

# Methyl Tert-butyl Ether (MTBE)의 탈기와 오존산화 특성에 관한 연구

## A Study of Air Stripping and Ozonation Characteristics of Methyl Tert-butyl Ether (MTBE)

이철규<sup>†</sup> · 김문찬  
Cheal-Gyu Lee<sup>†</sup> · Moon-Chan Kim

청주대학교 환경학부  
Department of Environmental Engineering, Chongju University

(2010년 6월 1일 접수, 2010년 8월 30일 채택)

**Abstract :** In recent years, there has been considerable concern over the release of methyl tert-butyl ether (MTBE), a gasoline additive, into the aquifers used as potable water sources. MTBE readily dissolves in water and has entered the environment via gasoline spills and leaking storage tanks. In this study air stripping and ozonation of MTBE in aqueous solution were performed in a laboratory scale batch reactor. The mass transfer rate (N) was evaluated and a values about  $1.24 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{sec}^{-1}$  was found. In the ozonation of MTBE a 8.3% decrease of the COD and a 6.5% decrease of the TOC lead to  $\text{BOD}/\text{COD} = 0.03$ . The pseudo first-order rate constants of the ozonation of MTBE was  $3.75 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ . The resulting  $E_a$  of  $4.80 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  was observed for molecular ozone reactions.

**Key Words :** Methyl Tert-butyl Ether, Ozonation, Air Stripping, Activation Energy

**요약 :** 최근, 가솔린 첨가물인 Methyl tert-butyl ether (MTBE)가 음용수로 사용되는 대수층으로 방출되는 것에 대해 상당한 관심이 되고 있다. MTBE는 친수성이고, 가솔린 유출과 새고 있는 저장탱크 누출에 의해 환경에 노출되어 물과 쉽게 섞이게 된다. 본 논문에서는 실험실 규모 반응기내에서 MTBE 용액의 탈기 및 오존산화반응을 연구하였다. 계산한 질량 전달율(N)은  $1.24 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{sec}^{-1}$ 으로 나타났다. MTBE의 오존산화반응 실험결과 COD와 TOC는 각각 8.3%와 6.5% 감소하였고 BOD/COD는 0.03으로 큰 변화가 나타나지 않았다. 유사 1차 반응속도 상수는  $3.75 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ 으로 나타났다. 활성화 에너지는  $4.80 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 나타났다.

**주제어 :** Methyl Tert-butyl Ether, 오존처리, 탈기, 활성화 에너지

### 1. 서론

연료와 관련된 규제 수행 목표는 납 사용의 억제, 방향족 화합물과 그 이상의 휘발성 성분 분율의 감소 그리고 산화 물질 농도의 증가, CO방출 감소 등이었으며 연료 구성성분의 변화를 이끌어 왔다.

MTBE는 분자구조  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , 분자량 88.15, 녹는점  $-109^\circ\text{C}$ , 끓는점  $55.2^\circ\text{C}$ , 물 용해도 48 g/L (at  $20^\circ\text{C}$ ), 비중 0.74로서 자극적인 냄새가 나는 무색액체이다. MTBE의 분자구조를 Fig. 1에 나타내었다.

MTBE는 자동차 연료의 옥탄가를 향상시키기 위하여 미국은 1979년, 유럽 국가는 1990년대, 그리고 우리나라는 1993년부터 사용되었고, 산소 함량 1.0~2.3%(부피비율로 평균 10~15%)가 제조 기준으로 적용되고 있으며,<sup>1-3)</sup> 최근 중국을 비롯한 개발도상국에서도 사용이 증가하고 있다.<sup>4)</sup>

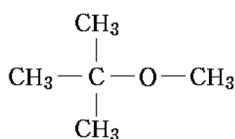


Fig. 1. Molecular Structure of MTBE.

1980년대 후반까지는 MTBE가 가솔린 첨가제로서 연소 효율을 개선시키고 상호 용해성 및 옥탄가가 높으므로 자동차 배기가스로 인한 광화학 스모그 전구물질의 방출을 감소시키는 물질로 인정받아왔지만,<sup>5)</sup> MTBE가 포함된 가솔린이 널리 보급되고 사용됨으로써 환경에 노출되거나 검출되고 있는 실정으므로 수질 오염의 복원과 관련된 환경적 차원의 우려가 제기되고 있다. MTBE는 제련 폐수와 가솔린 저장탱크에서 누출될 경우 높은 유동성, 수용성, 그리고 자연적인 희석에 대한 저항성으로 지하수와 지표수의 오염을 유발시키기 때문에<sup>6)</sup> 음용수원으로 사용되는 지하수, 호수, 그리고 저수지의 MTBE의 오염발생으로 인한 물 사용 문제 해결과 건강관리 관점에서 관심이 상당히 증가하였다.

MTBE는 미국 도시의 천층 지하수에서 두 번째 검출 빈도물질로 확인되어,<sup>7)</sup> 미국 EPA (Environmental Protection Agency)는 인체발암성 오염물질 후보군으로 등재하였고 캘리포니아를 비롯한 19개주에서 사용을 제한하거나 금지하고 있다. 현재 우리나라의 경우 지하수 55지점을 대상으로 배경 농도를 조사 한 결과 미국 환경청이 조사한 지하수의 중앙값  $0.5 \mu\text{g}/\text{L}$ , 평균값  $0.04 \mu\text{g}/\text{L}$ 보다 낮은 수준인  $0.03 \mu\text{g}/\text{L}$ 로 조사 되었지만 환경부에서는 확산 징후를 확인하여

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: cglee@cju.ac.kr Tel: 043-229-8572 Fax: 043-229-8572

