

마이크로이미션을 이용한 유기오염물로 오염된 지반의 정화

박기홍 · 권오정 · 박준범, 이종문 *

서울대학교 지구환경시스템공학부

* 중앙대학교 화학공학과

Email : coolkipong@hanmail.net

요약문

The purpose of this research is to evaluate the effect of microemulsion on the remediation of soil contaminated with organic materials. The laboratory tests were conducted to confirm the ability of microemulsion as remediation agent and compare remediation efficiency in microemulsion process with soil washing. In the test, pyrene was used as organic contaminant and alkylpolyethoxylates(C_4E_1) was used as surfactant. Microemulsion in the C_4E_1 -water-decane mixture was formed in the range of 22 and 48. C at surfactant contents v=55%. Extraction was completed within 30 min and about 90% pyrene was removed. Separation of pyrene with oil phase lowering temperature was sufficient for application in a multistep process.

key word : Microemulsion, Surfactant, Phase behavior, Extraction

1. 서론

유기오염물에 의한 지반오염의 경우 지금까지 여러 가지 정화법들이 소개되어져 왔다. 계면활성제를 이용한 토양세척법은 가장 널리 쓰이는 방법중의 하나로써 친수성(hydrophilic)과 소수성(hydrophobic)의 양수성(amphiphilic)을 지닌 계면활성제의 특성을 이용하여 지반내의 유기오염물을 처리하는 방법이다(Kögel-knabner, et al. 1991). 그러나 이러한 정화방법의 적용시 정화 후 계면활성제의 손실과 계면활성제에 의한 부가적인 이차오염이라는 부작용이 문제가 되고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 마이크로이미션을 오염지반 정화에 이용한 연구가 대두되었다. 본 연구에서는 마이크로이미션을 이용하여 유기오염물질의 제거능을 확인하고 이를 토양세척법과 비교하였으며 정화 후 마이크로이미션의 재사용 가능성을 평가하였다.

2. 본론

(1) 이론적 배경

물, 기름, 비이온계 계면활성제의 혼합물에서 emulsion의 상거동은 계면활성제의 특성과 온도, 물과 기름과의 비율 등에 의해 영향을 받게 된다(Shinoda, K. et al., 1986). 이러한 상거동은 Phase Prism에 의해 설명될 수 있는데 기름/물 비율이 일정한 상태에서 각각의 온도에 대한 상거동을 나타낼 때 Phase prism의 온도축을 따른 절단면에 “물고기형 상해도”가 나타나게 되고 이러한 상거동에 의해 유기오염물질이 제거되게 된다(그림 1).

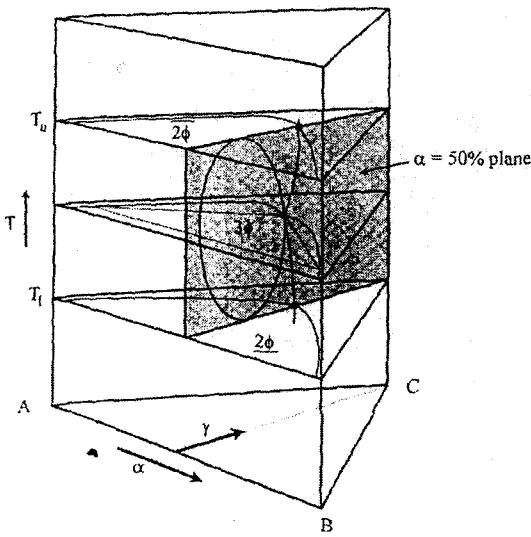


그림 1. 각각의 온도에 대한 물/기름/계면활성제 혼합물의 상거동

실험에 사용된 상해도에서 세 물질에 의해 형성된 emulsion은 낮은 온도에서는 비이온계 계면활성제가 물에 용해되어 물이 풍부한 2-상을 만들고 온도가 높아지면서 3상을 이루게 되고 3-상의 영역에서 계면활성제의 비율을 높임으로써 1-상의 마이크로이미전이 생성되게 된다. 이러한 상은 온도가 더 높아짐에 따라 계면활성제의 기름의 용해도가 증가하게 되어 기름성분의 2-상을 만들게 된다. 오염토양을 처리하기 위해서는 3-상이 생기는 온도에서 물과 계면활성제, 기름의 3-상을 만든 후 계면활성제의 비율을 조절함으로써 하나의 상으로 만든 후 마이크로이미전 상태에서 온도를 낮추면 상층상과 하층상으로 상분리가 일어나 상층상의 유기오염물질을 제거할

수 있게 된다(Clemens, W. D. et al., 1993).

