

Solubilization isotherms of MTBE in various surfactant solutions for application of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF)

양지원, 백기태

한국과학기술원 생명화학공학과 환경복원공학연구소
jwyang@kaist.ac.kr

요 약 문

Solubilization isotherms for methyl tert-butyl ether (MTBE) in sodium dodecyl sulfate(SDS), dowfax 8390, sodium dodecylbenzenesulfonate and cetylpyridinium chloride (CPC) were investigated for application to micellar enhanced remediation. Dowfax 8390 showed maximum extent of solubilization among surfactants tested in this study. It seems that sulfate group in anionic surfactants plays a important role in solubilization of MTBE. Chemical shiftes in NMR of surfactant and MTBE supports this point.

key word : MTBE, SDS, CPC, Dowfax 8390, SDBS, 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 왔다. 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.

MEUF에 의한 유기오염물의 제거는 계면활성제에 의한 유기오염물의 solubilization 정도에 직접적으로 비례한다. 계면활성제의 micelle에 용해된 오염물은 모두 제거될수 있기 때문이다. 따라서 계면활성제에 의한 solubilization 정도를 측정하면, MEUF에 의한 오염물의 제거율을 예측할수 있다. 특히, 휘발성 오염물의 경우 MEUF를 통해 정확한 제거율 측정이 쉽지 않아 solubilization 정도를 측정함으로 MEUF의 성능을 예측할수 있다.

계면활성제에 의한 유기 오염물의 solubilization에서 고려해야 할 또다른 한가지는 오염물이 solubilization되는 micelle의 위치이다. 오염물은 micelle에서 micelle-water interface, 친수성 head groups 사이, 친수성과 소수성기 사이의 palisade, micelle의 소수성 내부에 solubilization될수 있다. 오염물의 특성에 따라 solubilization 위치가 달라지며, 여러 가지 오염물질의 동시제거에는 특히 solubilization 위치가 중요하다. 왜냐하면 다른 위치에 solubilization 되는 물질들은 동시제거가 용이하지만, 동일한 위치에 solubilization이 되는 두 오염물질은 서로 경쟁하기 때문에 제거율이 낮아지게 되기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 대표적인 지하수 오염물질인 MTBE의 다양한 계면활성제 수용액에서의 solubilization isotherms을 측정하였다. 이를 통해 MEUF의 적용가능성을 확인하였다. 또한 micelle에서 MTBE의 solubilization site를 알아보았다.

2. 실험 및 방법

Chemicals

본 연구에 사용된 sodium dodecyl sulfate (SDS), cetylpyridinium chloride (CPC), MTBE는 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) 에서 구입하여 사용하였다. 음이온성 계면활성제인 sodium decyl benzene sulfate(SDBS)는 TCI chemicals (Japan)에서 구입하였으며, Dowfax 8390 은 Dow chemical (USA)에서 기증받아 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 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 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°C	Temp programme	40°C to 110°C at a rate of 10°C/min
Detector Temp	250°C		
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[1].

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

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.

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

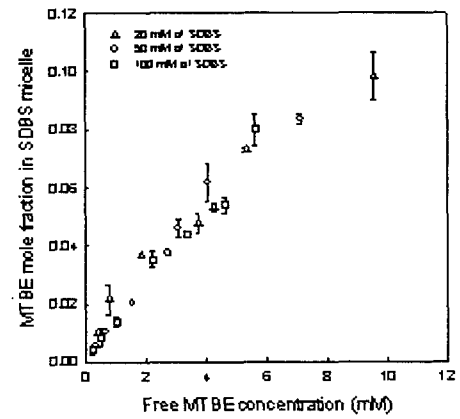
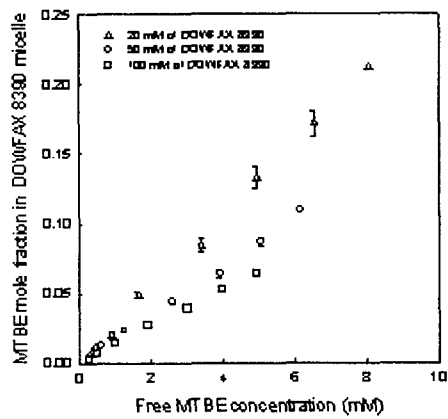
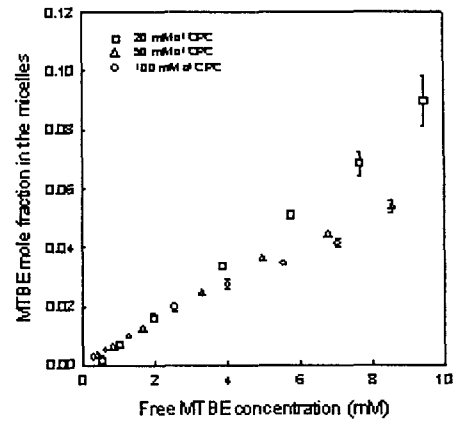
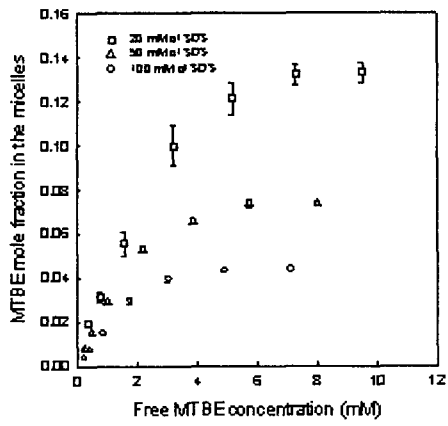
K : partitioning coefficient of MTBE

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 SDS, SDBS, Dowfax 8390, CPC micellar phase에서 MTBE의 몰 분율을 계산하였다. 그림 1-4는 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. Dowfax 8390은 20mM 농도에서 0.2까지 몰분율이 증가하였다. Dowfax 8390과 유사하지만 벤젠기가 하나뿐인 SDBS는 SDS와 비슷한 20mM에서 0.1의 몰분율을 보였다. 양이온성 계면활성제인 CPC의 경우 음이온성 계면활성제보다 몰분율이 작으며, 농도 사이에 차이가 적었다. 이는 CPC의 micelle형성 농도가 0.9mM로 음이온성 계면활성제보다 훨씬 적기 때문으로 사료된다.

음이온성 계면활성제가 양이온성 계면활성제보다 더 큰 solubilization 정도를 보인 것은 음이온성 계면활성제의 sulfate group이 MTBE의 solubilization에 관여하기 때문인 것으로 보인다. 이를 확인하기 위해 NMR 분석을 하였다. NMR 분석 결과를 통해 sulfate group의 중요성을 확인할수 있었다.



4. 사사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

5. 참고문헌

1. F. Gadelle, Ph.D dissertation at the university of Texas at Austin, 1995.