

## 초음파를 이용한 수용액 속의 MTBE 분해 특성 연구

김희석 · 양인호 · 오재일\* · 허남국\*\* · 정상조†

육군사관학교 토목환경학과

\*중앙대학교 건설환경공학과

\*\*육군3사관학교 화학환경학과

## A Study on the Degradation Properties of MTBE in Solution using Ultrasound

Heeseok Kim · Inho Yang · Jeill Oh\* · Nam Guk Her\*\* · Sangjo Jeong†

Department of Civil Engineering and Environmental Sciences, Korea Military Academy

\*Department of Civil and Environmental Engineering, Chung-Ang University

\*\*Department of Chemistry and Environmental Sciences, Korea Army Academy at Young-Cheon

(Received 21 January 2009, Revised 2 April 2009, Accepted 28 May 2009)

### Abstract

To supply safe drinking water to areas lacking in water supply and drainage system, such as rural area and military bases in proximity to Demilitarized Zone, effective method for treating organic contaminants such as MTBE is required. This study focuses on seeking optimal conditions for effective degradation of MTBE using a bath type ultrasound reactor. Effectiveness of MTBE degradation by ultrasound is dependent on the frequency, power, temperature, treatment volume, initial concentration, catalyst, etc. In this study the degradation rate of MTBE by ultrasound was proportional to power/unit volume ratio and removal is relatively more efficient for 0.1 mM than for 1 mM of MTBE solution. Efficiency of ultrasound treatment for 1 mM MTBE solution was enhanced under bath temperature of 30°C compared to 4°C, but the temperature effect was negligible for 0.1 mM MTBE solution. Also for 0.1 mM MTBE solution, effect of catalyst such as TiO<sub>2</sub> and Fe<sup>0</sup> on treatment speed was negligible, and zeolite even increases the time taken for the degradation. Under these specific experimental conditions of this study, the most determinant factor for degradation rate of MTBE in solution was frequency and power of ultrasound. The results have shown that a continuous ultrasound reactor system can be used for small scale remediation of organically polluted groundwater, under optimal conditions.

**keywords** : Degradation, Frequency, Groundwater, MTBE, Ultrasound

## 1. 서론

유류에 포함된 많은 화합물 가운데 MTBE(methyl tert-butyl ether)는 옥탄가를 높이기 위하여 사용되는 물질로서 국내에서는 6~8%(부피비) 가량 첨가되고 있다(류성필 등, 2004). MTBE는 기존 산화제로 사용되던 납 화합물을 대체하여 휘발유의 완전연소를 도와 일산화탄소나 질소산화물 생성을 줄임으로써 대기 환경 개선에 많은 도움을 주었다. 자동차 연료사용의 증가로 MTBE는 우리나라에서 연간 70만 톤 이상 생산되는 석유화합물중의 하나이다(한국석유화학공업협회, 2008).

MTBE에 의한 지하수 오염은 우리나라 뿐 아니라 전 세계적으로 문제가 되고 있다. 미국 지질조사소(USGS)에서 1993~1998년 사이에 지하수 내 MTBE 오염을 조사한 결과, MTBE가 첨가된 휘발유를 사용하는 지역의 480개 관정 중 21%에서 2.3×10<sup>-6</sup> mM 이상 농도의 MTBE가 검출

되었다(Squillace et al., 1997). 국내에서는 지하유류탱크와 배관의 부식에 의하여 휘발유가 유출된 5곳의 토양과 지하수에 대하여 조사한 결과 고농도의 MTBE가 검출되었으며, 특정 지점의 지하수는 미국 음용수 권고치보다 100~1,000배 가량 높은 0.038~0.133 mM의 MTBE에 의하여 오염되어 있었다(박용하 등, 2002). MTBE는 BTEX와 달리 수용성이 높아 지하수의 흐름을 따라 쉽게 확산되며, 지하수 환경에서 물리적, 화학적, 그리고 생물학적으로 잘 분해되지 않는다. 또 높은 농도에서 발암 물질일 가능성이 제기되어 있으며, 낮은 농도에서도 특유의 악취로 인하여 지하수의 사용을 제한하므로 지하수를 음용수로 활용하기 위해서는 반드시 제거되어야 할 물질이다. 그러나 농여촌 지역이나 전방의 군부대 등과 같이 소규모의 급수시설에서는 MTBE 제거를 위한 적절한 처리방법이 개발되어있지 않은 상태이므로, 소규모 정수시설에 사용가능한 효율적이고 경제적인 유기오염물질 제거 혹은 분해 시스템 개발이 안전한 용수 공급을 위해 요구된다.

기존의 소규모 정수처리 방식에서는 MTBE를 비롯한 유류오염물질들에 대하여 활성탄(activated carbon)을 이용하

† To whom correspondence should be addressed.

sangjoj@kma.ac.kr

여 흡착하거나, 공기를 주입하여 휘발시키는 방법을 주로 사용하고 있다. 그러나 MTBE는 화학구조상 친수성이어서 활성탄과 같은 유기 흡착제에 쉽게 흡착되지 않으며, 높은 수용성 때문에 공기주입법도 경제적이지 않은 것으로 알려져 있다. 또한 흡착법과 공기주입법은 MTBE를 분해하는 것이 아니라 다른 매체로 이동시키는 것이므로, 처리 후 수집된 MTBE에 대한 추가적인 처리과정이 요구되는 단점이 있다.

