한국지하수토양환경학회 춘계학술발표회
2005년 4월 14~15일 공 주 대 학 교

과망간산을 이용한 지하수내 TCE 제거효과 평가

양승관, 고석오
경희대학교 토목공학과

soko@khu.ac.kr

요 약 문

A Laboratory study was conducted to evaluate the kinetics of oxidation of trichloroethylene (TCE) in groundwater by potassium permanganate ($KMnO_4$). Consumption of permanganate by TCE and aquifer materials was also evaluated to obtain an appropriate injection rate of $KMnO_4$. TCE degradation by $KMnO_4$ in the absence of aquifer material showed effective with pseudo-first order rate constant, k_{obs} = 1.8110^{-3} s^{-1} at $KMnO_4$ = 500mg/L. TCE oxidation by $KMnO_4$ was found to be second order reaction and the rate constant, k = 0.65 ± 0.08 $M^{-1}s^{-1}$, was independent of pH changes. $KMnO_4$ consumption rate by groundwater sampled from field site was not significant, indicating that groundwater containing negligible amount of dissolved organic matter does not have any influence on the $KMnO_4$ degradation. Meanwhile, aquifer materials from field site were actively reacted with permanganate, resulting in the significant consumption of $KMnO_4$. It might be attributed to the existence of metal oxides in aquifer materials. Based on the rate constants obtained from this study, appropriate injection rate of permanganate and TCE removal rate in groundwater could be estimated.

key word : Permanganate, groundwater remediation, advance oxidation, reaction kinetics

1.서론

부지내 화학적 산화기술(ISO)은 1990년대에 활발하게 개발되어 적용되고 있는 기술이라 할 수 있다. 즉, 토양이나 지하수에 존재하는 독성이 있는 많은 유기화합물들을 화학적 산화방법에 의하여 빠르고 완벽하게 화학적 분해하거나 부분적으로 분해 후 미생물에 의하여 용이하게 처리될 수 있는 단계까지 보조 역할을 하게 된다. 오염물의 화학적 산화를 위하여 과산화수소, 과망간산이나 오존 등의 산화제가 광범위하게 사용되고 있다. 화학적 산화에 대하여 선진국에서 실험실 규모나 현장 규모에서 많은 연구가 수행되어 왔으며 오염물의 산화를 위한 화학적 관계식 (분해상수 등) 들에 대한 연구결과가 보고되고 있다.[1-3] 이러한 연구결과를 이용하여 실제 토양/지하수내 오염물을 처리하기 위한 화학적 산화공정의 설계 및 운영에 대한 기술을 축적하는 것이 향후의 주된 이슈가 되고 있는 현황이다. 부지내 산화기술의 장점은 비교적 저렴한 비용과 오염물 제거속도이다. 시약의 가격이 비교적 저렴하기 때문에 ISO의 적용은 대개 다른 방법(열처리, 세척법 등)에 비하여 경제적이다. 또한 반응이 거의 순간적이기 때문에 처리속도는 미생물학적 기술에 비하여 매우 빠르고 열적방법보다도 빠를 수 있다. 단, 기술의 적용 시 강한 산화제는 부식성이 있고 폭발 가능성이 있으므로 인부들의 건강과 안전에 주의하여 지표 아래에서의 약품의 위험성과 제어되지 않는 반응의 가능성을 고려해야 한다. 본 연구에서는 많은 산화방법 중에서 상대적으로 장점이 많은 과망간산 칼륨을 이용한 기술을 채택하여 오염물의 처리효과 및 고려사항에 대한 내용에 대하여 평가하였다.

2.실험방법

2.1 실험 재료

Trichloro ethylene (TCE, 99 + %)과 GC 분석용 고순도 헥산(99.5 + %)은 Aldrich Chemical 사에서 구입하였으며 액체-액체 추출방법을 사용하였다. 산화제인 과망간산칼륨 또한 Aldrich 사에서 구입한것을 사용하였으며 초순수 물 (영린과학)을 사용하여 stock 용액을 제조하여 갈색 병에 보관하였다. 시간별 산화효과 시험동안 산화제와 TCE의 반응을 중단(quenching) 시키기 위한 환원제인 sodium thiosulfate 는 시약급을 사용하였다.

