

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

박상현¹ · 이재영^{2*} · 최상일³

¹농업기반공사 지하수사업처

²*서울시립대학교 환경공학부

³광운대학교 환경공학과

A Study of Ground Tire as a Sorption Media for the Passive Treatment Wall: Sorption of MTBE (Methyl tertiary Butyl Ether)

Sang-Hyun Park¹ · Jai-Young Lee^{2*} · Sang-II Choi³

¹Dept. of Groundwater, Korea Agriculture & Rural Infrastructure Corporation

²*Dept. of Environmental Eng., University of Seoul

³Dept. of Environmental Eng., Kwangwoon University

ABSTRACT

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 tire to sorb MTBE in water. The study consisted of running both batch and column tests to determine the sorption capacity, the required sorption equilibration time, and the flow through utilization efficiency of ground tire. The batch test result indicated that ground tire can attain equilibrium sorption capacities about 0.5 mg of MTBE. The result of column test indicate that ground tire has on the 36% utilization rate. Finally, it is clear that ground tire represented an attractive and relatively inexpensive sorption medium for a MTBE. Authors thought that to determine the economic costs of ground tire utilization, the cost to sorb a given mass of contaminant by ground tire will have to be compared to currently accepted sorption media. The cost comparison will also have to include regeneration and disposal cost.

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

요약문

MTBE(Methyl tertiary Butyl Ether)와 같은 기술된 연료의 첨가제의 사용은 대기오염물질의 발생을 효과적으로 감소 시키지만, 다른 한편으로는 지하저장 시설로부터의 누출로 인해 토양 및 지하수의 오염을 유발할 수 있다. 특히 MTBE는 높은 용해성으로 인해 지하수내에서는 지하수와 함께 광범위하게 오염을 유발할 수 있다. 본 연구에서는 MTBE를 대상 물질로 하여 폐타이어를 현장내 오염지하수 정화 공법 중 하나인 반응벽체 공법의 흡착매질로 사용을 평가하기 위해, 회분식 실험을 통해서 크기가 다른 폐타이어의 MTBE 흡착 특성을 파악해 보았다. 또한 칼럼 실험을 통해서 이용 효율(Utilization Efficiency)을 구하였다. 1.18 mm 이하의 폐타이어의 g 당 최대 흡착량은 약 0.5 mg으로 나타났다. Freundlich 등온흡착식을 이용하여 구한 이론 흡착용량과 실제 평균 농도 측정을 한 후 계산된 MTBE의 흡착량을 비교하여 이용 효율을 계산 해본 결과, 지름이 가장 작은 폐타이어가 약 36%, 나머지 두 가지 종류의 폐타이어는 각각 15.6%와 16.4%의 효율을 나타내었다. 폐타이어의 처분비용과 재생비용을 고려한다면, 폐타이어의 이용

*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

원고접수일 : 2003. 8. 30 개재승인일 : 2003. 9. 18

질의 및 토의 : 2003. 12. 30 까지

은 경제적, 환경적 측면에서 유익하리라 생각되며, 또한 Air-Sparging이나 Bioremediation과 같은 다른 현장내 공법과 복합적으로 적용된다면, 제거효율 향상과 같은 동반 상승효과(synergy effect)를 기대할 수 있을 것이라 사료된다.

주제어 : MTBE, 폐타이어, 등온흡착식, 반응벽체공법, 이용효율

1. 서 론

계속적인 경제발전과 국민의 소득수준이 향상됨에 따라 통계청 자료에 따르면 2002년 1월 현재 자동차 등록대수가 약 천삼백만 여대로 그 수는 계속 증가 할 것으로 예상하고 있다. 이러한 자동차 등록대수의 증가로 인해 연료의 수요와 폐타이어 발생이 증가하고 있다. 현재 사용되고 있는 가솔린의 경우, 가솔린의 불완전연소로 인해 대기 오염이 심각해지자, 대기오염저감 정책의 일환으로 우리나라를 비롯한 미국 등 많은 국가에서 산화제를 가솔린에 포함하도록 의무화하였다^{1,14)}. 특히, 미국의 경우 1990년 대기청정법(Clean Air Act)에서 대기오염이 심한 9개 도시는 반드시 연료에 산화제를 포함하도록 하였다¹⁴⁾. 대표적인 산화제로는 에탄올, Methyl tertiary Butyl Ether(이하 MTBE로 약칭) 등이 있다. 특히, MTBE는 가격이 저렴하고, 그 기능이 탁월하여 가장 많이 사용되고 있는 산화제로 연료에 첨가되어 엔진기능을 개선하고 일산화탄소와 벤젠과 같은 대기오염물질의 발생을 효과적으로 감소시키고 있다^{1,14)}. 다른 한편으로, MTBE는 심각한 수질 오염을 야기 할 수 있는 화학물질이다. 근래에 들어 지하저장탱크(Underground Storage Tank; UST)에서 NAPLs(Non Aqueous Phase Liquids)로 불리는 유류 및 유해화학물질의 누출 가능성에 대한 인식이 고조되고 있다. 특히 주유소 지하저장탱크에서 NAPLs의 누출로 인한 오염은 토양의 생태계를 파괴하고 지하수를 오염시킬 가능성이 매우 높아 심각한 환경문제로 대두되고 있는 실정이다^{6,10,12)}.