이렇게 분리된 emulsion은 오염물질을 함유한 소량의 상층상은 폐기되게 되고 다량의 하층상은 재사용이 가능하게 되어 정화에 다시 사용될 수 있다.

(2) 실험재료 및 방법

실험에 사용된 토양은 $74\mu\text{m}$ 이하의 Bentonite를 사용하였으며 PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)로 Pyrene이 사용되었다. 비이온계 계면활성제로는 Alkylpolyethoxylate(C_4E_1)이 사용되었으며 기름 성분으로는 decane($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)가 사용되었다. 200g의 Bentonite와 50mg의 Pyrene을 함유한 아세톤 용액을 72시간동안 교반하고 1주일동안 건조로에서 건조를 시켜 인공적으로 오염토양을 만들었다. 마이크로이미전은 $\text{C}_4\text{E}_1/\text{decane}/\text{물}$ 을 각각 0.55/0.15/0.3의 비율(Weight fraction)로 만든 혼합물을 이용하여 35. C의 항온기에 1-5일 동안 방치하여 제조하였다.

표 4 . 추출시험에서 계면활성제/기름/물의 성분조성

System	$\text{C}_4\text{E}_1(\text{wt}\%)$	Decane($\text{wt}\%$)	Water($\text{wt}\%$)	$a(\text{기름}/\text{물} \text{비})$	추출시간
1	55	15	30	50	30분-4시간
2	55	15	30	50	10분-2.5시간
3	55	0	45	0	10분-2.5시간
4	0	0	100	0	10분-2.5시간

마이크로이미전의 오염물질의 제거능을 확인하기 위해 추출시험이 2단계에 걸쳐 실시되었고 그 후 토양세척법과의 비교를 위해 같은 조건하에서 물과 계면활성제만을 함유한 용액과 물만을 이용한 토양세척법과 마이크로이미전과의 오염물질 제거능을 알아보았다(표 1). 추출시험은 마이크로이미전의 온도에 대한 상거동 특성을 고려하여 항온교반기를 이용하여 교반한 후 실시되었다

(Schwuger, M. J., 1994). 추출시험 후 상분리를 통해 얻어진 emulsion을 재활용하여 추출시험을 수행하였다. 추출시험의 결과는 330nm 파장에서 UV spectroscopy와 Liquid chromatography를 이용하여 측정하였다.

(3) 실험결과 및 분석

그림 2는 C₄E₁/decane/물 혼합물의 30°C에서의 상거동을 보여주는 그림이다. 이 diagram에서 혼합물은 기름/물 비에 따라 다른 상거동의 경로를 나타내며 1-상, 2-상 영역과 3-상의 tie triangle 영역도 존재한다. Tie triangle 영역에서 M-상은 중간상(surfactant-rich phase), T-상은 상층상(oil-rich phase), B-상은 하층상(water-rich phase)을 나타낸다. 상거동에 의해

C₄E₁/Decane/물 혼합물의 상거동을 파악한 후 그림3의 “물고기형 상해도”를 이용하여 이 혼합물에서 마이크로이밀젼이 22-48°C 사이에서 생성됨을 알 수 있었다. 3-상의 emulsion이 1-상의 마이크로이밀젼으로 변환되기 위해서는 약 50%의 계면활성제의 성분이 필요하다는 것을 확인하였다. 이를 바탕으로 하여 추출시험은 마이크로이밀젼이 생성될 수 있는 55wt%의 기름/물 비율과 35°C의 온도에서 실시되었다.

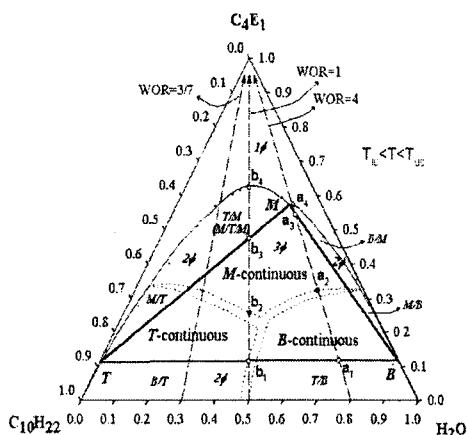


그림 2. 등온조건에서의 C₄E₁/Decane/물 용액의 상거동

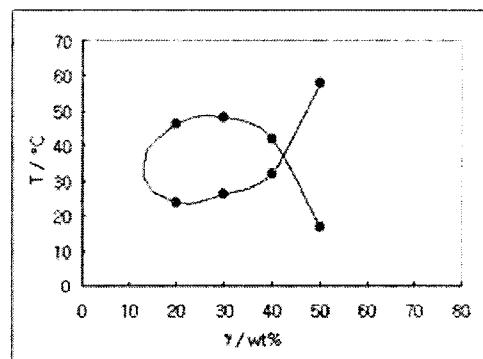


그림 3. C₄E₁/Decane/물 용액에서의 “물고기형 상해도”

