이 학 석 사 학 위 논 문

균질 및 불균질 매질에서 계면활성제를 이용한 유기오염물(NAPL)의 정화효율에 관한 연구

2002년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

응용지질학과

서 형 기

이 학 석 사 학 위 논 문

균질 및 불균질 매질에서 계면활성제를 이용한 유기오염물(NAPL)의 정화효율에 관한 연구

지도교수 이 민 희

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함

2002년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

응용지질학과

서 형 기

서형기의 이학석사 학위논문을 인준함

2002년 2월 일

주 심 이학박사 정 상 용 ㊞

위 원 이학박사 박 맹 언 ㊞

위 원 이학박사 이 민 희 ㊞

목 차

List of figures

List of table

Efficiency of Surfactant Enhanced Remediation for Organic Pollutant (NAPL) Distributed in the Homogeneous and Heterogeneous Medium

HyungGi Seo

Department of Applied Geology, Graduate School

Pukyung National University

ABSTRACT

Column and box tests were performed to investigate the removal efficiency of NAPL using the surfactant enhanced flushing in heterogeneous medium. Homogeneous Ottawa sand and heterogeneous soil were used to verify the increase of remediation efficiency for the surfactant enhanced flushing in column tests. Box tests with two different heterogeneous sub-structure were performed to quantify the capability of the surfactant enhanced flushing as a remediation method to remove NAPL from the heterogeneous medium. Two different grain size sand layers were repeated in the box to simulate the heterogeneous layer formation and the modified fault structure was built to simulate the fault system in the box. O-xylene as a LNAPL and PCE as a DNAPL were used and oleamide as a non-ionic surfactant. The maximum NAPL effluent concentration with 1% oleamide flushing in the homogeneous column test increased about 1500 times compared to that with only water flushing and about 970 times

increased in the real soil column test. In heterogeneous medium, the maximum effluent concentration increased about 150 times in 1% oleamide flushing and most of NAPL were removed from the box within 8 pore volume flushing, suggesting that the removal efficiency increased very much compared to in only water flushing. Results investigated the capability of the surfactant enhanced remediation method to remove NAPL even in heterogeneous medium.

1. 서 론

비 수용성 유기오염물(Non-aqueous phase liquids; NAPL)은 최근 많은 폐기물·쓰레기 처리장 주변에서 발견되고 있다. 특히, 유류 저장탱크 유출사고에 의해 지하로 유출된 NAPL은 지하수 및 토양을 심각하게 오염시키고 있으며, 복잡하고 다양한 산업활동으로 인하여 NAPL에 의한 오염은 계속 증가될 전망이다(Pankow and Cherry, 1996). 지하내부에서는 NAPL의 고유한 물리·화학적 특징과 지하 매질의 불균질성으로 인하여 매질 내 거동과 분포를 예측하기가 어렵고, 정화할 경우에도 상당한 시간과 비용이 소요되며, 대부분의 경우 인체에 매우 유해한 성분들이므로 오염지역 주변에 심각한 환경문제를 발생시킨다(EPA, 1990). 미국을 비롯한 서구 여러 나라들은 이러한 유기오염물 특히 NAPL에 의한 오염의 심각성을 인식하고, 이미 수 년 전부터 이들 유기오염물들에 대한 다 방면의 연구가 이루어져 왔으며, 실제로 오염된 토양과 지하수를 복원하는데 많은 투자를 하고 있다(Riser-Robert, 1998; Schwille, 1988; Anderson, 1993; Fiorenza et al., 2000). 최근 국내에서도 유기오염물 정화를 위한 실험실내의 연구가 시작되었고, 유기오염물의 정화 방법들에 대한 효율성 연구 결과들이 지속적으로 보고되고는 있으나, 대부분의 연구들이 균질한 매질이나 모래를 이용한 실내 실험에 한정되어있다(환경부, 1995; 환경부 1998). 지난 십여 년 간 미국을 위주로 이루어진, 오염된 토양과 지하수로부터 유기오염물을 정화하는 과정에서 많은 시행착오와 문제점들이 발견되었으며, 이러한 문제점들은 지하에 유출된 유기오염물의 정화 효율성과 직접적인 관계가 있고, 주로 지하구조의 불균질성에 대한 지질학적 정보의 부족에서 나온다는 것을 인식하게 되었다(Kueper McWhorter, 1991; Fetter, 1998; Shan et al, 1999). 현재 유기오염물 분야에서 이루어지고 있는 대부분의 학문적, 기술적 관심은 불균질한 지하구조에서의 유기오염물의 이동과 분포를 가능한 한 정량화하고, 각각의 불균질한 구조에 존재하는 유기오염물을 정화하는 방법의 개

발에 있다. 우리나라의 경우 지하수 분포가 균질한 대수층 내에 이루어져 있기보다는 풍화된 암반의 파쇄대를 따라 분포하는 경우가 많으며, 또한 복잡한 지질구조를 가지고 있어서, 유기오염물의 지하 유출시 지하구조의 불균질성이 이들을 정화하는데 미치는 영향은 매우 크므로, 이 분야에 대한 연구와 개발은 특히 중요하다. 현재까지 불균질한 지하 내부 구조가 NAPL 정화 효과에 커다란 영향을 끼치는 것으로 막연히 알려져 있을 뿐, 이에 대한 연구는 매우 미비한 형편이다.

NAPL로 오염된 토양 및 지하수를 정화하는 방법 중에서 전통적인 채수주입법(pump and treat method)에 의한 NAPL의 정화는 유기오염물의 물에 대한 낮은 용해도와 불균질한 지하 내부구조에 대한 부족한 정보에 의해 한계성을 가지고 있다. 본 연구에서는 채수주입법의 효율을 증가시키기 위하여 계면활성제를 이용한 원위치 세정법(in-situ flushing method)을 이용하였으며 불균질 매질에서의 정화 효율을 정량화하기 위하여 칼럼 및 박스실험을 실시하였다. 먼저 균질 매질 칼럼을 이용한 계면활성제 용액 세정법의 정화 효율을 증류수만을 이용한 결과와 비교하였고, 실제 오염지역에서 채취한 불균질 토양을 이용한 칼럼실험으로부터, 토양 내에 존재하는 NAPL의 정화 효율을 측정하였다. 지하 내부의 층상구조와 단층구조를 모형화한 박스실험을 통하여, 불균질 구조 내 오염물질의 2차원 분포와 세정법에 의한 정화 과정을 가시화하여 측정하였으며, 불균질 매질로부터 NAPL의 정화 효율을 정량화하여 규명하였다.

2. NAPL 정화의 문제점

NAPL은 물 또는 공기와 접촉하였을 때 용해되지 못하여 분리되어 존재하는 탄화수소(HC)를 포함하는 화합물로써, 밀도에 의해 LNAP(lighter than water)과 DNAPL(denser than water)으로 구분한다(Bedient et al; Fetter, 1998). NAPL이 지하로 유출되면 중력에 의해 공극이나 균열을 따라 하향 침투하게되며 일부는 공극 내에 잔류하고 나머지는 비포화대(unsaturated zone)을 거쳐 지하수면 또는 불투수층에 이르게 된다. LNAPL은 적은 양이 유출되면 비포화대 통과과정에서 모세관력에 의해 공극에 잔류되며, 잔류된 LNAPL은 자연적으로 저감된다. 하지만 많은 양이 지하로 유출되면 지하 불투수층까지 침투하거나, 지하수면 상부에 부유하게 되며 일부는 지하수에 용해되어 오염운(dissolved-phase plume)을 형성하게 된다(Fig. 1)(Mercer and Cohen, 1990). DNAPL이 지하로 유출되면 역시 중력에 의해 지하로 침투되며 물보다 밀도가 크기 때문에 비포화대를 거쳐 포화대 불투수층까지 이동하여 NAPL 풀(pool)을 형성한다(Fig. 2)(Fountain, 1998).

오염부지의 특성을 정확하게 파악하는 것은 정화방법의 선택과 정화의 성공 여부를 좌우하는 중요한 정보이다. 하지만 많은 오염부지에서 분포하는 NAPL의 종류와 존재 형태에 관한 구체적인 특성화는 NAPL의 물리적 특성과 불균질한 지질학적 정보의 제한으로 인해 매우 어렵다. 토양 코어 채취, 관측정(monitor well)으로부터의 지하수 시료로부터의 자료들이 NAPL의 존재에 관한 충분한 증거가 되지 못할 수 있으며, 이것은 공극에 잔류되어 있는 NAPL이 높은 모세관력에 의해 관측정 내부로 유입되지 못 하거나 NAPL이 개별적이며 불규칙한 분포를 가지기 때문이다(Pankow and Cherry, 1996). 오염부지에서의 NAPL의 종류, 분포양상을 정확히 파악하지 못한다면 성공적인 정화가 어려울 뿐만 아니라 NAPL의 유동경로를 만들어 주어 오염되지 않은 주변의 토양 및 대수층을 오염시키기도 한다.(Feenstra and Cherry, 1988)

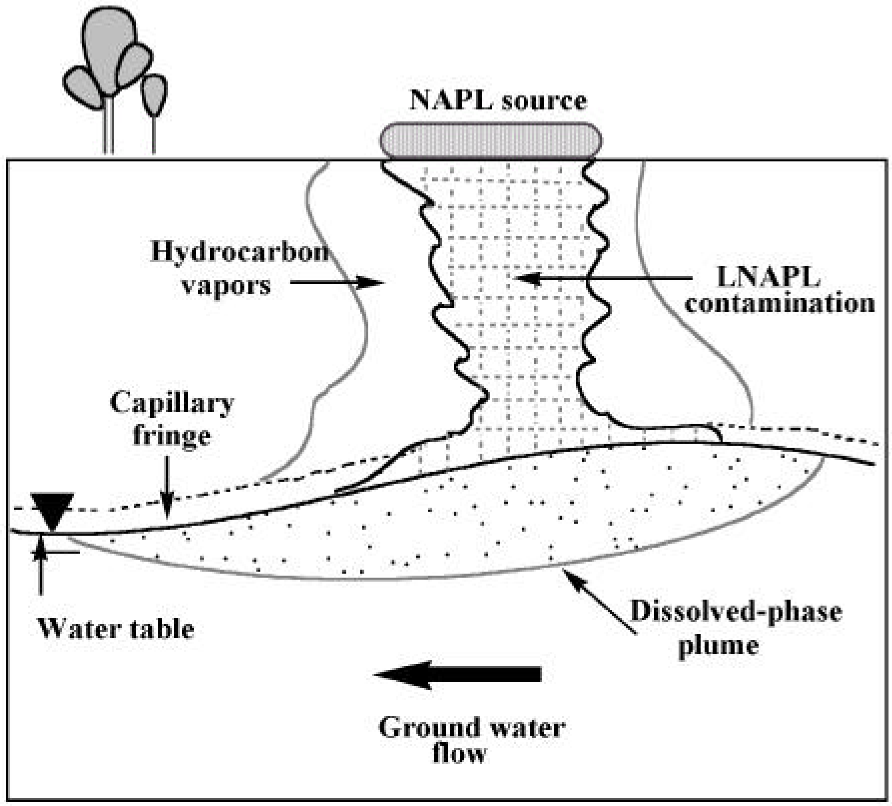


Fig. 1. LNAPL release and migration in unsaturated and saturated zone.

