

Remediation of Groundwater contaminated MTBE using Micellar immobilization

백기태, 양지원

한국과학기술원 생명화학공학과 생물환경연구실
jwyang@kaist.ac.kr

요 약 문

Immobilization isotherms for methyl tert-butyl ether (MTBE) in sodium dodecyl sulfate(SDS) and cetylpyridinium chloride (CPC) were investigated for application to micellar enhanced remediation. Headspace solid-phase microextraction was used to analyze immobilization isotherms. Maximum partitioning coefficients of MTBE were 48 L/mol and 9 L/mol for SDS and CPC, respectively. The values decreased gradually as the MTBE mole fraction in the micelles increased.

key word : MTBE, SDS, CPC, solubilization

1.서론

그 동안 내연기관용 가솔린의 옥탄가 향상제로서 사용되어 왔던 사에칠납 (tetra ethyl lead)이 납 성분의 독성에 따른 대기오염원으로 대두됨에 따라, 이를 대체시키기 위한 노력의 일환으로 무연가솔린용의 TBA, MTBE, TAME, ETBE 등의 산소함유 화합물이 새로운 옥탄가 향상제로써 개발되었다. 이들 산화 화합물 그룹 중에서도 MTBE (Methyl Tert-Buthyl Ether)는 특히 옥탄가, 증기압, 끓는 점 등의 여러 측면에서 사용상의 우위를 차지하고 있다.

가솔린에 첨가된 MTBE는 완전연소를 도와 배기가스 중에 불완전 연소된 탄화수소의 양이 줄어들고 옥탄가도 향상되었지만 지하저장소에서의 토양으로 유출되면, BTEX와는 달리 토양 흡착이 적고, 용해도가 4.8g/100g water로 크기 때문에 대수층까지 내려가 지하수를 오염시킨다. 소수성 유기물을 수용액에서 제거하기 위해 micellar enhanced ultrafiltration(MEUF)가 사용되어 왔다³. 유기물은 소수성기를 가진 계면활성제와 소수성 결합을 하고, 결합된 유기물-계면활성제 짝은 계면활성제의 특성인 micelle을 형성하게 된다. MEUF의 기본 개념은 역삼투 수준에서 처리할 수 있는 물질을 계면활성제 micelle을 이용하여 한외여과 수준으로 오염물의 크기를 키워서 처리하는 것이다.

MTBE-계면활성제-water 시스템에는 MTBE-계면활성제 micelle, 단분자 계면활성제, 단분자 MTBE가 존재하게 된다. 한외여과막 투과수에도 여전히 단분자 계면활성제, 단분자 MTBE가

존재한다. 이때 투과수에 존재하는 단분자 MTBE의 농도를 분석함으로써 제거율을 알 수 있다. 계면활성제가 공존할 때 MTBE를 분석하는 것은 쉽지 않다. MTBE는 HPLC를 통해서도 분석되지 않으며, 낮은 끓는점을 갖기 때문에 GC/FID나 GC/MS를 이용하여 분석한다.

수용액 상에서는 다양한 물질의 저해를 받아 분석이 용이하지 않으며, MTBE-계면활성제 시스템에서는 계면활성제의 저해로 인해 MTBE의 분석이 용이하지 않다. 최근에 고상미량추출 (solid phase microextraction, SPME)를 이용하여 수용액 중에서 유기물을 분석하는 연구가 활발히 진행되어 왔다.

본 연구에서는 MTBE로 오염된 지하수를 micellar enhanced ultrafiltration (MEUF)를 이용해 정화하고자 한다. 이때 공정의 성능은 MTBE가 계면활성제 수용액 상에서 micelle phase에 존재하는 MTBE 양과 용액이나 headspace에 존재하는 MTBE 양의 비 즉 계면활성제의 종류에 따른 MTBE의 분배계수가 결정하게 된다. 현재까지 MTBE의 계면활성제 수용액에서의 분배 계수에 관한 자료는 보고된 바 없다. 이에 본 연구에서는 대표적인 음이온성 계면활성제인 SDS와 대표적인 양이온성 계면활성제인 CPC 용액에서 MTBE의 분배계수를 측정하여 MEUF 공정의 기본성능을 예측하고자 한다.

2. 실험 및 방법

Chemicals

본 연구에 사용된 sodium dodecyl sulfate (SDS), cetylpyridinium chloride (CPC), MTBE는 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) 에서 구입하여 사용하였다. MTBE의 분석을 위해서는 GC/FID (Hewlett Packard 6890, USA)를 사용하였다. MTBE-계면활성제 시스템에서 자유 MTBE의 분석을 위해서는 SMPE headspace 분석을 하였다. 액상에 용해되어 휘발성 유기물인 MTBE는 기상으로 휘발된다. 이때 기상의 MTBE를 SPME를 이용하여 흡착시켜 이를 GC로 분석하였다. 사용된 SPME는 Carboxen/polydimethylsiloxane (PDMS)로 75 μm 두께로 코팅되어 있는 것으로 Supelco (Bellefonte, USA)사에서 구입하여 사용하였다.

MTBE 추출

전체 부피 20ml을 가지는 vial에 MTBE 용액과 적정량의 계면활성제를 넣고 PTFE로 코팅된 septum으로 밀봉한후 상평형이 되도록 120분 동안 혼합하여 주었다. 10분 동안 기상의 MTBE를 SPME로 추출한후 GC로 분석하였다.

GC/FID 분석조건

분석 조건은 아래 표 1에 나타내었다.