그림 4는 표1의 System 1의 실험결과를 보여주는 그림이다. 추출시간을 30분에서 4시간으로 30분 단위로 실시하였는데 초기 30분에 거의 평형에 도달하였으며 약 93%의 Pyrene이 제거되었다. 이 결과를 바탕으로 토양세척법과의 오염물 제거능의 비교를 위한 System 2, 3, 4의 실험은 초기 30분까지는 10분 단위로 추출시험을 수행하였으며 그 결과는 그림 5에 나타나 있다. 마이크로이밀젼과 토양세척법의 비교 시험에서는 마이크로이밀젼의 효능이 물만을 이용한 토양세척법보다는 2배 정도, 계면활성제를 이용한 토양세척법보다는 오염물질 제거능이 약간 우수한 것으로 확인되었다.

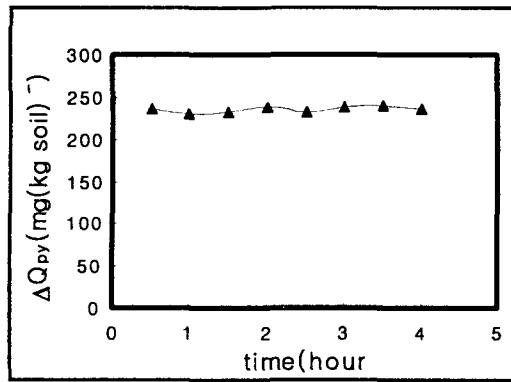


그림 4. System 1의 추출시험 결과

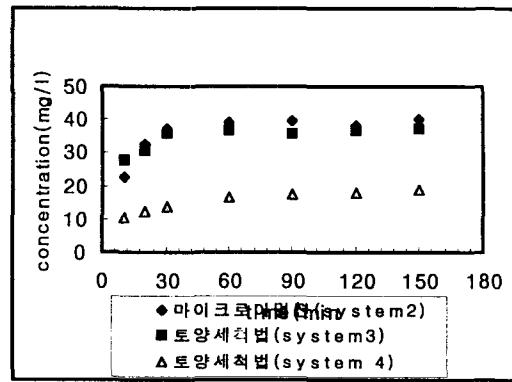


그림 5. System 2, 3, 4의 추출시험 결과

3. 결론

$C_4E_1/\text{decane}/\text{물}$ 용액의 마이크로이미전은 온도에 따라 다양한 상거동을 나타냈고 마이크로이미전이 생성되는 조건은 22~48°C의 온도와 55%의 기름/물 비에서 생성되었다. 추출시험 결과 System 1에서는 높은 오염물 제거능과 빠른 평형 도달시간을 나타냈고 토양세척법과 비교를 위한 System 2, 3, 4의 시험에서는 System 4보다는 훨씬 높은 효율을 나타냈고 System 3와 비교할 때는 약간 우수한 결과를 보였다. 추출시험을 통해 마이크로이미전이 유기오염물에 오염된 토양에 사용이 적합할 것으로 증명이 되었고 토양세척법과의 비교에서는 계면활성제를 이용한 방법과는 그 효능에 있어 큰 차이를 보이지 않지만 추출 후 재활용면에서 크게 우수한 것으로 나타났다.

4. 참고문헌

- (1) Kögel-knabner, I., Knabner, P., Deschauer, H. In: Advances in Soil Organic Matter Research. The Impact on Agriculture and the Environment. Wilson, WS, ed. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1991, pp.121-128.(2)
- (2) Shinoda, K., Friberg, S. Emulsions and Solubilization ; John Wiley & Sons: New York, 1986; p.103.
- (3) Clemens, W. D., Haegel, F. H., Schwuger, M. J., Stickdorn, K., Subklew, G., Webb, L. In: Contaminated Soil '93. Vol.2. Arendt, F, Annokkee, GJ, Bosman, R, van den Brink, WJ, eds. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1993, pp.1315-1323(1)