

파쇄 페타이어를 이용한 반응벽체에 관한 연구: 페타이어 내의 MTBE(Methyl tertiary Butyl Ether) 흡착 중심

박상현 · 이재영*

서울시립대학교 환경공학부

(e-mail: sh_park@sidae.uos.ac.kr, leeje@uos.ac.kr*)

요 약 문

Fuel oxygenates, such as Methyl tertiary Butyl Ether (MTBE) is additive in gasoline used to reduce air pollution. Gasoline components and fuel additives can leak from underground storage tanks. MTBE is far more water soluble than gasoline hydrocarbons like BTEX then it travels at essentially the same velocity as groundwater. MTBE in drinking water causes taste and odor problems. Therefore, the purpose of this study is to examine the ability of ground rubber to sorb MTBE from water. The study consisted of running both batch and column tests to determine the sorption capacity and the flow through utilization efficiency of ground rubber. The result of Column test indicate that ground tire rubber has on the 36% utilization rate.

Finally, it is clear that ground rubber present an attractive and relatively inexpensive sorption medium for a MTBE. The Author thought that to determine the economic costs of ground rubber utilization, the cost to sorb a given mass of contaminant by ground rubber will have to be compared to currently accepted sorption media.

Key words : MTBE, ground rubber, tire, sorption, PRBs, utilization efficiency

I. 서론

계속적인 경제발전과 국민의 소득수준이 향상됨에 따라 자동차의 사용은 증가하고 있으며 이로 인해 연료의 수요 및 페타이어 발생은 증가하고 있다. 현재 사용되고 있는 가솔린의 경우, 대기오염저감 정책의 일환으로 우리 나라를 비롯한 미국 등 많은 국가에서 산화제를 가솔린에 포함하도록 의무화하였다. 대표적인 산화제로는 에탄올, Methyl tertiary Butyl Ether(이하 MTBE로 약칭) 등이 있다. 특히, MTBE는 가격이 저렴하고, 그 기능이 탁월하여 가장 많이 사용되고 있다. 하지만, 최근 MTBE는 지하수의 수질 오염을 야기 시키는 화학물질로 인식되고 있다. MTBE는 지하수에서의 높은 용해도로 인해 지하수에서의 수평이동뿐만 아니라 수직이동이 매우 활발하여, 심층의 지하수까지 오염시키는 것으로 조사되고 있다. 이로 인해 MTBE를 포함한 휘발유가 누출될 경우, BTEX화합물은 누출지점 부근에서 잔류하고 MTBE는 지하수 하류부 및 심층부로 확산, 이송되어 광범위한 지하수를 오염시킬 가능성이 높을 것으로 조사되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 분쇄된 페타이어를 이용하여 MTBE의 흡착특성을 파악하여 보았다. 회분식 시험으로 10, 25, 50mg/l 농도의 MTBE를 페타이어와 약 48시간 교반하여 페타이어의 등온 흡착식을 구하고, 실험실 규모의 컬럼 실험을 이용하여 흡착효율을 구하여 가솔린의 첨가제로 사용되는 MTBE로 오염된 지하수를 처리할 수 있는 흡착 반응벽 시스템의 흡착 매질로 파쇄된 페

타이어의 그 적용 타당성에 관한 기초연구를 하였다.

2. 본론

2. 1 실험 재료

실험에 사용된 MTBE는 Supelco사의 99.99%의 순도를 가지는 Standard 1000mg(Neat)을 비저항 값이 18.2 Ω 인 탈이 온수로 희석하여 사용하였다. 우선, 1 l 용량 플라스크에 탈이 온수를 채운 뒤 Standard 1mg 을 첨가 사용하여 1000mg/l 의 표준원액을 만들어 사용하였다. MTBE 분석에 사용하기 위해 1000mg/l 의 용액을 희석하여 Standard 1, 5, 10, 25, 50, 100 mg/l 의 표준액을 제조하였다.

본 연구에서 사용한 페타이어는 한국자원재생공사에서 제공받았으며, 페타이어의 주요한 성분은 천연고무 및 합성고무가 중량 비로 약 50.0%. 카본블랙이 약 27.5%, 기름성분이 약 17.5%, 회분이 약 5.0%로 나타났다. 페타이어의 화학적 성분은 중량 비로 탄소가 약 83.0%, 수소가 약 7.0%, 산소가 약 2.5%, 황이 약 1.2%, 질소가 약 0.3%, 회분이 약 6.0%로 구성되어 있다. 실험에 사용하기 전에 제공받은 페타이어의 입도가 균일하지 않아 체를 이용하여 분리하였다. 4번, 16번 체를 이용하여 지름이 4.75 mm 이상인 타이어와 1.18mm 이상 4.75 mm이하인 타이어, 그리고 1.18 mm 이하인 3종을 준비하였다. 그리고 비저항 값이 18.2 Ω 인 탈 이온수로 씻어 잡물과 기름성분을 제거하였다. 105 $^{\circ}$ C에서 24시간동안 건조시킨 후에 사용하였다.