MTBE 관리방안 연구에 착수하였고 대책을 강구중이다.<sup>3)</sup>

MTBE는 전형적인 대수층 조건에서 다른 성분의 생분해성을 방해하지는 않지만 쉽게 생분해되지 않고 혐기성, 호기성 미생물에 모두 저항성을 나타내므로 미생물 처리에 의한 오염복원이 매우 어렵다.<sup>8)</sup> 또한 MTBE는 높은 수용성과 낮은 헨리상수( $5.87 \times 10^{-4}$  atm m<sup>3</sup>/mol) 특성을 나타내기 때문에 MTBE로 오염된 수원의 탈기법 처리는 물에 대한 공기 비율 처리 비용 및 처리공정에 많은 어려움을 겪고 있다.<sup>9)</sup>

또한 MTBE가 가솔린의 다른 주요 구성성분보다 가용성이고 입상 활성 탄소(GAC)에 의한 흡착이 불충분하여 GAC의 침상수명을 75% 감소시키므로 활성탄에 의한 처리는 비용이 많이 든다.<sup>10,11)</sup>

토양 증기 추출법, 탈기법, 그리고 생분해법 등과 같은 전통적인 복원 기술과는 다르게, 고급산화공정은 짧은 기간에 유기오염물을 완전히 분해시킬 수 있다. TiO<sub>2</sub> 광촉매/오존화,<sup>12-15)</sup> UV/과산화수소와 연계한 오존화,<sup>16,17)</sup> wet 산화,<sup>18)</sup> 펜톤 처리,<sup>19,20)</sup> 오존/과산화수소,<sup>21)</sup> TiO<sub>2</sub>와 ZnO 광촉매,<sup>22)</sup> 그리고 UV/과산화수소법<sup>23)</sup> 등 생물학적 산화와 화학적 산화가 조합되어 사용되는 많은 연구결과 OH 라디칼이 유기물질을 산화시켜 화학적으로 제거하는 고급산화 공정이 수용액상의 MTBE를 분해하기 위한 대안으로 관심이 집중되고 있다.<sup>24)</sup> 고급산화공정의 효과적인 장점은 활성탄처리법과 탈기법에 비해 오염물질이 다른 화합물로 분해되므로, 다양한 환경 조건하에서도 오염물질 제거가 용이하다는 것이다.

MTBE가 가솔린에 가장 많이 포함 된 성분이고 처리가 어렵다는 사실을 감안할 때 경제적으로 용이한 특별 처리 방법에 관한 연구가 절실히 요청된다. 또한 흐르는 물에서 MTBE를 효율적으로 제거할 수 있는 대체 기술이 필요하다. 생물학적 처리에 의한 복원이 석유탄화수소의 처리에 자주 사용되었기 때문에, MTBE의 생분해성을 강화하거나 미생물복원과 잘 연계될 수 있는 분해 공정의 개발이 절실히 요망된다.

반응속도에 관한 연구는 처리공정개발 및 운전인자를 결정하기 위하여 시간변화에 따른 모체분자의 농도, 모체분자와 중간체가 포함된 물질 농도 등의 변화가 주안점이고, 농도를 mol/L, COD, TOC 등에 기초하여 계산된 속도상수  $k_{MTBE}$ ,  $k_{COD}$ ,  $k_{TOC}$  등이 주로 연구되고 있다. 난분해성 유기화합물의 오존산화 분해반응에 대한 반응속도론적 연구는 분해메카니즘의 이해, 처리방법 및 처리장 규모의 결정 등에 적용되는 필수적인 연구 분야이다.

MTBE가 개방된 상태에서 많은 양이 탈기(휘발)되지만 대기오염을 유발시키는 VOC 물질이다. 생물학적으로 독성은 없으나 분해도가 낮으므로 잔류된 MTBE의 안전한 처리는 경제적으로 비효율적이기 때문에 고도산화공정에 의한 처리가 필요하다. 본 연구에서는 MTBE의 오존산화분해 시 나타나는 MTBE 분해 속도를 보정하고 알짜 오존산화 분해속도상수 및 열역학적 파라미터를 결정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험장치

본 실험에 사용된 오존발생기는 산소를 전기방전(코로나방전)시켜 오존을 발생시키는 Enotech사의 BSDE-200을 사용하였다. 유량은 1.0 L/min, 오존농도는 50±10 O<sub>3</sub> mg/L로 유지하였으며, 생성된 오존은 오존분석기(Seki Electronics co., SOZ-6300)로 유입시켜 오존농도를 측정하고 오존분석기를 통과한 가스는 반응기로 유입된다. 오존반응기는 온도조절이 가능하도록 내경이 15 cm, 높이가 20 cm의 원통형의 유리제품을 수조(Daihan Scientific co., WiseCircuTM)에 설치하여 사용하였다. 그리고 반응기 내에서 기-액 접촉 효율을 높이기 위해 기체분산노즐을 반응기 저부에 설치하였다. 폐 오존은 2% KI용액을 채운 2개의 스크리버를 통과한 후 대기 중으로 배출시켰으며, 오존산화장치 개요도를 Fig. 2에 나타내었다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 시료의 제조

MTBE는 Aldrich사 제품을 구입하여 용액을 조제하여 동일 조건에서 탈기 및 오존산화 반응을 각각 수행하였다.

#### 2.2.2. 탈기

실험농도 조건으로  $9.87 \times 10^{-3}$  M 농도의 MTBE 수용액에 99% 이상의 순도를 가지는 산소가스를 1.0 L/min 조건으로 수용액에 통과시켜 탈기실험을 수행하였다. 각 시료를 10°C, 20°C 그리고 30°C에서 각각 10 min, 20 min, 30 min 그리고 40 min 간격으로 시행하였으며 탈기 처리 후 TOC, COD의 성분 변화를 측정하였다.

