

Methyl *tert*-Butyl Ether 오염 지하수 처리를 위한 실험실 규모 초음파 분해 시스템 연구

김희석 · 양인호 · 조현조 · 허남국* · 정상조†

육군사관학교 건설환경학과

*육군3사관학교 화학환경학과

A Study on the Laboratory Scale Ultrasound Treatment System for Methyl *tert*-Butyl Ether Polluted Groundwater

Heeseok Kim · Inho Yang · Hyeonjo Cho · Nam Guk Her* · Sangjo Jeong†

Department of Construction Engineering and Environmental Sciences, Korea Military Academy

*Department of Chemistry and Environmental Sciences, Korea Army Academy at Young-Cheon

(Received 27 January 2010, Revised 25 June 2010, Accepted 1 July 2010)

Abstract

A series of experiments with a laboratory scale ultrasound treatment system for MTBE polluted groundwater was performed to increase the efficiency of MTBE degradation in groundwater. This study evaluated several factors to increase the efficiency of MTBE treatment for artificial and natural groundwater. The treated volume of groundwater, ultrasound frequency and power, and pollutant concentrations have been changed to evaluate its effects on the degradation efficiency of MTBE in batch and continuous flow reactor. For the specific experimental conditions on this paper, MTBE degradations are more efficient at 580 kHz than those at 1 MHz. The efficiency of MTBE degradation is proportional to the intensity of ultrasound power per unit volume of MTBE polluted groundwater. The concentration of ions in groundwater does not much affect the efficiency of MTBE degradation. The 1st order degradation constant of MTBE for different power per unit volume at 580 kHz shows linear relationship at same concentration. The 1st order degradation constant for 0.1 mM MTBE solution is higher than that for 1 mM MTBE solution. These experimental results could be helpful to seek optimal conditions for relatively large volume of polluted groundwater treatment.

keywords : Degradation, Frequency, Groundwater, MTBE, Ultrasound

1. 서론

MTBE(methyl *tert*-butyl ether)는 옥탄가를 높여 차량의 주행성능을 향상시키고 완전 연소를 도와 대기오염을 저감시키는 가솔린 첨가제로 1970년대 후반부터 사용되고 있다. 1990년대 초반 이후에는 미국뿐만 아니라 유럽 등지에서 광범위하게 사용되었지만 1995년 미국 캘리포니아 주 샌타모니카 시의 식수용 우물에서 MTBE가 검출된 이후 오염물질로 관심이 증대되고 있다(The California MTBE Research Partnership, 2004). 미국 환경청은 MTBE를 인체에 심각한 위해를 줄 수 있는 물질로 규정하고 오염물질후보군(Contaminant Candidate List, CCL)에 포함시켜 지속적으로 조사를 하고 있으며(USEPA, 2008), 불쾌한 맛과 냄새로부터 공공의 건강을 보호하기 위한 먹는물 권고기준을 $2.27 \times 10^{-4} \sim 4.54 \times 10^{-4}$ mM로 규정하고 있다(USEPA, 1997). 맛과 냄새는 개인차가 큰 요소로 박용하 등(2002)은 문헌 연구를 통해 대상 집단, 물의 염소 함유량, 온도 등에 따라

MTBE의 맛과 냄새의 인지 한계치를 $2.84 \times 10^{-5} \sim 7.71 \times 10^{-3}$ mM로 판단하였다.

우리나라에서는 특정 지점의 지하수에서 0.038 ~ 0.133 mM의 고농도 MTBE가 검출되었고(박용하 등, 2002), 환경부(2007)가 2차례(1차, 2005~2006, 2차 : 2006~2007) 실시한 MTBE 조사결과에 따르면 1차 조사에서 413개소 주유소 지하수 중 평균농도 1.30×10^{-4} mM의 MTBE가 검출되었고, 2차 조사에서는 MTBE가 고농도(평균농도 2.22×10^{-3} mM)로 검출된 주유소 3곳의 주변지역 지하수에서 오염원이 비슷한 BTEX에 비해 쉽게 확산되는 것을 확인할 수 있었다. 우리나라는 연료에 MTBE를 약 6~8%(부피비) 가량 첨가하고 있고(류성필 등, 2004), 연간 70만 톤 이상 생산하고 있다(한국석유화학공업협회, 2008). 따라서 MTBE에 의한 토양 및 지하수 오염 추세는 계속 증가할 것이며, 사회적으로 더욱 심각한 환경 문제로 떠오를 것으로 판단된다.

오염 지하수의 MTBE를 제거하기 위해 최근 초음파를 이용한 처리방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 초음파를 이용한 처리방법은 대상에 직접 에너지가 전달되므로 에너지 효율적이고 처리 과정 후 잔여 처리물이 남지 않는 등

† To whom correspondence should be addressed.
sangjoj@kma.ac.kr

의 장점을 가지고 있지만 오염물질의 특성·농도·부피, 반응조의 크기, 그리고 초음파 주파수·출력 등 다양한 변수들에 의해 영향을 받기 때문에 효율적인 운전인자를 찾기가 쉽지 않다. 지금까지 대부분의 실험들이 horn type, bath type의 초음파 장치를 이용한 소규모 용량으로 case by case로 진행(김희석 등, 2009; 모세영 등, 1999; Bertelli and Selli, 2004; Neppolian et al., 2002)되어 왔기 때문에 많은 양의 오염 지하수를 짧은 시간 안에 처리하는데 한계가 있으며, 반응조의 크기를 증대한다거나 대규모의 양을 처리하기 위한 적정 운전인자를 확인하기가 제한되었다. 또한 실험실에서 증류수와 시약을 이용하여 실험하였으므로, 실제 지하수에 대한 현장 적용 여부도 불투명하다.