초음파를 이용한 MTBE의 분해는 대상에 직접 에너지가 전달되므로 에너지 효율적이며, 처리 과정 후 잔여 처리물이 남지 않고, 연속 공정에 적용 가능하므로, 소규모 정수 시설에 도입할 수 있는 경제적이고 효율적인 방법이다. 초음파 기술은 전통적인 초음계산화법과 달리 전체 용액의 온도와 압력의 상승 없이, 국지적으로 초음계 지역을 형성한다. 이러한 국지적인 초음계 지역은 액체에 조사된 초음파에 의하여 만들어진 기포의 핵이 성장하여 파열하는 공동화 과정(cavitation)에서 형성된다. 초음파 조사(照射)에 의해 형성되는 기포의 크기는 액체의 종류와 초음파의 주파수에 의해 결정되며, 기포가 파열될 때 국지적으로 형성되는 매우 높은 온도( $\geq 5,000$  K)와 압력( $\geq 1,000$  atm) 환경에서 반응성이 뛰어난 수소 라디칼( $H\cdot$ ), 수산화기 라디칼( $OH\cdot$ ) 등이 물 분자로부터 생성되어 화학반응의 속도를 증대시킨다(Adeuwuyi, 2005).

초음파를 이용한 오염물질 분해에 관한 연구는 다양하게 진행되고 있으나 대부분 horn type의 초음파 장치를 이용한 소규모 용량을 중심으로 진행되어 왔다. Neppolian 등(2002)은 horn type 20kHz 초음파 장치를 0.28 mM MTBE에 5시간동안 조사하여 약 54%의 MTBE를 분해하였다. Bertelli and Selli(2004)와 Selli 등(2005)은 horn type의 초음파 장치 및  $H_2O_2$ , UV 등을 활용하여 MTBE의 분해를 연구하였다. 모세영 등(1999)은 초음파를 활용하여 수용액 속의 난분해성 물질인 TCE, 벤젠, 2,4-DCP 분해를 시도하였으며, horn type 진동자를 이용하여 초음파를 120분 조사하는 경우 분해율이 84% 이상이었으나 bath type의 경우 분해율이 높지 않은 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 horn type 초음파 장치에 비하여 많은 양의 지하수를 처리하기에 용이하여 실용화 가능성이 높은 bath type 초음파 반응기를 제조하고, 기존 연구보다 현저히 증대된 주파수와 출력을 이용하여 MTBE 분해에 적합한 초음파 조건을 정하고자 한다. 지하수 내 MTBE를 처리하기에 적합한 조건을 도출하기 위하여 초음파 발전기의 출력, 주파수, 처리온도, 처리용량 등을 검토하였으며, 촉매 조건으로  $Fe^0$ ,  $TiO_2$ , zeolite 등을 실험하였다. 이러한 실험 결과에서 도출된 최적의 처리 조건에서 초음파 반응기를 운용하여 소규모 정수시설에서 유기물로 오염된 지하수를 효율적으로 처리할 수 있을 것이다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 methyl tert-butyl ether(MTBE, 순도

99%), tert-butyl formate(TBF, 순도 99%), tert-butyl alcohol(TBA, 순도  $\geq 99.3\%$ ), acetone(순도  $>99\%$ )은 Sigma Aldrich에서 구매하고 증류수에 희석하여 사용하였다. 촉매제인  $TiO_2$ (순도 98.5%)와  $Fe^0$ (powder)은 SAMCHUN pure CHEMICAL에서, 그리고 zeolite(CBV2314)는 ZEOLYST에서 구매하여 별도의 처리 없이 사용하였다. 실험에 사용한 증류수는 1차 Branstead(A56220-857)와 3차 Branstead(D-11901)를 이용하여 제조하였다.

### 2.2. 실험장치

본 연구에서 사용된 초음파 시스템은 Fig. 1(a)와 같이 크게 반응조, 발전기, 온도조절기로 구성되어 있다. 반응조 및 반응조 덮개는 stainless steel 재질이며, 가로 15 cm, 세로 10 cm, 높이 20 cm(내부 부피 3,000 mL)의 bath type이다. 반응조 덮개와 반응조 사이에 실리콘 재질의 개스킷을 설치하였으며, 20개의 나사를 이용하여 고정하였다. 반응조 덮개 상부에는 개폐가 가능도록 게이트밸브를 2곳에 설치하여 MTBE 수용액의 주입구와 배출구로 사용하였으며, 중앙부에 septum을 이용한 시료 추출구(sampling port)를 설치하였다. 유리 주사기와 stainless steel 재질 바늘을 이용하여 액상 시료를 채취하였으며, septum을 사용하여 기체상 시료의 유출을 최소화하였다. Bath type 초음파 장치는 외부의 초음파 발전기에서 반응조 하단에 장착된 진동자로 에너지를 전달하여 초음파를 발생시키는 형태이며, 발전기는 UI-Tech, Korea에서 제작한 Hyper Sonic(580 kHz, 최대출력 320 W)을 사용하였다. 진동자는 Fig. 1(b)와 같이 가로 40 mm, 세로 135 mm의 disk type으로 반응조 하단 중앙부 2곳에 장착되어 있으며 단위면적당 출력은  $2.38$  W/cm<sup>2</sup>이다. 발전기의 주파수는 580 kHz로 고정되어 있으나 출력은 최대 출력 내에서 조정가능하다. 초음파 조사(照射) 시에는 반응조에서 열이 발생하므로 반응액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 외부에 설치된 온도 조절기(Eyela CA-1112, Japan)를 이용하여 반응조 외벽에 일정한 온도의 물을 순환시켰다.

### 2.3. 실험방법

초음파 조사(照射)에 의한 최적의 수용액상 MTBE의 분해 조건을 발견하기 위하여 MTBE 수용액의 농도, 수용액 부피, 반응조 온도, 발전기 주파수, 발전기 출력 등을 변화시켰다. 아울러  $Fe^0$ ,  $TiO_2$ , zeolite 등의 촉매를 이용하여 분해 효율 변화를 고찰하였다.