2. 2 실험 방법

MTBE 분석은 용매로 톨루엔을 사용하여 용매 추출하여 시행하였다. 톨루엔은 J. T. Baker사의 잔류농약 분석용을 사용하였다. 톨루엔 20ml와 시료 20ml를 1:1로 40ml Vial에 넣은 후에 Vortex Mixer를 이용하여 약 10분 동안 추출한 후에, 약 1시간 동안 초음파 추출기에서 초음파 추출을 하였다. Capillary Column DB-5가 설치된 GC 2010(SHIMADZU, JAPAN)의 수소염이온화 검출기(Flame Ionization Detector)를 이용하여 컬럼 주입온도를 250 $^{\circ}$ C, 오븐의 온도를 30 $^{\circ}$ C에서 시작하여 10 $^{\circ}$ C/min으로 100 $^{\circ}$ C까지 승온 시켰으며, Detector 온도 310 $^{\circ}$ C에서 정량하였다. 페타이어의 MTBE의 흡착 특성을 파악하기 위해 회분식 실험과 실제 적용 상에 MTBE의 흡착특성을 고려한 컬럼실험으로 나누어 실행하였다.

회분식 실험은 페타이어의 크기에 따른 흡착특성을 파악하기 위해 용량이 약 300 ml인 BOD 병을 이용하였으며, MTBE 농도를 10 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l로 구분하여 실시하였다. 흡착실험은 페타이어를 BOD 병에 넣지 않은 blank와 페타이어의 크기에 따라 정확하게 무게를 재어 5g, 10g 을 넣어 준비한 후 MTBE 용액을 넣을 때 최대한 신속하게 하여 휘발에 의한 손실을 최소한으로 하였으며, Head-space를 최소화 되게 하였다. MTBE를 넣은 BOD 병을 25 $^{\circ}$ C가 유지되는 항온 교반기에 넣어 평형 농도가 될 때까지 약 48 시간을 교반 하였다. 교반한 후에 바로 전처리 후에 GC로 분석하였다. 컬럼 실험은 유리재질로 된 직경 3 cm 길이 50 cm의 컬럼을 제작하였다. 제작된 컬럼에 준비된 페타이어를 충전한 후에 micro tube pump를 이용하여 약 2.5ml/min의 속도로 10 mg/l 의 MTBE 용액을 상향류로 주입하였다. 통과된 시료를 채취한 후 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1 회분식 등온흡착실험 결과

1.18 mm 이하의 페타이어의 경우에 10 mg/l 의 MTBE를 흡착해본 결과, 페타이어 g 당 최대 0.085 mg이 흡착되었다. 다른 크기에 비해 약 2배 더 많이 흡착되었음을 알 수 있었다. 또한

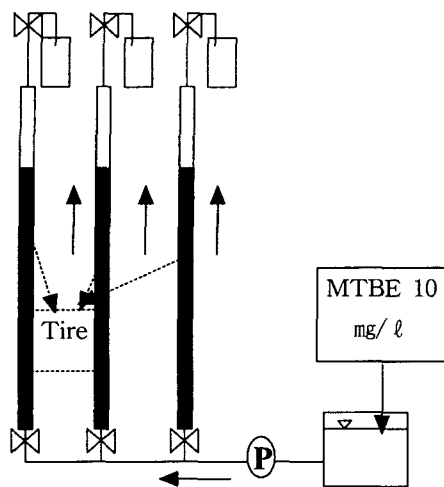


Fig. 1. Experimental System for Evaluating Adsorption Process

Table 1. Experimental Values of the Freundlich Isotherm Parameters for Sizes of Tire

Group	Freundlich Isotherm		Correlation Coefficient
	K_F	$1/n$	
A ¹⁾	8.67×10^{-3}	1.11	0.92
B ²⁾	3.85×10^{-3}	1.17	0.94
C ³⁾	3.36×10^{-3}	1.29	0.94

- 1) A : Tire Size < 1.18 mm, 2) B : Tire Size 1.18 mm to 4.75 mm
 3) C : Tire Size > 4.75 mm

1.18 mm 이하의 페타이어를 직경 3cm, 길이 50cm의 컬럼에 145 g 을 충전하였다. 1.18 mm 이상 4.75 mm의 경우는 165 g, 그리고 4.75 mm 이상인 경우는 약 185 g의 페타이어를 충전한 후 실험을 실시하였다. 총 흐름에 대한 평균 MTBE의 농도를 계산하여 실제 흡착된 양을 계산하였다. 가장 작은 페타이어에서 g 당 약 0.031 mg의 MTBE를 흡착하였음을 알 수 있었다. 또한 나머지 두 개 종류의 페타이어의 경우는 모두 g 당 약 0.007 mg의 MTBE를 흡착하였다.

