J. Kor. Soc. Environ. Eng., 35(1), 70~73, 2013
Technical Note
ISSN 1225-5025

계면활성제용액-경유 간 계면장력과 용해도 상관관계 연구

Relationship between Interfacial Tension and Solubility of Diesel Fuel in Surfactant Solutions

정승우† · 허정현
Seung-Woo Jeong† · Jeong-Hyun Hur

군산대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Kunsan National University

(2012년 12월 12일 접수, 2013년 1월 18일 채택)

Abstract : Solubility of oil contaminants in surfactant solutions plays an important role in selecting a suitable surfactant type for soil remediation. Solubility measurement procedures consist of making an equilibrium between surfactant solution and oil, solvent extraction using dichloromethane, and condensation for gas chromatography analysis. Solubility measurement requires time consumption and lots of materials. Interfacial tension is the contracting force between two immiscible liquids, surfactant solution and oil, and also closely related to solubility of oil. This study established a relationship between the interfacial tension and solubility of diesel fuel in surfactant solution and suggested a quick method to estimate solubility of oil in a surfactant solution by measuring its interfacial tension. The results of this study showed that the solubility of diesel fuel in surfactant solution was exponentially increased by decreasing the interfacial tension between two immiscible liquids. The solubility of diesel fuel was significantly increased under the interfacial tension conditions below 1 dyne/cm, while the solubility change was not apparent under the interfacial tension conditions beyond 5 dyne/cm. Interfacial tension measurements may allow us to quickly select an efficient surfactant and its concentration for soil remediation.
Key Words : *Surfactant, Soil Flushing, Solubility, Diesel Fuel, Interfacial Tension*

요약 : 토양정화를 위한 토양 세정 및 세척 공정에서 계면활성제 선택 기준과 가장 중요한 설계인자는 오염물질의 용해도이다. 계면활성제의 오염물질 용해도는 오염물질과 평형상태를 만든 후 Dichrolomethane을 이용한 추출, 증발, 농축 등의 전처리과정을 거쳐야 한다. 따라서 계면활성제 용액 내 유류 오염 물질의 용해도 분석은 많은 시간과 재료를 필요로 한다. 계면장력은 계면활성제용액과 유류오염물질 사이에 유지되는 힘을 지칭하는 것으로 용해도와 밀접한 관계를 가진다. 본 연구는 계면활성제용액과 경유 간 계면장력과 용해도를 측정하여 계면장력과 용해도간 상관관계를 정립하므로 신속한 계면 장력 측정을 통한 용해도를 가늠할 수 있는 방안을 제시하였다. 계면장력과 유류용해도간 상관관계를 평가한 결과 두 특성은 기하급수적인 반비례관계를 보였다. 즉, 계면장력이 5 dyne/cm 이상조건에서 경유의 용해도는 크게 차이를 보이지 않다가 1 dyne/cm 이하에서 경유의 용해도는 급격하게 증가하였다. 앞으로 계면활성제용액 간 계면장력을 우선적으로 측정해 본다면 토양정화에 적합한 계면활성제 종류 및 농도를 매우 신속하고 효율적으로 선택할 수 있을 것으로 판단된다.
주제어 : 계면활성제, 토양세정, 용해도, 경유, 계면장력

1. 서 론

토양세정공정은 토양의 굴착 없이 토양세정액을 오염부지에 주입하여 토양오염물질을 지하수층으로 유출시킨 후 오염물질을 부지위로 양수하여 처리하는 공정이다. 토양세척은 오염토양을 굴착한 후 오염물질이 함유된 미세토사를 분리하거나 세척액으로 오염물질을 용해시키는 공정이다. 토양오염물질이 무기염, 염소 등 용해성 오염물질인 경우 세정액 및 세척액으로는 물이 사용되며, 중금속의 경우 산성용액 및 계면활성제를 사용하고, 유기오염물질의 경우 계면활성제나 유기용매를 주로 사용한다.[1)]

