된다. 이러한 micro-jet과 shock wave는 초음파가 토양표면에 흡착되어 있는 디젤의 물리적 결합을 끊을 때 탈착 증진 효과가 있다(Feng과 Aldrich, 2000).

3.2. 디젤 제거율

각 토양세척공정의 토양시료로부터 디젤의 제거율은 Fig. 3에 나타내었다. 모든 공정은 토양/물 무게비 1:3, 160 rpm으로 1분간 수행하였고 계면활성제는 SDS 8 mM, Triton-X100 0.25 mM로 각 계면활성제의 CMC(Critical Micelle Concentration)값을 주입하였다. 계면활성제의 CMC 값 이상의 사용은 계면활성제간의 침전(precipitation), 분배(partitioning), 합체(coacervation)를 유발하여 계면활성제의 활성을 감소시키는 원인이 된다(Kim과 Lee, 1999). 또한 Feng과 Aldrich(2000); Kim과 Wang(2003); Na 등(2007)의 연구결과에서도 CMC 값 이상의 계면활성제 사용은 더 이상 제거율을 증진하는 효과가 없음을 보고되었다. 초음파의 유효 에너지량과 교반기의 소모전력량

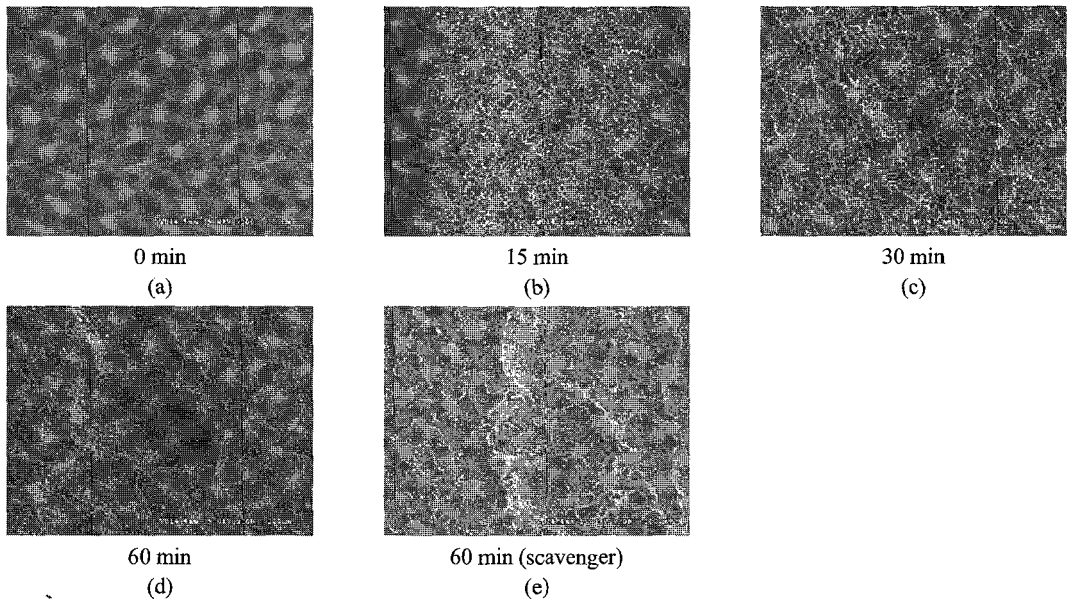


Fig. 2. Physical effects of ultrasonic on to aluminum plate. (ultrasound irradiation frequency 35 kHz, power 400 W, properties of plate Al > 99.5 %, strength 2 kg/mm², thickness 2 mm).

을 동일하기 위하여 한 실험에서 반응기 전체 5 L의 온도상승률과 비커 안 100 mL의 온도상승은 1분당 0.7도로 동일하였고 Calorimetry 법에 의해 비커 안에 가한 초음파의 유효에너지 유입량은 3.45 W 이었고, 이에 상응하는 교반기 회전수 160 rpm의 실 소모전력은 3.6 W 였다. 모든 결과 값은 3번 실험한 결과의 평균이다. 제거율은 초음파, 교반, SDS+교반, Triton-X100+교반 각각 46%, 45%, 68%, 51%이었으며 특히 초음파+교반은 80%로 상당히 높은 제거율을 보였다.