#### 2.2.3. 오존 산화반응

실험농도 조건으로  $9.87 \times 10^{-3}$  M 농도의 MTBE 수용액에

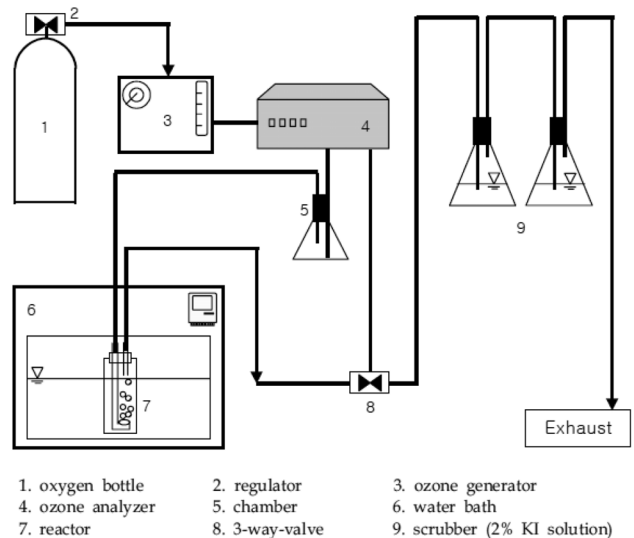


Fig. 2. Schematic diagram of ozone reactor.

99% 이상의 순도를 가지는 산소를 사용하여 발생시킨 오존 농도를 주입하여 오존산화반응 실험을 수행 한 후 동일 조건에서 실험한 탈기 분율을 보정하였다. 각 시료를 10℃, 20℃ 그리고 30℃에 대한 각각 10 min, 20 min, 30 min 그리고 40 min 동안 오존산화 반응 후 pH, BOD, COD 그리고 TOC의 성분 변화를 측정하였고, 시간 변화에 따른  $\ln(COD/COD_0)$ 로부터 반응속도상수를 구하고 활성화 파라미터를 계산하였다.

2.2.4. 반응후 시료 성분분석

(1) pH

pH 분석은 Orion co. 3STAR를 사용하여 측정하였다.

(2) BOD

BOD (Biochemical Oxygen Demand)는 수질오염분석방법인 Standard Method에 따라 분석하였다.

(3) COD

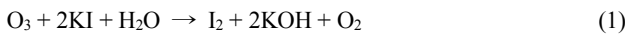
COD (Chemical Oxygen Demand)는 수질분석오염분석방법인 Standard Method에 따라 분석하였다.

(4) TOC

TOC 분석은 Shimadzu co., TOC-V CPH를 사용하여 측정하였다.

2.2.5. 잉여오존처리

폐 오존은 2% KI용액이 든 2개의 스크리버를 통과한 후 대기 중으로 배출시켰다. 그 속에 포함된 KI용액은 식 (1)에 따라 오존과 반응한다.



KI 용액의 발색도에 따라 대기 중으로의 폐 오존 배출 여부를 확인하였다. 또한 지시약으로 전분의 존재 하에 표준 티오황산나트륨으로 적정하였다.

3. 결과 및 고찰

MTBE 반응용액에 오존가스를 주입시키면 탈기 및 오존산화반응이 동시에 진행되고 COD를 측정하여 전체 반응의 변화를 계산할 수 있다. MTBE 용액에 순수산소를 통과시키면 MTBE가 탈기되어 용액 중의 농도가 변화되므로 동일조건에서 병행하여 실시 된 탈기 실험 결과를 얻을 수 있으며 전체 반응 및 탈기 실험 결과로부터 오존산화반응이 일어나는 반응용액의 농도를 COD 및 TOC로 변환할 수 있다. 오존산화에 의한 MTBE의 화학적 성분 및 생물학적 특성의 변화를 알아보기 위하여 10℃, 20℃ 그리고 30℃에서 가스 농도 및 주입량을 일정하게 유지하면서 pH, BOD, COD 및 TOC 등의 농도를 측정하고 비교 검토하였다.

3.1. MTBE의 탈기

3.1.1 질량 전달률(N) 결정

오존산화반응의 진행시 반응기에 오존을 포함한 기체가 통과하면 휘발성이 큰 MTBE가 증발되어 탈기된다. 일정 시간 변화에 따라 증발 제거된 MTBE 질량 균형 농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q_G \int_0^t (C_{G,i} - C_{G,o}) dt = C_L V_L \quad (2)$$

$Q_G$ 는 용액을 통과한 기체량,  $C_L$ 은 용액의 농도,  $C_{G,i}$ 와  $C_{G,o}$ 는 기체 통과시 전과 후의 농도, 그리고  $V_L$ 은 용액의 부피이다. 그러므로 임의의 시간  $t$ 에서 질량전달률은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_t = \frac{C_{L,t+\Delta t} - C_{L,t-\Delta t}}{2\Delta t} V_L \quad (3)$$

질량 전달률은 실험조건에 따라 많은 차이가 존재하므로 MTBE에 오존이 포함되지 않은 순수 산소가스를 통과시키는 실험을 실시하고 농도를 TOC 및 COD로 측정하였으며 MTBE 증발 제거량을 계산하였다.