계면활성제는 친수성과 친유성을 모두 가지고 있는 물질로서 물에 용해되고 친유성을 지닌 오염물질과도 결합할 수 있는 성질을 가진다.[2)] 토양세척 및 토양세정에는 주로 음이온성 및 비이온성 계면활성제가 사용된다. 계면활성제를 이용한 세정 및 세척 메커니즘은 유류오염물질의 계면장력(interfacial tension)을 감소시켜 토양공극에 존재하는 유류오염물질을 용해시키거나 용탈시켜 이동하게 하는 공정이다.[3)] 계면장력은 계면활성제의 대표적 특성으로 계면활성제와 소수성 오염 물질 사이 발생되는 힘을 지칭한다. 반면, 표면장력(surface tension)은 계면활성제 용액과 공기 간 발생되는 힘을 말한다.[1,2)] 따라서, 유류오염물질의 세정 및 세척효율을 결정짓는 중요한 인자는 표면장력이 아닌 유류오염물질과 계면활성제간 계면장력이 될 수 있다. 그러나 국내 대부분의 계면활성제 세정 및 세척 관련 문헌에 계면장력이 아닌 표면장력을 사용하고 있다. 표면장력은 미셀(micelle)을 형성하는 계면활성제의 특성만을 나타내주고 있으므로 유류오염물질과의 관계를 알기 위해서는 계면장력 측정이 적합하다. 따라서 본 연구는 국내 생산되는 경유와 계면활성제 간 계면장력에 관한 측정방법과 적용에 대해 자세한 사항을

† Corresponding author E-mail: swjeong@kunsan.ac.kr Tel: 063-469-4767 Fax: 063-469-4964

보고하고자 한다.

계면활성제와 유류(또는 비수용상액체(NAPL: Non-aqueous phase liquid))와의 혼합 특성은 일반적으로 Winsor Type으로 분류한다. Winsor Type은 계면활성제용액과 유류오염물질과 혼합 시 형성되는 마이크로에멀션(microemulsion)층의 위치에 따라 3가지로 분류된다. Type 1은 마이크로에멀션이 계면활성제용액에 분배되며, 유류에 분배될 경우 Type 2에 해당한다. 계면활성제층과 유류층 사이에 제 3의 상이 형성된다면 Type 3에 해당한다. 일반적으로 토양세정에 사용되는 Winsor Type 조건은 Type 1과 Type 3이다. Type 1은 주로 용해(solubilization) 메카니즘에 의한 유류오염 제거에 사용되며 Type 3는 오염물질의 이동(mobilization)을 통한 유류오염 제거에 사용된다. 그리고 Winsor Type은 NAPL과 계면활성제용액 간 작용하는 계면장력과 매우 밀접한 관계를 가진다. Winsor Type 1 → 3으로 변환과정에서 계면장력값은 감소하게 되며 Winsor Type 3 → 2 변환과정에서 계면장력은 다시 증가하게 된다.[4)]

토양정화를 위한 토양 세정 및 세척 공정에서 계면활성제 선택 기준은 일반적으로 오염물질의 용해도가 된다. 계면활성제의 오염물질 용해도는 오염물질과 평형상태를 만든 후 계면활성제 용액에 용해된 오염물질을 용매 추출하여 Gas chromatography (GC)에서 분석하게 된다. GC를 이용한 계면활성제 용해도 분석은 dichloromethane을 이용한 추출, 증발, 농축 등의 전처리과정을 거쳐야 한다. 따라서 계면활성제 용액 내 유류 오염 물질의 용해도 분석은 많은 시간과 재료를 필요로 한다.

계면장력값과 계면활성제의 유류 용해도는 밀접한 관계를 가질 수 있다. 따라서 계면장력과 계면활성제의 유류 용해도간 상관관계를 분석한다면 간단한 계면장력 측정만으로 계면활성제의 유류 용해도를 예상할 수 있으므로 많은 시간과 노력을 절약할 수 있다. 짧은 시간에 계면활성제용액과 유류간 용해도를 예상할 수 있다면 현장 적용을 위한 토양세정액 및 토양세척액 종류와 농도선정에 큰 도움이 될 것이다.