실험을 위하여 반응조는 덮개를 이용하여 밀봉하고, 온도 조절기를 이용하여 반응조의 온도를 필요한 온도(예: 20°C)로 조절하였다. 제조한 MTBE 용액(예: 0.1 mM, 500 mL)을 주입구를 통하여 반응조 내부(부피: 3,000 mL)로 신속히 주입하고 주입구를 밀봉하여 MTBE 용액의 외부 유출을 방지하였으며, 반응조와 MTBE 용액의 온도가 실험조건으로 안정화된 후 초음파 처리 전 유리 주사기와 긴 바늘(needle 18gauge-30cm)을 이용하여 반응조 상부 시료 추출구를 통하여 반응조 바닥으로부터 MTBE 용액을 약 2 mL

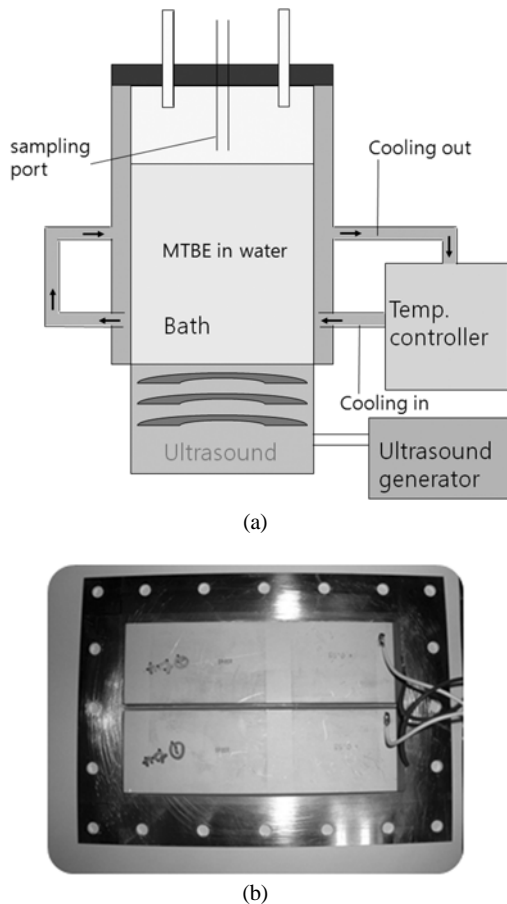


Fig. 1. (a) Schematic diagram of ultrasound water treatment system, (b) Disk type transducer (580 kHz).

채취하였다. 채취 후 septum 마개 부분은 파라핀(Whatman, UK)을 이용하여 추가 밀봉하여 반응조 외부로의 MTBE 유출을 방지하였다. 용액에서 반응조 내부의 공간으로 증발하는 MTBE 양을 확인하기 위하여, 밀폐된 반응조 내부 (3,000 mL)에 500 mL의 MTBE 용액을 주입한 후 초음파 처리 없이 농도 변화를 관찰하였다. MTBE 용액의 30분 후 농도는 초기 농도에 비해 약 5% 감소하였으며, Neppolian 등(2002)의 실험에서도 유사한 결과를 확인할 수 있다. 그러므로 용액에서 반응기 내부 공간으로의 증발에 의한 MTBE 용액 농도 변화가 실험에 미치는 영향이 크지 않기 때문에, 이후 실험에서는 용액상의 MTBE 농도만을 분석하였다. 채취한 시료는 증류수로 2/3정도 채워진 borosilicate glass 재질의 40 mL vial(TEKMAR, USA) 두개에 각각 1 mL씩 주입한 후 빈 공간이 없도록 증류수로 충만하고 마개로 막아 대기로의 증발을 방지하였다. 이때 40 mL vial, MTBE 용액, 증류수의 무게를 각각 측정하여 정확한 MTBE 농도를 계산하였다. MTBE 양은 P&T(purge and trap) - GC(gas chromatography, Agilent 7890A) - MSD(mass spectrometer, Agilent 7895C)를 이용하여 분석하였다.

초기 MTBE 농도 측정을 위한 시료 채취 후 원하는 출력으로 초음파 발진기를 가동시켜 MTBE 용액을 정해진 시간 동안(예: 5분) 초음파 처리하였다. 초음파 처리 후 발진기를 멈추고 초기 시료 채취와 동일한 방법으로 시료를

채취하여 분석을 위한 준비를 실시하였다. 위와 같은 방법으로 초음파 처리를 일정한 시간 동안 반복하여 초음파에 의한 MTBE 분해 특성을 고찰하였다.

발진기는 Hyper Sonic(580 kHz, 320 W)을 사용하고, MTBE 수용액의 농도는 국내 오염원에서 발견되는 대표적인 농도 (0.1 mM)와 고농도 비교군(1 mM)을 설정하여 농도 변화에 따른 분해 효율을 비교하였으며, 각각의 농도별 온도를 일반적인 지하수 온도 분포인 4°C와 상온(20°C), 고온(30°C) 조건으로 조정하여 온도에 의한 영향을 분석하였다. MTBE 수용액의 부피는 500 mL, 1,000 mL, 1,500 mL로 조정하여 부피 변화에 의한 영향을 분석하였다. 촉매에 의한 영향을 분석하기 위해서 0.1 mM MTBE 수용액 500 mL, 20°C에  $\text{TiO}_2$  5 g, zeolite 5 g,  $\text{Fe}^0$  5 g을 각각 추가하여 촉매에 의한 영향을 고찰하였다(Bertelli and Selli, 2004; Centi et al., 2002; Selli et al., 2005). 동일한 조건의 0.1 mM MTBE 수용액 500 mL, 20°C, 580 kHz 조건하에 출력 강도를 각각 200 W, 320 W로 조사하였을 때의 분해특성을 고찰하였다. 또한 서로 주파수가 다른 초음파 발진기(예: 28 kHz, 200 W)를 이용하여 주파수의 변화에 따른 MTBE의 분해특성도 고찰하였다. 초음파를 이용한 수용액 MTBE 분해실험은 2회 이상 실시하였으며, 채취 시료별로 두 개의 용기에 나누어 각각 분석하였다.