본 연구에서는 초음파를 이용한 처리방법의 현장 적용 가능 여부를 확인하기 위하여 실제 지하수를 이용하여 실험을 하였고, 많은 양의 오염지하수를 효율적으로 처리하기 위하여 기존의 bath type 반응조의 연속 처리 조건을 평가하였으며, 반응조의 크기 변화에 따른 분해 효율 변화 예측이 가능하도록 분해 효율 상관관계식을 제시하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 methyl *tert*-butyl ether(MTBE, 순도 99%), *tert*-butyl formate(TBF, 순도 >97%), *tert*-butyl alcohol(TBA, 순도 >99.3%), acetone(순도 >99%)은 Sigma Aldrich에서 구매하여 추가적인 처리 없이 증류수(Barnstead, USA)에 희석하여 사용하였다. 인공 지하수 제조에 사용한 CaSO₄, NaNO₃, CaCl₂, MgCl₂는 SAMCHUN pure CHEMICAL에서 구매하여 별도의 처리 없이 사용하였다. 현장 지하수는 경북 영천시 고경면에서 채취하였다. 우리나라 지하수에 함유된 이온의 평균 양은 Table 1에, 인공 지하수 제조에 사용된 시약의 종류와 양은 Table 2에 나타내었다. 반응기의 온도 변화는 Testo T-117 model(Testo, Germany)에 K-type probe를 사용하여 측정하였다.

2.2. 실험장치

본 연구에 사용된 초음파 시스템은 Fig. 1과 같이 크게 반응조, 발전기, 온도조절기, peristaltic pump로 구성되어 있다. Peristaltic pump의 사용유무에 따라 연속식 또는 회분식 시스템으로 운영가능하다. 반응조 및 반응조 덮개는 stainless steel 재질이며, 가로 15 cm, 세로 10 cm, 높이 20 cm(내부 부피 3,000 mL)의 bath type이다. 반응조 덮개와 반응조 사이에 실리콘 재질의 개스킷을 설치하였으며, 20개의 볼트와 너트를 이용하여 고정하였다. 반응조 덮개 상부에는 개폐가 가능한 게이트밸브를 2곳에 설치하였다. 중앙부에는 시료 추출구(sampling port)를 설치하여, 유리 재질 주사기와 stainless steel 재질 바늘을 이용하여 액상 시료를 채취하였으며, septum을 사용하여 기체상 시료의 유출입을 최소화하였다. 그리고 반응조 내부의 온도 측정을 위하여 온도계 센서를 반응조 게이트밸브를 통하여 삽입하고 파라핀(Whatman, UK)으로 밀봉하였다. Bath type 초음파 장치는 외부의 초음파 발전기에서 반응조 하단에 장착된 진동자로 에너지를 전달하여 초음파를 발생시키는 형태이며, 발전기는 UI-Tech, Korea에서 제작한 2 종류의 Hyper Sonic (580 kHz, 최대출력 400 Watt / 1 MHz, 최대출력 200 Watt)발전기를 사용하였다. 진동자는 가로 40 mm, 세로 135 mm의 disk type으로 반응조 하단 중앙부 2곳에 장착하였다. 발전기의 주파수는 580 kHz / 1 MHz로 고정되어있으나 출력은 최대 출력 범위 내에서 조정가능하다. 초음파 조사(照射) 시에는 반응조에서 열이 발생하므로 반응액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 외부에 설치된 온도 조절기(Eyela CA-1112, Japan)를 이용하여 반응조 외벽에 일정한 온도의 물을 순환시켰다.

2.3. 실험방법

본 실험에 사용된 시스템의 현장 적용성을 확인하기 위해 인공 지하수 및 현장 지하수에 대한 분해 효율을 확인하였으며, 다량의 오염지하수를 효율적으로 처리하기 위한 시스템을 구축하기 위해 다양한 조건을 주고 분해 효율을

Table 1. Annual survey on the status of groundwater (National Groundwater Information Management and Service Center, 2010)
(unit : mg/L)

Watershed	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	F ⁻	Cl ⁻
Nakdong river	41.5	25.7	2.1	10.7	130.4	16.5	47.3	24.3	0.4	-
Geum river	28.1	15.7	2.6	6.4	89.2	27.5	13.8	25	-	26.5
Seomjin river	22.3	15.6	2.6	5.3	86.3	17.3	8.2	13.5	0.1	16.8
Yeongsan river	30.3	17.8	2.3	5.5	70.2	11.4	14.4	16.1	0.1	24.8
Average	30.6	18.7	2.4	7.0	94.0	18.2	20.9	19.7	0.2	22.7

Table 2. Added reagents for artificial groundwater

Reagent	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Total addition
CaSO ₄	21	·	·	·	21	·	42
NaNO ₃	·	18	·	18	·	·	36
CaCl ₂	9	·	·	·	·	18	27
MgCl ₂	·	·	7	·	·	14	21
Sum	30	18	7	18	21	32	·