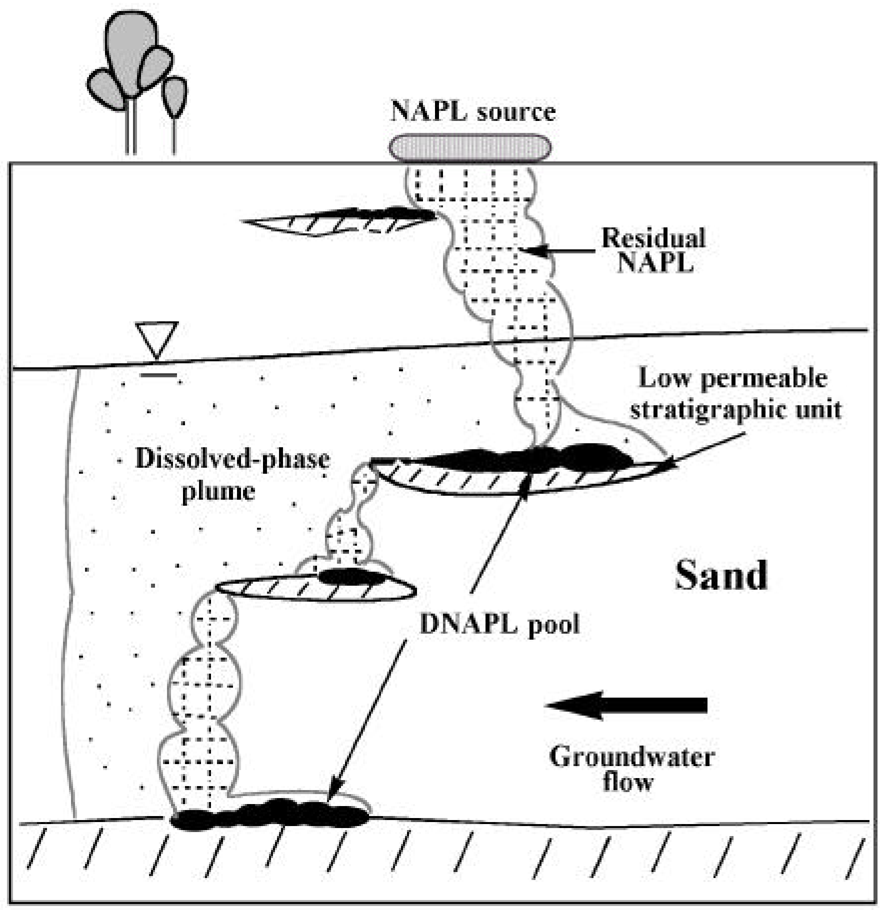


Fig. 2. DNAPL release and migration in unsaturated and saturated zone.

3. 계면활성제의 정화원리

계면활성제(Surface-ACTive-AgeNT)는 극성을 띄는 머리(head)부분과 비극성을 띄는 꼬리(tail)부분이 결합된 분자구조 화합물로써(Rosen, 1989; Clint, 1992), Fig. 3은 본 실험에 사용된 계면활성제 올리에마이드의 분자구조와 sodium dodecyl sulfate의 모노머(monomer)를 나타내고있다(Fiorenza et al., 2000). 계면활성제가 수용액상에 존재할 경우 모노머의 머리부분은 친수성(hydrophilic)을 꼬리부분은 소수성(hydrophobic)을 가지며, 이런 경우 꼬리부분의 탄소사슬 내부의 운동 제약과 주변 물분자의 변형 때문에 자유에너지의 증가와 내부불안정화가 진행된다(Zumdahl, 1986; Clint, 1992). 이러한 불안정한 체계를 안정화하기 위하여 계면활성제의 분자들은 스스로 결합하여 'micelle'이라는 결합체를 형성한다(Clint, 1992). 계면활성제 분자들의 비극성부분은 micelle 내부로 향하고 극성부분은 외부에 위치하여 물과 결합함으로써 안정된 상(phase)을 이룬다. 특별히 수용액상에 NAPL이 존재한다면 비극성을 가지는 micelle 내부에 NAPL이 위치하게 됨으로써 유기물의 용해도가 급증하게 되며 이러한 현상을 'micellization'이라 한다(Rosen, 1989). Fig. 4는 수용액상의 계면활성제 모노머와 NAPL이 micellization에 의해 평형상태에 도달하는 모습을 보여주고 있다(Clint, 1992). 특히 Micellization이 발생하는 계면활성제의 농도를 critical micelle concentration(CMC)이라 하며(Fig. 5) CMC에 도달하게 되면 물리·화학적인 뚜렷한 변화가 발생된다. 표면장력의 경우 계면활성제의 농도가 CMC에 이르기 전까지 감소하지만 CMC 이상에서는 일정하게 유지되며 이것은 표면에서 계면활성제에 의해 포화되었음을 지시한다(Preston, 1948; Lindman, 1984)(Fig. 6). 계면활성제가 소수성물질이 용해될 수 있는 환경을 형성하여 유기오염물이 micelle 내부로 유입되어지는 현상을 'solubilization'이라 한다. CMC 이하에서 오염물의 용해도는 낮은 상태로 유지되지만 CMC 이상에서는 용해도의 급격한 증가가 발생하게 되며 이것은 용

해도의 증가와 micellization의 관계를 지시한다(Dulfer et al, 1995; Edward et al, 1995)(Fig. 6). 따라서 계면활성제를 사용한 채수주입법을 적용하여 NAPL을 정화할 경우 solubilization은 정화효율을 향상시키는 중요한 메커니즘이 된다.

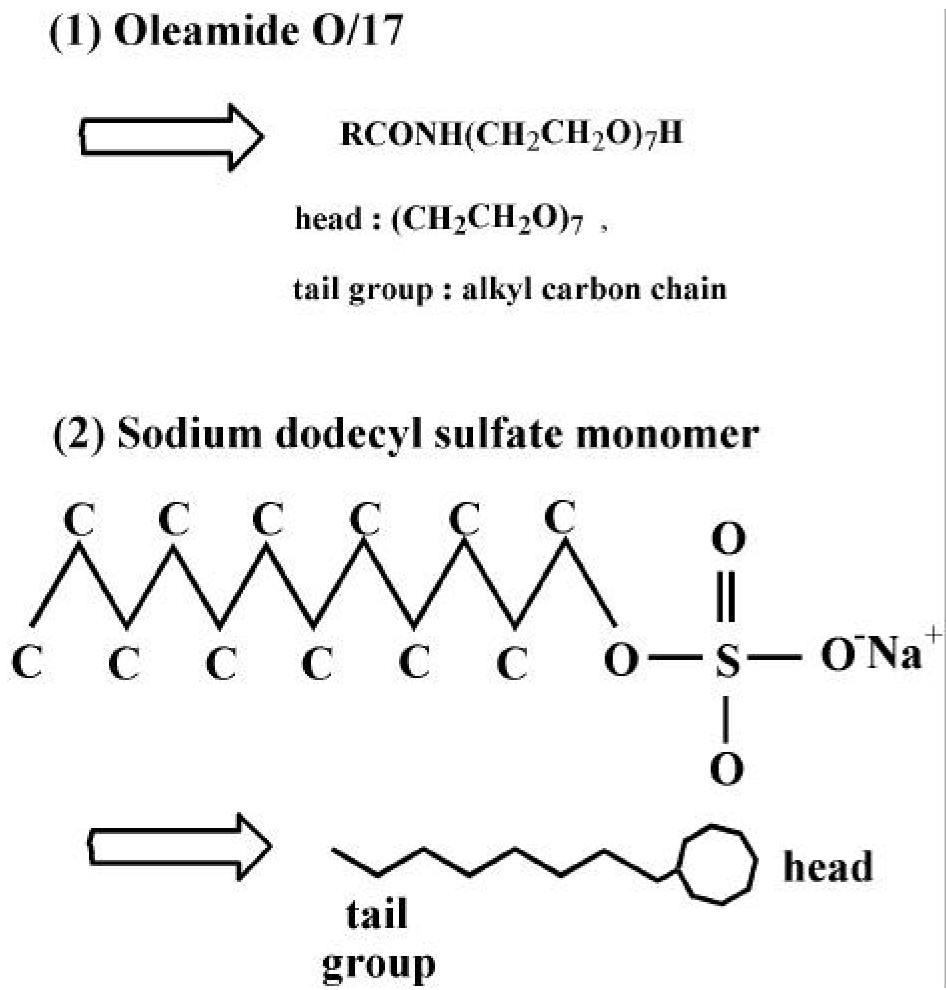


Fig. 3. Oleamide surfactant structure and Sodium dodecyl sulfate surfactant monomer.

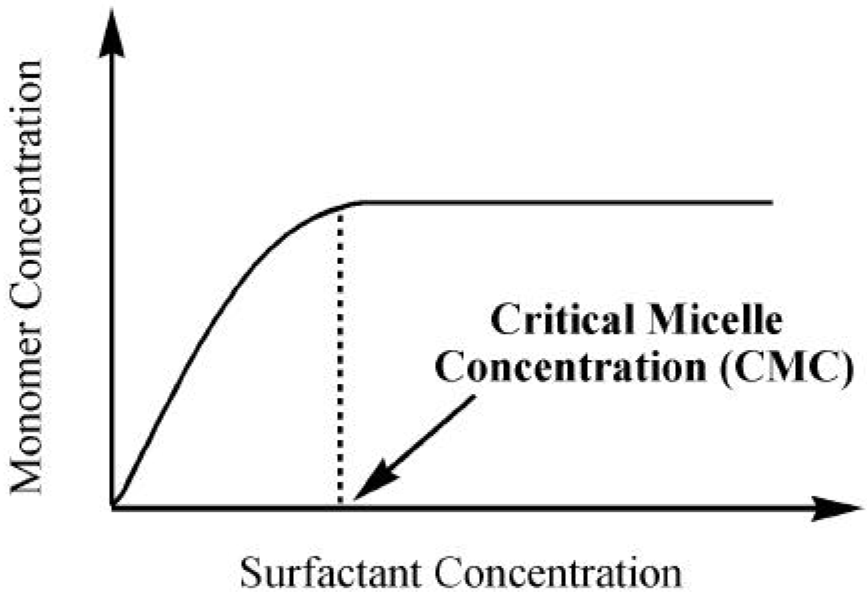


Fig. 4. Surfactant monomers and micelles in equilibrium with contaminant molecules and solution interface.