Freundlich Isotherm을 이용하여 구한 Sorption Capacity와 실제 평균 농도 측정을 한 후 계산된 MTBE의 흡착량을 비교하여 Utilization Efficiency를 도출하였다. 1.18 mm 이하의 페타이어가 약 36%의 효율을 나타내었다. 나머지 두 가지 종류의 페타이어는 각각 15.6 %와 16.4%의 효율을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 가솔린 연료의 함산소제로 첨가되어 엔진의 기능을 개선하고 대기오염물질의 발생을 효과적으로 감소시키지만, 다른 한편으로는 휘발유의 누출로 인해 토양 및 지하수의 오염을 유발할 수 있는 물질인 MTBE(Methyl tertiary Butyl Ether)를 대상 물질로 하여 페타이어를 In-Situ 오염지하수 정화 공법 중 하나인 반응벽체 공법의 흡착매질로 사용을 평가하였다. 회분식 실험을 통해서 크기가 다른 페타이어의 MTBE 흡착 특성을 등온흡착식으로 평가하였다. 또한 컬럼 실험을 통해서 이용 효율을 구하였다.

1. 회분식 실험의 결과를 여러 등온흡착식으로 평가 해본 결과, Freundlich Isotherm이 가

25 mg/l, 50 mg/l 의 MTBE 용액으로 실험 해본 결과도 마찬가지로, 페타이어의 크기가 작을수록 더 많은 MTBE를 흡착하였다. Table 1은 페타이어의 흡착 실험 결과를 보여준다. 흡착제에 대한 용질의 흡착량을 나타내는 Freundlich 변수인 K_F 값이 페타이어 크기가 가장 작은 것이 상대적으로 높게 나타났으며, 나머지 두 가지의 경우는 비슷하게 나타났다. 이는 주어진 농도에서 페타이어 단위 질량 당 흡착된 MTBE의 양이 다른 크기의 페타이어 보다 1.18 mm 이하의 경우가 더 큰 것을 의미한다. 그 크기가 작을수록 더 넓은 표면적을 가지고 있기 때문으로 사료된다.

3.2 컬럼 실험 결과

페타이어를 충전하지 않은 컬럼을 이용하여 동일한 조건으로 바탕실험을 실시하였다. 그 결과, 10 mg/l의 MTBE가 평균 약 9.2 mg/l의 농도로 유입되었음을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 크기가 1.18 mm 이하인 페타이어와 그 외의 두 가지 종류의 자를 가진 페타이어를 컬럼에 충전하여 실험을 실시하였다. 1.18

장 적합하였으며 1.18 mm 이하의 페타이어의 경우에 10 mg/l 의 MTBE를 흡착해본 결과, 페타이어 g 당 최대 0.085 mg이 흡착되었다. 또한, Freundlich 변수인 K_F 값은 페타이어의 크기가 작은 것에서 가장 큰 값을 보였다.

2. Freundlich Isotherm을 이용하여 구한 Sorption Capacity와 실제 평균 농도 측정을 한 후 계산된 MTBE의 흡착량을 비교하여 이용 효율을 계산 해본 결과, 1.18 mm 이하의 페타이어가 약 36%, 나머지 두 가지 종류의 페타이어는 각각 15.6 %와 16.4%의 효율을 나타내었다.

MTBE의 흡착 성능이 기존의 활성탄에 비해 떨어지지만, 페타이어의 처분 비용과 재생 비용을 감안한다면, MTBE로 오염된 지하수의 흡착매질로 페타이어의 활용은 경제적으로도, 환경적으로도 유의할 수 있으리라 생각된다. 또한 Pilot 규모나 현장에서, Air-Sparging 이나 Bioremediation과 같은 다른 In-Situ 공법과 복합적으로 적용된다면, 제거효율 향상과 같은 동반 상승효과(synergy effect)를 기대할 수 있는 연구도 필요하다고 본다.

참 고 문 헌

1. 한국환경정책·평가연구원 (2002). "연료첨가제 MTBE의 위해성 및 관리 필요성에 관한 세미나"
2. Motoyuki Suzuki 저, 손진언 역, (2000) "흡착 공학" 형설출판사, 50-78, 117-143.
3. Jae Y. Kim et al., (1997). "Sorption of organic compound in the aqueous water containing benzene and o-xylene." ASCE Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering 132(4), 324-334.
4. Park, J. K. et al., (1996). "Mitigation organic compound movement in landfills by shredded tires." Water Environment Research 68 (1), 4-10.
5. David S. Kershaw, et al., (1997). " Ground Rubber : Sorption media for ground water containing benzene and o-xylene." The Journal of Geotechnical and Geoenvironment engineering. 123 (4), 324-334.
6. A. Al-Tabbaa, et al., (1998) " Natural clay-shredded tire mixtures as landfill barrier materials." 18, 9-16.
7. C. C. Smith, et al., (2000) " Evaluation of shredded tyre chips as sorption media for passive treatment walls." Engineering Geology, 60, 256-261.
8. US EPA, Blue Ribbon Panel. (1999) " Achieving Clean Air and Clean Water; The Report of the Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline." EPA 420-R-99-021.