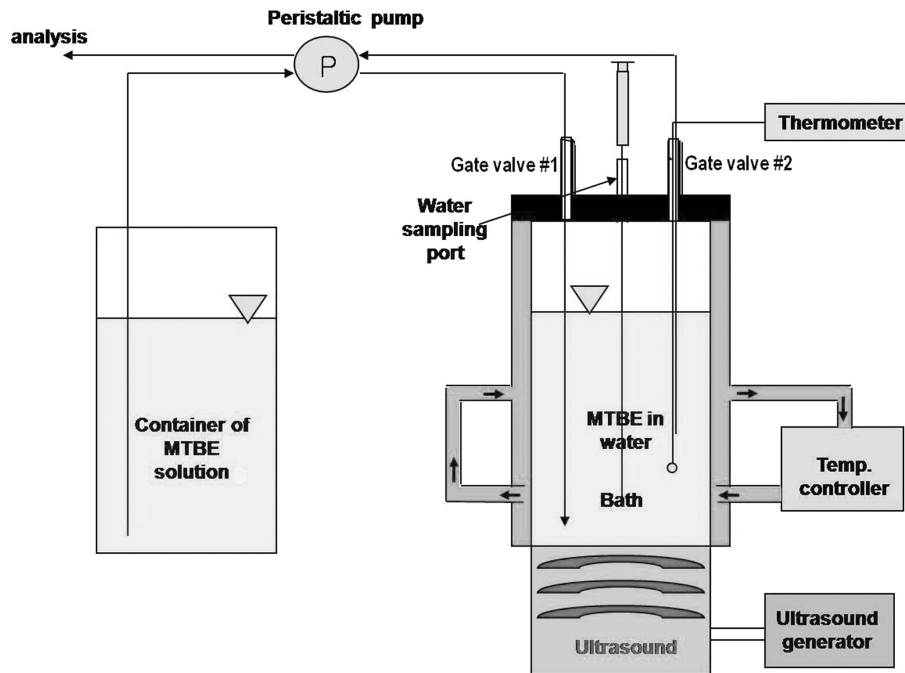


Fig. 1. Schematic diagram of ultrasound groundwater treatment system.

고찰하였다. 실험방법은 김희석 등(2009)에 자세히 기술되어 있으나, 간단히 요약하면 다음과 같다.

회분식 실험 시 반응조는 덮개를 이용하여 밀봉했고 제조한 MTBE 수용액 500 mL를 게이트 밸브를 통해 깔때기를 이용하여 반응조 내부로 신속히 주입 후 게이트 밸브를 잠그고 파라핀을 이용하여 추가 밀봉했다. 반응조 외벽으로 냉각수를 순환시키면서 반응조 내부 수용액의 초기 온도를 4~5°C로 조절하였다. 수용액이 안정화 되면 초음파 조사 전 1회, 초음파 조사 중 매 5분 간격으로 유리 주사기와 긴 바늘(needle 18 gage - 30 cm, Japan)을 이용하여 반응조 상부 시료 추출구를 통하여 약 4 mL의 시료를 채취하였다. 채취 후 septum 마개 부분은 파라핀으로 추가 밀봉하여 대기로의 MTBE 증발을 방지하였다. 채취한 시료는 2개의 2 mL GC sampling vial에 나누어 담은 후 2시간 이내에 농도 분석을 실시하였다.

연속식 실험에서도 반응조 덮개를 이용하여 밀봉했고, 내부 수용액의 부피를 150 mL, 250 mL, 500 mL, 1,000 mL로 변화시키며 분해 효율을 비교하였다. 20 L 용기에 준비한 1 mM MTBE 수용액을 peristaltic pump를 이용하여 반응조 상부 게이트 밸브 1을 통해 내부로 주입하였다. 동시에 별도의 peristaltic pump를 이용하여 반응조 상부 게이트 밸브 2를 통해 MTBE 수용액을 유출시켰다. 유입·유출수의 속도는 25 mL/min으로 고정하였다. 게이트 밸브와 이송 튜브, 수용액 저장 용기의 이음새는 파라핀으로 밀봉하여 MTBE 증발을 방지하였다. 시료에 초음파 조사없이 peristaltic pump만 가동하여 1시간 이후 유출수 튜브의 끝단에서 2 mL GC sampling vial 두 개를 준비하여 시료를 채취하였으며, 바로 밀봉 한 후 2시간 이내에 분석하였다. 이후 초음파를 조사하면서 5분 간격으로 동일한 방법으로

시료를 채취하여 분석하였다.

실험장치의 현장적용 가능성은 초음파 장치의 주파수 (580 kHz, 1 MHz) 및 출력(200, 400 Watt) 변화에 따른 분해 효율을 변화시키면서 그 영향을 분석하여 최적의 조건을 확인한 후, 제조한 인공 지하수 및 현장에서 직접 채취한 지하수에서의 MTBE 분해 효율을 분석하여 평가하였다. 또한 bath type 반응조의 부피를 증대시키지 않고 처리 용량을 증가시킬 수 있는 peristaltic pump를 이용한 연속식 시스템을 MTBE 수용액 처리에 적용하였다. 초음파 주파수 조건은 580 kHz로 고정하고 출력은 200 Watt, 400 Watt로 각각 조정하였다. 분해 효율을 평가하기 위해 반응조 내 수용액의 부피를 150, 250, 500, 1,000 mL로 조정하며 최적의 조건을 확인하였다. 마지막으로 단위 수용액 부피당 출력에 해당하는 분해 효율 예측식을 산정하기 위해 0.1 mM과 1 mM MTBE 두 가지 농도에 대해 수용액 부피를 250, 500, 950, 1,000, 1,500, 3,000 mL로, 초음파 출력을 100, 200, 320, 400 Watt로 조정하며 MTBE의 1차 분해상수를 분석하였다. 초음파를 이용한 수용액 MTBE 분해 실험은 모두 2회 이상 반복 실시하였다.