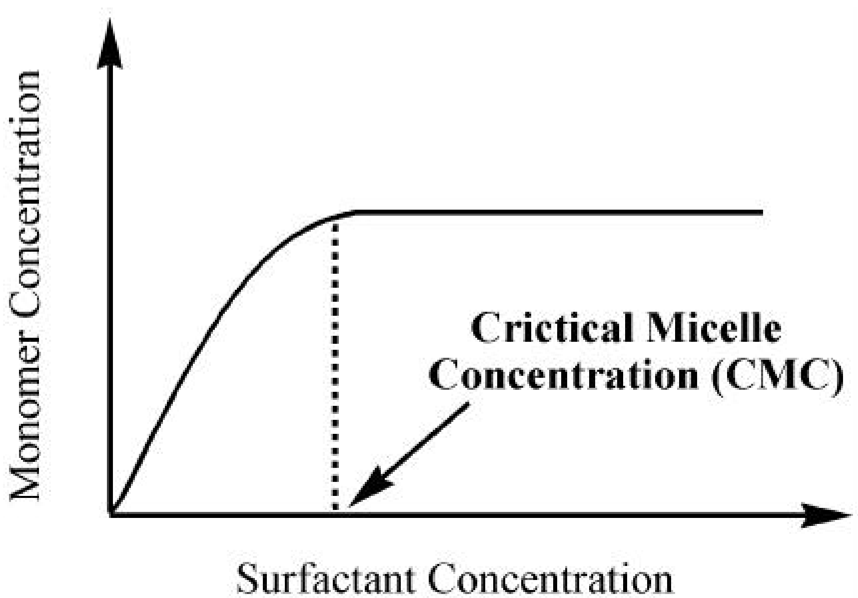


Fig. 5. Distribution of micelles at critical micelle concentration (CMC).

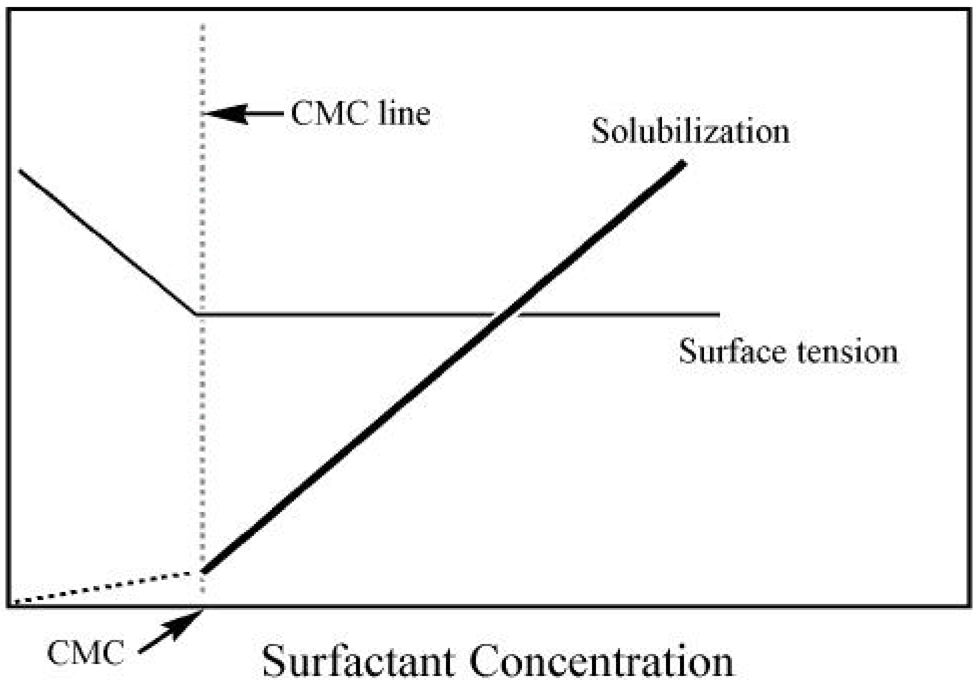


Fig. 6. Changes in concentration dependence of
a wide range of solubilization and surface tension
around the critical micelle concentration.

4. 실험 방법

4.1. 실험 물질

NAPL 정화에 사용된 세정액은 비이온성 계면활성제와 증류수이다. 실험에 사용된 계면활성제는 Akzo nobel 회사제품의 올리에마이드(oleamide)로써 상품명은 Ethomid® O/17이며, 분자식은 $RCON[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH]$ (R=oleyl, m+n=7), 비중은 1.002(25℃)이다. 계면활성제는 증류수와 혼합하여 무게비 1%로 희석시켰으며 실험에 사용된 모든 증류수는 1차 증류수를 100℃로 다시 끓여 사용하여 미생물의 번식을 억제하였다. 사용된 NAPL은 PCE와 o-xylene이며 Sigma-Aldrich 회사제품으로써 photometric 등급이다. Table 1에서 본 연구에 사용된 올리에마이드 1% 용액의 NAPL에 대한 용해도를 나타내었다(Fountain, 1995)

실험에 사용된 매질은 실제 오염지역의 토양 두 종류와 Ottawa 모래이다. Ottawa 모래는 US Silica Company 제품으로써 F-35는 평균입경이 0.5mm의 coarse sand이며, F-110은 평균입경이 0.1mm의 fine sand이다. F-35 Ottawa 모래는 체 가름을 하여 입자의 직경이 0.85mm 미만 0.425mm 이상인 조립질 모래만을 이용하였다. 실제 토양은 입경이 2mm 이하인 것을 70℃ 온도에서 12시간 동안 오븐에서 건조시킨 후 실험에 사용하였으며 Ottawa 모래도 동일한 조건으로 건조시켜 사용하였다. 실제 토양과 F-110 Ottawa 모래의 입자 분포 상태를 알아보기 위해 입도 분석을 실시하였고(Table 2), 입경 가적 분포곡선으로 나타내었다(Fig. 7).

Table 1. Solubility of NAPL in Water and 1% Oleamide Solution.

Contaminants	Solubility in water (mg/l)	Solubility in 1% oleamide (mg/l)	Solubility ratio
PCE	150	34,000	227
TCE	1,100	18,000	16
O-xylene	165	16,000	97
Benzene	1,780	2,200	1.2

Table 2. Grain size distribution of real soils and F-110 Ottawa sand.

Sieve no.	Mesh size (mm)	Soil A		Soil B		F-110	
		Remained soil in mesh (g)	Percent finer by weight (%)	Remained soil in mesh (g)	Percent finer by weight (%)	Remained soil in mesh (g)	Percent finer by weight (%)
# 10	2.000	—	100.00	0.15	99.63	—	100
# 20	0.850	10.81	75.80	4.33	88.82	—	100
# 40	0.425	6.20	69.60	11.98	58.92	0.08	99.83
# 60	0.250	6.46	55.44	7.30	40.67	0.44	98.87
# 140	0.150	7.47	38.72	8.59	19.22	2.39	93.63
# 200	0.075	8.25	20.25	5.69	5.01	40.75	4.27
fan	—	5.48	7.98	2.00	0.51	1.94	0.02
Total	—	44.67	—	40.04	—	45.60	—

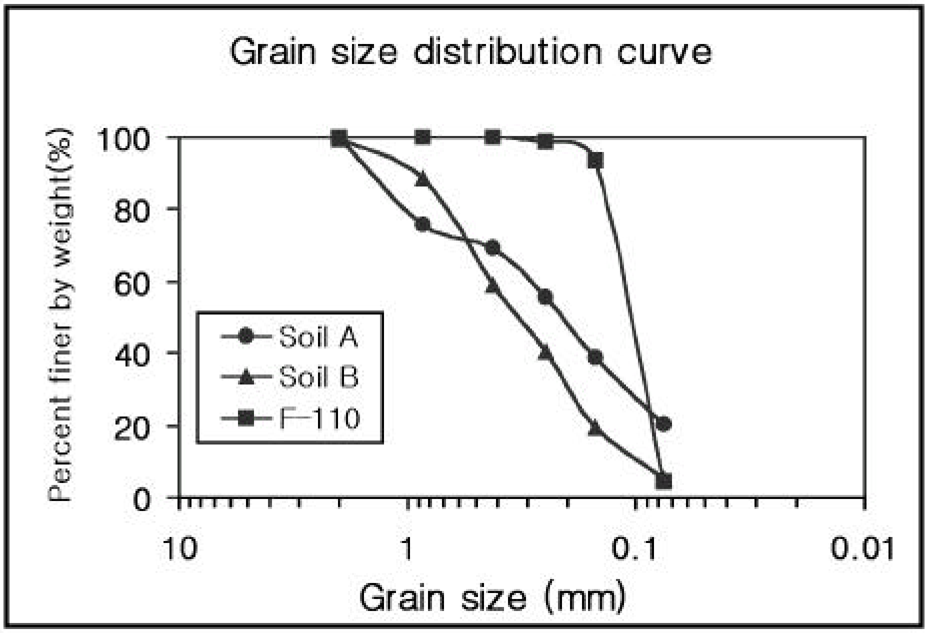


Fig. 7. Grain size distribution curve of real soil and F-110 Ottawa sand.