10℃에서 40분 동안 증발 제거된 후 MTBE 농도는 초기 농도의 74%로 나타났다. 20℃ 그리고 30℃에서 각각 63%,

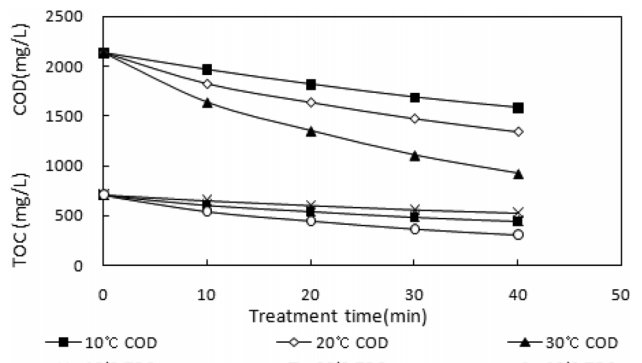


Fig. 3. Plot of COD and TOC versus time during the stripping of MTBE in solution.

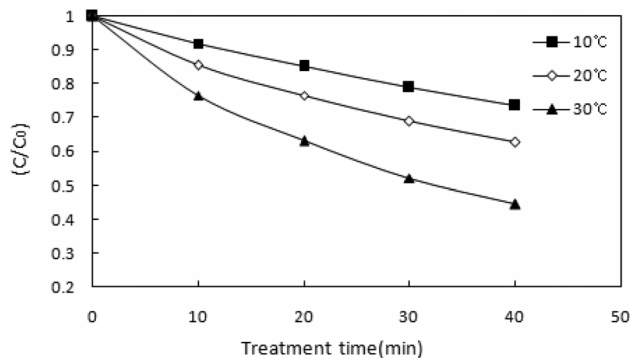


Fig. 4. Plot of C/C0 versus time during the stripping of MTBE in solution.

43%로 감소하여 MTBE가 탈기되는 질량 전달량은 온도가 높을수록 효율이 높게 나타났다. 온도 변화에 따른 반응 용액의 COD와 TOC의 변화를 Fig. 3에 나타내었으며 C/C<sub>0</sub> 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그리고 MTBE 성분 농도 9.87×10<sup>-3</sup> M의 COD, TOC 값은 각각 2,135 mg/L, 706.1 mg/L의 결과로부터 MTBE 농도를 환산하여 식 (3)의 관계에서 질량 전달률을 구하였다. 10℃, 20℃ 그리고 30℃에서 MTBE의 질량전달률은 각각 0.99×10<sup>-6</sup> mol/sec, 1.24×10<sup>-6</sup> mol/sec, 1.68×10<sup>-6</sup> mol/sec로 나타났다.

### 3.2. MTBE의 오존산화 반응

일반적으로 오존 산화반응 경로는 오존에 의한 직접산화와 OH 라디칼에 의한 라디칼 산화가 포함되어 있다.

Bailey와 Lerdal에 의하면, 에테르에 대한 오존의 초기 공격은 두 가지 타입이 일어나고 hydrotrioxide 중간체가 형성된다. 1,3-이중 극자 삽입은 에테르 그룹으로부터 alpha 위치에 있는 가장 작은 산성의 수소에 의해서 활성화되는 것이 가장 중요하고, 에테르분자내의 산소와 오존의 배위에 의한 초기 산화는 공명 안정화 된 carbanion이 포함될 때 가능하며, 또한 경쟁 반응으로 오존과 산소를 모두 포함하고 있는 적응 라디칼 체인 프로세스가 일어날 수 있다고 발표하였다.<sup>26,27)</sup>

MTBE의 오존산화 반응에서 초기 OH 라디칼의 MTBE 공격은 methoxy 그룹이나 세 개의 methyl 그룹에서 일어날 수 있다. 탄소 중심라디칼은 peroxy 라디칼을 형성하는 다른 중간체로 되는 이분자 반응을 통해서 산소의 부가 후에 발생한다. 이러한 반응 경로에서 *tert*-butyl formate (TBF), *tert*-butyl alcohol (TBA), acetone (AC), 그리고 formaldehyde (FA)가 발생된다. OH 라디칼이 methyl 그룹을 공격하는 제 2 가능 경로는 2-methoxy-2-methylpropionaldehyde (MMP), methyl acetate (MA), AC, 그리고 FA의 생성을 일으킨다. TBA의 분해는 AC, hydroxyisobutyric acid (HiBA), FA를 생성한다.<sup>28)</sup> 이와 같은 반응생성물 경로를 Fig. 5에 표시하였다. MTBE의 오존화 반응이 진행되는 동안 생성되는 이러한 중간생성물의 생성은 중성(pH 6.3)조건에서 반

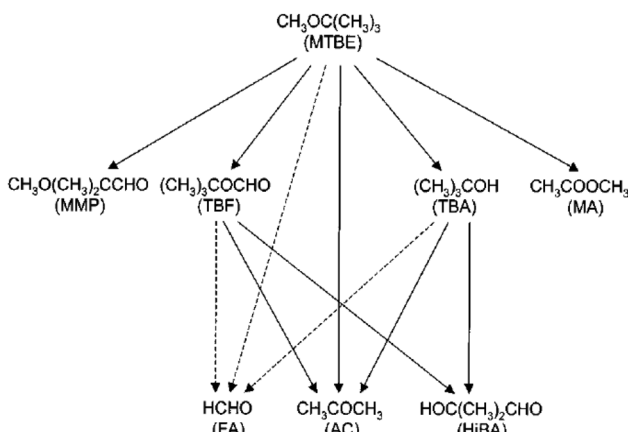


Fig. 5. MTBE degradation and formation of degradation product.