2.4. 분석방법

시료 중 MTBE의 양을 분석하기 위하여 autosampler (Agilent Technologies 7683B series injector)가 결합된 GC (gas chromatography, Agilent 7890A)를 사용하였다. GC 분석을 위한 칼럼은 SUPELCO 사의 SPB™-5 fused silica capillary column(30 m × 0.53 mm × 5 μm film thickness)을 사용하였다. GC의 오븐온도는 초기에 40°C에서 5분간 유지한 후 150°C까지는 10°C/min 비율로 온도를 상승시키고 150°C에서 4분간 유지하였다. 운반기체는 질소(99.999%)를

사용했고, 유속은 1 mL/min였다. 시료 주입구의 온도, 연결 부분의 온도, 이온원의 온도는 각각 280°C, 280°C, 300°C로 설정하였다. MTBE의 검출을 위하여 기체 중의 전하를 띤 입자의 농도에 비례하여 전기 전도도를 측정하는 Flame Ionization Detector(FID)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MTBE 검량선

검량선은 4가지 농도의 MTBE 표준용액(0.0467 mM, 0.0934 mM, 0.467 mM, 0.934 mM)에 대한 GC/FID의 반응값을 이용하여 산출하였다(Fig. 2). GC/FID의 반응값과 MTBE의 농도 사이의 상관계수 $R^2=0.9977$ 로 나타났다. 따라서 표준용액의 농도 범위(0.0467 mM ~ 0.934 mM)에서 GC/FID를 이용한 MTBE의 검출이 타당함을 의미한다.

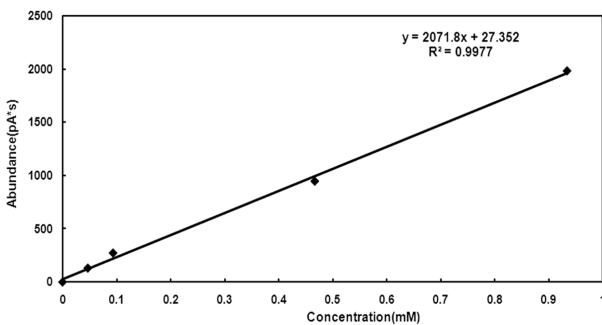


Fig. 2. Calibration curve for the MTBE solution by GC/FID.

3.2. 분해 효율 증가를 위한 주파수 및 출력 변화

Berlan 등(1994)은 초음파 주파수 변화에 따른 페놀 분해 실험에서 주파수 20 kHz에서는 120분이 지나도 거의 분해가 되지 않았으나, 541 kHz의 경우 100분 후에 거의 분해됨을 확인하였다. 김희석 등(2009)도 0.1 mM MTBE 수용액 초음파 분해 실험에서 주파수 28 kHz보다 580 kHz에서 분해 효율이 더 높음을 확인하였다. 즉, 동일한 출력조건에서 주파수가 증가할수록 효율은 증가하였다. 본 실험에서는 580 kHz보다 더 높은 주파수에서 분해 효율의 변화를 관찰하기 위하여 동일 출력 200 Watt에서 주파수 변화(580 kHz / 1 MHz)에 따른 1 mM MTBE 수용액의 분해 효율을 비교하였다. 초음파 조사 50분 후 최종 분해 효율은 580 kHz에서 81.6%, 1 MHz에서 67.7%였다(Fig. 3). 1차분해상수는 각각 0.0335 min^{-1} , 0.0219 min^{-1} 이었다. 본 실험에서는 사용 주파수를 580 kHz에서 1MHz로 증가시켰으나 오히려 분해 효율은 감소하였다. Ondruschka 등(2000)은 동일한 출력으로 200~3,000 kHz 범위에서 싱글 또는 다중 주파수로 조정하며 주파수 변화에 따른 MTBE의 분해 효율을 분석하였는데 주파수가 증가한다고 계속 분해효율이 상승하는 것이 아니라 일정 주파수부터는 효율이 감소함을 확인하였다. 그 이유에 대해 Ondruschka 등(2000)과 Koda 등(2003)은 주파수가 증가하면 cavitation 버블의 평균 크기가 감소하고, 생성·성장·붕괴 주기가 짧아지며, 거의 단일

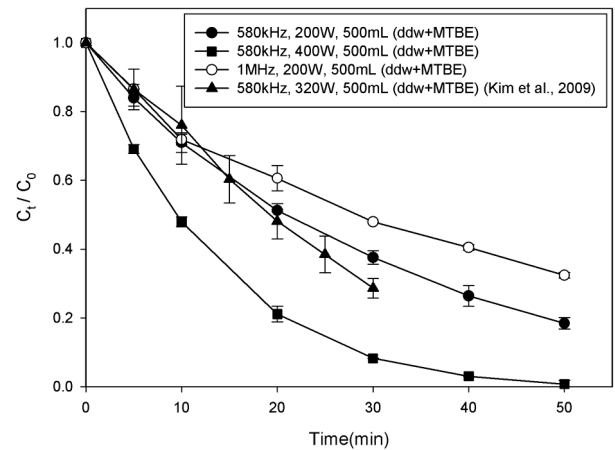


Fig. 3. The MTBE degradation by ultrasound with different power and frequency.