MTBE는 수중에서는 광분해, 가수분해, 저니 혹은 부유 물질등에 흡착이 거의 일어나지 않고 빠른 속도로 이동하게 된다. 특히 MTBE의 오염에 의해 문제가 야기되고 있는 지하수에서의 존재는 높은 용해도로 인해 인체에 미칠 영향이 커질 수 있고 지하수에서의 거동이 여타 BTEX화합물과는 달리 매우 다르다¹⁾. 수평이동뿐만 아니라 수직 이동이 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. 독성학적인 측면에서 MTBE는 현재, 사람에 대한 발암성 자료는 아직 발표된 바가 없지만, 쥐에

MTBE를 장기간 경구 또는 흡입으로 노출시에 암이 유발됨이 확인되었다. 동물 실험을 통한 발암성 자료를 근거로 미국 EPA는 MTBE의 발암가능성을 인체발암가능성물질(Probable human carcinogen)으로 동물에서는 발암에 대한 충분한 증거가 있으나, 인간에게는 부적절한 증거 또는 증거가 없음을 나타내는 B2로 정하고 있다. 따라서 인체건강에 미치는 위해성에 대한 우려가 갈수록 증가하였고, MTBE 사용이 제한되는 등 그 규제의 강도가 높아지고 있는 추세이다^{1,6,11,12,14)}.

또한, 고형폐기물 처리 문제 중 하나인 폐타이어의 환경 문제를 해결하기 위한 방법으로 재생타이어와 고무분말과 같은 가공이용과 시멘트킬트과 건류소각과 같은 열이용 그리고 수출이나 토목공사, 매립지 공사용으로 원형그대로 사용되는 원형이 이용되고 있다. 특히, 고무분말과 같은 형태는 그 이용에 대해 많이 연구되어 왔다. 폐타이어의 주성분인 합성수지와 천연고무는 상당량의 중금속과 유기 오염물질을 수취할 수 있다는 연구가 많이 이루어져 왔다^{4,6-9)}.

따라서, 본 연구에서는 많은 수가 발생되고 처리되고 있는 폐타이어의 MTBE의 흡착특성을 파악하기 위한 회분식 시험으로 10, 25, 50 mg/l 농도의 MTBE를 폐타이어와 약 48시간 교반하여 폐타이어의 등온흡착식을 구하고, 실험실 규모의 칼럼 실험을 이용하여 흡착효율과 과과곡선을 구하여 가솔린의 첨가제로 사용되는 MTBE로 오염된 지하수를 처리할 수 있는 흡착 반응벽시스템의 흡착 매질로 파쇄된 폐타이어의 그 적용 타당성에 관한 기초연구를 하였다.

2. 흡착이론²⁾ 및 실험방법

2.1. 흡착이론

흡착은 두 상의 경계면에서 일어나며 표면 혹은 미세한 표면의 내면에서 일어나는 물질의 축적 또는 농축현상으로 볼 수 있다. 다공성 흡착제의 흡착은 피 흡착제가 bulk 용액으로부터 입자내의 흡착위치로 이동, 농축되는 과정으로 흡착과정은 일련의 연속 단계로 나눌 수 있다. 첫째 단계는 피흡착제가 흡착제 주위의 액경막을 통해 bulk용액으로부터 흡착제의 외부 표면으로 이동하는 단계로 흡착제의 분자운동에 의한 확산이 주요한 작용이 된다. 액경막을 통한 물질전달은 상대적으로 느리다고 할 수 있으며 이러한 제한은 회분식 반응조 내에 교반을 하거나 고

정층 흡착 칼럼에서의 흡착률을 난류상태로 유지함으로써 극복 될 수 있다. 그러므로 흡착속도는 흡착제 입자의 외부 표면적에 비례하여 경계층 확산이 흡착속도의 제한 단계인 경우 흡착제의 특성에 무관하다.