4.2. 칼럼실험

체 가름 후 오븐에서 건조시킨 시료들을 두 종류의 유리칼럼을 이용하여 실험하였다. 칼럼은 Kimble/Kontes 회사제품으로써 모델명은 Chromaflex column이며 직경과 길이가 각각 5cm, 30cm 그리고 2.5cm, 15cm이다. 칼럼의 상부와 하부는 Teflon 재질의 여과판과 연결호스가 스크류캡으로 고정되어있으며 유리와 Teflon 재질의 실험도구를 사용함으로써 NAPL의 손실을 최소화하였다. 시료들이 충진된 칼럼에 증류수를 2 3배의 공극체적(pore volume)만큼 0.2 ml/min의 속도로 흘려보내어 공극을 증류수로 채웠다. 그리고 Sudan-IV(Sigma-Aldrich회사)로 빨갛게 염색시킨 PCE와 o-xylene을 주사기를 이용하여 칼럼 중앙부에 오염시켰으며 정화과정에서 붉은 정도가 옅어지는 것을 시각적으로 관찰하며 정화 정도를 확인하였다. 오염된 칼럼에 계면활성제와 증류수를 펌프를 통해 0.5ml/min의 속도로 하부에서 상부로 주입시키며 정화하였다. 칼럼 상부로부터 연속적으로 유출되는 용액을 Teflon용기에 담아 보존하였고 일정한 시간 간격으로 2ml 샘플병에 담아서 냉장 보관하였다. 가스크로마토그래피(GC)로 유출되는 용액의 농도를 측정하고 PCE와 o-xylene의 질량으로 환산하여 제거된 양을 계산하였다. 그리고 시간 경과에 따른 농도 변화와 주입된 세정액의 양을 공극체적 단위로 환산하여 농도 이력 곡선으로 나타내고 세정법의 정화 효율을 측정하였다. Column A, B는 직경이 5cm이며 길이가 30cm인 유리칼럼에 Ottawa 모래를 충진시키고 PCE와 o-xylene을 4g씩 혼합하여 오염시킨 후 계면활성제와 증류수를 이용하여 정화하였다. Column C, D, E, F는 직경이 2.5cm이며 길이가 15cm인 유리칼럼과 Ottawa 모래를 이용하였으며 PCE와 o-xylene을 구분하여 1g씩 오염시키고 정화함으로써 증류수와 계면활성제의 정화효율을 비교하였다. Column G, H는 실제오염지역에서 채취한 토양으로 실험하였으며 Column G는 큰 칼럼을 Column H는 작은 칼럼을 이용하였다. Table 3은 칼럼 실험에 사용된 시료들의 특징과

실험 조건을 나타내었다.

Table 3. Information of each column test.

	Porosity	pore volume (cm^3)	Medium	Contaminant(g)		Flushing solution	Flow rate (ml/min)
				PCE	o-xylene		
Column A	0.30	177	F-35 Ottawa sand	4	4	oleamide 1%	0.5
Column B	0.28	165	F-35 Ottawa sand	4	4	water	0.5
Column C	0.35	26	F-35 Ottawa sand	1	—	oleamide 1%	0.5
Column D	0.38	28	F-35 Ottawa sand	1	—	water	0.5
Column E	0.35	26	F-35 Ottawa sand	—	1	oleamide 1%	0.5
Column F	0.39	28.58	F-35 Ottawa sand	—	1	water	0.5
Column G	0.36	213	Soil A	4	4	oleamide 1%	0.5
Column H	0.47	34.5	Soil B	1	1	oleamide 1%	0.5

4.3. 불균질 박스실험

박스실험은 가로, 세로, 높이가 각각 10, 30, 20cm인 유리 박스에 Ottawa 모래 F-35와 F-110을 이용하여 층상구조와 단층구조를 만들었다. 세정과정은 층상구조의 경우 2개의 채수정(extraction well)과 4개의 주입호스를 서로 연결하여 사용하였고, 단층구조의 경우 각각 1개의 채수정과 주입정(injection well)을 사용한 채수주입법을 이용하였다. Table 4는 박스 실험에 사용된 시료들의 특징과 실험 조건을 나타내었다.

Table 4. Experimental Conductions of each Box Test.

	Heterogeneous structure	Pore volume (cm^3)	Contaminant(g)		Flushing solution	Inlet flow rate (ml/min)	Extraction flow rate (ml/min)
			PCE	o-xylene			
Box A	Layer system	1,335	8	8	oleamide 1%	1.0	2.0
Box B	Layer system	1,750	8	8	water	1.0	2.0
Box C	Fault system	1,300	8	8	oleamide 1%	1.0	1.0

4.3.1. 층상모형 박스실험

실제 지하 내부에서는 세립질 퇴적물과 조립질 퇴적물이 교호하며 퇴적되어 형성된 층상구조가 잘 관찰되므로, 이러한 불균질 층상구조를 모형화하였다. 층상구조는 유리 박스 하부로부터 7.5cm 높이로 F-35 Ottawa 모래를 채웠고 2cm 두께의 F-110 Ottawa 모래와 3cm 두께 F-35 Ottawa 모래를 2번씩 교호시키며 채웠으며 제일 상부 층은 1cm 두께로 F-110 Ottawa 모래를 덮어 구성하였다. 박스 상부를 파라핀 필름으로 덮어 실험 중에 NAPL의 휘발을 최소화하였다. Fig. 8은 층상구조를 재현하여 실험한 박스의 모습이다. 계면활성제와 증류수는 서로 연결된 4개의 호스를 매질 상부에 꽂아서 주입하였고 지름이 1.2cm 길이가 25cm인 스테인리스 관을 박스 양쪽 가장자리에 고정시켜 채수정으로 사용하였다. 채수정은 스테인리스 관 하부 10cm 사이에 0.2 0.3cm 간격으로 스크린을 내었으며 채수정 상부를 호수로 연결시켜 펌프를 통하여 채수할 수 있도록 하였다. 증류수로 박스 내 공극을 채워 포화시킨 후, 염색한 PCE와 o-xylene을 각각 8g씩 최상부 F-35 Ottawa 모래 층에 주입하여 오염시켰다. 박스 상부 층으로부터 세정액을 주입하여 완전히 포화시키고 배출정을 통해 유출시키는 방법을 반복적으로 수행하여 정화하였으며 유출되는 용액은 Teflon 용기에 담고 일부를 2mL 샘플병에 담아 GC로 농도 분석을 실시하여 NAPL의 정화 효율을 측정하였다.

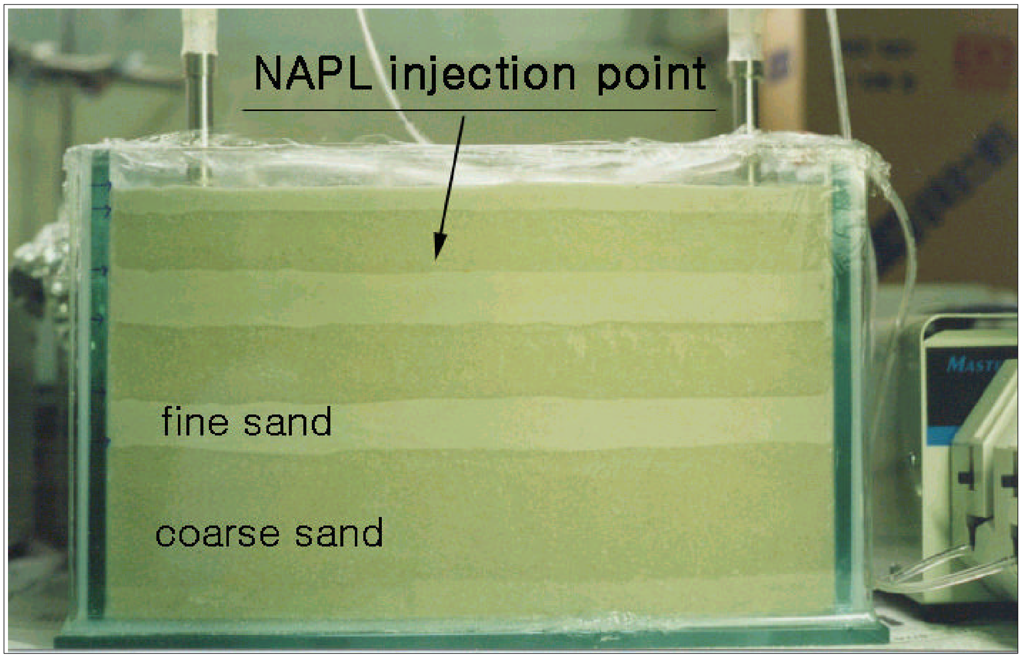


Fig. 8. Box A with heterogeneous layers.

4.3.2. 단층모형 박스실험

불균질 단층구조 실험에서는 Ottawa sand를 이용하여 박스 내에 단층대(fault zone)를 형성함으로써 매질의 불균질성을 구체화하였다. F-35 Ottawa sand로 채워진 박스를 세립질의 F-110 Ottawa sand로 약 50° 기울기로 수직으로 절단하였으며, 좌우 층면으로 연장시켜 단층구조를 재현하였다. Fig. 9는 불균질 단층구조를 보여주는 박스실험 모습이다. 단층 형태의 세립질 모래층을 따라 역시 붉게 염색한 PCE와 o-xylene을 8g씩 오염시켰으며, 유출 경로를 관찰하기 위해 증류수를 염색하여 1 공극체적만큼 주입한 후, 1% 올리에마이드 용액으로 세정하여 정화하였다. 증류수를 연두색으로 띄게 하는 형광물질은 fluorescin(Sigma-Aldrich회사)이다. 주입정과 배출정은 스테인리스 관의 하부 4cm 사이에 0.2 0.3cm 간격으로 스크린을 내어 용액의 유동을 용이하게 하였으며, 주입정과 배출정을 구분하여 사용하여 계면활성제의 주입과 유출을 동시에 이루어지게 하였다. 염색된 증류수의 이동을 통하여 불균질 매질에서의 세정액의 이동을 가시화 하였으며, 채수정으로부터 유출되는 용액의 농도는 GC로 분석하였다.

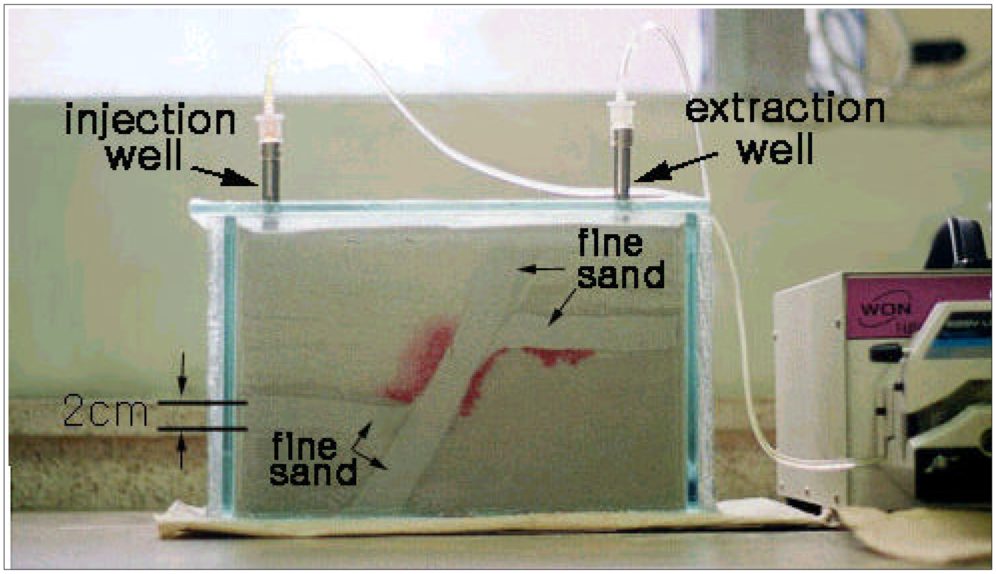


Fig. 9. Box C with modified fault system.