적으로 붕괴가 진행되어 cavitation 버블 내부의 온도와 압력을 증가시키는 한편, 주파수가 증가할수록 cavitation 생성을 위해 요구되는 출력이 증가하게 되어 동일 출력 하에서는 cavitation 버블의 수는 감소한다고 하였다. 즉, 주파수가 증가하면 분해 효율을 증가시키는 작용과 감소시키는 작용이 동시에 발생한다는 것이다. 따라서 오염물질별로 물질의 특성에 따라 최대분해효율이 나타나는 최적의 주파수가 있을 것으로 판단되며, MTBE의 경우 김희석 등(2009)의 결과와 본 실험 결과를 종합적으로 분석해볼 때 28 kHz, 580 kHz, 1 MHz의 주파수 범위에서 최적 주파수는 580 kHz임을 확인할 수 있었다.

출력 변화에 따른 MTBE 분해 실험에서 김희석 등(2009)은 0.1 mM MTBE 수용액에 대해 580 kHz 주파수에서 출력이 100, 200, 320 Watt로 증가하는 경우 출력의 크기에 비례하여 분해 효율이 증가하는 것을 관찰하였다. 모세영 등(1999)도 TCE와 벤젠에 대해 초음파의 출력(음향 강도)이 높을수록 분해 효율도 증가함을 확인하였다. 본 실험에서는 1 mM MTBE 수용액에 대해 580 kHz 주파수에서 출력을 200, 400 Watt로 조정하며 실험을 수행하였고, 그 결과를 김희석 등(2009)의 연구 결과와 비교하여 분석하였으며, 출력 200, 320, 400 Watt의 1차 분해상수 k_1 은 각각 0.0335 min^{-1} , 0.041 min^{-1} , 0.0861 min^{-1} 이었음을 확인하였다. 즉 초음파를 이용한 수용액상의 MTBE 처리 시 초기 농도나 주파수에 관계없이 출력이 증가하면 분해 효율도 증가함을 확인하였다. 이러한 결과는 초음파에 의한 다른 유류 오염 물질의 분해 과정에도 적용될 것으로 생각된다.

3.3. 인공 지하수에서의 MTBE 분해 효율

초음파를 이용하여 수용액상의 MTBE를 분해하는 실험은 변수를 최소화하기 위해서 대부분 증류수를 용매로 사용하였다. 그러나 chloride ion의 첨가(0.05~1 M)에 따라 MTBE의 분해 효율이 68~97%로 변화한다는 Siedlecka and Stepnowski(2006)의 연구와 같이 용매에 존재하는 다양한 성분이 초음파의 분해 효율에 영향을 미칠 수 있다. 특히 지하수는 다양한 이온 물질이 용해되어 있으므로, 실제 오

염된 지하수의 현장 처리를 위하여 초음파 시스템을 적용하기 위해서는 이온에 의한 초음파 분해 반응의 변화를 확인하는 것이 중요한 요소이다. 우리나라 지하수에 함유된 주요 이온의 종류 및 평균 농도는 Ca^{2+} 30 mg/L, Na^+ 18 mg/L, Mg^{2+} 7 mg/L, NO_3^- 18 mg/L, SO_4^{2-} 21 mg/L, Cl^- 32 mg/L이다(Table 1). 이를 바탕으로 현장 지하수와 유사한 인공 지하수를 만들기 위해 증류수 1 L당 CaSO_4 42 mg, NaNO_3 36 mg, CaCl_2 27 mg, MgCl_2 21 mg을 증류수에 첨가하여 인공 지하수를 제조하였다(Table 2). 추가적으로 극단적으로 이온이 녹아 있는 상태의 지하수 환경에서 초음파에 의한 MTBE 분해 효율을 확인하기 위하여 이온의 농도를 10배로 조정한 인공 지하수를 제조하였다. 제조한 인공 지하수를 용매로 하여 MTBE 수용액을 제조하고, 이에 대해 주파수 별(580 kHz, 1 MHz), 출력별(200 Watt, 400 Watt), 지하수 이온 농도별(1배, 10배)로 인자를 조정하여 분해 효율을 분석하여 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 먼저 주파수 580 kHz, 출력 200 Watt의 초음파를 50분간 조사하여 증류수를 용매로 제조한 MTBE 수용액과 인공지하수를 용매로 제조한 MTBE 수용액의 분해 효율을 각각 비교한 결과 최종 분해효율은 증류수 MTBE 수용액이 82.6%, 이온농도 1배인 인공 지하수 MTBE 수용액은 85.6%, 이온농도 10배인 인공 지하수 MTBE 수용액은 80.5%로 용매의 이온 농도는 MTBE 분해 효율에 크게 영향을 미치지 못하였다. 주파수 1 MHz, 출력 200 Watt의 초음파 조건에서는 증류수 MTBE 수용액은 67.7%, 이온농도 10배인 인공 지하수 MTBE 수용액은 60.2%의 MTBE 분해 효율을 나타내었다. 결과적으로 주파수 580 kHz, 출력 200 Watt 초음파 조건에서는 지하수의 이온농도(1배, 10배)가 초음파에 의한 MTBE 분해효율에 큰 영향을 미치지 않았다. 그러나 1 MHz 주파수에서는 지하수 이온농도(10배)가 MTBE 분해 효율에 다소 영향을 주었다. 따라서 평균적인 이온농도의 지하수 환경에서는 본 시스템에 의한 MTBE 분해 효율에 있어 큰 차이가 나지 않으나 이온농도가 극단적으로 높은 경우 초음파의 반응 효율이 다소 변화할 수 있음을 확인하였다.

