

OJ4 UV/TiO₂공정을 이용한 수중 MTBE의 광촉매 분해

김성수*, 류성필, 오윤근
제주대학교 환경공학과

1. 서 론

우리 나라는 지속적인 경제발전과 국민의 소득수준이 향상됨에 따라 에너지 소비량, 대기 및 수질오염 부하량의 증가로 인한 토양 및 지하수 오염문제가 더욱 심화될 것으로 예상되고 있다. 자동차 보유대수의 증가와 함께 유류 사용량이 증대되고 있으며 주유소를 비롯한 유류저장시설의 수도 급격히 증가하였다. 근래에 들어 유류를 보관하고 있는 주유소와 유해화학물질을 저장하고 있는 산업시설의 지하저장탱크에서 NAPLs(Non Aqueous Phase Liquids)로 불리는 유류 및 유해화학물질의 누유 가능성에 대한 인식이 고조되고 있다. 특히 주유소 지하저장탱크에서 NAPLs의 누유로 인한 오염은 토양의 생태계를 파괴하고 지하수를 오염시킬 가능성이 매우 높아 심각한 환경문제로 대두되고 있는 실정이다.

MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)는 국내 휘발유에 7~8%(부피비)정도 첨가되며, 고급 휘발유에는 10%이상이 첨가되는 옥탄가 향상제로서 가솔린의 완전연소를 유도함으로써 일산화탄소의 방출량을 감소시킨다 (C. K. Yeh, and J. T. Norvak, 1995; P. J. Sauillace 등, 1996). 그러나 대기오염물질을 감소시키는 장점을 가진 반면에 물리적·화학적·생물적으로 분해가 어려우므로 MTBE가 토양에 오염된 경우 지하수원을 크게 위협할 가능성이 있는 것으로 알려져 있다 (P. J. Sauillace 등, 1996). 가솔린이 지하저장소에서 토양으로 유출되면 MTBE는 BTEX와는 달리 토양 흡착이 적고, 용해도가 4.8g/100g water로 크기 때문에 대수층까지 내려가 지하수를 오염시킨다 (양 등, 2002). 그러므로 최근에는 휘발유의 옥탄가 향상 및 산소함량 증가용 첨가제로 많이 이용되는 MTBE에 의한 지하수 오염 문제가 대두되고 있는데 국내외를 막론하고 MTBE를 포함한 휘발유의 사용이 많은 곳에서는 대기, 물, 토양 및 지하수가 MTBE에 의하여 광범위하게 오염된 것으로 추정하고 있다 (김 등, 1999).

따라서 본 논문에서는 생물학적으로 난분해성이며 지하수원을 오염시킬 가능성이 큰 MTBE를 TiO₂/UV 공정을 이용하여 광촉매 분해시킬 경우 반응영향인자에 따른 제거 효율을 비교·고찰하고자 한다.

2. 재료 및 실험 방법

분석 대상물질은 MTBE(Sigma-Aldrich, 99.8%)를 이용하였으며, MTBE 추출제로는 Toluene(Sigma-Aldrich, 99.8%)을 사용하였다.

광촉매로는 직경 3~4mm인 TiO₂(anatase)코팅 bead를 사용하였고, UV램프는 40W

(180nm-340nm, 길이 90m, 웅진UV)를 사용하였다.

본 실험에 사용된 광분해장치는 5000 mL 용량의 원수탱크와 길이 80cm, 직경 10cm 인 pyrex glass 반응용기를 사용하였으며, 광원은 40W의 UV램프를 석영재질의 원형관 (길이 100cm, 직경 2.5cm)에 넣은 후 봉인 한 다음 용기 내에 장착하였다. 또한 반응기의 외부를 감싸 빛을 차단하였다. 광분해 실험은 TiO₂ bead와 UV조사하에서 펌프를 이용하여 0.001m³/min의 일정한 유량으로 시료를 반응기에 공급하였으며, 시료의 채취는 원수탱크에서 일정 시간 간격으로 20mL를 채수하여 반응시간에 따른 분해정도를 분석하였다.

