

과망간산을 이용한 지하수내 TCE 분해의 동력학적 해석

양승관 · 고석오[†]

경희대학교 토목건축공학부, 환경연구센터

(2006년 1월 5일 접수, 2006년 3월 22일 채택)

Oxidative Degradation Kinetics of Trichloroethylene in Groundwater by Permanganate

Seung-Guan Yang · Seok-Oh Ko[†]

Department of Civil Engineering, Environmental Research Center, Kyunghee University

ABSTRACT : A laboratory study was conducted to evaluate the kinetics of oxidation of trichloroethylene(TCE) in groundwater by potassium permanganate(KMnO₄). Consumption of permanganate by TCE and aquifer material was also evaluated to obtain an appropriate injection rate of KMnO₄. TCE degradation by KMnO₄ in the absence of aquifer material was effective with a pseudo-first order rate constant, $k_{obs} = 5.24 \times 10^{-3} s^{-1}$ at KMnO₄ = 500 mg/L. TCE oxidation by KMnO₄ was found to be second order reaction and the rate constant, $k = 0.65 \pm 0.08 M^{-1}s^{-1}$. Meanwhile, aquifer materials from the field site were actively reacted with permanganate, resulting in the significant consumption of KMnO₄. It might be attributed to the existence of metal oxides in the aquifer materials.

Key Words : Trichloroethylene(TCE), Permanganate, Aquifer, Oxidation Kinetic, Groundwater Remediation

요약 : 본 연구에서는 지하수내의 TCE 오염물질을 과망간산을 이용하여 산화분해할 경우의 반응율에 대하여 평가하였다. 또한 최적의 산화제 주입량 결정을 위하여 TCE뿐만 아니라 지하수 대수층 물질에 의한 과망간산의 소모율에 대한 실험을 수행하였다. 대수층 물질이 없는 경우에 과망간산에 의한 TCE의 분해는 효과적으로 이루어졌으며 500 mg/L의 과망간산 농도에서 $k_{obs} = 5.24 \times 10^{-3} s^{-1}$ 의 유사 1차반응계수를 얻었다. TCE와 과망간산에 대하여 각각 1차반응, 전체적으로는 2차반응을 나타내었다. 이때의 반응계수는 $k = 0.65 \pm 0.08 M^{-1}s^{-1}$ 였다. 반면 대수층 물질 자체는 산화제인 과망간산과 활발한 반응을 하여 상당한 소모효과를 나타내었으며 이는 대수층 물질내에 존재하는 금속산화물에 의한 것이라 판단된다.

주제어 : 삼염화에틸렌, 과망간산, 대수층, 산화반응율, 지하수복원

1. 서론

국내를 비롯하여 해외의 많은 국가에 존재하는 산업지역, 군사지역의 유독성유기물에 의한 토양 및 지하수의 오염과 이의 복원은 최근에 이르기까지 현안이 되고 있다. 현재 및 향후에 있어서 오염물에 의한 위해성을 저감하기 위하여 토양/지하수의 복원을 위한 다양한 접근 방법이 시도되고 있으며 이러한 방법들에는 공학적인 접근방법(engineered technologies)과 자연현상을 이용한 방법(natural attenuation)이 있다. 오염지역의 부지내(In-situ) 처리는 주로 물질전달 및 회수방법(예: 토양가스추출법, 공기 sparging, 계면활성제/cosolvent 세척 등)을 이용하거나 현장에서 오염물을 분해, 처리하는 방법(예: 미생물 복원, 화학적 산화/환원, 열처리 등)이 적용되고 있다. 최근에는 오염 지하수를 처리하기 위해 자연적 회석과 투과반응벽의 적용이 부분적으로 이루어지고 있다. 이와 같은 복원방법들은 각각 장단점을 가지고 있으며 복원

대상지역의 특성과 오염물의 특성에 따라 적용성이 크게 달라지게 된다. 본 연구에서는 많은 장점을 가지고 있으나 타 기술에 비하여 다소 비용이 많이 소요되는 방법인 화학적 산화기술에 대하여 살펴보고, 이 기술을 실제 오염된 토양 및 지하수의 복원에 적용 시 고려사항을 검토하였다.