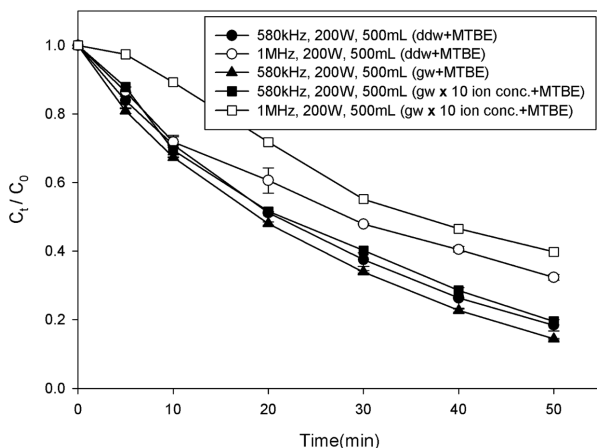


Fig. 4. The MTBE degradation by ultrasound with distilled water and artificial groundwater.

3.4. 현장 지하수에서의 MTBE 분해 효율

지하수는 주변의 환경과 오염물질의 종류에 따라 성상이 매우 다르기 때문에 실험실에서 인공적으로 제조한 지하수 시료는 현장 지하수를 100% 대체하지 못한다. 본 실험에서는 본 초음파 시스템이 현장 상황에서도 적용 가능한지 판단하기 위해 특정 지역의 현장 지하수를 용매로 사용하여 MTBE 수용액을 제조하였으며, 이 시료에 대한 초음파 분해 효율을 확인하였다. 실험 조건은 증류수 MTBE 수용액과 동일하며 주파수 580 kHz, 출력 400 Watt, 반응조 내 수용액 부피 500 mL로 고정하였다. 실험결과는 Fig. 5와 같다. 초음파 조사 50분 경과 후 최종 분해 효율은 증류수 MTBE 수용액과 현장 지하수 MTBE 수용액이 모두 97%로 동일하였다. 최종 효율뿐만 아니라 시간 변화에 따른 분해 속도의 변화도 매우 유사하였다. 따라서 이전 실험과 본 실험을 통하여 MTBE에 오염된 일반적인 현장 지하수에 대해 초음파에 의한 분해가 효율적으로 적용 가능하다는 것을 확인하였다. 그러나 지하수는 장소 및 주변 환경 요소에 의해 구성 성분 및 성상의 차이가 크고 MTBE에 오염된 지하수라면 다른 유류물질에도 오염 되었을 가능성이 크기 때문에 본 시스템이 항상 적용 가능한지에 대해서는 보다 다양한 연구가 필요하다.

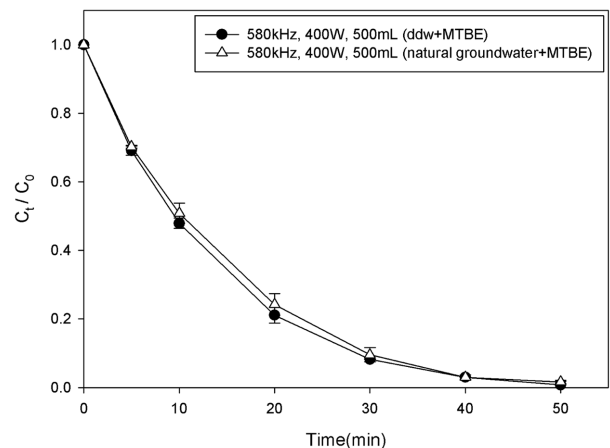


Fig. 5. The MTBE degradation by ultrasound with distilled water and natural groundwater.

3.5. 연속식 시스템에 의한 MTBE 분해 효율

본 실험에서는 bath type 반응조의 부피를 증대시키지 않고 처리 용량을 증가시킬 수 있는 peristaltic pump를 이용한 연속식 시스템을 MTBE 수용액 처리에 적용하였다. 초음파 조건은 주파수는 580 kHz로 고정하고 출력은 200 Watt, 400 Watt로 각각 조정하였다. 또한 분해 효율을 평가하기 위해 반응조 내 수용액의 부피를 150, 250, 500, 1,000 mL로 조정하며 최적의 조건을 확인하였다(Fig. 6). Asakura 등(2008)은 반응조 내 수용액의 부피에 따라 초음파의 효율이 달라진다고 보고한 바 있다. 가장 효율이 좋은 것은 출력 400 Watt, 내부 수용액의 부피를 150 mL의 조건으로 운영했을 때로 3분 이후부터 약 80~90%의 효율을 보여준다. 이는 580 kHz 400 Watt 150 mL 조건에서

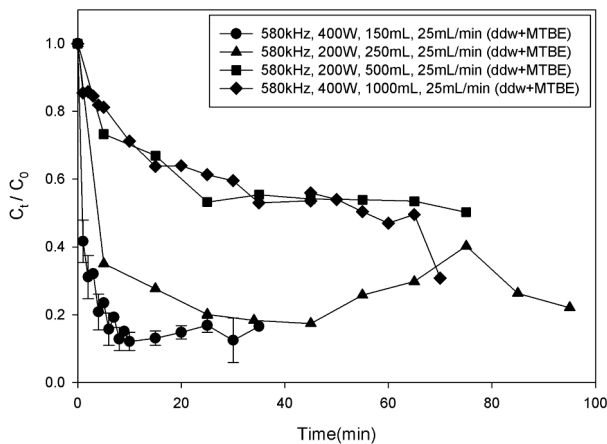


Fig. 6. The MTBE degradation by continuous flow system.