4.4. 유출용액 농도분석

GC는 Hewlett Packard 회사의 6890 모델이다(Fig. 10). GC 분석에서 FID(flame ionization detector)를 사용하였으며 길이가 30m, 직경이 530μm, film 두께가 3μm인 Supelco 회사의 capillary voc-column을 사용하였다. 2ml 샘플병에 담긴 유출액 1μl가 split ratio 10:1의 비율로써 오토샘플러 주입장치에 의해 주입되었다. 주입부(inlet)의 온도 조건은 200℃이며 검출기의 온도는 250℃ 이었다. 초기 오븐 온도는 70℃이며 20℃/min으로 150℃까지 승온시켜 총 분석시간은 7분이었다. 칼럼 내 이동 가스(carrier gas)는 질소(순도 99.99%)를 사용하였으며 칼럼 내 속도는 5.0 ml/min 이었다.

유출용액을 GC로 분석하고, 정량적인 농도 계산을 위하여 표준(standard)용액의 크로마토그래피 곡선과 비교하고 농도별 표준용액의 정확성을 확인하기 위하여 검량선(calibration curve)을 작성하였다. 표준용액은 메탄올(methanol)을 용매(solvent)로 하여 PCE와 o-xylene을 농도별로 용해시켜 사용하였다. Fig. 11은 GC를 이용하여 획득한 전형적인 크로마토그래피 곡선으로써 PCE와 o-xylene이 각 3.655분, 4.602분에 검출되었다. Table 5는 PCE 표준용액의 농도별 곡선의 적분 값을 나타내었으며, Table 5로부터 PCE의 검량선과 관계식, R 제곱 값을 구하였다.(Fig. 12)

Fig. 10. Gas Chromatography.

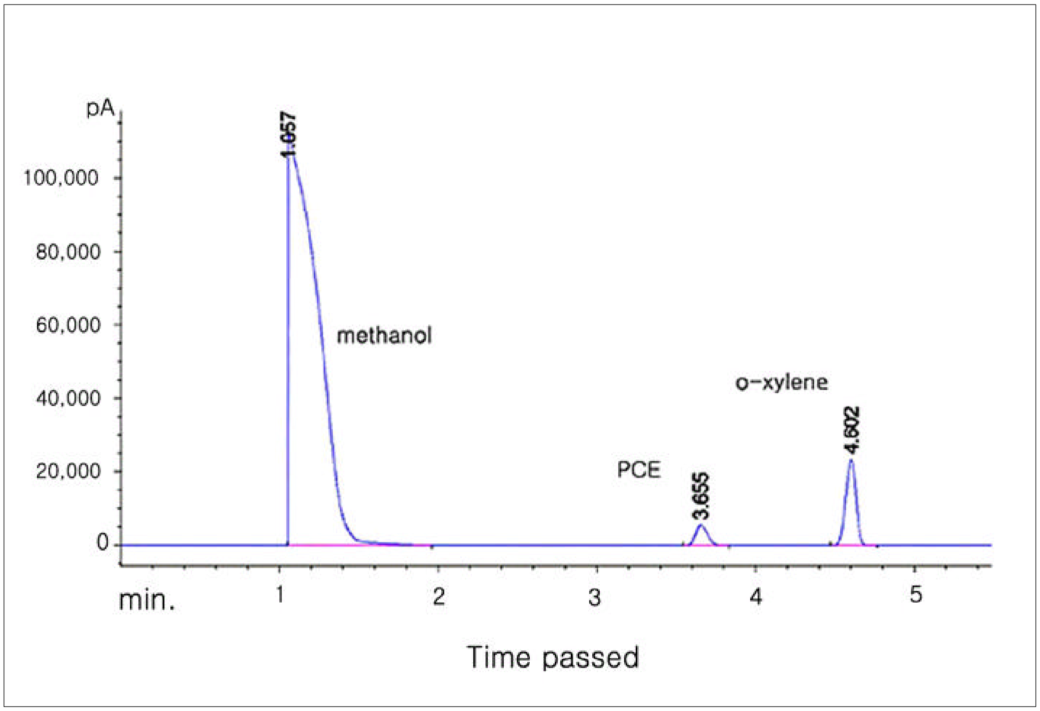


Fig. 11. PCE, o-xylene chromatogram(capillary voc-column, length: 30m, diameter: 530µm, film thickness: 3µm)

Table 5. Calibration curve for PCE analysis on GC in Coumn E test.

Standard sample no.	Concentration of standard samples	Area form integration in GC analysis
1	5	5.94
2	10	13.75
3	50	68.77
4	100	139.23
5	500	706.55
6	1,000	1,419.90
7	5,000	7,009.90
8	10,000	14,052.10
9	50,000	72,357.80

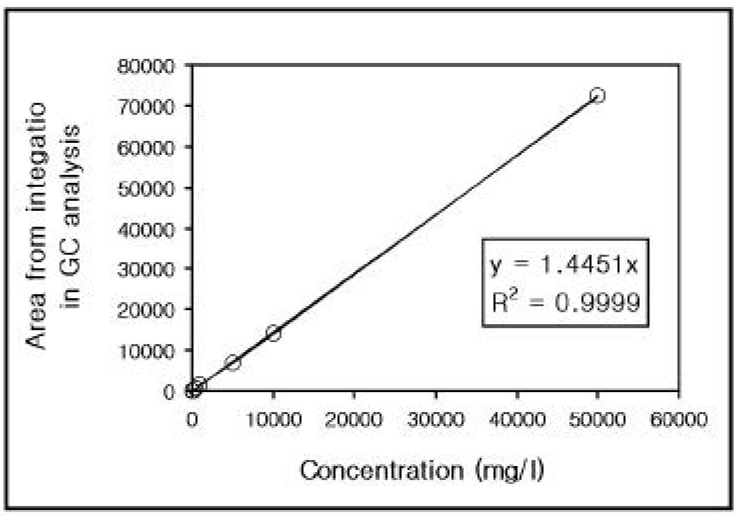


Fig. 12. Calibration curve from standard samples.

5. 실험 결과 및 토의

칼럼 및 박스에서 유출되는 용액의 PCE와 o-xylene 농도를 주입되어진 세정용액의 양과 비교하여 그래프로 나타내었으며, 최대유출농도와 유입된 세정액의 양을 Table 6에 나타내었다.

Table 6. Result of column and box tests.

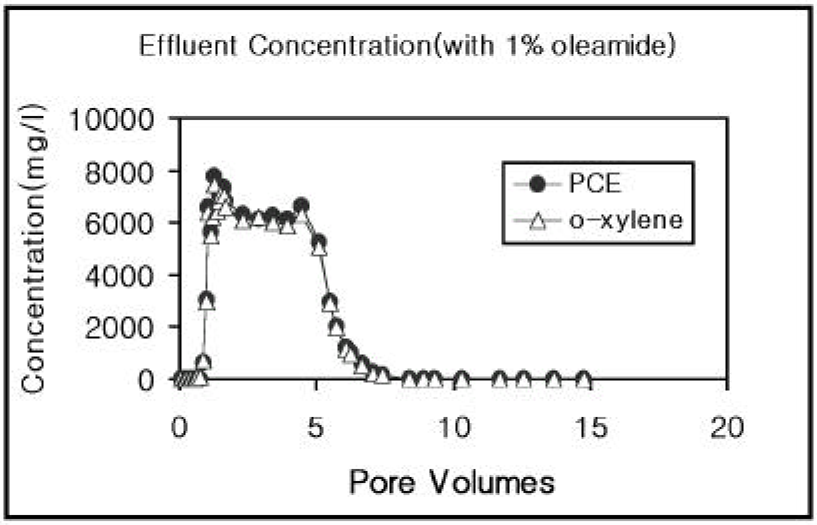
	Maximum effluent concentration (mg/l)		Total flushing amount (pore volumes)
	PCE	o-xylene	
Column A	7,775	7,491	15
Column B	68	73	90
Column C	37,906	—	61
Column D	25	—	140
Column E	—	7,400	62
Column F	—	16	100
Column G	24,396	7,249	42
Column H	8,412	4,026	36
Box A	1,370	1,120	2.4
Box B	28	30	3.6
Box C	4,970	3,930	8

5.1. 칼럼실험 결과

Column A와 Column B는 지름이 5cm, 길이가 30cm인 칼럼에 F-35 Ottawa sand 매질 내에 PCE와 o-xylene으로 오염시킨 후, 1% 계면활성제용액과 증류수로 세정하여 정화 효율을 측정하였다. Column A는 올리에마이드 1%용액으로 세정하였을 때, PCE와 o-xylene의 최대유출농도가 각 7,775 mg/l, 7,491 mg/l에 이르며, 약 15 공극체적 세정 후, 대부분의 PCE와 o-xylene이 제거되었지만, 증류수로 세정한 Column B의 경우에는 최대유출농도가 PCE는 68 mg/l, o-xylene는 73mg/l 정도이고, 90 공극체적 이상 흘려보낸 이후에도 각각 36 mg/l, 40mg/l 이상으로 유지되는 결과를 보여줌으로써, 계면활성제용액을 이용한 세정법의 정화 효율성을 보여준다(Fig. 13). Column C, D, E, F는 PCE와 o-xylene으로 각각 오염시키고 계면활성제와 증류수를 이용하여 세정함으로써 정화 효율을 비교하였다(Fig. 14, Fig. 15). 계면활성제를 이용하여 세정한 Column C와 Column E에서의 최대유출농도는 37,906 mg/l, 7,400 mg/l이며 증류수를 60 공극체적 주입 후에 1 mg/l 이하로 정화되었다. Column D와 Column F는 매질 내 NAPL을 증류수로 세정하였으며 PCE와 o-xylene의 최대유출농도가 25 mg/l, 16 mg/l 이었으며 Column D는 증류수 140 공극체적 세정 후에 PCE의 농도가 4 mg/l 로 유지되었으며 Column F는 증류수 100 공극체적 세정 후에 o-xylene의 농도가 10 mg/l 로 유지되었다. Column G는 실제 토양을 이용하여 실험하였으며, 최대유출농도는 PCE의 경우 24,396 mg/l, o-xylene의 경우 7,249 mg/l이며 약 42 공극체적의 세정 후 대부분의 NAPL이 제거되었다(Fig. 16). Column H에서도 실제 토양을 이용하여 실험하였으며, PCE와 o-xylene의 최대유출농도는 8,412 mg/l, 4,026 mg/l 이다(Fig. 17). 실제 토양 칼럼의 경우 균질 매질 칼럼과는 다르게, 20 30 공극체적에서 Tailing 현상이 나타나는데, 이것은 실제 오염지역의 정화 시 정화 효율을 감소시키고 정화 시간을 증가시키는 원인이 되며, 주로 토양의 불균질 특성 때문에 발생한

다. 그러나 이러한 불균질 매질의 영향에도 불구하고, 실제 토양에 관한 계면활성제를 이용한 세정법의 전체적인 정화 효율 결과는 증류수만을 이용한 정화와 비교하였을 때보다 매우 높게 나타났으며, 따라서 NAPL로 오염된 실제 오염 토양 정화에 계면활성제를 이용한 원위치 세정법이 효과적으로 사용될 수 있음을 검증할 수 있었다.