둘째 단계는 피흡착제가 흡착제의 외부표면으로부터 입자 내부로 이동하는 단계로 공극내의 공간을 통한 확산과 공극의 내면을 따라 이동하는 두 단계로 나누어 생각할 수 있으며 각각은 동시에 일어난다고도 할 수 있다.

액체상 공극확산의 속도는 피흡착제 분자와의 공극내 표면과의 충돌이 용매 분자와의 충돌과 비교하여 상대적으로 적다고 가정하여 무시할 때, 정지 bulk 용액을 통한 확산속도와 같다고 가정할 수 있으며 따라서 온도의 영향이 큰 편이다. 반면 고체상 공극확산은 내면에 흡착된 후 물질전달이 일어난다고 할 수 있으며 표면의 흡착 양에 영향을 받는다. 그러므로 입자간 확산속도는 액체상 확산과 고체상 공극확산을 동시에 고려하여야 한다. 입자간 확산은 일반적으로 공극율이 커지면 증가하고 피흡착제의 분자량이 커지면 감소한다.

셋째 단계는 피흡착제가 흡착제 입자의 표면에서 물리화학적으로 흡착되는 단계로 흡착제와 피흡착제의 상호작용특성에 따라 다르며 대부분의 흡착과정에서 경계층 확산 또는 입자간 확산에 비교하여 매우 빠르게 일어난다고 보여진다. 회분흡착에서는 교반에 의한 강제력이 작용하므로 피흡착물이 난류, 확산에 의하여 큰 이동속도를 가지며 피흡착물 및 흡착제의 종류와 분자의 이동속도에 의한 확산 정도에 따라 변화한다.

2.2. 실험 재료

2.2.1 MTBE

MTBE는 일반적으로 비교적 온화한 운전조건에서 강산성의 양이온 교환수지 등의 산촉매하에서 이소부틸렌

Table 1. Properties of MTBE¹⁾

Item	Properties
Molecular Formula	CH ₃ OC(CH ₃) ₃
Molecular Weight (g/mole)	88.14
Color	Colorlessness
Specific Gravity (at 20°C)	0.740
Caloric Value (J/kg)	3.52×10 ⁷
Specific Heat (J/kg)	2.13
Boiling Point (°C)	55.2
Flash Point (°C)	-28
Ignition Point (°C)	224
Vapor Pressure (Pa at 25°C)	32.659~33.546
Solubility (%) at 20°C)	4.8

(isobutylene)과 메탄올을 반응시켜 제조한다. 원료인 이소부틸렌은 주로 납사 분해공정 또는 중질유 분해공정에서 생성되며, 부탄의 이성화, TBA의 탈수화에 의해 제조되기도 한다. MTBE는 Table 1과 같은 물리화학적 특성을 가지고 있다. 일반적인 탄화수소보다 극성이 다소 크고, 실온에서 휘발성의 무색액체로 점도가 낮고, 기연성이며, 공기와 휘발성의 혼합물을 형성할 수 있다. 다른 탄화수소, 에테르 및 알코올에 대한 용해도가 아주 높고 연료내에서 수분흡수 및 물에 의한 상분리 문제가 없으며, 특히 옥탄가가 높고 석유류 제품과의 혼합성이 좋아 힙산소화합물 중 자동차용 휘발유 기재로 많이 사용되고 있다. 실험에 사용된 MTBE는 Supelco사의 99.99%의 순도를 가지는 Standard 1000 mg(Neal)을 비저항 값이 18.2 Ω인 탈 이온수로 희석하여 사용하였다. 우선, 1 l 용량 플라스크에 탈이온수를 채운 뒤 Standard 1 mg을 첨가 사용하여 1000 mg/l의 표준원액을 만들어 사용하였다. MTBE 분석에 사용하기 위해 1000 mg/l의 용액을 희석하여 1, 5, 10, 25, 50, 100 mg/l의 표준액을 제조하였다.