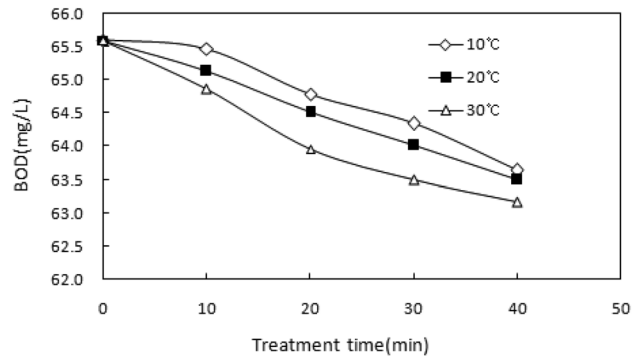


Fig. 6. BOD during the ozonation of MTBE.

응결과 pH에 크게 영향을 주지 않는 것으로 본 실험결과 나타났다.

MTBE 9.87×10<sup>-3</sup> M의 BOD는 65.6 mg/L이다. 10℃에서 40분 동안 오존에 의한 산화반응 처리 후 반응 용액의 BOD는 63.6 mg/L 이고 20℃와 30℃에서도 10℃와 거의 차이가 없이 각각 63.5 mg/L, 63.2 mg/L로 나타났다. BOD 제거율은 3.2% 정도로 적은 변화를 나타내었다. MTBE가 오존과 반응하여 나타나는 BOD 변화의 측정치를 각 분해 온도별로 Fig. 6에 나타내었다.

MTBE 9.87×10<sup>-3</sup> M의 COD 값은 2,135 mg/L 이다. 10℃에서 40분 동안 오존산화 반응 후 2,008 mg/L이고 20℃와 30℃에서도 10℃와 마찬가지로 각각 1,958 mg/L, 1,893 mg/L로 감소하였다. 10℃, 20℃ 그리고 30℃에서의 오존 처리 후 제거율이 각각 5.9%, 8.3% 그리고 11.3%로 나타났으며 온도가 높을수록 제거율이 높게 나타났다. 이는 온도가 높을수록 반응 속도가 증가함을 알 수 있다. MTBE가 오존과 반응하여 COD변화를 Fig. 7에 나타내었다.

Shiyun 등의 연구<sup>25)</sup>에서는 미생물 처리 가능 지수로서 BOD/COD값을 0.15와 비교해 볼 때 MTBE의 오존산화결과 BOD/COD값이 0.03을 나타내고 있으므로 미생물 처리가 매우 어려운 것으로 판단할 수 있다.

MTBE 9.87×10<sup>-3</sup> M의 TOC 값은 706.1 mg/L이다. 10℃에서 40분 동안 오존산화반응 처리 후 680.7 mg/L이고 20℃, 30℃에서 동일한 조건하에 처리 후 각각 660.3 mg/L, 644.7 mg/L로 감소하였다. MTBE가 오존과 직접 반응하여 유기탄소를 분해함에 따라 분해도가 증가됨을 알 수 있으며, 온

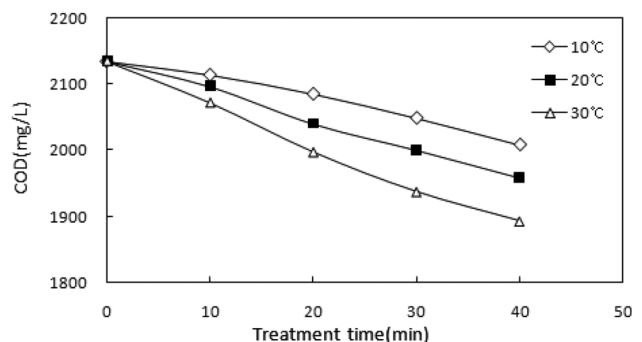


Fig. 7. COD during the ozonation of MTBE.

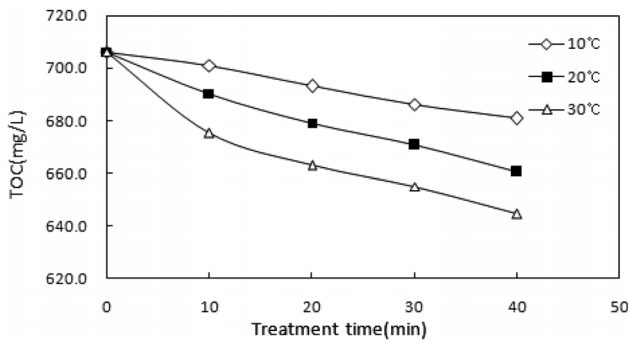
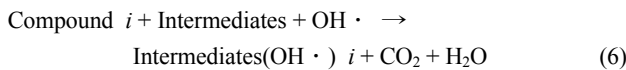
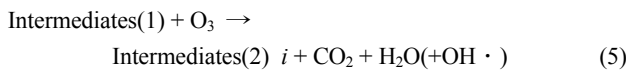
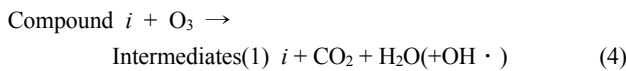


Fig. 8. Total organic carbon (TOC) during the ozonation of MTBE.

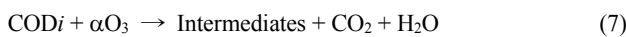
도가 높으면 반응 속도는 증가함을 알 수 있다. MTBE의 실험결과 나타나는 TOC변화를 Fig. 8에 나타내었다.

### 3.3. MTBE의 오존산화 반응속도상수

본 연구에서는 Shiyun등의 COD 제거율에 기초한 반응속도식을 적용하여 반응속도론적 연구를 수행하였다.<sup>25)</sup> 오존산화반응 동안 화합물들은 많은 중간생성물(intermediate)을 생성시킨다. 이것은 단순히 오존분자에 의한 산화반응이 아닌 OH 라디칼은 초기화합물과 모든 중간생성물과 반응하며, 최종생성물로 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 생성된다. 이 반응을 식 (4)~(6)에 나타내었다.