(A)



(B)

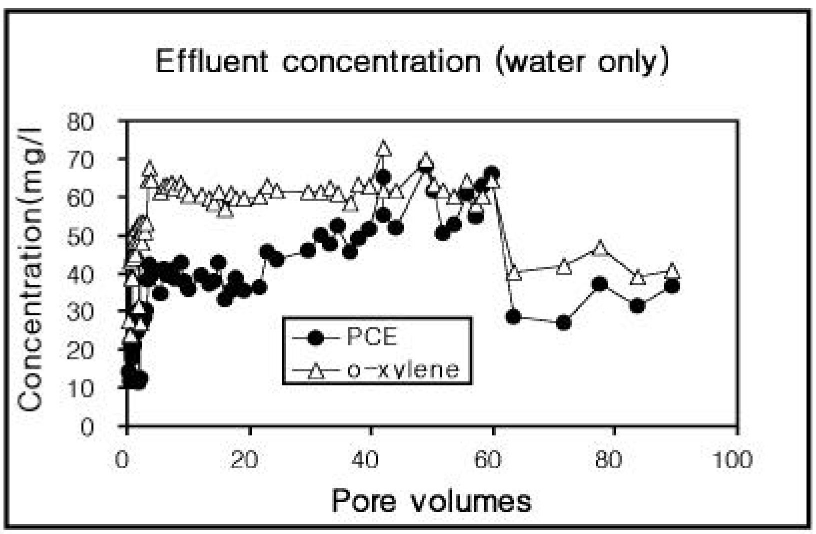
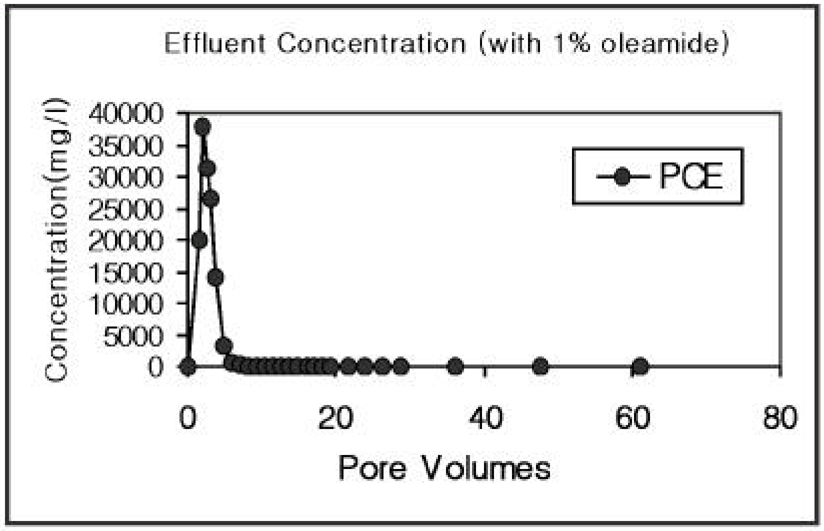


Fig. 13. (A) Result of Column A with 1% oleamide flushing, (B) Result of Column B with only water flushing.

(A)



(B)

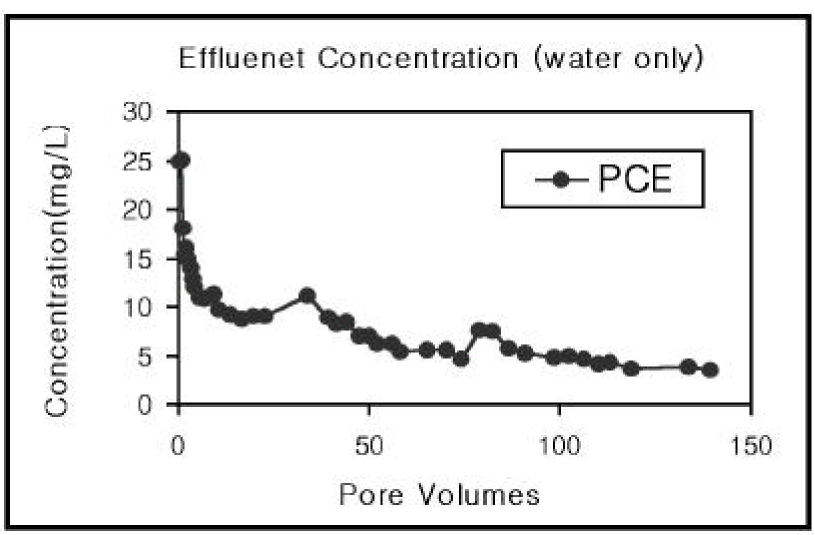
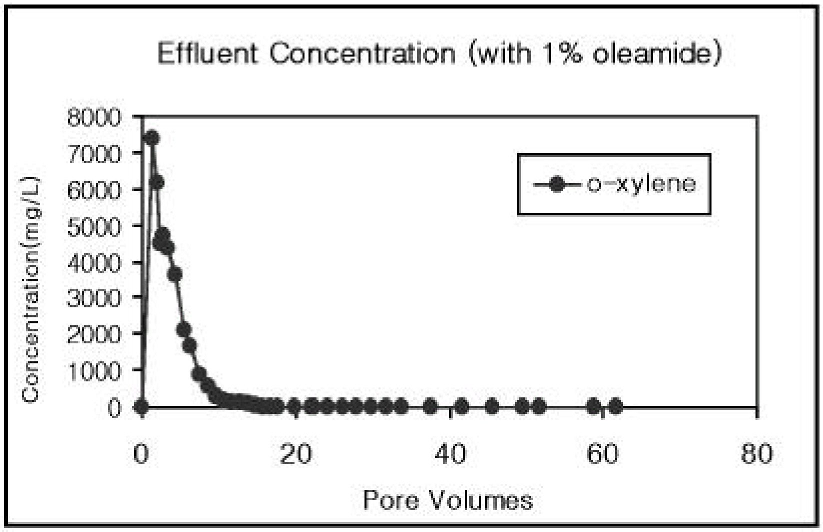


Fig. 14. (A) Result of Column C with 1% oleamide flushing,
(B) Result of Column D with water only flushing.

(A)



(B)

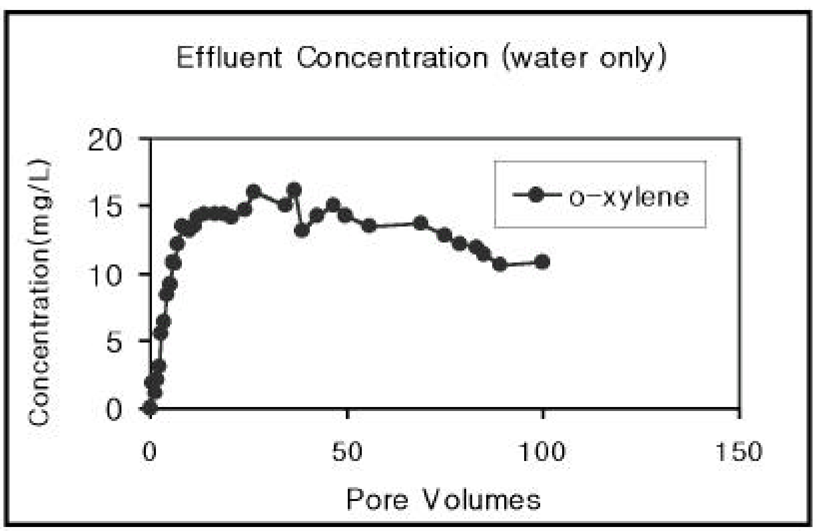


Fig. 15. (A) Result of Column E with 1% oleamide flushing,
(B) Result of Column F with water only flushing.

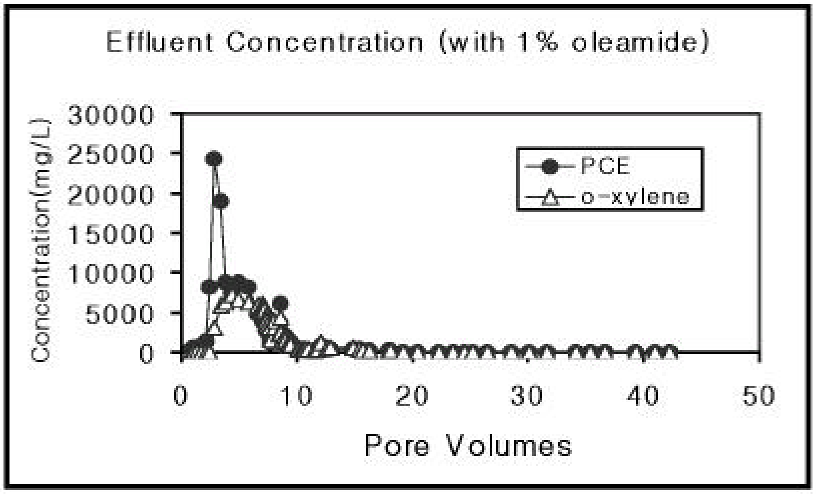


Fig. 16. Result of Column G with 1% oleamide flushing.

