

양쪽성 미세가교 고분자입자를 이용한 토양오염처리 기술

지난 수십 년간 토양오염에 대한 심각성이 크게 대두되면서, 토양 속에 존재하는 오염물질을 제거하는 여러 가지 시도가 행하여져 왔다. 일반적으로 토양오염은 물에 대한 용해도가 매우 낮은 유기물이나 용매(non-aqueous phase liquid, NAPL)들의 불법투기, 사고로 인한 저장탱크로부터의 유출 등에 의해서 발생한다. 이러한 오염물질들은 물에 대한 용해도가 낮지만 극히 미량이 존재하여도 인체에 치명적인 해악을 미치므로 안전한 식수원과 토양을 확보하기 위해서는 이러한 토양오염물질을 제거하는 것이 절실히 요구된다.

토양오염물질의 처리공정으로 최초로 제안되어서 사용되었던 것이 pump-and-treat remediation 공정이다. 즉, 오염물질이 존재하는 토양내에 뜨거운 수증기나, 물을 강제로 주입하여서 토양표면이나 공극내에 존재하는 오염물질을 강제로 외부로 추출하는 방식이다. 그러나, 대부분의 오염물질이 매우 낮은 물에 대한 용해도를 가지고 있으므로, 그 처리 효율은 막대한 처리 비용에 비해서는 매우 낮다. 따라서, 이러한 pump-and-treat remediation 공정의 효율을 증가시키기 위한 대안으로 공용매를 이용한 cosolventflushing 공정과 계면활성제 수용액을 강제 주입하여서 처리하는 방식인 surfactant-enhanced remediation (이하 SER) 공정이 제안되었다. 그러나, 공용매를 이용한 오염처리 공정은 토양 속에 새로운 유기용매를 첨가해야 된다는 큰 단점으로 인하여서 최근에는 실제 적용이 제한되고 있다. 따라서, 현재 가장 활발히 연구되고 있는 토양오염처리 공정은 SER이다. 계면활성제는 물과 소수성 물질간의 계면장력을 저하시키고, 소수성 오염물질의 micellar solubilization과 흡착된 소수성 오염물질의 유동성을 증가시키는 과정을 통하여서 오염물질처리 효율을 크게 증가시킨다. 그러나, SER 공정도 여러 가지 단점으로 인해서 실제적용에는 다소 제약이 따르고 있다. 즉, 토양내에서의 계면활성제 미셀의 파괴, 토양에 대한 계면활성제의 높은 흡착도로 인하여서 오염물질처리 후 계면활성제를 제거하기 위한 부가적인 처리과정이 요구되므로 처리비용을 크게 상승시키고, 또한, 처리 공정중의 계면활성제로 인하여 오염물질이 새로이 에멀전을 형성시켜서, 토양공극을 막아버리는 큰 단점이 존재한다. 또한, 오염처리 공정이 종결된 후에 계면활성제를 수거하거나 재활용하는 것이 간단한 공정으로는 불가능하므로 이를 위하여서 ultrafiltration 공정이 추가로 요구된다.

이러한 SER 공정을 개선하여서 그 처리 효율을 증가시키고 사용된 세척물질을 재사용 및 제거를 용이한 새로운 토양오염처리 공정이 절실히 요구되고 있다. 따라서, 최근에 합성 계면활성제를 대신하여서 천연물인 cyclodextrin을 이용하는 처리 공정과 미생물에 의해서 합성되는 천연 계면활성제를 이용하는 공정이 제안되었다. 미생물에 의하여 합성되는 천연 계면활성제는 토양내에서 생분해가 가능하다는 큰 장점이 있지만, 그 화학적 구조가 불분명하고 일정한 성능을 가진 물질을 대량 얻는다는 것은 매우 어렵다. 그러나 cyclodextrin을 이용한 공정은 현재 그 가능성이 인식되어서 활발히 연구되고 있다.

이러한 공정들의 단점을 개선할 수 있는 새로운 공정으로 제안되는 것이 양쪽성 고분자를 이용한 토양오염처리 공정이다. 즉, 계면활성제처럼 친수성 세그먼트와 소수성 세그먼트를 한 분자내에 가지고 있는 양쪽성 고분자를 계면활성제를 대신하여서 사용하는 공정이다. 양쪽성 고분자는 물에 용해되지 않고 분산되어서 미세한 입자(<100 nm)를 형성한다. 이때, 친수성 세그먼트는 수상으로 배향하여서 입자의 표면에 위치하고, 소수성 세그먼트는 소수성 내부를 형성하여서 계면활성제 미셀과 같은 형태를 가지게 된다. 또한, 양쪽성 고분자에 존재하는 반응성 비닐기를 이용하여서 간단하게 미셀과 같은 구조를 화학적으로 영구적으로 고정시킬 수 있다. 이러한 양쪽성 미세 가교고분자 입자를 이용한 토양처리 공정이 가지고 있는 장점은 다음과 같다. (1) 화학적 가교결합에 의한 영구적인 미셀구조로 인한 낮은 토양흡착도: 계면활성제의 경우, 형성되는 미셀은 물리적인