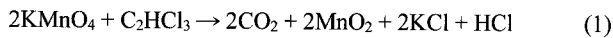
부지내 화학적 산화기술(in-situ oxidation, ISO)은 1990년대에 활발하게 개발되어 적용되고 있는 기술이다. 즉, 토양이나 지하수에 존재하는 독성 유기화합물들을 화학적 산화방법에 의하여 빠르고 완벽하게 분해하거나 미생물에 의하여 용이하게 처리될 수 있는 단계까지 부분적으로 분해 후 보조 역할을 하게 된다. 오염물의 화학적 산화를 위하여 과산화수소, 과망간산이나 오존 등의 산화제가 광범위하게 사용되고 있다. 화학적 산화에 대하여 선진국에서 실험실 규모나 현장규모에서 많은 연구가 수행되어 왔으며 오염물의 산화를 위한 화학적 관계식(분해상수 등)들에 대한 연구결과가 보고되고 있다.¹⁻³⁾ 부지내 산화기술의 장점은 빠른 오염물 제거속도로써 반응이 거의 순간적이기 때문에 처리속도는 미생물학적 기술에 비하여 매우 빠르고 열적 방법보다도 빠를 수 있다.

과망간산(MnO₄)에 의한 산화는 최근에 TCE, PCE와 같은 염화용매와 다방향족 탄화수소계화합물(PAHs)의 부지내 처

[†] Corresponding author
E-mail: soko@khu.ac.kr
Tel: 031-201-2999

Fax: 031-202-8854

리를 위하여 활발하게 연구되어 적용되고 있다.^{4~7)} 과망간산은 촉매첨가와 pH조절이 필요치 않다는 장점을 가지고 있다. 즉, 지하수의 pH 범위가 4~8이면 그 영향은 거의 없어서 과산화수소를 활용한 펜톤반응과 달리 광범위한 pH 범위에서 적용될 수 있다. 과망간산에 의한 TCE의 분해 반응식은 아래 식 (1)에 나타난 바와 같다.



TCE 분해 시 산화반응은 직접적인 전자의 전달이나 자유라디칼에 의한 분해라 할 수 있으며 반응 후 이산화망간과 염소이온 및 TCE의 분해산물을 포함하게 된다. 본 연구에서는 과망간산을 이용한 기술을 적용 시 TCE의 처리효과 및 고려사항에 대하여 평가하였다. 즉, 지하수내 오염된 TCE를 산화제거하기 위하여 과망간산을 이용할 경우 설계인자를 도출하기 위한 반응차수 및 반응율에 대한 정량적인 실험을 수행하였다. 또한, 많은 기존의 연구들이 수용액상에서 과망간산에 의한 오염물 분해반응에 대하여 수행되었으나 본 연구에서는 오염물인 TCE가 토양 대수층 물질과 공존할 경우 과망간산의 소모율과 TCE 산화에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

Trichloroethylene(TCE, 99+%)과 GC 분석용 고순도 헥산(99.5+%)은 Aldrich Chemical 사에서 구입하였으며 액체-액체 추출방법을 사용하였다. 산화제인 과망간산 또한 Aldrich 사에서 구입한 것을 사용하였으며 초순수(영린과학)를 사용하여 stock 용액을 제조하여 갈색 병에 보관하였다. 산화제와 TCE의 반응을 중단(quenching)시키기 위한 환원제인 티오황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)은 시약급을 사용하였다. 토양은 TCE로 오염된 강원지역의 대수층에서 채취한 것으로 사질토이며 유기물 함량은 0.05% 이하로 미미하였다. 토양에 포함된 TCE는 사전에 미리 제거한 후 사용하였다.