본 연구는 계면활성제용액과 유류(경유)간 계면장력 측정 방법의 구체적인 사항을 소개하고, 유류용해도를 측정하여 계면장력과 유류용해도간 상관관계를 정립하고자 하였다. 따라서 신속한 계면 장력 측정을 통한 계면활성제용액-유류오염물질 간 용해도를 가늠할 수 있는 방안을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 유류 및 계면활성제

본 연구에 사용된 유류는 S-Oil 주유소에서 구입한 국내 경유이다. 실험에 사용된 계면활성제 용액은 비이온성 계면활성제인 Tween80 (Samchun Chemical Co., Ltd)와 음이온성 계면활성제인 sodium linear alpha-olefin Sulfonate C14-C16, (AOS)(제조사: ASCO1416 35%, AKChemtec. Inc.)이다. 전해질은 NaCl (Samchun Chemical Co., Ltd) 및 $CaCl_2$ (Samchun Chemical Co., Ltd) 두 종류를 사용하였다.

본 연구에서 사용한 기본 계면활성제 농도는 0.5% Tween-80이었고 계면장력변화를 위하여 AOS, NaCl 및 $CaCl_2$를 혼합하였다. 사용된 계면활성제는 Tween80 0.5% + AOS 0.6 % + $CaCl_2$ 5 g/L, AOS 0.6% + NaCl 10 g/L이다.

2.2. 계면 장력 측정

계면활성제와 경유의 계면장력 측정 방법은 Drop Volume Methods를 사용하였다.[5)] 구체적인 사항은 한국기술표준원, 에너지환경표준의 계면활성제 - 계면장력의측정 - 방울부피법 (KSMISO9101)에도 제시되어 있다.[6)] 해당 실험의 개요와 측정원리는 Fig. 1과 같다. 주사기를 사용하여 계면활성제 용액 속에 경유방울을 주입하고 경유 - 계면활성제 용액간 평형관계에 있는 경유방울의 부피(V_{drop})를 측정하여 식 (1)에 의해 계면장력(σ_i)을 계산하게 된다.

단위시간당 일정 유량의 경유를 바늘에 공급하기 위하여 실린지 펌프 KDs 100 (Kd scientific Inc.)을 사용하였고, 주사기는 유리재질을 사용하였으며 주사기 Needle은 Hamilton 사의 90134를 사용하였다. 주사바늘의 외경은 Zeiss의 Stereoscope Stemi 2000-C와 Digital cam인 Motic 2000으로 이루어진 Motic image analyser를 이용하여 계측하였다. 물보다 가벼운 경유의 계면장력 측정을 위해서 바늘은 Teflon sealing이 장착된 5 mL vial 바닥부분에 설치되었다(Fig. 1). 실린지 펌프로부터 안정된 유량의 경유가 주입되기까지 일정 기간 동안 경유는 3 way valve를 통해 배출되었고 경유 주입 유량이 안정된 후 3 way valve를 조정하여 계면활성제를 담은 바이얼(vial)에 주입되었다. 바이얼내 경유 방울의 형태 및 크기를 관찰하기 위해 모든 과정은 Dino-lite 200x Cam을 통해 녹화하였다. 10개 경유 방울이 바늘 끝에서 이탈

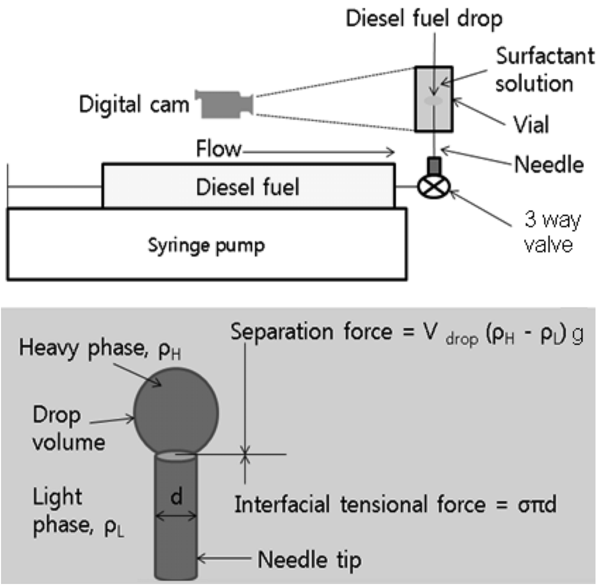

Fig. 1. Image of interfacial tension measurement apparatus by the drop volume method.