식 (6)의 반응으로 화합물 *i*의 농도와 모든 중간생성물은 COD<sub>*i*</sub>에 의해 표현될 수 있으며, 식 (7)에 나타내었다.



오존산화반응에서 화합물 *i*와 모든 중간체를 포함한 반응물의 종합적인 반응속도가 유사 1차 반응으로 진행된다면 식 (8)이 된다.

$$\ln(\text{COD}_i/\text{COD}_{i0}) = -k_{\text{COD},i} t \quad (8)$$

MTBE의 오존분해 속도상수를 결정하기 위하여 시간변화에 따른  $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$ 를 도시한 결과 좋은 직선관계로 나타났기 때문에 유사 1차 반응으로 진행됨을 확인하였다. 이와 같은 방법으로  $\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ 를 도시한 결과 유사 1차 반응으로 진행됨을 확인하였다.  $k_{\text{COD}}$ 와  $k_{\text{TOC}}$ 를 Table 1에

Table 1. *k* for the ozonation of MTBE

| Temperature | $k_{\text{COD}} \times 10^5, \text{sec}^{-1}$ | $k_{\text{TOC}} \times 10^5, \text{sec}^{-1}$ |
|-------------|---|---|
| 10°C        | 2.86  | 1.57  |
| 20°C        | 3.75  | 2.72  |
| 30°C        | 5.03  | 3.52  |

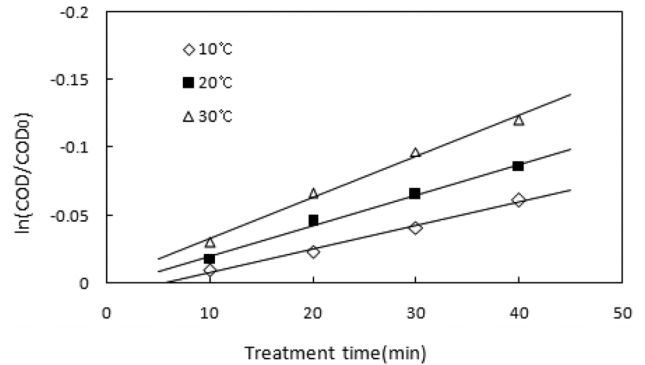


Fig. 9. The relationship between  $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$  and ozonation time of MTBE.

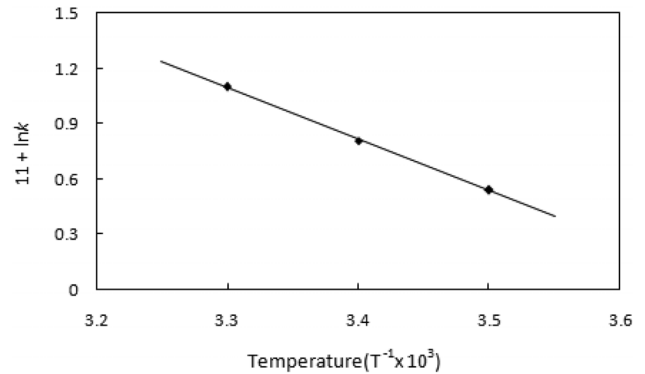


Fig. 10. A plot of  $\ln k$  versus  $1/T$  for the ozonation of MTBE.

나타내었다. Fig. 9에 오존의 분해 시간에 대한 MTBE의  $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$ 를 도시하여 나타냈으며 온도에 따른  $\ln k$ 를 Fig. 10에 나타내었다.

Graham 등의 MTBE의 지표수 오존산화반응 연구에서는  $k_{\text{MTBE}} = 0.0619 \text{ sec}^{-1}$ 의 결과를 얻었다.<sup>29)</sup> 본 연구 결과 반응속도  $k_{\text{COD}}$ 는 모체분자 MTBE와 중간 생성물의 농도를 COD로 측정하여 반응 속도상수를 구한 것이고, Graham 등의 연구에 제시된  $k_{\text{MTBE}}$ 는 MTBE 모체분자 잔존농도를 측정하여 반응속도 상수를 구한 값이므로 값의 차이를 나타내고 있다. Reynoldo 등은 TiO<sub>2</sub> 광분해 반응연구에서  $k_{\text{MTBE}} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 의 결과를 얻었으며,<sup>30)</sup> Safarzadeh-Amiri의 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 MTBE처리연구에서는  $2.0 \sim 4.4 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 의 연구결과를 얻었다.<sup>31)</sup> 그리고 Hu 등은 다양한 농도 조건에서 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $0.90 \sim 2.10 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ , UV/TiO<sub>2</sub>  $2.45 \sim 2.97 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 의 연구결과를 얻었다.<sup>32)</sup> MTBE의 고도산화법에 대한 반응속도는 실험 농도 및 조건에 의해 크게 좌우된다. 또한 MTBE는 휘발성이 매우 크므로 물질의 특성을 고려하여 반응속도를 연구해야 할 것으로 판단된다. 그리고 실험결과를 적절한 처리 방법 및 처리 장치의 설계에 적용하기 위해서는

**Table 2.** Activation parameter of MTBE

| Parameter                                       | $k_{\text{COD}}$ | $k_{\text{TOC}}$ |
|---|------------------|------------------|
| $E_a$ (kcal · mol <sup>-1</sup> )               | 4.80             | 6.92             |
| $\Delta H^\ddagger$ (kcal · mol <sup>-1</sup> ) | 4.21             | 6.34             |
| $\Delta S^\ddagger$ (e · u)                     | -0.057           | -0.058           |
| $\Delta G^\ddagger$ (kcal · mol <sup>-1</sup> ) | 21.51            | 23.92            |

모체분자, 중간체가 포함된 반응물질의 농도 함수 변화에 기초한 난분해성 물질들의 분해 반응에 관한 연구결과들이 종합적으로 검토되어야 할 것이다.