2.2.2 폐타이어

본 연구에서 사용한 폐타이어는 한국자원재생공사에서 제공받았으며, 폐타이어의 주요한 성분은 Fig. 1과 같이 천연고무 및 합성고무가 총량비로 약 50.0%, 카본블랙이 약 27.5%, 기름성분이 약 17.5%, 회분이 약 5.0%로 나타났다.

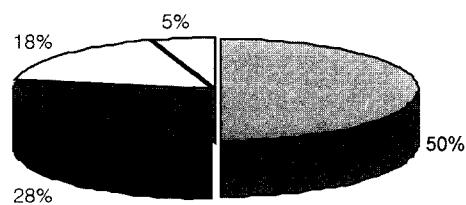


Fig. 1. Composition of ground Tire³⁾.

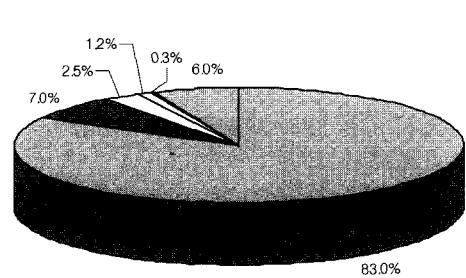


Fig. 2. Consistent Elements in the ground Tire¹⁴⁾.

페타이어의 화학적 성분은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 중량비로 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.

회분식 흡착평형 실험에 사용하기 전에 제공받은 페타이어의 입도가 규밀하지 않아 체를 이용하여 분리하였다. 4번 체를 이용하여 지름이 4.75 mm 이상인 페타이어와 16번 체를 이용하여 지름이 1.18 mm 이하인 페타이어를 분리하여 준비하였다. 페타이어는 지름이 4.75 mm 이상인 타이어와 1.18 mm 이상 4.75 mm 이하인 타이어, 그리고 1.18 mm 이하인 3종을 준비하였다. 그리고 비저항 값이 18.2 Ω인 텔아온수로 씻어 잡물과 기름성분을 제거하였다. 105°C에서 24시간동안 건조시킨 후에 사용하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1 MTBE 분석 조건

MTBE 분석은 용매로 툴루엔을 사용하여 용매 추출하여 시행하였다. 툴루엔은 J. T. Baker사의 잔류농약 분석용을 사용하였다. 툴루엔 20 ml와 시료 20 ml를 1:1로 40 ml Vial에 넣은 후에 Vortex Mixer를 이용하여 약 10 분 동안 추출한 후에, 약 1시간 동안 초음파 추출기에서 초음파 추출을 실시하였다. 이러한 방법으로 MTBE를 추출한 후 툴루엔을 Capillary Column DB-5가 설치된 GC 2010(SHIMADZU, JAPAN)의 수소 염이온화 검출기(Flame Ionization Detector)로 정량하였으며, 이러한 분석은 SHIMADZU사의 GC solution program에 의해 조정하였다.

본 실험에서 사용한 Gas Chromatograph의 분석 조건은 칼럼 주입온도를 250°C, 오븐의 온도를 30°C에서 시작하여 10°C/min으로 승온시켜 100°C까지 승온시켰으며,

Table 2. Analytical Condition of MTBE by the Gas Chromatograph

Items	Conditions
Column	Capillary DB-5 (Agilent Technologies)
Injection Mode	Split Ratio : 50
Injection Temperature	250°C
Detector Temperature	310°C
Column Temperature	30°C ⇒ 100°C (10°C/min)
Carrier Gas	He (99.999%)
Column Flow Rate	1.2 ml/min
Detector	FID (Flame Ionization Detector)
Sample Injection Volume	1 μl

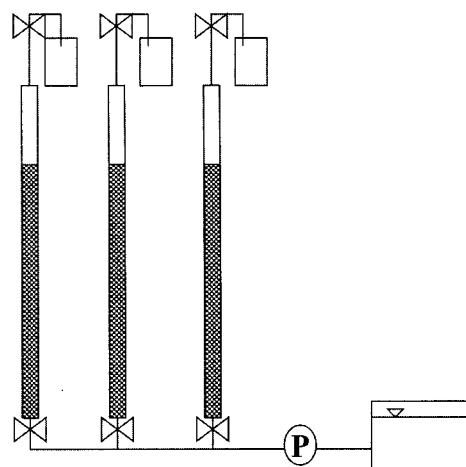


Fig. 3. A Experimental System for the Adsorption Process

Detector 온도를 310°C로 조절하였다. 본 실험에서 사용된 분석조건은 Table 2와 같다.