2.2 실험방법

우선적으로 오염물인 TCE는 메탄올을 이용하여 제조한 stock solution으로부터 초순수 물에 다양한 농도별로 준비하였다. 산화제인 $KMnO_4$ 또한 초순수 물에 농도가 50g/L 정도가 되도록 준비하였다. 시간별 오염물 분해실험을 실시하기 위하여 Gas-tight syringe (250mL, Alltech사)에 100mL 수용액 넣어 Headspace가 존재하지 않도록 조절한 후 TCE stock 용액을 일정량 주입하여 농도가 10, 20, 40mg/L가 되도록 하여 stirring bar를 이용하여 15분간 교반하였다. 이후, 초기 TCE 농도를 측정한 후 $KMnO_4$를 농도별로 주입한 후 시간별로 5 ~ 10mL 채취 후 일정량(2mL) Hexane과 혼합, 교반한 후 GC로 분석하였다. 또한 염소이온의 농도는 염소분석용 전극 (Orion사)을 이용하였고 용액의 pH 또한 전극법을 사용하였다. $KMnO_4$ 농도를 분석하기 위하여 채취용액 일부를 UV/VIS Spectrophotometer (Shimatzu, 일본)를 이용하여 526nm에서 분석하였다. 이때, 분석시간동안 반응이 지속되는 것을 방지하기 위하여 sodium thiosulfate를 주입하였다. 반응계수를 구하기 위하여 사용된 TCE 농도는 10, 20, 40mg/L이며 $KMnO_4$ 농도는 각각 50, 100, 500mg/L이다. 시료 채취시간은 1, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 90분이었다.

2.3 TCE 분석보건

헥산 추출의 TCE 농도는 GC(VARIAN CP-3800)와 FID(Flame Ionization Detector)를 이용해서 정량화 되었다. Rtx®-624 column(length 30m; ID 0.32㎜; df 1.89㎛)가 TCE 분리에 사용되었다. GC조건은 : injector temperature 220℃; split ratio 2; oven temperature(initial 35℃, 4℃/min up to 60℃, 40℃/min up to 80℃, 80℃ for 2min, 40℃/min up to 150℃, final 150℃ for 2.5min); detector temperature 220℃; nitrogen carrier gas at 2.0 mL/min 과 같이 하였다.

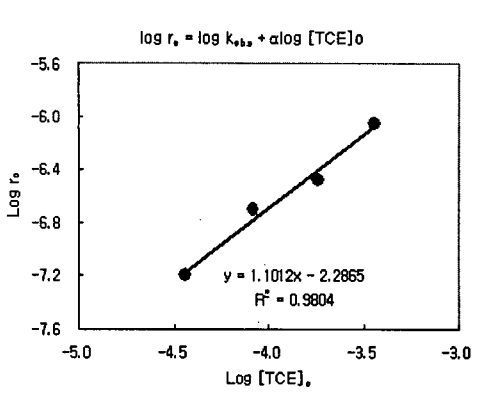
3. 실험결과 및 토의

3.1 과망간산에 의한 TCE 산화분해 반응율

TCE 분해에 있어서 과망간산칼륨의 사용시 발생하는 반응차수 및 계수값들을 평가하여야만 적정한 설계를 실시할 수 있다. 따라서 반응식은 아래와 같이 나타낼 수 있으며 TCE의 농도와 과망간산칼륨의 농도함수로서 표현된다.

$$r_o = \frac{d(TCE)}{dt} = -k[TCE]^{\alpha}[KMnO_4]^{\beta} = -k_{obs}[TCE]^{\alpha}$$

여기서 α와 β는 반응차수를 나타내며 k 는 반응차수를 고려한 전체 반응계수이며 k_{obs}는 전체반응이 1차반응이라고 가정한 (pseudo-1st order) 반응계수를 나타낸다. 우선적으로 과망간산칼륨의 농도를 높게 유지함으로써 전체 반응을 가상의 1차반응이 되게 하여 가상의 1차 반응계수인 k_{obs}의 값을 도출하였으며 그 결과를 그림 10에 나타내었다.