Carrier Gas	Helium	Column	HP5(30m × 0.25mm)
Injector Temp	250℃	Temp programme	40℃ to 110℃ at a rate of 10℃/min
Detector Temp	250℃		
column flow rate	1 ml/min		
Split ratio	20:1		

3. 결과 및 토의

Immobilization Isotherms의 분석

Immobilization Isotherms은 아래의 식에서 계산되어졌다. 먼저 headspace 분석을 통하여 micellar phase에 존재하는 MTBE의 양을 알수 있다. 이 값과 계면활성제의 농도로 micellar phase에서 MTBE의 몰분율을 다음의 식 1에의 해 계산할 수 있다.

$$X_{MTBE} = \frac{M_{MTBE-m}}{M_{MTBE-m} + (M_a - M_o)} \quad \text{식 (1)}$$

X_{MTBE} : mole fraction of MTBE in the micellar phase

M_{MTBE-m} : moles of MTBE in the micelle

M_a : moles of surfactants added into the solution

M_o : moles of surfactant monomers dispersed in the solutions

MTBE의 계면활성제 micelle 내에서의 분배계수는 아래 식 2에 의해 계산될 수 있다.

$$K = \frac{X_{MTBE}}{C_{MTBE-f}} \quad \text{식 (2)}$$

K : partitioning coefficient of MTBE

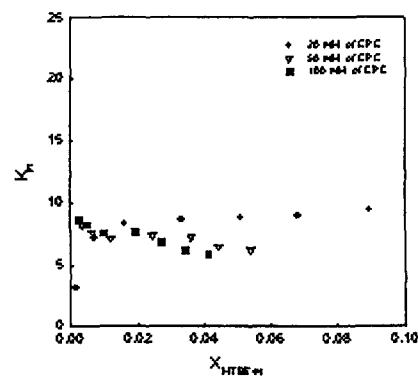
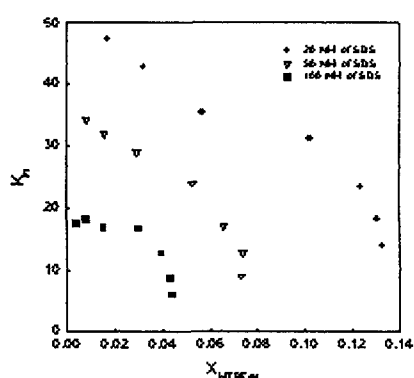
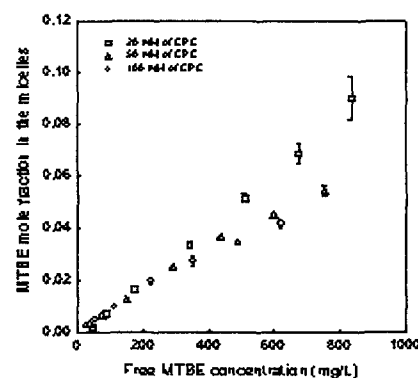
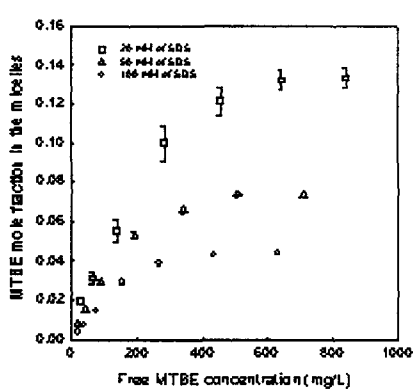
X_{MTBE} : mole fraction of MTBE in the micellar phase

C_{MTBE-f} : molar concentration of free MTBE in the solution

위의 식 1을 이용하여 SDS와 CPC micellar phase에서 MTBE의 몰 분율을 계산하였다. 그림 1과 2는 이 결과를 나타내고 있다. 계면활성제의 농도가 증가할수록 몰분율을 감소하였다. 또한 free MTBE 농도가 증가할수록 몰분율을 포화점에 도달한 것처럼 보였다. SDS micelles에서 포화 몰분율은 20mM 에서는 0.14, 50 mM 에서는 0.08, 100 mM 에서는 0.06 였다. 이 값

은 SDS micelles 내에서 benzene의 값보다는 훨씬 적었다. 이것은 휘발성유기화합물의 immobilization은 그 화합물의 hydrophobicity의 함수로 표현되는데, MTBE의 hydrophobicity가 benzene보다 훨씬 작기 때문인 것으로 사료된다. CPC의 경우도 SDS와 비슷한 양상을 보였다. 그러나 저 농도 CPC에서는 포화점에 도달하지 않고 계속 증가하는 경향을 보였으며, CPC 농도가 증가할수록 물분율을 증가가 둔화되는 양상을 보였다. 저농도의 MTBE에서는 CPC 농도에 따른 차이가 적었는데 이는 CPC의 CMC 0.9 mM로 굉장히 작기 때문인 것으로 사료된다.

MTBE의 분배계수는 식 2를 이용하여 계산되었다. 이 분배계수는 micellar phase에서 MTBE의 물분율의 함수로 표현되었다 (Fig. 3, Fig. 4). SDS 용액하에서 분배계수는 물분율이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, 계면활성제의 농도가 증가할수록 증가되었다. 그러나 CPC 용액하에서는 CPC 농도에 대한 영향을 보이지 않았으며, 물분율이 증가할수록 조금 감소하였다.



4. 사사

환경모니터링 신기술 연구센터 (광주과학기술원)의 연구비 지원에 감사한다.

5. 참고문헌

Seo, Y.-C.; Paode, R. D.; Holsen, T. M. *J. Environ. Eng.* **2000**, 126, 467-470.

Syamal, M. De, S.; Bhattacharya, P.L. *J. Membrane Sci.* **1997**, 137, 99-107.