50분간 80~90%의 효율로 1,250 mL의 MTBE 수용액을 처리할 수 있는 것으로 회분식 시스템 580 kHz 400 Watt 초음파로 50분간 97%의 효율로 500 mL의 MTBE 수용액을 분해하는 것에 비해 분해 효율은 다소 낮지만 2.5배의 많은 양을 처리할 수 있었다. Yim 등(2001)도 주파수 100 kHz, 출력 140 Watt의 초음파를 1 L의 염소화탄화수소 (chlorinated hydrocarbons) 수용액에 조사하여 분해 효율이 회분식 시스템에서는 97%, 연속식 시스템에서는 유량(7~30 mL/min)에 따라 약 70~95%라고 보고한 바 있다. 연속식 시스템은 회분식 시스템에 비해 분해효율은 감소하나 많은 양을 처리할 수 있는 장점이 있다. 출력 200 Watt, 내부 수용액 부피 500 mL의 조건과 출력 400 Watt, 내부 수용액 부피 1,000 mL의 조건과 비교해 보면 안정화 상태 이후 효율이 비슷함을 확인할 수 있었다. 이것은 김희석 등(2009)이 보고한 회분식 시스템에서 MTBE 수용액의 분해 효율은 초음파 장치의 출력과 비례하며, 처리하는 수용액의 용량을 변화시키는 것은 동일 주파수에 대해 직접 출력을 변화시키는 효과와 동일하다는 것과 같은 결과를 보이는 것이다. 즉 출력의 2배 차이와, 내부 수용액 부피 2배 차이가 서로 상쇄된 것으로 보인다. 이러한 결과는 회분식 시스템에서 뿐만 아니라 연속식 시스템에서도 동일하게 적용되는 것으로 출력의 변화와 내부 수용액의 부피를 조정하여 MTBE의 분해 효율을 최적화할 수 있으며 보다 다양한 운전 인자를 확보할 수 있다는 것을 의미한다. 차후 운전 시간을 충분히 유지하여 장기간 운영 시 분해 효율의 변화가 어떠한지 분석하는 작업이 필요하다.

3.6. MTBE 분해 효율 상관관계식

초음파를 이용한 시스템은 대부분 실험실 규모로 진행되어 지고 있으며 오염물질의 특성, 농도, 초음파 주파수, 출력, 수용액의 부피에 따라 분해 효율이 매번 달라지기 때문에 실험하기 전까지는 분해 효율을 예측하기 힘들다. 따라서 case by case 식으로 시스템이 운용될 수밖에 없으며 이것은 많은 시간과 비용을 요구한다. 본 연구에서는 실험 조건에 따른 MTBE의 1차분해상수를 확인하여 Fig. 7에 나타내었다. 실험 조건은 농도 0.1 mM과 1 mM MTBE 두

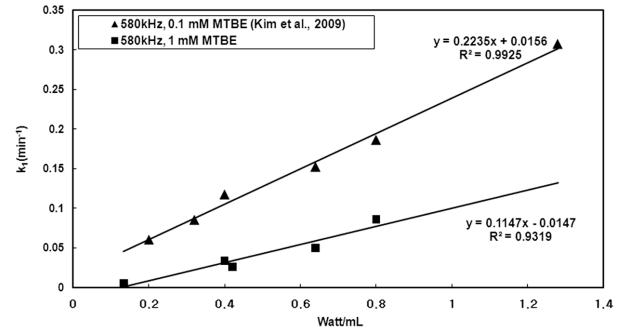


Fig. 7. The 1st order MTBE degradation constant at different concentration by different power (Watt/mL).

가지 농도에 대해 초음파 주파수는 580 kHz 고정하고 수용액 부피를 250, 500, 950, 1,000, 1,500, 3,000 mL로, 출력을 100, 200, 320, 400 Watt로 조정하며 MTBE의 1차분해상수를 분석하였다. 그 결과 단위 부피당 출력(Watt/mL) 증가에 따라 MTBE 1차분해상수가 선형적으로 증가함을 확인하였다. 농도 0.1 mM과 1 mM MTBE에 대해 상관관계수 R^2 은 각각 0.9925, 0.9319로 나타났다. 본 실험값을 통해 산출된 1차 방정식(식 (1),(2))으로 수용액 용량의 증감과 출력의 증감을 조건별로 직접 실험하지 않더라도 쉽게 분해 효율을 예측할 수 있을 것이다. 본 실험은 최대 용량이 3,000 mL에서 실행되었기 때문에 그 이상의 용량에서도 본 식이 적용가능한지에 대해서는 판단하는 데에는 한계가 있으며 차후 연구를 통해 확인할 필요가 있다.

$$k_{1,0.1 \text{ mM MTBE}} (\text{min}^{-1}) = 2.235 \times 10^{-1} \times \text{Power (Watt/mL)} + 1.56 \times 10^{-2} \quad (1)$$

$$k_{1,1 \text{ mM MTBE}} (\text{min}^{-1}) = 1.147 \times 10^{-1} \times \text{Power (Watt/mL)} - 1.47 \times 10^{-2} \quad (2)$$

4. 결론

일련의 실험을 통하여 소규모 정수시설에서 유기오염물질의 분해에 활용할 수 있는 연속식 bath type 초음파 장치의 현장 적용 가능성을 평가하였다. 먼저 bath type 초음파 장치의 분해 효율 증가를 위해 주파수 및 출력의 변화를 주어 분석하였다. 또한 분해 대상 물질인 MTBE를 각각 증류수, 인공 지하수, 실제 지하수에 혼합하여 초음파에 의한 분해 효율을 비교하였다. 그리고 연속식 처리 시스템을 구성하여 MTBE 수용액 부피별로 초음파 분해를 수행하였고, 마지막으로 수용액 용량과 출력 조건을 달리하는 실험을 통해 수용액 농도별로 분해 효율 상관관계식을 제시하였다.