Table 1. Analysis condition of gas chromatography

Gas chromatography	ACME 6100, Yonglin
Column	Ultra-2
Initial temp.	300℃
Initial time.	2 min
Oven temp.	50℃
Degree temp.	8℃/min
Final temp.	320℃
Final time	10 min
Detector	Flame Ionization detector
Carrier gas	N_2
Carrier gas velocity	1 mL/min
Makeup gas	N_2
Makeup gas velocity	20 mL/min

한 부피를 계산하여 평균 1개 방울의 부피(V_{drop})를 얻었다. 밀도는 경유 및 계면활성제용액 각 10 mL를 저울에서 계측하여 구하였다.

$$\sigma_i = \frac{V_{drop}(\rho_H - \rho_L)g}{\pi d} \tag{1}$$

σ_i : Interfacial tension
V_{drop} : Volume of drop
ρ_H : Density of heavy phase
ρ_L : Density of light phase
g : Acceleration due to gravity
d : Diameter of capillary

2.3. 계면활성제용액의 경유 용해도 측정

계면활성제용액의 경유 용해도를 측정하기 위하여 50 mL vial에 25 mL의 계면활성제 용액을 넣고 5 mL 경유를 넣은 후 완전혼합하고 7일간 평형상태가 되도록 하였다. 정치한 후 각 계면활성제용액의 Winsor Type을 확인하였다. 대부분 정치 후 용액 상부에 유류층을 확인할 수 있었다. 이 후 계면활성제층을 수질환경공정시험기준의 TPH 분석방법을 통해 분석하였다.[7] Dichloromethane 추출액은 Gas Chromatography (ACME 6100, Yonglin)에서 분석하였다. GC분석 조건은 Table 1과 같았다.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 계면활성제용액과 경유간 계면장력 및 용해도를 정리하였다. 증류수와 경유 간 계면장력은 14.1 dyne/cm로 계면활성제 용액보다 훨씬 높았으며, 반면 용해도는 279 mg TPH/L로서 계면활성제 용액보다 낮았다. 계면활성제를 사용하게 되면 경유와의 계면장력은 급격히 감소하였다. Tween-80 0.5% 조건에서 경유와의 계면장력은 5.1 dyne/cm로 감소하였고 경유의 용해도는 496 mg TPH/L로 증가하였다.

Table 2. Results of solubility and interfacial tension between aqueous solution and diesel fuel

Solution	Solubility of diesel fuel (mg TPH/L)	Interfacial tension between aqueous solution and diesel fuel (dyne/cm)
Distilled water	279	14.1
Tween80 0.5%	496	5.1
Tween80 0.5% + AOS 0.6% + NaCl 10 g/L	1,270	0.9
Tween80 0.5% + AOS 0.6% + $CaCl_2$ 5 g/L	2,352	0.2