분석기기는 FID 검출기를 장착한 6850-GC(0.32mm(i.d.)×30m capillary column)를 이용하여 분석하였으며 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. GC/FID 분석조건

Carrier Gas	N ₂	Column	RTX-1(30m×0.32mm)
Injector Temp	250℃	Temp. programme	40℃-10℃/min-110℃
Detector Temp	250℃		
Column flow rate	1ml/min		
Split ratio	20:1		

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기농도에 따른 제거효율

초기농도와 반응시간에 따른 MTBE의 광분해 반응에 의한 제거효율은 Fig. 1에 나타내었다. 180분의 반응시간 경과 후 제거효율은 초기농도가 50ppm인 경우 92%, 100ppm인 경우 68%, 500ppm인 경우 30%로 나타나 초기농도가 낮을수록 제거효율이 증가하는 경향이 나타났다. 이러한 연구결과는 광촉매 분해반응에서 초기농도가 낮을수록 분해율이 증가한다는 연구결과와 일치하였다.

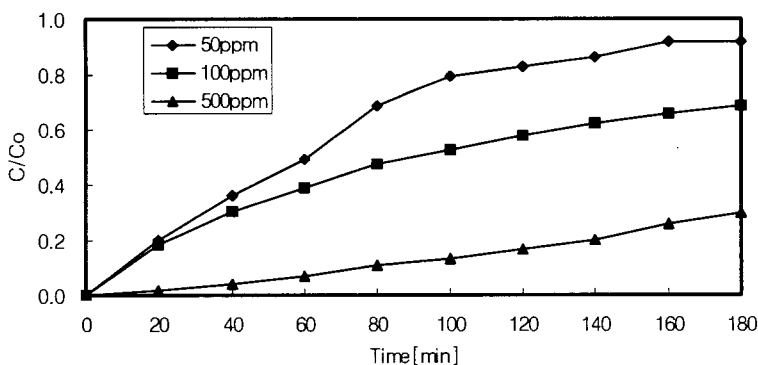


Fig. 1. Effect of initial concentration of MTBE on the photocatalytic degradation

(initial pH = 6.0±0.1, DO = 6.0±0.5mg/L, UV Lamp : 40W)

광촉매 반응에서 초기농도의 영향에 대한 영향은 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{obs} = \frac{k_p K}{(1 + K C_0)} \quad (1)$$

(1)식으로부터 반응물의 초기농도 C_0 가 감소할수록 반응속도상수 k_{obs} 가 증가한다는 것을 알 수 있다. 반응속도상수가 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미하는데 이 결과로부터 광촉매 반응을 이용할 경우 미량오염물질에 더 효과적인 것으로 사료된다.

3.2. 공기 주입량에 따른 제거효율

공기주입량에 따른 MTBE의 제거효율은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응시간 160분 후에 4L/min인 경우 완전히 분해되었으며, 2L/min인 경우 반응시간 180분 후 97%이 제거되어 공기주입이 없는 경우에 대해 40%정도 높게 나타났다. 이런 연구결과는 산소 분자가 전자수용체로 작용하여 전자-정공 재결합을 억제시켜 제거효율을 향상시킨다는 연구결과와 일치하였다.

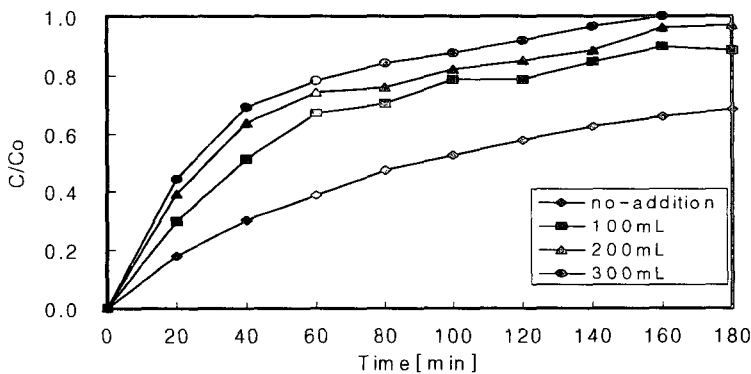


Fig. 2. Effect of oxidant on the photocatalytic degradation (initial pH=6.0±0.1, Conc.=100mg/L, UV Lamp : 40W)

