

Remediation of groundwater contaminated with MTBE using micellar solubilization

백기태, 조현정, 양지원
한국과학기술원 화학공학과 생물환경연구실
kitae@mail.kaist.ac.kr

요약문

To assess the remediation possibility of groundwater contaminated with MTBE, micellar solubilization by various surfactants was evaluated. Micellar solubilization is basic phenomena to apply micellar enhanced ultrafiltration for groundwater remediation contaminated with MTBE. Sodium dodecyl sulfate (SDS) shows the best removal efficiency among various nonionic, cationic and anionic surfactants. Molar ratio of SDS to MTBE was the most important factor for removal of MTBE using micellar solubilization. With the ratio of more than 13, the removal efficiency was saturated to 55%.

key word : micelle, surfactant, groundwater remediation, MTBE.

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, 끓는점 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. 그래서 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.

최근에 고상미량추출 (solid phase microextraction, SPME)를 이용하여 수용액 중에서 유기물을 분석하는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 수용액 상에서는 다양한 물질의 저해를 받아 분석이 용이하지 않으며, MTBE-계면활성제 시스템에서는 계면활성제의 저해로 인해 MTBE의 분석이 용이하지 않다^{1,2}.

본 연구에서는 MTBE와 계면활성제를 소수성 결합시키고 이를 CMC (critical micelle concentration) 이상의 농도에서 micelle을 형성하여 한외여과 막을 이용하여 제거하고자 한다. 이때 계면활성제와 MTBE 사이의 결합으로 물에 녹아 안정한 상태를 micelle 용해라 하고 이 용해 정도가 MTBE의 제거율과 직접적으로 비례하므로 이를 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

Chemicals

본 연구에 사용된 계면활성제, MTBE는 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) 에서 구입하여 사용하였다. MTBE의 분석을 위해서는 GC/FID (Hewlett Packard 5890 series II, 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 polydimethylsiloxane (PDMS)로 100 μ m 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 밀봉한 후 상평형이 되도록 15분 동안 혼합하여 주었다. 15분 동안 기상의 MTBE를 SPME로 추출한 후 GC로 분석하였다.

GC/FID 분석조건

분석 조건은 아래 표 1에 나타내었다.

Carrier Gas	Nitrogen	Column	HP1(30m × 0.25mm)
Injector Temp	250°C	Temp programme	40°C to 130°C at a rate of 10°C/min
Detector Temp	250°C		
Total flow rate	50 ml/min		130°C to 180°C at a rate of 50°C/min
Split ratio	50:1		

3. 결론 및 토의

Surfactants screening

다양한 종류의 양이온성, 음이온성, 비이온성 계면활성제가 MTBE 제거를 위해 조사되었다. 500 mg/l 의 MTBE 2.5 wt%로 실험한 결과를 표 2에 나타내었다. 비이온성 보다는 이온성 계면활성제가 일반적으로 더 높은 제거율을 보였으며, SDS가 최적의 효과를 보이는 것으로 관찰되었다. 이후 진행된 모든 실험에서는 SDS만 사용되었다.

Surfactants	Removal efficiency(%)	Surfactants	Removal efficiency (%)
Lecithin	6.1	SDS	36.8
PEG	0.4	CPC	19.9
Pluronic F-127	4.9	BHAC	19.8
Aerosol OT	8.2	Brij 30	14.3
PVA	0.6	Triton X-100	12.1

MTBE Adsorption kinetics

SPME와 MTBE의 시간에 따른 흡착 정도를 파악하여 흡착평형에 도달하기까지의 시간을 확인하고자 100 mg/l로 오염된 용액을 5 wt% SDS에서 흡착 kinetics를 조사하였다. 그림 1은 그 결과를 보여준다. 계면활성제가 존재여부에 상관없이 2분 이내에 흡착평형에 도달하는 것으로 관찰되었으며, 계면활성제가 존재할 경우 계면활성제 흡착에 의해 자유 MTBE의 양이 적어 기상에서 흡착될 수 있는 MTBE 또한 감소한 것으로 보여진다.