2.3.2 회분식 등온흡착 실험

실험은 페타이어의 MTBE의 흡착특성을 파악하기 위해 회분식 실험과 실제 적용상에 MTBE의 흡착특성을 고려한 칼럼실험으로 나누어진다.

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 5 g, 10 g을 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°C가 유지되는 항온 교반기에 넣어 평형 농도가 될 때까지 약 48 시간을 교반 하였다. 교반한 후에 바로 40 ml의 바이얼에 툴루엔과 1:1로 용매 추출한 후 vortex mixing과 초음파 추출과 같은 전처리 후에 GC로 분석하였다. 각각 실험에는 Blank를 만들어 실시하였다.

2.3.3 칼럼 실험

페타이어의 MTBE의 흡착매질로서 그 특성을 파악하기 위해 유리재질로 된 Fig. 3과 같이 직경 3 cm 길이 50 cm의 칼럼을 제작하였다. 제작된 칼럼에 준비된 페타이어를 충진한 후에 micro tube pump를 이용하여 약 2.5 ml/min의 속도로 10 mg/l의 MTBE 용액을 상향류로 주입하였다. 칼럼의 연결은 Teflon tube를 이용하였다. 시료 채취는 각 칼럼을 통과하여 나오는 용액을 30 ml/씩 Vial에

Table 3. The Result of Batch Test I

Batch Group	Mass of Ground Rubber (g)	Initial Concentration of MTBE (mg/l)	Equilibrium Concentration (mg/l)	Mass of MTBE Sorbed per Gram of Ground Rubber (mg/g)
10 mg/l				
Blank	0.00	10.00	8.75	-
A ¹⁾	5.00	10.00	7.86	0.059
A	10.00	10.00	6.16	0.085
B ²⁾	5.00	10.00	8.06	0.046
B	10.00	10.00	7.59	0.038
C ³⁾	5.00	10.00	8.16	0.039
C	10.00	10.00	7.19	0.051

Table 4. The Result of Batch Test II

Batch Group	Mass of Ground Rubber (g)	Initial Concentration of MTBE (mg/l)	Equilibrium Concentration (mg/l)	Mass of MTBE sorbed per Gram of Ground Rubber (mg/g)
25 mg/l				
Blank	0.00	25.00	21.55	-
A ¹⁾	5.00	25.00	17.72	0.253
A	10.00	25.00	16.13	0.179
B ²⁾	5.00	25.00	18.35	0.211
B	10.00	25.00	17.07	0.148
C ³⁾	5.00	25.00	19.81	0.115
C	10.00	25.00	18.82	0.090
50 mg/l				
Blank	0.00	50.00	46.17	-
A ¹⁾	5.00	50.00	38.26	0.522
A	10.00	50.00	34.21	0.395
B ²⁾	5.00	50.00	46.17	0.364
B	10.00	50.00	40.66	0.290
C ³⁾	5.00	50.00	41.22	0.327
C	10.00	50.00	37.06	0.301

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

직접 하였으며, 각 시료는 유량이 100 ml를 통과하였을 때마다 채취한 후 농도를 측정하였다. 결과를 분석할 때 가로축을 누적 유량으로 하여 그 결과를 그래프로 나타내고 과과점 및 그 효율을 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1 회분식 등온흡착실험 결과

Table 3과 4는 폐타이어의 크기별로 MTBE를 10 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l를 각각 주입한 상태에서 각각의 등온흡착농도를 측정하여 나타낸 결과 값이다. 1.18 mm 이하의

폐타이어의 경우에 10 mg/l의 MTBE를 흡착해본 결과, 폐타이어 g 당 최대 0.085 mg/g 흡착되었다. 다른 크기에 비해 약 2배 더 많이 흡착되었음을 알 수 있었다. 또한 25 mg/l, 50 mg/l의 MTBE 용액으로 실험 해본 결과도 마찬가지로, 폐타이어의 크기가 작을수록 더 많은 MTBE 를 흡착하였다. MTBE 50 mg/l으로 실험하였을 때 1.18 mm 이하의 폐타이어의 g 당 최대 흡착량은 약 0.5 mg/g였다. 다른 크기에 비해 약 2배 더 많이 흡착되었음을 알 수 있었다.