2.2. 실험방법

오염물인 TCE는 메탄올을 이용하여 제조한 용액으로부터 초순수 물에 다양한 농도별로 준비하였다. 산화제인 과망간산은 초순수에 농도가 50 g/L 정도가 되도록 준비하였다. 시간별 오염물 분해실험을 실시하기 위하여 Gas-tight syringe (250 mL, Alltech사)에 100 mL 수용액을 넣어 Headspace가 존재하지 않도록 조절한 후 TCE stock 용액을 일정량 주입하여 농도가 10, 20, 40 mg/L가 되도록 하여 15분간 교반하였다. 이후, 초기 TCE 농도를 측정 후 과망간산을 농도별로 주입하고 시간별로 5~10 mL 채취 후 2 mL의 헥산과 혼합, 교반한 후 GC로 분석하였다. 이때, 분석시간동안 반응이 지속되는 것을 방지하기 위하여 티오황산나트륨을 주입하였다. 또한 염소이온 및 용액의 pH 값은 각각 염소분석용 및 pH 전극(Orion사)을 이용하였다. 과망간산의 농도를 분석하기 위하여 채취용액 일부를 UV/VIS Spectrophotometer

(Shimatzu, 일본)를 이용하여 526 nm에서 측정하였다. 반응계수를 구하기 위하여 사용된 TCE 농도는 10, 20, 40 mg/L이며 KMnO_4 농도는 각각 50, 100, 500 mg/L이다. 시료 채취시간은 1, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 90분이었다. 또한, 토양의 영향을 살펴보기 위하여 같은 조건에서 토양을 수용액과 1:6 및 1:10(무게비)의 비율로 주입하여 TCE 분해 및 KMnO_4 농도변화를 평가하였다.

2.3. TCE 분석조건

TCE 농도는 헥산으로 추출한 후 GC(Varian CP-3800)와 FID(Flame Ionization Detector)를 이용하여 정량화하였다. Rtx[®]-624 column(length 30 m; ID 0.32 mm; df 1.89 μm)이 TCE 분리에 사용되었다.

3. 결과 및 토의

3.1. 과망간산에 의한 TCE 산화반응율의 결정

지하수에 함유된 TCE 분해에 있어서 과망간산을 이용한 복원공정의 설계 시 우선적으로 선행되어야 할 것은 산화반응에 대한 반응차수 및 계수값들을 평가하는 것이다. 이를 위하여 아래 식 (2)와 같이 산화 반응식을 나타낼 수 있으며 TCE의 농도와 과망간산의 농도함수로서 표현된다.¹⁾

$$r_o = \frac{d(\text{TCE})}{dt} = -k[\text{TCE}]^\alpha [\text{KMnO}_4]^\beta = -k_{obs}[\text{TCE}]^\alpha \quad (2)$$

여기서 α 와 β 는 각각 TCE와 과망간산의 반응차수를 나타내며 k 는 반응차수를 고려한 반응계수이다. k_{obs} 는 전체반응이 유사 1차 반응(pseudo-first-order)이라 가정 시 반응계수를 나타낸다. 유사 1차 반응계수인 k_{obs} 의 값을 도출하기 위하여 과망간산의 농도를 500 mg/L로 높게 유지하여 전체반응이 1차 반응이 유지되도록 하였다. 즉, TCE 농도에 따른 반응율을 도출한 후 기울기 값인 k_{obs} 의 값을 얻어 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이때, 반응이 진행됨에 따라 부산물에 의한 반응율이 변화할 수 있으므로 초기상태에서의 반응율을 대상으로 하여 계수값을 도출하였다.