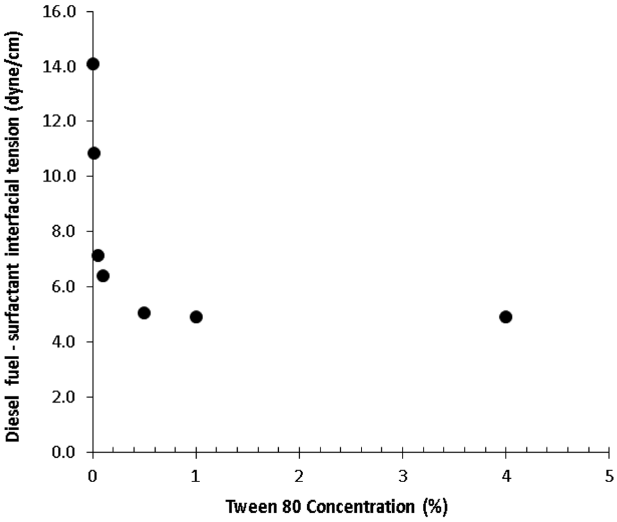

Fig. 2. Interfacial tensions of diesel fuel in Tween80 solutions

계면활성제용액과 유류의 계면장력을 감소시키기 위한 방법에는 크게 계면활성제 농도를 증가시키는 방법, 전해질을 첨가하는 방법, 또는 온도를 증가시키는 방법 등 세 가지가 있다. Fig. 2는 Tween80의 농도에 따른 경유와의 계면장력 변화를 도시한 것이다. Tween 80의 농도를 변화시킨 결과 0.5%이상 조건에서 계면장력의 변화는 거의 일어나지 않았다. 따라서 본 연구는 Tween80 0.5%에 음이온성 계면활성제인 AOS와 전해질을 첨가하여 계면장력을 더욱 감소시켰다. Tween80 0.5%에 AOS 0.6%와 NaCl 10 g/L를 첨가한 결과 계면장력은 0.9 dyne/cm로 급격히 감소하였고, 경유용해도는 1,270 mg TPH/L로 급격히 증가하였다(Table 2).

계면활성제용액에 NaCl보다 $CaCl_2$를 첨가할 경우 유류와의 계면장력은 더욱 감소하며 유류용해도는 급격히 증가하는 것으로 나타났다. $CaCl_2$를 Tween 80 0.5% + AOS 0.6%에 5 g/L 첨가한 경우 계면장력은 0.2 dyne/cm로 또 다시 감소하였으며 경유 용해도는 2,352 mg TPH/L로 급격히 다시 한번 증가하였다. Fig. 3은 계면장력과 경유용해도간의 관계를 모두 도시한 것이다. 계면장력이 감소하게 되면 경유의 용해도는 기하급수적으로 급격히 증가한다. 계면장력이 5 dyne/cm 이상 조건에서 경유의 용해도는 크게 차이를 보이지 않다가 1 dyne/cm 이하에서 경유의 용해도는 급격하게 증가하였다.

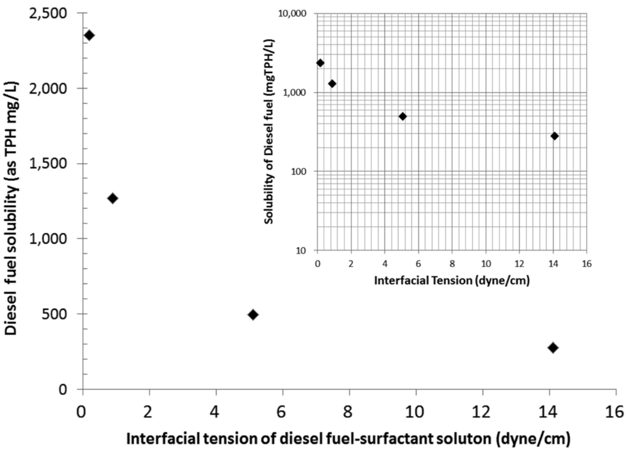

Fig 3. A relationship between the solubility of diesel fuel and the interfacial tension. The upper right figure is displayed in a logarithmic scale for y-axis.

본 연구에서 적용한 계면장력의 범위는 Windsor Type 1에 해당하였다. 계면활성제용액-경유간 용해도실험에서 7일 평형 후 층 분리를 관찰한 결과 Winsor Type 1에 해당하였다. Winsor Type 1 범위에서 계면장력은 10^{-3} dyne/cm 부근까지 감소시킬 수 있는 것으로 알려져 있으며 10^{-3} dyne/cm 부근에서는 Winsor Type 3의 특성을 나타내게 된다.[8)] 일반적으로 Winsor Type 3의 조건은 NAPL 이동 제거 메커니즘을 위한 최적조건으로 알려져 있다.[9)]

본 연구에서 평가한 계면장력의 범위는 최저 0.2 dyne/cm로서 여전히 Winsor Type 1에 해당한다. 그러므로 용해메카니즘에 의한 유류의 제거를 위해 0.2 dyne/cm 보다 더욱 낮은 계면장력 조건을 조성해 준다면 유류의 용해도는 더욱 증가할 것이다. 그러나 낮은 계면장력 조건을 조성하기 위해서는 많은 양의 계면활성제 및 전해질이 필요하므로 경제성도 동시에 고려되어야 할 것이다.