#### 2.4. 분석방법

시료 중 MTBE의 양을 분석하기 위하여 P&T-GC-MSD 시스템을 사용하였다. P&T은 TEKMAR사의 SOLATek 72 multi-matrix vial autosampler와 Velocity XPT Purge and Trap sample concentrator를 사용하였으며, GC/MSD로는 Agilent-7890A 기체 크로마토그래피와 MSD Chemstation이 연결된 Agilent-5975C 질량분석기를 사용하였다.

Purge and Trap 장치는 40 mL vial로부터 MTBE 용액 5 mL를 추출하고, 그 용액 속에 포함된 MTBE는 11분간 질소가스(99.999%)를 이용하여 트랩에 농축한 후 225°C로 가열하여 GC로 주입하였다.

GC/MSD 분석을 위한 칼럼은 DB-5MS(30 m × 0.32 mm I.D., 0.25 μm film thickness)을 사용하여 이온원과 직접 연결하였다. GC의 오븐온도는 초기에 45°C에서 1분간 유지한 후 60°C까지는 5°C/min 비율로 온도를 상승시키고 60°C에서 8분간 유지하였다. 그 후 60°C부터 250°C까지는 20°C/min 비율로 상승시켰다. 운반기체는 질소가스(99.999%)를 사용하였고, 유속은 1 mL/min로 흘려주었다. 시료 주입구의 온도, 연결 부분의 온도, 이온원의 온도는 각각 250°C, 280°C, 230°C로 설정하였다.

MTBE는 이온화 전압을 70eV를 가하여 특정 질량을 가진 이온만을 선택하여 검출하는 SIM(selected ion monitoring) mode를 사용하여 분석하였다. MTBE 및 분해산물은 m/z의 비율이 73(MTBE), 59(TBA), 57(TBF), 43(acetone)인 이온의 면적을 서로 다른 농도의 MTBE, TBA, TBF, acetone을 주입하여 검량선을 작성한 후 정량화하였다(Centi et al., 2002; Hong et al., 1999).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. MTBE 초기농도 변화에 따른 분해효율

농도에 따른 MTBE 수용액 500 mL의 초음파 분해효율을 분석하기 위하여 농도를 각각 0.1 mM과 1 mM로 구분하고 4°C, 20°C, 30°C의 온도에서 주파수 580 kHz, 출력 320 W인 초음파를 30분 동안 조사하면서 5분 간격으로 시료를 채취하여 분해되지 않고 남은 MTBE의 농도를 P&T-GC-MSD를 이용하여 측정하였다. MTBE는 1차반응으로 분해되었으며, 그 결과는 Fig. 2, Table 1과 같다.

실험 결과에서 0.1 mM MTBE 수용액은 15분까지 분해효율이 급격히 증가하다 20분부터는 완만하게 증가하는 경향을 보이고 있으며 1 mM MTBE 수용액은 처음부터 완료시까지 일정한 분해속도를 유지하였다. 이것은 유기물의 양이 많을수록 초음파에 의해 반응할 확률이 증대되는데 0.1 mM MTBE 수용액은 15분 이후부터는 반응할 유기물의 양이 적어져 상대적으로 15분까지는 분해 효율이 급격히 증가하다 이후 완만하게 증가하는 것으로 보여지며 1 mM MTBE 수용액은 반응시간 30분동안 반응할 유기물의 양이 충분하여 일정한 분해속도를 유지하는 것으로 판단된다. 초기농도 변화에 따른 온도별 분해효율은 4°C, 20°C, 30°C 모두 0.1 mM MTBE 수용액이 1 mM MTBE 수용액보다 높았다. 각 농도별 최대 분해효율은 0.1 mM MTBE 수용액이 20°C에서 98.7%, 그리고 1 mM MTBE 수용액이 30°C에서 86.8%이었다. 즉 농도가 증가하면 효율이 감소함을 확인하였다. 이것은 동일 조건(온도, 주파수, 출력, 수용액 부피)에서 초음파에 의해 발생하는 공동(cavitation)의 수는 일정하므로 MTBE의 농도가 증가하여도, 수산화기 라디칼(OH·)과 MTBE의 화학적 반응이 발생하는 공동 껍질

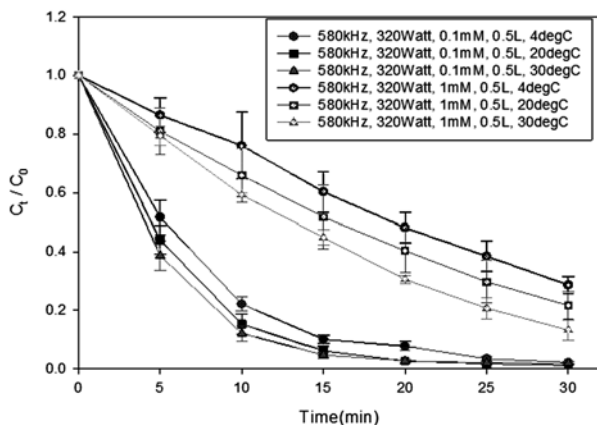


Fig. 2. MTBE degradation by ultrasound with different concentration at (a) 4°C, (b) 20°C, (c) 30°C.

Table 1. The 1<sup>st</sup> order MTBE degradation constant at different concentration and temperature with a bath type ultrasound treatment system (580 kHz, 320 W, 500 mL of MTBE solution)

Concentration	4°C		20°C		30°C	
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0.1 mM	0.127	0.987	0.152	0.987	0.136	0.919
1 mM	0.041	0.984	0.050	0.992	0.067	0.988

(cavitation shell)의 면적은 한정되어 있기 때문인 것으로 판단된다(Neppolian et al., 2002).