### 3.4. MTBE의 오존분해 활성화 파라미터

10°C, 20°C 그리고 30°C에서 구한 각각의 반응속도 상수로부터 Arrhenius 식 (9)을 사용하여 활성화 에너지( $E_a$ )를 계산하였으며, 활성화 엔탈피( $\Delta H^\ddagger$ ), 활성화 엔트로피( $\Delta S^\ddagger$ ) 및 활성화 자유에너지( $\Delta G^\ddagger$ )는 다음 식 (10)~(12)에 의하여 계산하였다.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T \quad (10)$$

$$\ln A = 1 + \ln \frac{k_b \cdot T}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (11)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (12)$$

여기서  $k_b$ 는 Boltzman 상수( $1.380 \times 10^{-16}$  erg · deg<sup>-1</sup>),  $h$ 는 Plank 상수( $6.624 \times 10^{-27}$  erg · sec) 그리고  $R$ ( $1.987$  cal · mole<sup>-1</sup> · deg<sup>-1</sup>)은 기체상수를 나타낸다. 온도변화에 따른 반응속도로부터 활성화 파라미터를 계산하여 Table 2에 나타내었다.

## 4. 결론

본 연구에서는 가솔린의 연료 성능 개선 첨가제로 널리 사용되어 대기, 지표수, 지하수 등 오염물질로 관심이 집중되고 있는 MTBE에 대하여 연구하였다. 20°C에서 MTBE를 순수산소와 오존에 각각 반응시켜 나타난 결과와 수용액에 오존가스를 주입하여 온도 및 시간변화에 따른 증발 제거 및 오존산화분해 반응속도에 관하여 연구한 결과는 다음과 같았다.

1) 탈기를 통하여 증발 제거된 MTBE의 농도는 초기농도의 63%로 감소하였다. 그리고 MTBE의 성분 농도를 계산하여 질량 전달률을 구한 결과  $1.24 \times 10^{-6}$  mol/sec로 나타났다.

2) MTBE의 오존산화 반응에서 MTBE  $9.87 \times 10^{-3}$  M의 실험온도 20°C에서 TOC는 706.1 mg/L에서 660.3 mg/L로 감

소하였고 COD는 2,135 mg/L에서 1,958 mg/L로 TOC보다 현저하게 감소하였다. MTBE의 BOD/COD 분석 결과 생분해성 물질로의 변화가 적음을 알 수 있다.

3) MTBE의 오존 산화반응 후 시간에 따른  $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$ 의 변화를 이용하여  $k_{\text{COD}}$ 를 구한 결과 10°C, 20°C 그리고 30°C에서 구한 반응속도 상수 값은 각각  $2.87 \times 10^{-5}$  sec<sup>-1</sup>,  $3.75 \times 10^{-5}$  sec<sup>-1</sup> 그리고  $5.03 \times 10^{-5}$  sec<sup>-1</sup>로 나타났다. 같은 방법으로  $k_{\text{TOC}}$ 를 구한 결과  $1.57 \times 10^{-5}$  sec<sup>-1</sup>,  $2.72 \times 10^{-5}$  sec<sup>-1</sup>,  $3.52 \times 10^{-5}$  sec<sup>-1</sup>로 나타났다.

4)  $k_{\text{COD}}$ 로부터 구한 활성화 에너지는 4.80 kcal · mol<sup>-1</sup>, 활성화 엔탈피는 4.21 kcal · mol<sup>-1</sup>는 활성화 엔트로피는 -0.057 (e · u), 활성화 자유에너지는 21.51 kcal · mol<sup>-1</sup>로 나타났으며  $k_{\text{TOC}}$ 로부터 구한 활성화 에너지는 6.92 kcal · mol<sup>-1</sup>, 활성화 엔탈피는 6.34 kcal · mol<sup>-1</sup>, 활성화 엔트로피는 -0.058 (e · u), 활성화 자유에너지는 23.92 kcal · mol<sup>-1</sup>로 나타났다.

**KSEE**

## 참고문헌

1. Achten, C., Kolb, A. and Püttmann, W., "Methyl tert-butyl ether (MTBE) in river and wastewater in Germany- 1," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(17), 3652~3661(2002).
2. Deeb, R. A., Chu, K. H., Shih, T., Linder, S., Suffett, I., Kavanaugh, M. C. and Alvarez-Cohen, L., "MTBE and other oxygenates: environmental sources, analysis, occurrence, and treatment," *Environ. Eng. Sci.*, **20**(5), 433~447(2003).
3. [http://www.me.go.kr/dev/board/download.jsp?id=notice\\_02&idx=158728&file=bodo070614A.hwp](http://www.me.go.kr/dev/board/download.jsp?id=notice_02&idx=158728&file=bodo070614A.hwp), 환경부 보도자료(2007).
4. Wu, X. and Liu, J., "Production of new specification motor gasoline," *Petroleum process. Petrochem.*, **32**(9), 49~52(2001).
5. Davidson, J. M. and Creek, D. N., "Using the gasoline additive MTBE in forensic environmental investigations," *Environ. Forensics*, **1**(1), 31~36(2000).
6. Hartley, W. R., Englande, Jr. A. J. and Harrington, D. J., "Health risk assessment of groundwater contaminated with methyl tertiary butyl ether (MTBE)," *Water Sci. Technol.*, **39**(10-11), 305~310(1999).
7. Squillace, P. J., Zogorski, J. S., Wilber, W. G. and Price, C. V., "Preliminary assessment of the occurrence and possible sources of MTBE in groundwater in the United States," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(5), 1721~1730(1996).
8. Sufliata, J. M. and Mormile, M. R., "Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface," *Environ. Sci. Technol.*, **27**(5), 976~978(1993).
9. Keller, A., Froines, J., Koshland, C., Reuter, J., Suffett, I. and Last, J., "Health and environmental assessment of MTBE : Report to the Governor and Legislature of the State of California as Sponsored by SB 521," Volume II: human health effects: Davis, CA, University of California Toxic Substances Research & Teaching Program(1998).
10. Garrett, P., Moreau, M. and Lowry, J. D., "MTBE as a ground