본 연구와 유사한 실험을 한 Feng과 Aldrich(2000) ; Na 등(2007)의 앞선 연구결과에서 보면, 디젤의 제거율은 초음파 조사 시간 5분 안에 급격한 제거율을 보이며 10분 근처에서 약 80%정도의 제거율을 보인다. 연구결과와 비교했을 때, 초음파와 교반을 동시에 하면 짧은 시간 안에 높은 제거율을 보이며, 기존의 토양세척공정인 교반, 계면활성제+교반보다 같은 처리 시간 동안 상대적으로 높은 제거율을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 일반적으로 초음파는 acoustic vortex microstreaming 나 micro-jet과 같은 물리적인 효과로 토양입자표면과 흡착된 디젤에 충격을 주어 탈착하는 것뿐만 아니라 OH라디칼 또는 강한 충격파로 디젤의 긴 고리 탄화수소를 짧은 고리의 탄화수소로 깨트려 디젤이 토양입자로부터 쉽게 탈착하게 하는데(Feng과 Aldrich, 2000), 초음파+교반이 다른 공정들보다 높은 제거율을 보이는 것은 멎쳐있던 토양입자가 교반으로 흐트러지며 공극이 커지고 입자가 따로 따로 떨어져서 초음파의 micro-jet, shock wave 그리고 acoustic vortex microstreaming 등이 충격 또는 영향을 미칠 토양 표면적이 증가했기 때문으로 생각된다.

계면활성제의 경우 SDS가 Triton X-100보다 상당히 높은 제거율을 보였으며, 이는 음이온계 계면활성제인 SDS는 음이온을 띠는 토양입자에 흡착능력이 작고 유기물제거 효과가 높기 때문이다. 하지만 비이온계 계면활성제 보다 CMC 값이 큰 편이라서 상대적으로 고농도를 써야하는 단점이 있다(Franzetti 등, 2008; Kalladi 등, 2009; Kim 과 Lee, 1999).

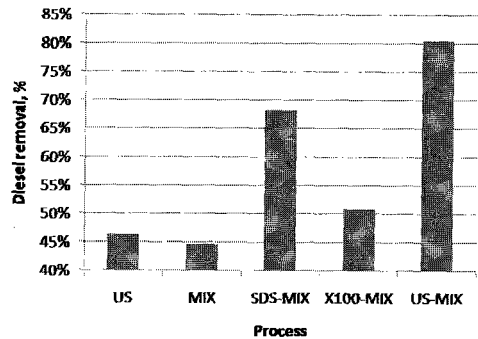


Fig. 3. Diesel removal rate of soil washing processes. (ultrasound irradiation frequency 35 kHz, power 400 W, surfactant concentration is CMC)

3.3. 초음파 복합토양세척공정의 디젤 제거 효율

각각 다른 공정에 초음파를 혼합했을 때 디젤 제거율은 Fig. 4에 나타내었다. 모든 공정에서 75% 이상의 제거율을 보여 주었으며, 특히 SDS의 경우 91%가 제거되어 초음파와 함께 사용 시 큰 증진효과를 확인할 수 있었다. 초음파로 SDS의 디젤 제거율 증진은 Feng과 Aldrich(2000) ; Na 등(2007)의 연구에서도 보고되었다. Na 등(2007)의 경우 CMC 농도의 SDS에 초음파 조사 시 조사 전 후 디젤 제거 효율이 약 70%에서 78%정도로 증진되었고, Feng과 Aldrich(2000)는 86%에서 97%로 증가했다.

두 경우 모두 초음파 5분 조사 시의 결과 값이라 본 연구의 1분 초음파 조사 시의 값과 다소 제거율 및 증진정도에 차이가 있지만 계면활성제와 초음파를 함께 사용 시 제거율이 증진되는 경향은 본 연구의 결과와 같다. 이는 초음파에 의하여 디젤의 긴 고리 탄화수소는 짧은 고리의 탄화수소로 변하는데, 짧은 고리의 탄화수소는 긴 고리의 탄화수소보다 토양입자와의 분자간의 힘(intermolecular force)이 낮아 좀 더 쉽게 토양입자에서 탈착된다(Feng and Aldrich, 2000).