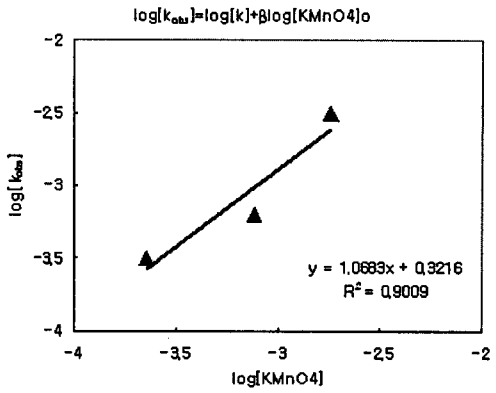


Figure 1. Determination of reaction order(α) and reaction coefficienct(k_{obs})

Figure 2. Determination of reaction order(β) and reaction coefficienct(k).

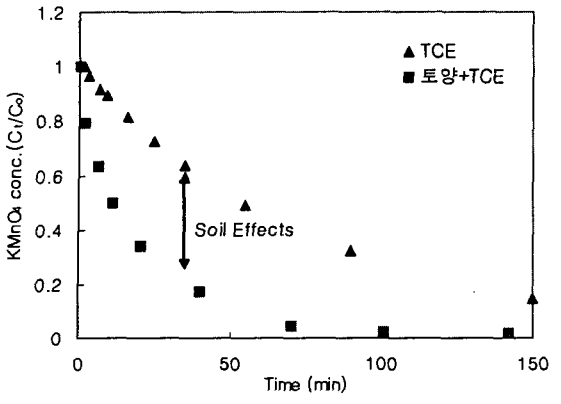
즉, 그림에서 보는바와 같이 직선화한 그래프에서 기울기는 반응차수를 나타내며 기울기는 k_{obs}의 값을 나타내게 된다. 이렇게 구한 k_{obs}의 값은 과망간산칼륨의 농도가 500mg/L인 경우에 $10^{-2.3}$ sec^{-1}의 값을 나타내며 α는 약 1.0의 값을 나타내었다.

다음 단계로서 전체반응에 있어서 반응계수인 k_{obs} 값을 구하기 위하여 TCE 농도를 고정한 후 과망간산칼륨($KMnO_4$) 농도를 변화할 경우에 대한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 즉, 각 과망간산칼륨($KMnO_4$) 농도별로 TCE 분해에 대한 가상의 반응계수 (k_{obs})값을 구한 후 직선화된 그래프를 얻게 된다. 따라서 기울기는 반응차수인 β를 얻게 되며 절편은 k 값을 얻게 된다. 실험결과에서 얻어진 반응차수 β는 1.0의 값을 나타내었으며 k값은 약 $0.65\pm0.08 s^{-1}M^{-1}$의 값을 얻었다.

3.2 토양에 TCE 존재 시 과망간산칼륨과 TCE의 농도변화

토양성분이 존재하는 경우 과망간산칼륨을 소모하는 결과를 초래하게 됨에 따라 TCE의 산화에 있어서 영향을 미치리라 예상된다. 따라서 토양과 TCE가 동시에 존재하는 경우 과망간산칼륨을 주입하여 과망간산칼륨의 농도변화와 TCE의 농도변화를 살펴본 결과를 Figure 3에 나타내었다. TCE의 농도변화는 Figure 4에 나타내었다. 과망간산칼륨($KMnO_4$)의 농도변화를 살펴보면, 수용액에 존재하는 TCE를 분해하는데 사용되는 과망간산칼륨($KMnO_4$) 소모율에 비하여 토양과 TCE와 동시에 존재하는 경우의 과망간산칼륨($KMnO_4$) 소모율은 훨씬 빠른 경향을 보여주고 있다. 이는 오염물인 TCE뿐만 아니라 토양내의 철이나 망간염의 산화에 과망간산칼륨($KMnO_4$)이 사용됨에 따른 결과라 할 수 있다. 즉, 동시에 토양과 TCE가 존재하는 경우 과망간산칼륨($KMnO_4$)의 주입량을 충분히 공급하여야 한다는 것을 보여주고 있다.