- water contaminant,” Proc. Third National Conf. on Petroleum Hydrocarbons and Groundwater, National Water Well Association, Dublin, Ohio(1986).
11. Barreto, R. D., Gray, K. A. and Anders, K., “Photocatalytic degradation of methyl-*tert*-butyl ether in TiO<sub>2</sub> slurries: A proposed reaction scheme,” *Water Res.*, **29**(5), 1243~1248 (1995).
  12. Bolduc, L. and Anderson, WA., “Enhancement of biodegradability of model wastewater containing recalcitrant or inhibitory chemical compounds by photocatalytic preoxidation,” *Biodegradation*, **8**(4), 237~249(1997).
  13. Adams, C. D., Cozzens, R. A. and Kim, B. J., “Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols,” *Water Res.*, **31**(10), 2655~2663(1997).
  14. Kommüller, A. and Weismann, U., “Continuous ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions and biodegradation of oxidation products”, *Water Sci. Technol.*, **40**(4-5), 107~114(1999).
  15. Beltran, F. J., Garcia-Araya, J. F. and Alvarez, P. M., “Wine distillery wastewater degradation. I. Oxidative treatment using ozone and its effect on the wastewater biodegradability,” *J. Agric. Food Chem.*, **47**(9), 3911~3918(1999).
  16. Beschkov, V., Bardarska, G., Gulyas, H. and Sekoulov, I., “Degradation of triethylene glycol dimethyl ether by ozonation combined with UV irradiation or hydrogen peroxide addition,” *Water Sci. Technol.*, **36**(2-3), 131~138(1997).
  17. Ito, K., Jian, W., Nishijima, W., Baes, AU., Shoto, E. and Okada, M., “Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents,” *Water Sci. Technol.*, **38**(7), 179~186(1998).
  18. Djongalic, J. and Levec, J., “Does the catalytic wet oxidation yield products more amenable to biodegradation,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **L1**(L1~5) (1998).
  19. Kitis, M., Adams, C. D. and Daigger, G. T., “The effect of Fenton’s reagent treatment on the biodegradability of nonionic surfactants: laboratory studies and economic analysis,” *Water Res.*, **33**(11), 2561~2568(1999).
  20. Chamarro, E., Marco, A. and Esplugas, S., “Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability,” *Water Res.*, **35**(4), 1047~1051(2001).
  21. Kitis, M., Adams, C. D., Kuzhikannil, J. and Daiger, G. T., “Effects of ozone/hydrogen peroxide pretreatment on aerobic biodegradability of nonionic surfactants and polypropylene glycol,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**(11), 2305~2310(2000).
  22. Yeber, C. M., Rodriguez, J., Baeza, J., Freer, J., Zaror, C., Duran, N. and Mansilla, H. D., “Toxicity abatement and biodegradability enhancement of pulp mill bleaching effluent by advanced chemical oxidation,” *Water Sci. Technol.*, **40**(11-12) 337~342(1999).
  23. Adams, C. D. and Kuzhikannil, J. J., “Effect of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> preoxidation on aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants,” *Water Res.*, **34**(2), 668~672(2000).
  24. Clarke, N. and Knowles, G., “High purity water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV radiation,” *Effluent and Water Treatment Journal*, **22**, 335~341(1982).
  25. Shiyun, Z., Xuesong, Z. and Daotang, L., “Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solution. Part II Relationships of COD, TOC removal and frontier orbital energies,” *Water Res.*, **37**(5), 1185~1191(2003).
  26. Bailey, P. S. and Lerdal, D. A., “Ozonation of nucleophiles. 10. Ether,” *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5820(1978).
  27. Erickson, R. E. and Hansen, R. T., “Mechanism of ozonation reactions. III. Ethers,” *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6777(1968).
  28. Juan, L. A., Stefan, B. H., Torsten, C. S., Marc, J. F. Suter, and Urs von Gunten, “MTBE Oxidation by Conventional Ozonation and the Combination Ozone/Hydrogen Peroxide: Efficiency of the Processes and Bromate Formation,” *Environ. sci. Technol.*, **35**(21), 4252~4259(2001).
  29. Graham, J. L., Striebich, R., Patterson, C. L., Radha Krishnan, E. and Haught, R. C., “MTBE oxidation byproducts from the treatment of surface waters by ozonation and UV-ozonation,” *Chemosphere*, **54**(7), 1011~1016(2004).
  30. Reynaldo, D. Barreto, Kimberly A. Gray and Kirista Anders, “Photocatalytic degradation of methyl-*tert*-butyl ether in TiO<sub>2</sub> slurries: A proposed reaction scheme,” *Water Res.*, **29**(5), 1243~1248(1995).
  31. Safarzadeh-Amiri A., “O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of methyl-*tert*-butyl ether (MTBE) in contaminated waters,” *Water Res.*, **35**(15), 3706~3714(2001).
  32. Hu, Q., Zhang, C., Wang, Z., Chen, Y., Mao, K., Zhang, X., Xiong, Y. and Zhu, M., “Photodegradation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>,” *J. Hazard. Mater.*, **154**(1-3), 795~803(2008).