Table 5는 Batch 실험결과를 토대로 Freundlich 등온흡착식을 나타낸 것이다. Freundlich 식은 대체로 낮은 농도

Table 5. Experimental Values of the Freundlich Isotherm Parameters for Sizes of Tire

Group	Freundlich Isotherm		Correlation Coefficient
	KF	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
 n=용질과 온도에 따라 값이 정해지는 상수

의 영역에서 적합한 식이며, 일반적으로 $1/n$ 값과 KF값이 클 때는 Freundlich의 흡착영역 내에서 높은 흡착성을 보이며, KF값이 작고 n 값이 클 때는 흡착영역 내에 낮은 흡착성을 보인다. 또한 n 값이 작을 때는 용액농도에 따라 흡착 특징이 변화하는데 농도가 높을 때는 양호한 흡착성을 보이게 된다. 일반적으로 $1/n$ 값이 0.1~0.5일 때 흡착이 쉽게 일어나며, $1/n$ 값이 20이상인 물질은 난 흡착성이다.

폐타이어의 흡착 실험 결과, 흡착제에 대한 용질의 흡착량을 나타내는 Freundlich 변수인 KF 값이 폐타이어 크기가 가장 작은 것이 상대적으로 높게 나타났으며, 나머지 두 가지의 경우는 비슷하게 나타났다. 이는 주어진 농도에서 폐타이어 단위 질량 당 흡착된 MTBE의 양이 다른 크기의 폐타이어 보다 1.18 mm 이하의 경우가 더 큰 것을 의미한다. 그 크기가 작을수록 더 넓은 표면적을 가지고 있기 때문으로 사료된다.

3.2. 칼럼실험 결과

MTBE 10 mg/l를 micro tube pump를 이용하여 2.5 ml/min의 유속으로 공급하고 유출수를 30 ml를 채취하여 톨루엔을 이용하여 용매추출한 후 MTBE를 분석하였다. 그리고, 다시 100 ml를 유출한 후에 다시 30 ml를 채취하여 분석하고, 다시 100 ml를 유출한 후에 다시 시료를 채취하였다. 이런 방법을 반복하여 누적유량이 약 1200

m/l 일 때까지 MTBE 10 mg/l를 공급하였다. Table 6은 칼럼 실험 결과를 나타낸 것이다. 폐타이어를 충진하지 않은 칼럼을 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 폐타이어와 그 외의 두 가지 종류의 지름을 가진 폐타이어를 칼럼에 충진하여 실험을 실시하였다. 1.18 mm 이하의 폐타이어를 직경 3 cm, 길이 50 cm의 칼럼에 145 g을 충진하였다. 1.18 mm 이상 4.75 mm의 경우는 165 g, 그리고 4.75 mm 이상인 경우는 약 185 g의 폐타이어를 충진한 후 실험을 실시하였다.

폐타이어의 크기에 따른 파과점까지의 누적 유량을 측정해 본 결과, 세 가지 경우 모두가 비슷한 시기에 파과가 이루어졌음을 알 수 있었다. 누적 유량이 550 ml 일 때 파과가 시작되었다. 파과 전까지의 평균 농도는 1.18 mm 이하의 폐타이어는 약 7.06 mg/l이었으며, 1.18 mm 이상 4.75 mm의 경우는 약 7.51 mg/l이었다. 4.75 mm 이상의 경우는 약 7.37 mg/l로 나타났다.

파과 전까지의 평균농도와 Batch 실험에서 구한 Freundlich Isotherm을 이용하여 흡착량을 계산하여 Table 6에 표현하였다. 1.18 mm 이하의 폐타이어가 1.18 mm 이상 4.75 mm, 4.75 mm 이상인 폐타이어보다 약 2배의 폐타이어 g 당 MTBE 흡착량을 보였다. 이는 앞서 구한 Freundlich Isotherm의 KF 값과 비례함을 알 수 있다.

총 흐름에 대한 평균 MTBE의 농도를 계산하여 실제 흡착된 양을 계산하였다. 가장 작은 폐타이어에서 g 당 약 0.031 mg의 MTBE를 흡착하였음을 알 수 있었다. 또한 나머지 두 개 종류의 폐타이어의 경우는 모두 g 당 약 0.07 mg의 MTBE를 흡착하였다.