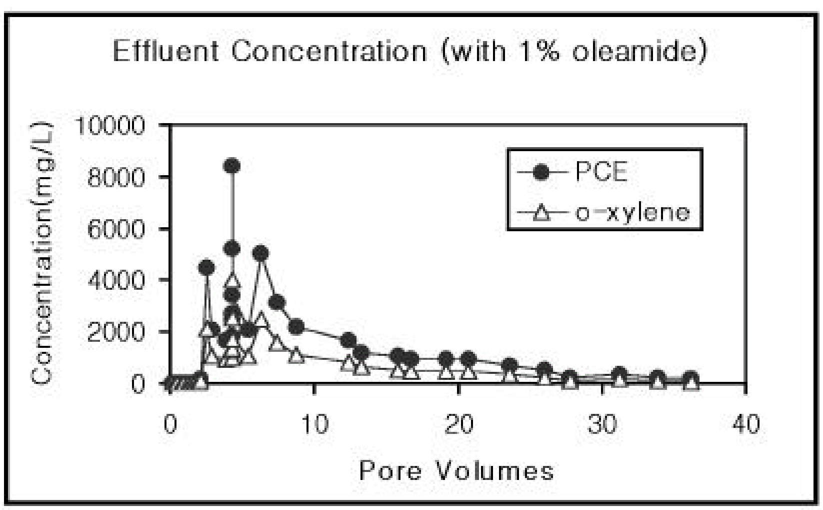
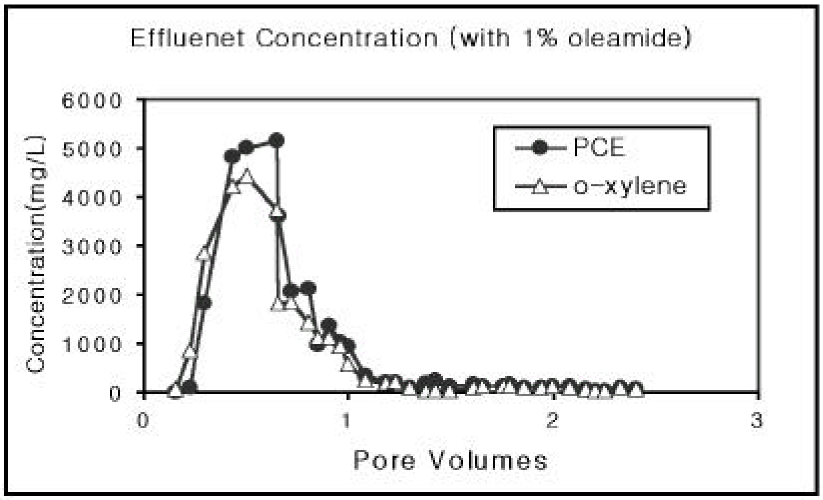


Fig. 17. Result of Column H with 1% oleamide flushing.

5.2. 층상구조 박스실험 결과

Box A, B는 불균질한 매질들이 교호하는 층상구조에서 붉게 염색시킨 PCE와 o-xylene을 혼합하여 오염시킨 후, 1 % 계면활성제 용액과 증류수로 세정하여 정화 효율을 비교하였다(Fig. 18). 계면활성제 용액으로 세정한 경우, 최대유출농도가 PCE는 5,140 mg/l, o-xylene 은 4,425 mg/l를 나타내며, 약 3 공극체적 이내에 정화되나, 증류수로 세정한 경우, NAPL의 농도가 약 30 mg/l 이하를 나타내며 지속적으로 매질 내에 존재하고 있음을 나타낸다. 수평적으로 불균질한 층들로 이루어진 이러한 구조에서도, 약 150배 이상의 유출 농도 차이를 보이며, 계면활성제의 경우 약 3 공극체적 이내에서 대부분의 NAPL이 제거되는 것으로 미루어, 계면활성제를 이용한 세정법이 불균질한 매질에서도 효과적으로 사용될 수 있음을 보여준다. Fig. 19와 Fig. 20은 불균질 층상 박스실험에서, 빨갛게 염색된 NAPL들이 세립질층과 조립질층 경계부에 자유상으로 존재하는 것을 보여주며, 상부로부터 계면활성제 세정용액의 주입에 의하여 입자들 사이에 분포하는 NAPL들이 에멀션(emulsion)화되어, 우유빛을 띄며, 하부 세립질층으로 확산되어 제거되는 현상을 보여준다. 에멀션현상은 계면활성제의 micellization에 의한 NAPL 용해도 증가보다 훨씬 많은 양의 NAPL을 포함하여 거의 NAPL 상으로 유출되므로 정화 효율을 높이는데 중요한 원인이 된다(Lee. 1998; 이민희 2001; Taylor et al., 2001).

(A)



(B)

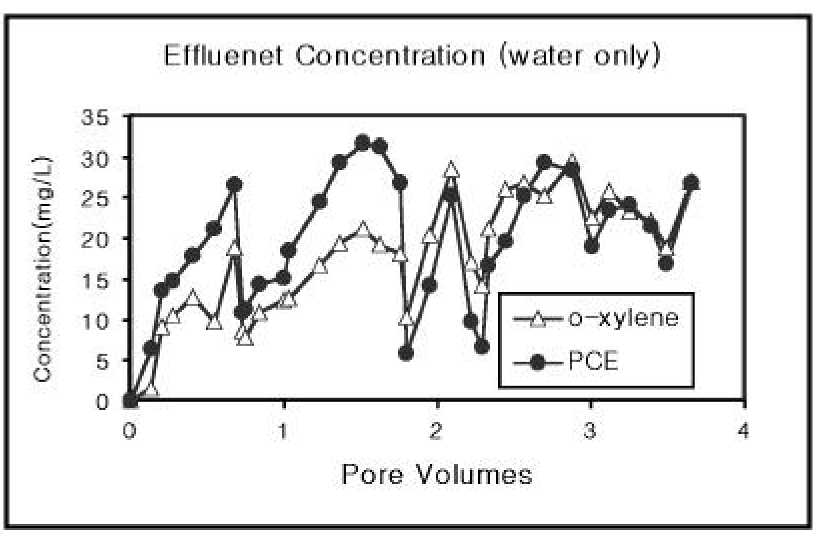


Fig. 18. (A) Result of Box A with 1% oleamide flushing,

(B) Result of Box B with water only flushing.

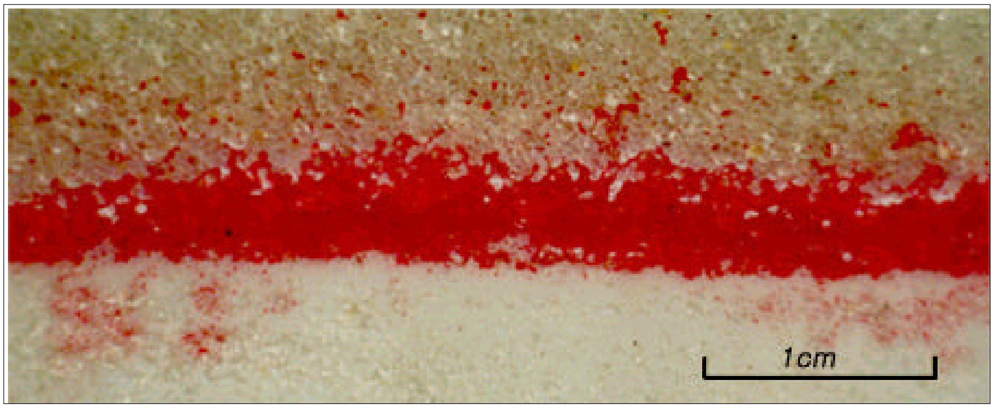


Fig. 19. NAPL distribution between fine and coarse sand layer in Box A.

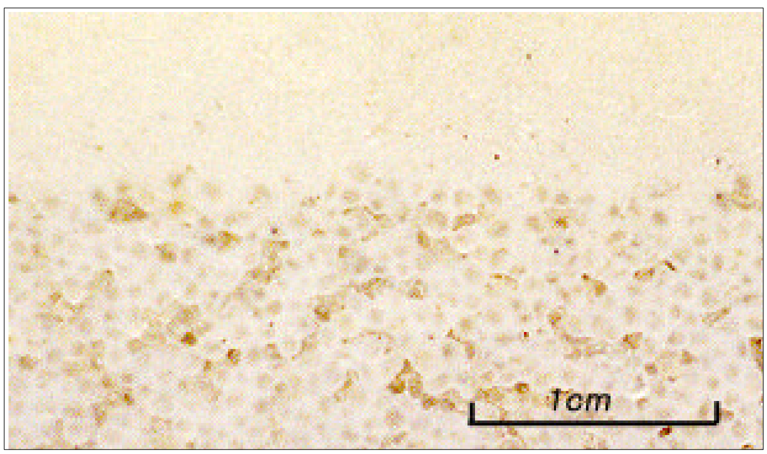


Fig. 20. Emulsion with 1% oleamide flushing in Box A.

5.3. 단층모형 박스실험 결과

Box C는 간단한 지하 단층구조를 모형화한 불균질 매질에서, 세정과정에 따른 세정용액의 흐름과 NAPL의 정화 과정을 보여주고 있다(Fig. 21). Fig. 21의 1과 2는 초록색으로 염색된 증류수가 불균질 구조 내를 이동하는 모습을 보여주고 있으며, 3에서 6까지의 그림은 1 공극체적의 증류수 주입 후, 1% 계면활성제용액을 주입하여 세정하는 과정을 보여준다. 수직으로 연장된 세립질의 매질에 의해서, 계면활성제 세정용액이 불규칙한 속도를 가지고 주입정에서 채수정으로 이동하고 있으나, 증류수 1 공극체적과 계면활성제 용액 7 공극체적 주입 후에는 매질의 경계부에 존재하는 NAPL을 제외하고는 대부분이 제거됨을 보여주고 있다. 계면활성제 용액으로 세정한 경우, 최대 유출농도는 PCE의 경우 약 5,000 mg/l, o-xylene의 경우 약 3,900 mg/l를 나타내는데 이것은 물의 용해도에 약 25배에 해당하는 농도이고, 증류수만을 이용한 세정농도에 약 150배에 해당하는 농도이다(Fig. 22). 8 공극체적 세정 후에, 매질의 경계부분과 세립질층 내 9 군데에서 시료를 채취하여, 실험 후에 남아있는 NAPL의 양을 측정하였으며, 9 곳 모두 0.5 mg/l 이하의 농도를 나타내어, 불균질 매질임에도 불구하고 대부분의 NAPL이 효과적으로 제거되었음을 확인하였다.