반면에, TCE의 산화효과에 대한 그림을 살펴보면, 과망간산칼륨($KMnO_4$)이 토양내 성분을 산화시키는데 사용됨에 따라 오염물인 TCE의 산화에는 큰 효과를 보이지 못하는 것을 알 수 있다. 즉, 토양이 없는 상태에서 과망간산칼륨($KMnO_4$) 농도를 50mg/L으로 하고 초기 TCE 농도를 20mg/L로 한 경우, 분해효과는 약 3/4을 나타내었으나 토양이 동시에 존재하는 경우에는 그림 에 나타난 바와 같이 1/2이 못되는 효과를 나타내고 있다. 따라서 현장부지내에서 과망간산칼륨(KMnO4)의 주입에 의하여 오염물을 처리하는 경우 토양 자체에 의한 과망간산칼륨($KMnO_4$)의 소모율을 반드시 고려할 필요가 있다.



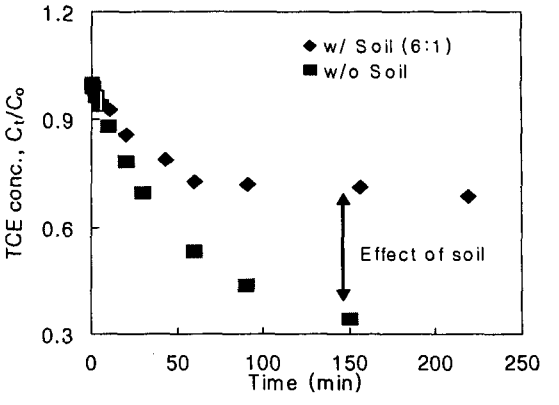


Figure 3. Time course of KMnO4 concentration in the presence of TCE and soils.(TCE = 20mg/L, KMnO4 = 50mg/L, 증류수:토양=6:1)

Figure 4. Time course of TCE concentration in the presence of soils (TCE = 20mg/L, $KMnO_4$ = 50mg/L, 증류수:토양=6:1)

4.결론

실험실 규모의 연구결과, 최적 산화제의 농도는 과망간산칼륨($KMnO_4$) 100 mg/L을 사용할 경우 TCE의 농도에 대하여 약 90%이상의 효과를 나타내었으며 과망간산칼륨($KMnO_4$) 농도를 500mg/L으로 증가시킬 경우 100%의 제거효과를 보여주고 있다. 이는 오염현장에서의 지하수 및 토양성분에 의한 과망간산칼륨($KMnO_4$)의 소모효과를 무시한 것으로서 실험결과, 과망간산칼륨의 농도를 500mg/L로 유지하는 경우 TCE의 농도에 관계없이 100%에 가까운 처리효과를 보이리라 예상된다. 지하수에 의한 과망간산칼륨($KMnO_4$)의 소모는 거의 없으나 토양 미네랄에 의한 소모가 상당한 것으로 밝혀졌다. 일반적으로 오염된 현장에서의 TCE농도가 1mg/L 내외이기는 하지만 토양에 의한 과망간산칼륨($KMnO_4$) 소모를 고려해보면 과망간산칼륨($KMnO_4$)의 주입량을 500mg/L이상으로 해야만 안정적인 TCE처리를 기대할 수 있다.

5.참고문헌

1) Y. E. Yan and F. W. Schwartz, "Oxidation degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate", *Journal of Contaminant Hydrology*, 37, 343-365 (1999)

2) D. D. Gates-Anderson, Siegrist R.L., Cline S.R., "Comparison of Potassium Permanganate and Hydrogen Peroxide as Chemical Oxidants for Organically Contaminated Soils", *J. of Environmental Engr., ASCE*, 127(4), 337-347, (2001)

3) Y. E. Yan and F. W. Schwartz, "Kinetics and Mechanism of TCE Oxidation by Permanganate", *Environ. Sci. Technol*, 34, 2535-2541 (2000)