계면활성제 농도의 영향

1000 mg/l의 MTBE 농도에서 계면활성제 농도를 바꾸어 가면서 MTBE 제거율에 미치는 영향을 살펴보았다. 그림 2는 그 결과를 나타내었다. 계면활성제 농도가 증가함에 따라 제거율 또한 증가하였다. 그러나 5 wt% SDS 농도에서 MTBE 제거율은 더 이상 증가하지 않는 것으로 보인다. 이 때 제거율은 55%였다.

MTBE 농도의 영향

MTBE의 초기 농도에 따른 제거율을 보기 위해 2.5wt%의 SDS 농도에서 초기 농도 효과를 살펴보았다. MTBE의 농도를 10 mg/l, 30 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l, 500 mg/l로 하여 제거율을 관찰하였다. 그러나 제거율은 모두 55%를 보였다.

계면활성제에 의한 MTBE의 제거는 micelle과 수용액 상에서 MTBE의 농도 평형에 의해 지배된다. 따라서 단순한 제거가 아니라 농도 평형에 의해 MTBE는 분배가 되고 이 때문에 MTBE의 농도가 낮아져도 제거율은 변하지 않는 것으로 보인다. 이것을 확인하기 위해 SDS와 MTBE 몰농도 비가 제거율에 미치는 효과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 보듯이 몰농도비가 13이상에서는 모두 55%의 제거율을 보였다. 따라서 SDS에 의한 MTBE 제거에서 가장 중요한 변수는 SDS/MTBE 몰농도비이고, SDS를 이용하면 최대 55%의 MTBE를 제거할 수 있다.

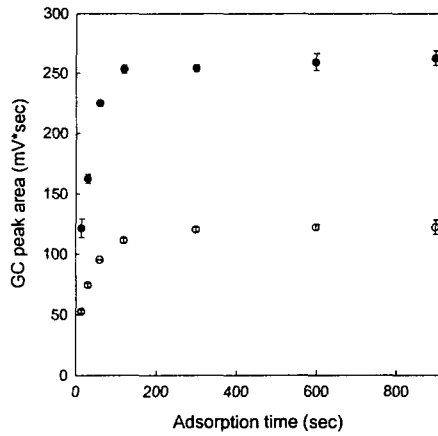


그림 1. Adsorption equilibrium between MTBE and SPME fiber

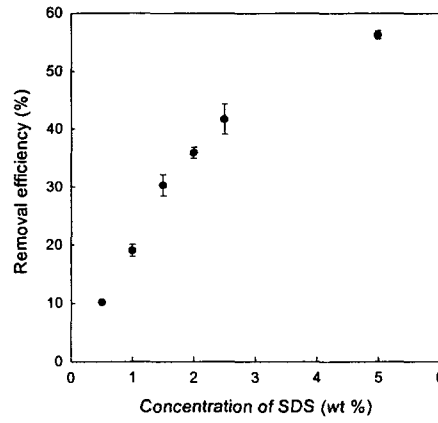


그림 2. Effects of SDS concentration on removal

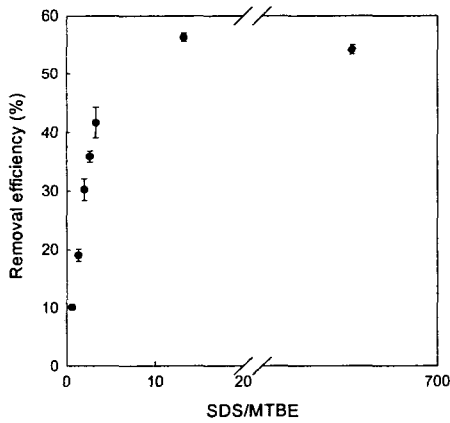


그림 3. Effects of molar ratio SDS/MTBE on removal

4. Acknowledgement

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터를 통한 과학재단 우수 연구 센터지원금에 의한 것입니다.

5. 참고문헌

1. F. Piazza, A. Barbieri, F.S.Violante and A.Roda. *Chemosphere*. **44**. 539-544 (2001).
2. M. Llompert, K. Li and M. Fingas. *Journal of Chromatography A*, **824**. 53-61 (1998).
3. M. Syamal, S.De, P.K.Bhattacharya. *Journal of Membrane Science*. **137**. 99-107. (1997).