Freundlich Isotherm을 이용하여 구한 Sorption Capacity와 실제 평균 농도 측정을 한 후 계산된 MTBE의 흡착량을 비교하여 Utilization Efficiency를 도출하였다. 폐타

Table 6. The Result of Column Test

Batch Group	Mass of Ground Rubber (g)	Total Accumulated Volume (ml)	Sorption Capacity at Breakthrough (mg/g)	Equilibrium Sorption Capacity at Average Influent Concentration (mg/g)	Utilization Efficiency (%)
Initial Concentration of MTBE : 10 mg/l &, Average Inlet Concentration of MTBE : 9.21 mg/l					
Blank	0	1200	-	-	-
A ¹⁾	145	1200	0.086	0.031	36.0
B ²⁾	160	1200	0.045	0.007	15.6
C ³⁾	185	1200	0.044	0.007	16.4

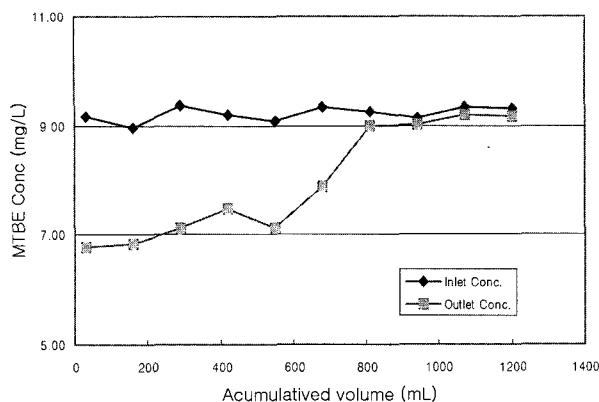


Fig. 4. The Plots of Column Test Results (< 1.18 mm).

이어는 1.18 mm 이하의 것이 약 36%의 효율을 나타내었고, 나머지 두 종류의 폐타이어는 각각 15.6%와 16.4%의 효율을 나타내었다. 이 효율은 실제 이상적인 Batch 실험 결과와 칼럼 실험결과를 비교한 것으로 이 효율은 현장에서 적용할 수 있는 가능성을 나타내 주고 있다. 실제적으로 현장에 흡착매질로 폐타이어를 사용하고자 한다면, MTBE 외에 다른 종류의 오염물질과 같이 존재하고 있는 경우나, 생물학적인 반응의 잠재성, 부지의 특성을 충분히 고려해야하지만, 1.18 mm 이하의 폐타이어가 가지는 MTBE 물질의 흡착특성과 효율은 충분히 적용 가능성이 있다고 생각된다.

다음 Fig. 4는 각 크기가 다른 폐타이어의 칼럼 내의 MTBE 흡착을 나타내고 있다.

5. 결론 및 고찰

본 연구에서는 가솔린 연료의 합산소제로 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 폐타이어를 현장내 오염지하수 정화 공법 중 하나인 반응벽체 공법의 흡착매질로 사용을 평가하였다. 회분식 실험을 통해서 크기가 다른 폐타이어의 MTBE 흡착 특성을 등온흡착식으로 평가하였다. 또한 칼럼 실험을 통해서 파과곡선 (Breakthrough Curve)을 그리고 이용 효율을 구하였으며 결론은 다음과 같다.

1. 회분식 실험의 결과를 여러 등온흡착식으로 평가 해본 결과, Freundlich Isotherm이 가장 적합하였으며 1.18 mm 이하의 폐타이어의 경우에 10 mg/l의 MTBE를 흡착 해본 결과, 폐타이어 g 당 최대 0.085 mg이 흡착되었다.

MTBE 50 mg/l으로 실험하였을 때 1.18 mm 이하의 폐타이어의 g 당 최대 흡착량은 약 0.5 mg으로 나타났다. 또한, Freundlich 변수인 KF 값은 폐타이어의 크기가 작은 것에서 가장 큰 값을 보였다.

2. 세 가지 크기의 폐타이어 모두, 칼럼을 통한 누적 유량이 약 550 mL 일 때부터 파과가 시작되었다. 파과 전 까지의 평균 농도는 1.18 mm 이하의 폐타이어는 약 7.06 mg/l이었으며, 1.18 mm 이상 4.75 mm의 경우는 약 7.51 mg/l이었다. 4.75 mm 이상의 경우는 약 7.37 mg/l로 나타났다.

3. 실제 칼럼 실험을 통해 1.18 mm 이하의 폐타이어가 1.18 mm 이상 4.75 mm, 4.75 mm 이상인 폐타이어보다 약 2배의 폐타이어 g 당 MTBE 흡착량을 보였다. 이는 앞서 구한 Freundlich Isotherm의 KF 값과 비례함을 알 수 있다.