분자간 회합으로 인하여서 형성되기 때문에 토양과 접촉시에 쉽게 파괴되어서 토양에 대한 흡착도가 증가하는 단점이 있지만, 양쪽성 고분자의 경우, 수용액 상태에서 무유화 중합을 통하여서 화학적으로 가교결합된 구조를 가지고 있으므로 토양과 접촉시에도 그 구조가 파괴되지 않아서 낮은 흡착도를 나타내는 큰 장점을 가지고 있다. 따라서, 토양내에 주입된 양쪽성 가교입자가 어느 정도는 토양에 흡착하더라도 쉽게 제거가 가능하지만, 토양에 흡착된 계면활성제를 제거하기 위해서는 많은 세척이 요구된다. 또한, 계면활성제는 critical micelle concentration (CMC)이상이 사용되어야 오염처리가 가능하지만, 양쪽성 고분자 가교입자는 매우 낮은 농도에서도 미셀과 같은 입자를 형성하므로 사용시, 농도에 대한 제약은 따르지 않는다. (2) 토양내에서 오염물질에 에멀전 형태로 형성시키지 않음: 계면활성제의 경우, 단분자 형태로 수용액에서 존재하다가 소수성 물질에 흡착하면서 에멀전 입자를 형성시킨다. 이러한 에멀전 입자들이 토양공극을 막아서 그 흐름을 크게 방해하므로 결과적으로 오염처리 효율을 크게 감소시키지만, 양쪽성 가교고분자 입자는 수용액에서 이미 입자상태로 존재하므로 오염물질의 에멀전화에 따른 오염처리 효율의 감소는 나타날 수가 없다. 즉, 계면활성제와는 다른 추출 메커니즘을 가진다. (3) 매우 용이한 제거, 재사용 공정: 전술한 바와 같이, 계면활성제는 처리 공정이 완결된 후에, 제거 및 재사용이 매우 어려우므로 이를 위해서는 부가적인 공정이 요구되므로 결과적으로 토양처리 비용을 크게 증가시킨다. 그러나, 양쪽성 미세 가교고분자 입자는 토양오염처리 공정시, 토양내에 주입된 미세 가교입자들을 쉽게 제거, 재사용이 가능하다는 것이다. 그 이유는 수용액에서의 미세 가교고분자 입자를 안정화시키는 작용을 하는 이온기들의 정전기적인 반발력을 단순한 화학적 처리를 이용하여서 제거하면, 미세입자들은 순간적으로 서로 응집되므로 쉽게 수용액으로부터 제거가 가능하기 때문이다. 즉, 양쪽성 고분자는 수용액에서 매우 안정하고 미세한 입자(<100 nm)를 형성하기 때문에 토양에 주입시, 공극내를 자유로이 유동하면서 오염물질을 흡착할 수 있지만, 처리 공정이 종결된 후, 쉽게 응집과정을 통하여서 수집하여서 추출된 오염물질을 입자로부터 제거하고 다시 재사용이 가능하다. 따라서, 일반적인 계면활성제보다 양쪽성 미세 가교고분자 입자가 생산비용이 높아도 부가적인 제거과정이 불필요하고, 재사용이 가능하므로 종국적으로는 오염처리 비용이 더 저렴할 수 있다. 다음 그림은 예상되는 양쪽성 미세 가교고분자 입자들의 회합구조와 그 처리 효율을 계면활성제와 비교한 것이다.

(국립삼척대학교 재료공학과 김주영)

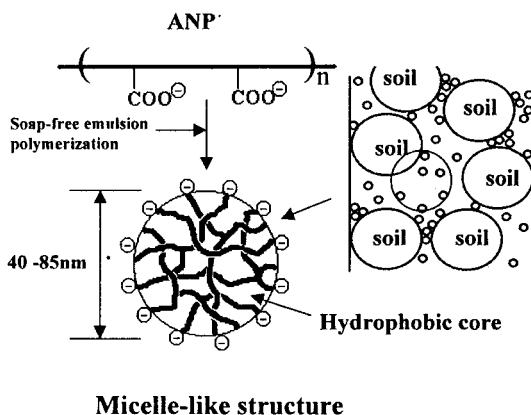


Figure 1. Preparation of amphiphilic nano-network polymer (ANP) particles dispersed in water.

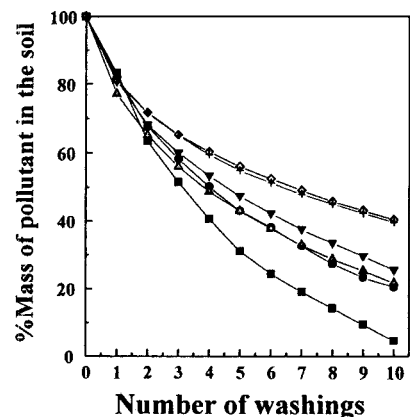


Figure 2. Extraction efficiency of amphiphilic nano-network polymer particles and surfactant at in-situ soil washing vs. number of washings (—■—; APU64, —●—; APU55, —▲—; APU46, —▼—; APU37, —◆—; APU28, +; SLS).