여기에 계면활성제에 의하여 계면장력이 감소하여 토양내의 탄화수소의 수중으로의 이동성이 증가된 환경에서 짧은 고리 탄화수소의 토양입자로부터 탈착이 훨씬 쉬워졌기 때문이라고 판단된다. 또 한가지 이유는 토양입자 표면에서 터진 공동화기포 내부의 높은 온도, 높은 압력으로 인하여 피흡착물질(디젤)과 흡착물질(토양) 사이의 결합력을 약하게 하여 토양에 흡착

된 비수용성 군체 상태의 디젤 유기오염물질이 계면활성제의 micelle구조 내부로 분배되는 용해성을 증가시켰을 것이라고 판단된다.

하지만 비이온성 계면활성제 Triton-X100을 초음파와 기계적 교반을 함께 적용한 것이 초음파만 적용한 것 보다 제거율 증진효과가 큰 것에 반해, 음이온성 계면활성제 SDS는 기계적 교반과 초음파를 함께 적용한 것 보다 초음파만 적용 시 더 높은 제거율 증진효과를 보였다. 이 현상을 설명하기 위해서는 좀 더 연구가 필요할 것 같다.

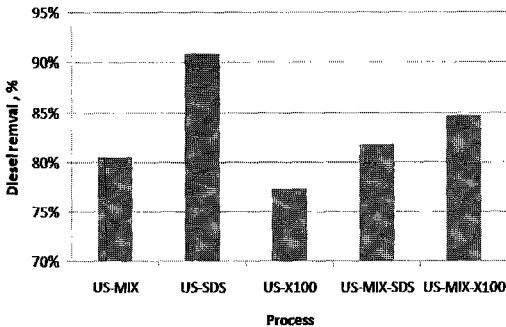


Fig. 4. Diesel removal rate of ultrasound combination soil washing processes.(ultrasound irradiation frequency 35 kHz, power 400 W, surfactant concentration is CMC, mixing 160 rpm)

토양세척에서 계면활성제의 제거능력은 이동화(mobilization)작용과 용해화(solubilization)작용뿐만 아니라 토양 내에서 계면활성제가 활성을 유지할 수 있는지가 고려되어야한다. 계면활성제 활성을 감소시키는 원인 중 흡착의 정도가 디젤 제거효율에 가장 밀접한 영향을 미친다(Kim과 Lee, 1999).

Triton-X100은 비이온계 계면활성제로 SDS에 비하여 상대적으로 토양에 대한 흡착이 강하다. Table 2에 SDS와 Triton-X100의 흡착정도를 나타내었다.

Table 2. Surfactant adsorption ratio onto soil

	SDS(anionic)	Triton X-100(non-ionic)
Concentration	8 mM	0.25 mM
Adsorption ratio	1%	37%

Fig. 4에서 Triton-X100을 초음파와 기계적 교반을 함께 적용 시, 초음파만 적용한 것 보다 제거율 증진효과가 더 높게 나타난 것은 앞에서 전술한 기계적 교반으로 인하여 초음파의 공동화현상이 영향을 미칠 토양 입자의 표면적이 커져서 토양에 흡착된 Triton-X100을 탈착하여 계면활성제의 활성을 증진 시켰을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 디젤로 오염된 토양의 처리를 위해 초음파와 음이온/비이온계면활성제를 적용한 토양세척을 수행 하였고 각 토양세척공정과 초음파 복합공정의 토양으로부터 디젤 제거효율을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 초음파의 공동화현상으로 각 토양세척공정에 초음파를 적용 시 토양으로부터 디젤 제거율이 증진되는 것을 확인하였다. 또한 앞선 연구결과와 비교했을 때 제거시간을 단축시키는 것을 확인할 수 있었다.

2) 계면활성제를 이용한 토양세척공정에서는 음이온성 계면활성제 SDS가 비이온성 계면활성제 보다 제거율이 높은 것으로 나타났다.