3.3. H₂O₂ 농도에 따른 제거효율

H₂O₂ 농도와 반응시간에 따른 MTBE 제거효율은 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 1M-H₂O₂ 300mL를 첨가한 경우 반응시간 160분 후에 완전히 제거되었으며, 1M-H₂O₂ 200mL는 반응시간 180분 후 거의 제거되었다. 1M-H₂O₂ 100mL를 첨가했을 때는 반응시간 180분 후에 90%가 제거되었다. H₂O₂를 첨가하지 않은 경우에는 68%의 제거효율을 보여 H₂O₂ 첨가시 제거효율이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 연구결과는 다른 연구자들에 의해 연구 보고된 광분해 반응에서 H₂O₂가 제거효율을 향상시킨다는 결과와 일치하였다.

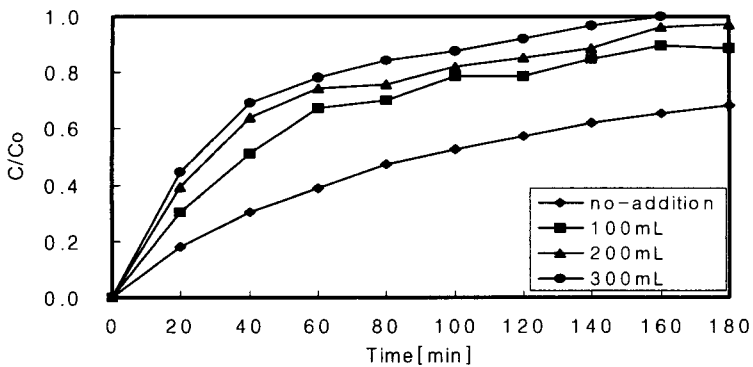


Fig. 3. Effect of oxidant on the photocatalytic degradation (initial pH=6.0±0.1, Conc.=100mg/L, UV Lamp : 40W)

4. 요약

UV/TiO₂ 공정을 이용한 수중 MTBE의 광분해에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

MTBE는 초기농도가 낮을수록 제거효율이 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 공기주입량이 4L/min인 경우 반응시간 160분 후 완전히 제거되었으며, 공기주입이 없는 경우에 비해 제거효율이 40%정도 높게 나타났다. 과산화수소 농도와 반응시간에 따른 MTBE 제거효율은 1M-H₂O₂ 300mL를 첨가한 경우 반응시간 160분 후에 완전히 제거되었으며, 1M-H₂O₂ 200mL는 반응시간 180분 후 거의 제거되었으며 H₂O₂를 첨가하지 않은 경우 반응시간 180분 후 68%의 제거효율을 보여 과산화수소 첨가시 제거효율이 증가하는 경향을 보였다.

참고 문헌

- 김태현, 김성환, 라현주, 장순웅, 이시진, 1999, 유류분해균에 의한 BTEX 및 MTBE 동시분해 특성연구, 대한환경공학회 추계학술연구발표회, pp.351-352.
- 양지원, 백기태, 2002, Solubilization isotherms of MTBE in various surfactant solutions for application of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF), 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회, pp.103-106.
- C. K. Yeh, and J. T. Norvak, 1995, The effect of hydrogen peroxide on the degradation of methyl and ethyl tert-butyl ether in soils, Water Environmental Research, Vol 67, No 5, Pages 828-834.
- P. J. Sauillace, J. S. Zogorski, W. G. Wilber, and C. V. Price, 1996, Preliminary Assessment of Occurrence and possible sources of MTBE in groundwater in the United states, Environ. Sci. Technol, Vol 30, No 5, Pages 1721-1730.