위 실험의 결과는 Neppolian 등(2002)이 horn type 20 kHz 초음파 발생기를 사용하여 20°C 조건에서 4가지 농도(0.028 mM, 0.057 mM, 0.113 mM, 0.284 mM)의 MTBE 수용액에 각각 별도로 5시간동안 초음파를 조사할 때 0.028 mM MTBE 수용액은 84%, 0.284 mM MTBE 수용액은 54% 분해되어 농도가 높을수록 분해율이 감소함을 확인한 연구결과와 일치한다. 또한 남성남 등(2000)이 2,4-DCP 1 ppm, 10 ppm, 20 ppm의 농도에 대해 평판형 transducer type 500 kHz, 0.125 W/mL 초음파를 각각 조사한 경우 고농도일수록 분해효율이 감소함을 나타내는 결과와도 일치한다. 하지만, 모세영 등(1999)은 TCE, Benzene, 2,4-DCP 수용액에 음향강도가 4.67 W/mL, 주파수 20 kHz인 horn type 장치를 이용하여 초음파를 2시간동안 조사하면서 농도별(100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm) 분해율을 측정하였는데 3가지 물질 모두 농도가 높은 수용액일수록 분해율이 높았다고 발표하였다. 그러므로 본 실험에서 MTBE의 경우 일반적인 초음파 반응 이론에 따라 1 mM이 0.1 mM에서 보다 낮은 분해 효율을 보이거나, 이를 일반적으로 적용하는 데에는 신중해야 할 것이다. 그러므로 오염물질의 농도에 따른 초음파 처리 효율에 대한 명확한 관계 규명을 위해 오염물질별로 농도에 따른 추가적인 연구가 요구된다.

본 실험조건에서 MTBE의 분해산물로 acetone, TBA, TBF를 GC-MSD를 이용하여 확인하였다. 그러나 분해산물의 농도가 MTBE에 비해 현저히 낮아 분해 메커니즘을 규명하기 어려웠다. 다만 MTBE 분해 산물의 급격한 농도 증가가 초음파 조사 후 5분이 지난 MTBE 수용액 시료에서 나타나지 않는 것으로 보아, 대부분의 분해 산물이 초기에 초음파에 의하여 추가적인 분해 과정을 거치는 것으로 추측된다. 초음파에 의한 MTBE의 분해 메커니즘 규명을 위해서는 분석조건(예: split ratio, 온도 프로그램, 오염물질의 농도, 등)과 분석 대상물에 대한 추가적인 실험이 요구된다.

#### 3.2. 온도변화에 따른 MTBE 분해효율

초음파를 이용한 MTBE 분해 시 온도에 의한 영향을 분석하기 위하여 0.1 mM과 1 mM MTBE 수용액 500 mL에 580 kHz, 320 W 초음파를 30분간 조사하였으며 이때 온도 조절기를 이용하여 반응조의 온도를 4°C, 20°C, 30°C로 조절하면서 실험하였다. 그 결과는 Fig. 2와 Table 1과 같다.

실험결과 0.1 mM MTBE 수용액은 30°C에서 다른 온도에 비해 반응 초기(5~15분 사이)에 분해효율이 높게 나타났으나 30분 이후 최종 분해효율은 유사하였다. 즉 0.1 mM MTBE 수용액에서 온도 조건이 분해효율에 미치는 영

향은 확인할 수 없었다. 그러나 1 mM MTBE 수용액은 30°C에서 전반적인 분해효율 및 최종 분해효율이 가장 높게 나타났으며 4°C에서의 분해효율은 가장 저조하여 온도가 높아질수록 분해효율이 향상될 수 있음을 확인할 수 있었다. 0.1 mM MTBE 수용액의 경우 농도 대비 초음파의 주파수 및 출력이 높아 분해가 잘 되어 온도 조건에 의한 영향이 보이지 않은 것으로 판단된다. 1 mM MTBE 수용액에서는 온도가 높아질수록 분해효율이 향상되는 것은 온도의 증가에 따라 수용액에서 공동의 껍질(cavitation shell)을 거쳐 공동(cavitation) 내부로의 MTBE 분자의 휘발도 증가되어 열적분해가 이루어질 기회가 증대되기 때문인 것으로 판단된다. 실험 중 1 mM MTBE 수용액에 대한 결과는 Neppolian 등(2002)이 horn type 20 kHz 초음파 발생기를 사용하여 10°C, 20°C, 30°C, 40°C 조건에서 농도 0.028 mM의 MTBE 수용액에 각각 별도로 5시간동안 초음파를 조사할 때 온도가 증가할수록 1차 분해 상수가 증가함을 확인한 연구결과와 일치한다.

3.3. 초음파 출력 변화에 따른 분해효율

동일 주파수에서 출력의 변화에 따른 분해효율을 분석하기 위하여 0.1 mM MTBE 수용액 500 mL, 20°C에 대해 Hyper sonic 발진기를 이용하여 출력을 100 W, 200 W, 320 W로 변화시키며 실험을 하였다. 이때 발진기의 주파수는 580 kHz로 고정하였으며, 그 결과는 Fig. 3과 Table 2와 같다.

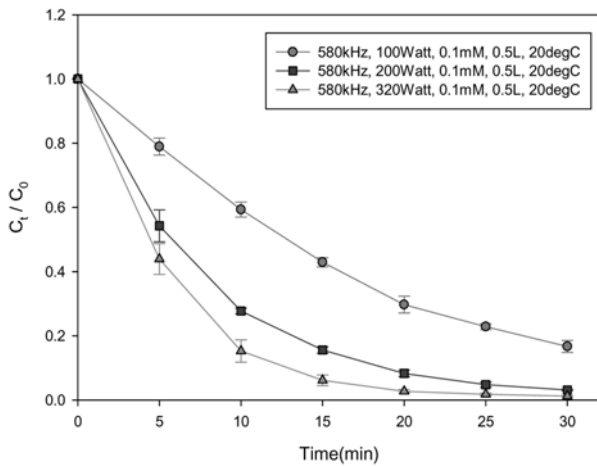


Fig. 3. MTBE degradation by ultrasound with different power.