3) 계면활성제에 의한 유기오염물의 제거는 용해화와 이동화에 기초하고 계면활성제 활성 감소에 가장 큰 원인인 토양흡착에 큰 영향을 받는다. 계면활성제를 이용한 토양세척공정에 초음파를 적용 시 공동화현상으로 용해화와 이동화 그리고 토양에 흡착된 비이온계 계면활성제의 탈착을 증진시켜 디젤 제거율을 증진하는 것을 확인하였다.

기존의 토양세척공정은 기계적 교반에 음이온 계면활성제를 첨가하여 오염물질을 분리시키는 공정이 널리 이용되고 있다. 하지만 음이온계면활성제의 경우 CMC 값이 크고 생물학적 분해 및 독성이 크다. 이에 CMC 값이 작고 독성이 작으며 생물학적 분해가 좋은 비이온성 계면활성제의 사용이 고려되고 있다(Kim과 Lee, 1999; Park 등, 2000). 위의 비이온계 계면활성제 Triton X-100에 초음파를 혼합적용 시 디젤 제거효율이 크게 증가 되는 연구결과를 바탕으로 Triton X-100에 비해 생물학적 분해 및 독성이 작은 Brij 30

또는 Tween 80 등(Park 등, 2000; Sun 등, 2008)과 같은 다른 비이온계 계면활성제와 초음파 혼합공정에 관한 연구를 더 진행하여 디젤 제거효율이 좋은 비이온계 계면활성제를 선택하는 연구가 앞으로의 과제로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행되었습니다. (No. R01-2007-20886-0)

참고 문헌

- 환경부, 2007a, 오염토양정화방법가이드라인.
 환경부, 2007b, 토양오염공정시험방법.
 Colling, A., Farmer, A., Gwan, P., Sosa Pintos, A., Leo, C., 2006, Processing contaminated soils and sediments by high power ultrasound, *Minerals Engineering*, 19, 450-453.
 Clarke, A., Mutch, R., Wilson, D., Oma, K., 1992, Design and implementation of pilot scale surfactant washing/flushing technologies including surfactant reuse, *Water Sci. Technol.*, 26(1-2), 127-135.
 Franzetti, A., Di Gennaro, P., Bestetti, G., Lasagni, M., Pitea, D., Collina, E., 2008, Selection of surfactants for enhancing diesel hydrocarbons-contaminated media bioremediation, *J. Hazard. Mater.*, 152, 1309-1316.
 Feng, D., Aldrich, C., 2000, Sonochemical treatment of simulated soil contaminated with diesel, *Adv. Environ. Res.*, 4, 103-112.
 Gao, N., Deng, Y., Zhao, D., 2009, Ametryn degradation in the ultraviolet (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H₂O₂) treatment, *J. Hazard. Mater.*, 164, 640-645.
 Galaska, E., Skladany, G., Nyer, E., 1990, Biological Treatment of Groundwater, Soils, and soil Vapor Contaminated with Petroleum Hydrocarbons, 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Purdue University, West Lafayette, 11-21.
 Khalladi, R., Benhabiles, O., Bentahar, F., Moulai-Mostefa, N., 2009, Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil, *J. Hazard. Mater.*, 164, 1179-1184.
 Kim, J., Lee, K., 1999, Effects of hydrophobic chain structure of nonionic surfactants on surfactant adsorption and diesel removal from kaolin soil, *Journal of KoSES*, 4(3), 17-24.
 Kim, Y., Wang, M., 2003, Effect of ultrasound on oil removal from soils., *Ultrasonics*, 41, 539-542.
 Na, S., Park, Y., Hwang, A., Ha, J., Kim, Y., Khim, J., 2007, Effect of Ultrasound on surfactant-aided soil washing., *JJ. Appl. Phys.*, 46(7B), 4775-4778.
 Park, J., Kim, I., Choi, H., 2000, Toxicity Estimation of Nonionic surfactants and Their Effect on the Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), *J. of KSEE.*, 22(12), 2107-2113.
 Sun, N., Wang, H., Chen, Y., Lu, S., Xiong, Y., 2008, Effect of surfactant SDS, Tween 80, Triton X-100 and Rhamnolipid on biodegradation of Hydrophobic Organic Pollutants, *The 2nd International Conference of Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 2008 IEEE, 4730-4734.
 Urum, K., Pekdemir, T., 2004, Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing, *Chemosphere*, 57, 1139-1150.