4. 총 흡름에 대한 평균 MTBE의 농도를 계산하여 실제 흡착된 양을 계산한 결과, 가장 작은 폐타이어에서 g 당 약 0.031 mg의 MTBE를 흡착하였음을 알 수 있었고 나머지 두 개 종류의 폐타이어의 경우는 모두 g 당 약 0.07 mg의 MTBE를 흡착하였다.

5. 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 폐타이어가 약 36%, 나머지 두 가지 종류의 폐타이어는 각각 15.6 %와 16.4%의 효율을 나타내었다.

이와 같은 실험 결과로 판단할 때, 폐타이어의 크기가 작을수록 그 표면적이 증가하여 MTBE를 흡착할 수 있는 능력은 더 크다고 할 수 있다. 그리고 MTBE의 흡착 성능이 기존의 활성탄에 비해 떨어지지만, 폐타이어의 처분 비용과 재생 비용을 감안한다면, MTBE로 오염된 지하수의 흡착매질로 폐타이어의 활용은 경제적으로도, 환경적으로도 유익할 수 있으리라 생각된다. 또한 Pilot 규모나 현장에서, Air-Sparging이나 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, 연료첨가제 MTBE의 위해성 및 관리 필요성에 관한 세미나, (2002).
2. 손진언, 흡착 공학, (원저: Suzuki M.), 형설출판사, (2000).
3. 구자공, 김석완, 서영화, 유동준, “폐타이어 건류소각에서 발생되는 재와 배기ガ스에서의 독성오염물질의 정량”, 한국도

- 목학회 논문집*, **13**(1), pp. 213-220, (1993).
4. Kim, J.Y., Park, J.K. and Edil, T.B., "Sorption of Organic Compounds in the Aqueous Phase into Tire Rubber" *Journal of Environmental Engineering*, **123**(9), pp. 827-835, (1997).
 5. Park, J.K. Kim, J.Y., and Edil, T.B., "Mitigation organic compound movement in landfills by shredded tires." *Water Environment Research*, **68**(1), pp. 4-10, (1996).
 6. Savolainen H., Pfaffli P., and Elovaara, E., "Biochemical effects of MTBE in extended vapor exposure in rats", *Arch. Toxicol.* **57**(4) pp. 285-288, (1995).
 7. Kershaw, D.S., Kulik, C., and Pamukcu, S., "Ground Rubber : Sorption media for ground water containing benzene and o-xylene." *Journal of Geotechnical and Geoenvironment Engineering*. **123**(4), pp. 324-334, (1997).
 8. Al-Tabbaa, A. and Aravinthan, T., "Natural clay-shredded tire mixtures as landfill barrier materials." *Waste Management* **18**(1) pp. 9-16, (1998).
 9. Smith, C.C., Anderson, W.F., and Freewood, R.J., "Evaluation of shredded lyre chips as sorption media for passive treatment walls", *Engineering Geology*, **60**, pp. 256-261, (2000).
 10. Willson, G.J., Druder, A., Suidan, M.T., and Venosa, A.D., "Biodegradation Kinetics of MTBE in Laboratory Batch and Continuous Flow Reactors." *Journal of Environmental Engineering*. **128**(9), pp. 824-829, (2002).
 11. Shih, T.C., Wangpaichitr, M., and Suffet, M., "Evaluation of Granular Activated Carbon Technology for the Removal of MTBE form Drinking Water." *Water Research* **37**, pp. 375-385, (2002).
 12. Wilhelm, M.J., Adams. V.D., Curtis J.G., and Middlebrock, E.J., "Carbon Adsorption and Air-Stripping Removal of MTBE form River Water." *Journal of Environmental Engineering*. **128**(9), pp. 813-823, (2002).
 13. Guerin, T.F., Horner, S., McGovern, T., and Davey, B., "An Application of PRB Technology to Petroleum Hydrocarbon Contaminated Groundwater." *Water Research*, **36**, pp. 15-24, (2002).
 14. US EPA, Achieving Clean Air and Clean Water; The Report of the Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline. EPA 420-R-99-021, (1999).
 15. Gunasekara, A.S., Donovan, J.A., and Xing, B., "Ground discarded tires remove naphthalene, toluene, and mercury from water." *Chemosphere*, **41**(8), pp. 1155-1160, (2000).