Table 2. The 1<sup>st</sup> order MTBE degradation constant at different power with a bath type ultrasound treatment system (580 kHz, 20°C, 500mL of MTBE solution)

Concentration	100 W		200 W		320 W	
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0.1 mM MTBE	0.060	0.997	0.117	0.996	0.152	0.987

Table 3. The 1<sup>st</sup> order MTBE degradation constant at different solution volume with bath type ultrasound treatment system (580 kHz, 20°C, 320 W)

Concentration	250 mL		500 mL		1000 mL		1500 mL	
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0.1 mM MTBE	0.307	0.891	0.152	0.987	0.085	0.998	0.052	0.987

MTBE 수용액의 분해 효율은 초음파 장치의 출력과 비례하였다. MTBE 수용액에 30분 동안 초음파를 조사한 결과, 100 W에서 83.28%, 200 W에서 96.84%, 320 W에서 98.66%의 MTBE가 분해되어 320 W에서의 효율이 가장 높았고 100 W에서의 분해효율이 가장 저조하였다.

동일 주파수와 동일 출력하에서 처리되는 MTBE 수용액의 부피에 따른 처리 효율을 평가하기 위하여 동일 주파수 (580 kHz), 동일 출력(320 W)의 초음파를 0.1 mM MTBE 수용액 500 mL, 1,000 mL, 1,500 mL에 대해 각각 30분간 조사하여 분해효율을 분석하였다. 또한 250 mL는 분해가 빠르게 진행되어 10분간 초음파를 조사하고 1분단위로 분해효율을 분석하였다. 결과는 Fig. 4와 Table 3과 같다.

부피 500 mL MTBE 수용액은 98.66%, 1,000 mL MTBE 수용액은 91.66%, 그리고 1,500 mL MTBE 수용액은 77.63%로 500 mL MTBE 수용액의 분해효율이 가장 높았으며 1,500 mL MTBE 수용액의 분해효율이 가장 저조하였다. 이것은 500 mL MTBE 수용액에서 0.64 W/mL, 1,000 mL MTBE 수용액에서 0.32 W/mL, 그리고 1,500 mL MTBE 수용액에서 0.21 W/mL로 수용액의 용량을 증가시키기에 따라 음향강도가 감소하기 때문이다. 처리하는 수용액의 용량을 변화시키는 것은 동일 주파수에 대해 직접 출력을 변화시키는 효과와 동일하게 나타났다. Table 3의 서로 다른 부피에 따른 MTBE의 분해상수를 동일한 부피로 환산할 경우 그 값은 유사하였다.

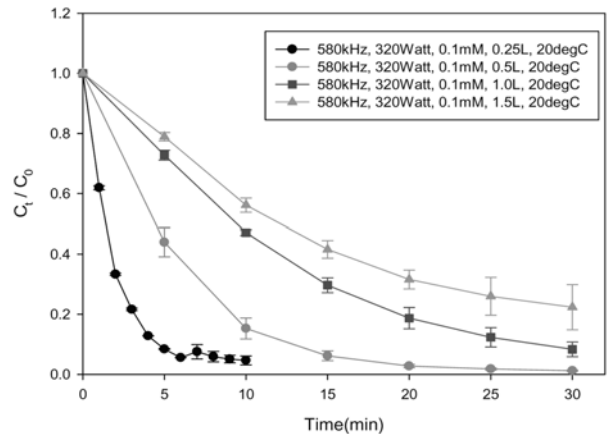


Fig. 4. MTBE degradation by ultrasound with different solution volume.

이러한 실험결과는 모세영 등(1999)이 TCE와 벤젠에 대해 0.04 W/mL, 0.08 W/mL, 0.12 W/mL 3가지 음향강도 조건으로 초음파를 각각 2시간 조사한 결과 음향강도가 높을수록 분해율도 증가함을 확인한 결과와 일치하였다. 이러한 실험 결과는 초음파의 출력을 직접 변화시키거나 수용액의 부피를 조정하거나 음향강도가 높을수록 분해효율이 증가한다는 초음파 이론과도 일치하였다. 또한 250 mL 0.1 mM MTBE 용액에 580 kHz, 320 W의 출력으로 초음파를 조사하는 경우, 5분 내에 90%이상의 MTBE가 분해되므로, 초음파를 이용한 연속처리 시스템이 소규모 수처리 장치에 실용화할 수 있는 충분한 가능성이 있음을 보여준다.

### 3.4. 주파수 변화에 따른 분해효율

초음파의 주파수 변화에 따른 MTBE 수용액 분해효율을 분석하기 위하여 0.1 mM MTBE 용액 500 mL를 20°C에서 각각의 주파수가 28 kHz와 580 kHz인 발전기를 사용하여 처리 후 MTBE의 농도를 측정하였다. 주파수 28 kHz와 580 kHz 발전기의 출력을 모두 200 W로 통일한 후 실험을 실시하였다. 반응기 내로 실제로 유입된 초음파 강도는 Calorimetric 방법에 의해 확인하였다(Koda et al., 2003). 출력이 200 W일 때 주파수가 28 kHz와 580 kHz에서 측정된 초음파 강도는 각각 50 W와 56 W로 크게 다르지 않았다. 실험결과는 Fig. 5와 같다.

주파수 28 kHz 초음파 장치의 경우 초음파를 30분 조사 후에 초기 농도의 약 67%가 감소되었으나 580 kHz 초음파 장치의 경우 초기 농도의 96% 이상이 분해됨을 알 수 있다. 즉 주파수가 높아질수록 파장의 소(疎), 밀(密) 주기가 짧아지기 때문에 공동화 기포의 생성 수는 증가하게 되고, 공동화 기포의 생성, 성장, 붕괴되는 주기가 짧아져서 기포 내부에서 생성된 더욱 많은 수산화기 라디칼(OH·)이 기포로부터 빠져나와 MTBE와 반응하여 화학적 분해효과가 증가하게 된다(Koda et al., 2003). 이러한 실험 결과는 동일한 출력 하에서도 주파수의 변화에 따라 MTBE의 분해 효율이 현저히 변화됨을 의미한다. Berlan 등(1994)은 20 kHz와 541 kHz인 초음파를 페놀 분해에 적용하여 20