지하수 내 MTBE 제거를 위한 최적의 초음파 주파수 및 출력은 580 kHz, 400 Watt였다. 출력은 증가할수록 분해효율은 증가하였으나 주파수는 오염물질에 따라 적정 주파수가 있어 일정 값 이상부터는 주파수가 증가하더라도 오히려 분해효율은 감소하였다. 한편 인공 및 실제 지하수를 이용한 MTBE 분해 결과는 증류수를 이용한 MTBE 분

해 결과와 분해 효율이 유사하였다. 본 실험 결과를 바탕으로 초음파를 통한 MTBE 분해는 현장에서도 충분히 적용 가능하다고 판단된다. 연속식 초음파 처리 시스템의 분해 효율은 주파수 580 kHz, 유입·유출 속도 25 mL/min, 출력 400 Watt, 내부 수용액 부피 150 mL로 구성했을 때, 초음파 조사 후 3분 이후부터 약 80~90%의 분해 효율을 보여주었다. 이는 회분식 시스템에 비해 분해 효율은 다소 낮지만 동일 시간 내에 더 많은 양의 오염지하수를 처리할 수 있다는 것을 의미한다. 마지막으로 580 kHz의 주파수 조건하에서 MTBE의 농도가 0.1 mM, 1 mM일 때 오염 지하수의 단위부피당 초음파의 출력 변화에 따른 1차 분해상수의 실험값을 종합하여 분해 효율 상관관계식을 제시하였다. 이를 통해 오염지하수 부피와 초음파 장치의 출력을 조건별로 직접 실험하지 않더라도 쉽게 분해 효율을 예측할 수 있을 것으로 기대된다.

이러한 일련의 실험을 통해 실제 MTBE로 오염된 현장 지하수에 대해서도 초음파 분해가 효율적이라는 것을 확인하였고, 특히 연속식 초음파 처리 실험 결과는 장치를 적절하게 구성한다면 소규모 정수시설에서 MTBE 분해에 효과적으로 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 환경기술개발사업(GAIA Project, 과제번호 02-141-081-021)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

김희석, 양인호, 오재일, 허남국, 정상조(2009). 초음파를 이용한 수용액 속의 MTBE 분해 특성 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **25**(4), pp. 522-529.

류성필, 김성수, 오윤근(2004). TiO₂/UV공정을 이용한 수중 MTBE의 광분해 특성. *한국환경과학회지*, **13**, pp. 289-295.

모세영, 손종령, 김만수, 장흥기, 이경재(1999). 수용액 속의 난분해성 유기화합물의 초음파분해 특성. *대한환경공학회지*, **21**, pp. 739-752.

박용하, 조종수, 김미정, 공성호, 박정규, 정충섭(2002). 연료 첨가제 MTBE의 위해성 및 관리필요성에 관한 연구. *한국환경정책·평가연구원*.

환경부(2007). MTBE 오염실태 2차 조사결과 보도자료.

한국석유화학공업협회(2008). <http://www.kpia.or.kr/>.

Asakura, Y., Nishida, T., Matsuoka, T., and Koda, S. (2008). Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors. *Ultrasonic Sonochemistry*, **15**, pp. 244-250.

Berlan, J., Trabelsi, F., Delmas, H., Wilhelm, A. M., and Petrigani, J. F. (1994). Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound. *Ultrasonic Sonochemistry*, **1**(2), pp. S97-S102.

Bertelli, M. and Selli, E. (2004). Kinetic analysis on the combined use of Photocatalysis, H₂O₂ photolysis, and sonolysis in the degradation of methyl *tert*-butyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, **52**, pp. 205-212.

Koda, S., Kimura, T., Kondo, T., and Mitome, H. (2003). A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrasonic Sonochemistry*, **10**, pp. 149-156.

National Groundwater Information Management and Service Center (2010). <http://www.gims.go.kr/>.

Neppolian, B., Jung, H., Choi, H., Lee, J. H., and Kang, J. W. (2002). Sonolytic degradation of methyl *tert*-butyl ether : the role of coupled fenton process and persulphate ion. *Water Research*, **36**, pp. 4699-4708.

Ondruschka, B., Lifka, J., and Hofmann, J. (2000). Aquasonolysis of Ether - Effect of Frequency and Acoustic Power of Ultrasound. *Chem. Eng. Technol.*, **23**, pp. 588-592.

Siedlecka, E. M. and Stepnowski, P. (2006). Decomposition rates of methyl *tert*-butyl ether and its by-products by the Fenton system in saline wastewaters. *Separation and Purification Technology*, **52**, pp. 317-324.

The California MTBE Research Partnership (2004). *Evaluation of MTBE Remediation Options*. NWRI-2004-01, Center for Groundwater Restoration and Protection National Water Research Institute, Fountain Valley, California.

USEPA (1997). *Drinking Water Advisory: Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Methyl tertiary-Butyl Ether (MtBE)*. EPA-822-F-97-009.

USEPA (2008). *Regulatory Determinations Support Document for Selected Contaminants from the Second Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL2)*. EPA 815-R-08-012.

Yim, B., Okuno, H., Nagata, Y., and Maeda, Y. (2001). Sonochemical degradation of chlorinated hydrocarbons using a batch and continuous flow system. *Journal of Hazardous Materials*, **81**, pp. 253-263.