4. 결 론

그동안 계면활성제를 이용한 유류 오염 토양 세척 및 세정 관련 문헌 대부분이 계면활성제의 표면장력만을 언급하고 있다. 그러나 표면장력은 계면활성제만의 특성을 나타내는 지표이므로 유류 오염물질을 용해시키고자 하는 목적에서는 유류오염물질과 계면활성제간 계면장력을 측정하여 설계에 활용하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 계면장력 측정방법에 대해 상세히 소개하였고 계면장력값과 경유 용해도간의 상관관계를 시험해 보고자 하였다.

계면활성제용액과 경유 간 계면장력과 경유 용해도를 측정하여 계면장력과 유류용해도간 상관관계를 평가한 결과 계면장력과 경유 용해도는 기하급수적인 반비례관계였다. 계면장력이 5 dyne/cm 이상조건에서 경유의 용해도는 크게 차이를 보이지 않다가 1 dyne/cm 이하에서 경유의 용해도는 급격하게 증가하였다.

그동안 유류오염 정화를 위한 계면활성제 선택 시 계면활성제의 유류용해도 정보를 획득하기 위하여 실험실에서 장시간 용액을 평형시키고, 독성용매를 사용한 추출과 GC 분석 등 많은 노력과 비용이 소요되었다. 그러나 계면활성제용액 간 계면장력을 먼저 측정해 본다면 정화에 적합한 계면활성제 종류 및 적용 농도를 매우 신속하고 효율적으로 선택할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부, 한국환경산업기술원의 토양・지하수오염방지기술개발사업(GAIA Project) (RE201202062)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

KSEE

참고문헌

1. Jeong, S. W. and An, Y. J., Soil Remediation Engineering, Second Edition, Dongwha Publishing Co., Korea, pp. 229~230(2012).
2. Ko, J. S., Kwak, Y. J, Gil, M. S., Kim, Y. D., Kim, J. H., Kim, H. D., Ryu, D. I., Shin, Y. S., Oh, T. W., Lee, W. J. and Jung, H. K, Theory and Practices of Interfacial Science, Chonnam Univ. Press, pp. 384~387(2008).
3. Sabatini, D. A., Knox, R. C. and Harwell, J. H., “Environmental Research Brief: Surfactant-enhanced DNAPL remediation: surfactant selection, hydraulic efficiency, and economic factors,” USEPA, Ada, USA, pp. 2~5(1996).
4. West, C. C. and Hawell, J. H., “Surfactants and subsurface remediation,” *Environ. Sci. Technol.*, **26**(12), 2324~2330(1992).
5. Campanelli, J. R. and Wang, X., “Effect of neck formation on the measurement of dynamic interfacial tension in a drop volume tensiometer, *J. Colloid. Interface Sci.*, **190**(2), 491~496(1997).
6. Korean Agency for Technology and Standards, Energy, Environment, and KS Standards: Interfacial Tension Measurement using Drop Volume Methods (2008).
7. Ministry of Environment, Standard Methods for Water Analysis:Total Petroleum Hydrocarbon(2007).
8. Pennell, K. D., Abriola, L. M. and Pope, G. A., “Influence of viscous and buoyancy forces on the mobilization of residual tetrachloroethylene during surfactant flushing.” *Environ. Sci. Technol.*, **30**(4), 1328~1335(1996).
9. Jawitz, J. W., Annable, M. D., Rao, P. S. C. and Rhue, R. D., “Field implementation of a Winsor Type I surfactant/Alcohol mixture for in situ solubilization of a complex LNAPL as a single-phase microemulsion,” *Environ. Sci. Technol.*, **32**(4), 523~530(1998).