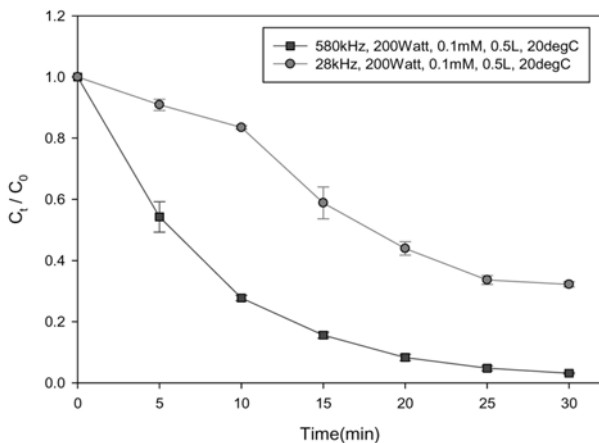


Fig. 5. MTBE degradation by ultrasound with different frequency at 200 W.

kHz 초음파를 조사하였을 때는 120분이 지나도 페놀이 거의 분해되지 않았으나, 541 kHz의 초음파를 조사하였을 때는 100분후에 거의 분해가 되어 주파수가 높을수록 분해율이 높아짐을 확인한 바 있다.

초음파를 이용한 오염물질 분해를 위해서는 오염물질에 적합한 주파수 선정이 무엇보다 중요하다. MTBE 경우 28 kHz보다 580 kHz에서 효율이 우수하였다. 그러나 최적의 주파수를 발견하기 위해서는 보다 다양한 주파수의 진동자를 제작하여 실험을 통하여 최적의 인자를 발견하거나 수치해석을 통하여 최적의 주파수와 출력을 유추하는 추가적인 연구가 요구된다.

### 3.5. 촉매에 따른 MTBE 분해효율

초음파 반응은 다른 AOP(Advanced Oxidation Process) 공정과 마찬가지로 수산화기 라디칼(OH·)과 같은 산화제가 반응의 중요한 결정인자이므로 초음파 반응의 효율을 증가시키기 위하여 수산화기 라디칼(OH·)을 증가시키는 것이 중요하다. 따라서 0.1 mM MTBE 수용액 500 mL에 촉매제로 TiO<sub>2</sub>, zeolite, Fe<sup>0</sup>를 각각 5 g 추가하여 MTBE의 분해효율에 미치는 촉매의 효과를 분석하였다. 결과는 Fig. 6과 같다.

촉매 TiO<sub>2</sub>와 Fe<sup>0</sup>의 추가에 따른 MTBE의 분해효율은 촉매 추가 전과 유사하였으나, zeolite를 첨가하였을 때는 그 효과가 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 추가한 5 g의 zeolite는 오히려 초음파에 의한 MTBE 분해 효율을 억제하거나 방해하는 것으로 판단된다. Bertelli and Selli(2004)는 1 mM MTBE 수용액 30°C에 TiO<sub>2</sub> 0.1 g/L를 촉매로 첨가한 것과 첨가하지 않은 것을 주파수 20 kHz, 음향강도 0.06 W/mL 초음파를 조사하여 비교하였다. 그 결과 TiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않았을 때보다 촉매로 첨가하였을 때 MTBE 분해효율이 다소 증가함을 확인하였다. 남성남 등(2000)은 2,4-DCP 초기농도 10 ppm에 초음파만의 공정과 Fe<sup>2+</sup>를 첨가한 초음파 공정의 과산화수소의 생성속도를 비교하였는데 Fe<sup>2+</sup>+초음파 공정에서 0.18 μM/min의 과산화수소가 생성되는 반면 초음파만을 이용하는 경우 1.54 μM/min의 과산화수소가 생성되었다. 이는 Fe<sup>2+</sup>가 과산화수소를 소모하

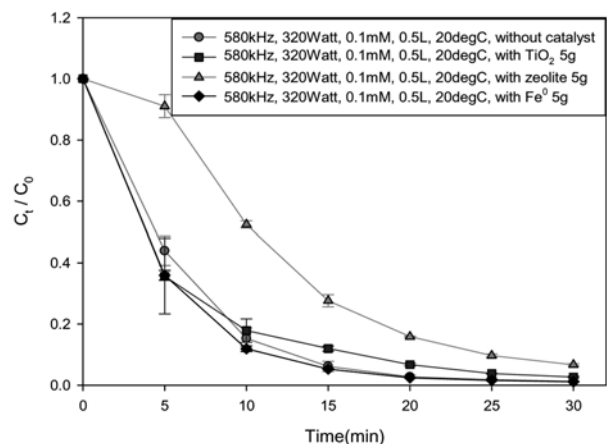


Fig. 6. MTBE degradation by ultrasound with different catalyst.

여 수산화기 라디칼(OH·)을 생성하는데 사용되었기 때문이라고 판단하였다. 그러나 본 실험의 조건하에서는 초음파 공정에서 사용된 TiO<sub>2</sub>와 Fe<sup>0</sup>가 촉매로서 MTBE의 분해효율에 미치는 효과는 크지 않았으며, zeolite는 오히려 초음파의 처리효율을 저하시킴을 확인하였다. 이는 Bertelli and Selli(2004)와 남성남 등(2000)의 실험결과와는 다른 것으로서 농도대비 초음파 주파수 및 출력의 강도가 높아 촉매 없이도 분해 효율이 높아 촉매의 영향을 확인할 수 없었기 때문으로 판단되며 앞으로 초음파 주파수 및 출력의 변화, 처리 농도의 변화, 촉매 투입량 변화 등 다양한 조건하에서 촉매의 영향에 대한 심화된 연구가 요구된다.

#### 4. 결론

소규모 정수시설에서 유기오염물질의 분해에 활용할 수 있는 연속식 bath type 초음파 장치를 개발하기 위한 초기 실험으로, 일괄처리 방식의 bath type 초음파 장치를 사용하여 수용액에서 MTBE를 효율적으로 분해시키기 위한 실험을 실시하였다.