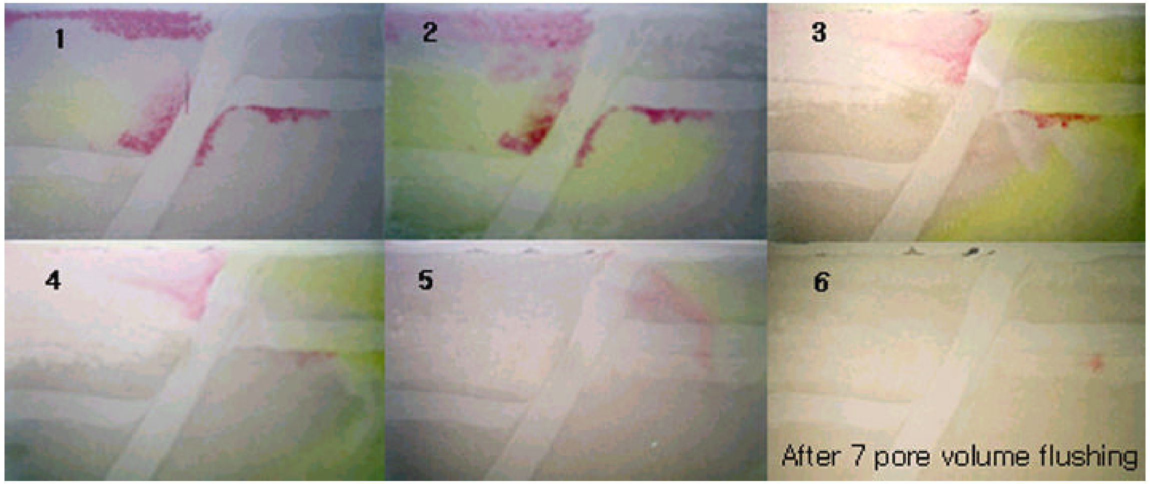


Fig. 22. Flow pattern and remediation process of Box C

(1, 2 : 1 pore volume water flushing,

3, 4, 5, 6 : 1% oleamide flushing after water flushing).

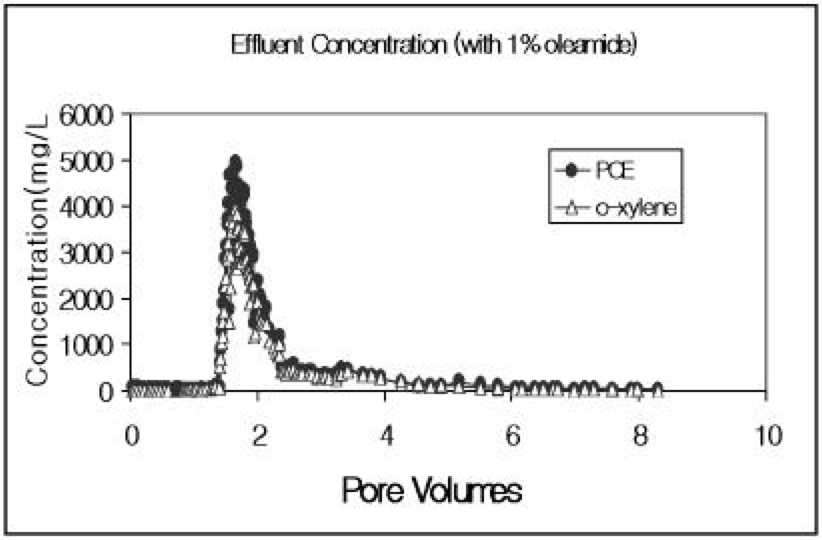


Fig. 22. Results of Box C with 1% oleamide flushing.

6. 결 론

칼럼과 박스를 이용한 세정실험을 통해 불균질 매질에서의 NAPL에 대한 계면활성제의 정화 효과를 검증하였다. O-xylene이 LNAPL로, PCE가 DNAPL로 사용되었으며, 비이온 계면활성제인 oleamide 1% (Wt%) 가 이용되었다. 매질의 공극 내에 존재하는 NAPL은 계면활성제 용액 세정에 의해, 에멀션과 용해된 수용액상태로 제거되었다. 실제 토양의 경우, 1% 농도의 계면활성제를 주입한 칼럼의 PCE와 o-xylene의 최대유출농도가 증류수를 이용한 경우보다 약 970배 증가하였으며, 불균질 구조 박스실험에서는 약 150배 증가하였다. 불균질 매질의 경우 균질 매질보다 정화 효율이 감소하고, 약간의 Tailing 현상을 보이고 있으나, 전반적인 정화 효율의 관점에서 유출농도의 증가에 따른 정화 시간이 매우 단축되는 결과를 얻었다. 불균질 층상구조와 단층구조를 모형화한 박스실험에서는 적절한 주입정과 채수정의 설치에 의한 채수주입법에 의해 대부분의 NAPL을 정화할 수 있었다. 불균질 층상구조실험에서는 3 공극체적 세정이후 박스 내에 존재하는 NAPL의 최대 농도는 0.5 mg/l 이하였으며, 불균질 단층모형 실험에서는 8 공극체적 세정이후 0.5 mg/l 이하를 나타낸다. 본 실험 결과는 일반적으로 정화가 어렵다고 막연히 여겨져 왔던 불균질 매질에서의 유기오염물 정화가 계면활성제를 이용한 적절한 채수주입법에 의해 가능하다는 것을 확인하였다. 세정법을 이용한 정화방법의 보다 정확한 효율성 실험을 위해서는 모형화된 불균질 매질의 실험보다, 교란되지 않은 실제 불균질 매질에 대한 세정실험 결과가 필요하다.

참고문헌

이민희, 2001, **계면활성제를 이용한 토양내 유기오염물** (NAPL)**의 정화 효율에 관한 실험**, ***지질학회지***, 37(1), pp. 45-56.

환경부, 1998, **오염토양 복원기술 및 제도 발전에 관한 연구 용역**, **제** 2**차년도 최종보고서**, **한국토양환경학회**, pp.167.

환경부, 1995, **오염토양 정화기술 개발**, **선도기술개발사업**, **유해폐기물 처리기술 사업** 1**차년도보고서**, **삼성건설 기술연구소**, pp. 558.

Anderson, W. C., 1993, Innovative site remediation technology: Soil Washing/Soil Flushing, volume 3., American Academy of Environmental Engineers, pp.1-57.

Bedient, C. L., Pope, G. A., Newell, C. J., 1994, Ground Water Contamination: transport and remediation, Prentice Hall PTR, Englewood Cliffls, New Jersey

Clint, J. H., 1992, Surfactant Aggregation, Chapman and Hall, New York, pp. 283

Dulfer, W. J., Baker, M. C., Govers H. J., 1995, Micellar Solubility and Micell/Water Partitioning of Polychlorinated Biphenyls in Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate, *Environmental Science and Technology*, 29, 985-992

Edward, D. A., Luthy, R. G., 1991, Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Micellar Nonionic Surfactant Solution, *Environmental Science and Technology*, 25(1), 127-133

EPA, 1990, Laboratory investigation of residual liquid organics from spills, leaks, and the disposal of hazardous wastes in groundwater. EPA/600/6-90/004, Ada, Oklahoma, pp. 261.

Fetter, C. W., 1998, Contaminant Hydrogeology, 2nd edition, Prentice Hall, New Jersey, pp. 500.

Fiorenza, S., Miller, C. A., Oubre, C. L., and Ward, C. H., 2000, NAPL Removal: Surfactants, Foams, and Microemulsions, Lewis Publishers, Florida, pp. 552

Fountain, J. C., 1995, Bench Test For a Ttreatability Study of Surfactant Enhanced Aquifer Remediation at Hill Air Force Base, Utah.; final report, Buffalo, State University of New York at Buffalo.

Fountain, J. C., Technologies for Dense Nonaqueous Phase Liquid Source Zone Remediation, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, TE-98-02, pp. 62

Freenstra, S., Cherry J. A., 1988, Subsurface Contamination by Dense Non-Aqueous Phase Liquid(DNAPL) Chemicals, The international groundwater symposium, International Association of Hydrogeologists, Scotia

Kueper, B. H. and McWhorter, D. B. 1991, The behavior of dense, nonaqueous phase liquids in fractured clay and rock, *Ground Water*, 29, pp. 716-728.

Lee, M. 1998, The remediation of tetrachloroethylene by surfactant flushing in both the saturated and the unsaturated zone, *Environmental Technology*, 19, pp. 1073-1083.

Mercer, J. W. and Cohen, R. M. 1990, A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation, *J. Contam. Hydrol.*, 6, pp.107-163.

Pankow, J. F. and Cherry, J. A., 1996, Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater, Waterloo press, pp. 522.

Riser-Roberts, E., 1989, Remediation of petroleum contaminated soils, Lewis Publishers, Florida, pp.542.

Rosen, M. J. 1989, Surfactant and interfacial phenomena. John Wiley and Sons, New York, pp 170-202.

Schwille, F., 1988, Dense chlorinated solvents in porous and fractured media-model experiments, translated by Pankow, J. F., Lewis Publishers, 176pp.

Shan, C., Javandel, I., and Witherspoon, P. A. 1999, Characterization of leaky faults: study of air flow in faulted vadose zones, *Water Resources Research*, 35, pp. 2007-2013.

Tayor, T. P., Pennell K. D., Abriola L. M., Dane J. H. 2001, Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses 1. Experimental studies, *J. Contam. Hydrol.* 48, pp 325-350.

Zumdahl, S. S., 1986, Chemisty, 2nd edition, D. C. Health and Company

요 약

불균질 매질 내 분포하는 비 수용성 유기오염물(NAPL; non-aqueous phase liquid)을 계면활성제를 이용한 원위치 정화 방법으로 정화하는 칼럼 및 박스 실험을 실시하였다. Ottawa 모래를 이용한 균질 칼럼실험을 통하여 NAPL에 대한 계면활성제용액의 정화 효율 증가를 검증하였고, 실제 오염지역의 토양을 이용한 칼럼실험을 통하여 불균질 토양에서의 정화 효율을 측정하였으며, 불균질 층리구조와 단층구조를 모형화한 2차원 박스를 사용한 NAPL 정화 실험을 통하여 불균질 매질에서의 정화 효율을 규명하였다. LNAPL 오염원으로 o-xylene이, DNAPL 오염원으로 PCE(tetrachloroethylene)가 이용되었고, 계면활성제로는 비이온성 계면활성제인 올리에마이드(oleamide)가, 매질로는 유류로 오염된 오염지역으로부터 채취한 실제토양과 Ottawa 모래가 실험에 사용되었다. 1% 계면활성제용액과 증류수를 주입하여 NAPL을 세정하였고 가스크로마토그래피(GC)를 이용하여 NAPL의 농도를 분석하였다. 균질 Ottawa 모래로 충진된 칼럼의 경우 계면활성제를 주입한 경우가 증류수만 주입한 때보다 o-xylene 의 최대유출농도가 약 1500배, 불균질 토양의 경우 약 970배, 불균질 층상구조에서는 약 150배 증가를 나타내었다. 불균질 매질에서 계면활성제를 이용한 세정법(flushing method)으로 NAPL을 정화시, 균질 매질에서의 정화 효과보다는 정화 효율이 감소하나, 여전히 증류수만을 이용한 세정방법보다 훨씬 높은 정화 효과를 보이며, 빠른 시간 내에 NAPL이 정화되었음을 확인하였다. 본 실험을 통하여, 불균질 매질에서의 계면활성제를 이용한 토양 세정방법의 효율성이 정량화 되었으며, 계면활성제를 이용한 채수주입법의 현장 적용가능성을 확인하였다.