기존의 horn type 초음파 장치를 이용한 MTBE 분해 시 고려되는 요소는 온도, 농도, 출력, 주파수, 부피, 촉매 등 다양하다(Bertelli and Selli, 2004; Centi et al., 2002; Neppolian et al., 2002; Selli et al., 2005). 본 실험의 조건하에서는 단위 부피당 출력 (W/mL)과 초음파 발전기의 주파수가 가장 큰 영향을 미쳤다. 또한 초음파를 이용한 MTBE 분해 시 0.1 mM 용액에서의 분해율이 1 mM 용액에서 보다 높아 농도가 증가할수록 분해효율이 감소함을 확인하였다. 본 실험조건에서 온도가 MTBE 분해에 미치는 영향은 0.1 mM에서는 확인되지 않았으나 1 mM에서 30°C의 분해효율이 가장 좋고 4°C에서 가장 낮았다. 본 실험의 조건하에서는 MTBE 용액 분해를 위해 사용된 촉매 중 TiO<sub>2</sub>와 Fe<sup>0</sup>는 분해율에 크게 영향을 미치지 못하였으며, zeolite는 오히려 초음파에 의한 MTBE 분해율을 저하시켰다. 본 실험의 조건하에서 초음파에 의한 MTBE 분해 부산물로 acetone, TBA, TBF를 확인하였으나, 부산물들의 검출 농도가 낮아 초음파에 의한 MTBE의 분해 메커니즘을 규명하기 위해서는 추가적인 실험이 요구된다.

기존의 연구 결과(모세영 등, 1999) bath type 초음파 장치는 horn type 초음파 장치에 비해 낮은 음향강도로 인해 분해효율이 저조하였으나, 본 실험에서는 높은 출력과 주파수의 bath type 초음파 장치를 활용하여 MTBE를 효과적으로 분해시킬 수 있음을 확인하였다. 특히 특정 조건에서는 5분 이내에 90%이상의 MTBE를 분해하는 좋은 효율을 보였다(Fig. 4). 이는 기존의 horn type 초음파 장치를 이용한 분해 효율과 유사한 실험 결과이며, 단위 부피당 초음파 출력이 개선된 초음파 장치에서의 MTBE 분해가 매우 효율적으로 이루어질 수 있음을 나타낸다. Bath type 초음파 장치는 대용량 처리가 가능하며, 주기적인 진동자 교체가 필요한 horn type 초음파 장치에 비하여 유지 관리에 유리하고, 기존 정수 처리 설비를 개선하여 연속식 처리 설비

를 구성할 수 있는 장점이 있으므로, MTBE와 같은 유기오염물질을 제거하는데 높은 효율을 발휘할 수 있을 것이다. 아울러 bath type 초음파 장치를 연속적으로 구성한 시스템에서의 MTBE 분해에 대한 추가적인 연구가 요구된다.

#### 사 사

본 연구는 환경부 환경기술개발사업(GAIA Project, 과제번호 02-141-081-021)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 남성남, 고창일, 강준원(2000). 오존/초음파, 초음파/UV, 초음파/Fe<sup>2+</sup> 공정의 유해화학물질 제거효과. *J. Korean Solid wastes Engineering Society*, **17**, pp. 705-713.
- 류성필, 김성수, 오윤근(2004). TiO<sub>2</sub>/UV공정을 이용한 수중 MTBE의 광분해 특성. *한국환경과학회지*, **13**, pp. 289-295.
- 모세영, 손종령, 김만수, 장흥기, 이경재(1999). 수용액 속의 난분해성 유기화합물의 초음파분해 특성. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **21**, pp. 739-752.
- 박용하, 조종수, 김미정, 공성호, 박정규, 정충섭(2002). 연료 첨가제 MTBE의 위해성 및 관리필요성에 관한 연구. 한국환경정책·평가연구원.
- 한국석유화학공업협회(2008). <http://www.kpia.or.kr>.
- Adeuwuyi, Y. G. (2005). Sonochemistry in environmental remediation. 1. combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water. *Environ. Sci. and Technol.*, **39**, pp. 3409-3420.
- Berlan, J., Trabelsi, F., Delmas, H., Wilhelm, A. M., and Pertiganani, J. F. (1994). Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound. *Ultrasonic Sonochemistry*, **4**, pp. S97-S102.
- Bertelli, M. and Selli, E. (2004). Kinetic analysis on the combined use of Photocatalysis, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis, and sonolysis in the degradation of methyl tert-butyl ether. *Applied Catalysis B : Environmental*, **52**, pp. 205-212.
- Centi, G., Grande, A., and Perathoner, S. (2002). Catalytic conversion of MTBE to biodegradable chemicals in contaminated water. *Catalysis Today*, **75**, pp. 69-76.
- Hong, S., Duttweiler, C. M., and Lemley, A. T. (1999). Analysis of methyl tert-butyl ether and its degradation products by direct aqueous injection onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection systems. *Journal of Chromatography A*, **857**, pp. 205-216.
- Koda, S., Kimura, T., Kondo, T., and Mitome, H. (2003). A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrasonic Sonochemistry*, **10**, pp. 149-156.
- Neppolian, B., Jung, H., Choi, H., Lee, J. H., and Kang, J. W. (2002). Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether : the role of coupled fenton process and persulphate ion. *Water Research*, **36**, pp. 4699-4708.
- Selli, E., Bianchi, C. L., Pirola, C., and Bertelli, M. (2005). Degradation of methyl tert-butyl ether in water: effects of

- the combined use of sonolysis and photocatalysis. *Ultrasonic Sonochemistry*, **12**, pp. 395-400.
- Squillance, P. J., Pankow, J. F., Korte, N. E., and Zogorski, J. S. (1997). Review of the environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether. *Environ. Toxicol. and Chem.*, **16**, pp. 1836-1844.