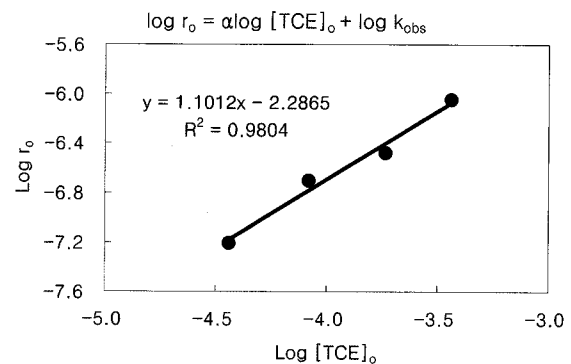


Fig. 1. Initial reaction rate of TCE with MnO_4^- as a function of TCE concentration(TCE = 10, 20, 40 mg/L, KMnO_4 = 500 mg/L).

Fig. 1에서 보는 바와 같이 직선화한 그래프에서 기울기는 반응차수를 나타내며 기울기는 k_{obs} 의 값을 나타내게 된다. 이렇게 구한 k_{obs} 의 값은 과망간산의 농도가 500 mg/L인 경우에 $5.24 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 의 값을 나타내며 α 는 약 1.1의 값을 나타내었다.

다음 단계로서 전체반응에 있어서 반응계수인 k 값을 구하기 위하여 TCE 농도를 고정한 후 과망간산 농도를 변화시키며 TCE 분해반응을 진행하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 즉, 각 과망간산 농도별로 TCE 분해에 대하여 도출된 유사 1차반응계수(k_{obs}) 값을 이용하여 직선화된 그래프를 얻었으며 기울기 및 절편으로부터 반응차수인 β 와 반응계수인 k 값을 평가하였다. 실험결과에서 얻어진 반응차수 β 는 1.06이며 k 값은 약 $0.65 \pm 0.08 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 로 계산되었다. 과망간산에 의한 TCE의 산화반응에 대한 차수는 α 및 β 값이 각각 1.1과 1.06값을 나타냄으로써 TCE에 대하여 1차, 과망간산에 대하여 1차 반응이라 할 수 있고 전체적으로는 2차 반응을 나타낸다. 이러한 결과는 다른 연구 결과와 유사하였다.^{1,8)}

과망간산에 의하여 TCE가 산화분해됨에 따라 반응부산물로서 염소이온이 발생하게 된다. 즉, TCE 분해율이 클수록 부산물인 염소이온의 농도는 증가하게 된다. 일반적으로 TCE가 부분적으로 분해되는 경우 염소성분은 중간 생성물로 남아있게 되며 완전 분해되는 경우 모든 염소성분은 수용액내에 이온상태로 존재하게 된다. TCE의 분해정도를 평가하기 위하여 식 (1)에 염소이온의 농도변화를 이용할 수 있다. 즉, 이론적으로 TCE 1몰이 완전 분해되는 경우 생성되는 염소이온은 3몰이 되므로 염소이온에 대한 물질수지를 이용하여 TCE의 분해정도를 평가하였다. 과망간산이 50 mg/L이고 TCE 농도가 20 mg/L일 경우의 염소 농도의 시간별 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 TCE의 농도가 시간에 따라 감소함에 따라 염소이온 농도는 지속적으로 증가하고 있다. 또한, 총 염소이온의 물질수지는 초기 값과 차이가 없이 유지되어 과망간산에 의하여 TCE는 완전 분해되고 부분적인 TCE의 분해(즉, TCE의 중간산물의 생성)에 의한 염소 발생은 미미함을 알 수 있었다.

3.2. 과망간산 분해율 평가

오염물 제거를 위한 적정 산화제의 주입량을 결정하는데

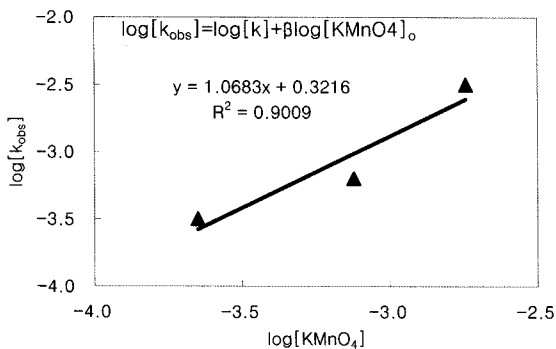


Fig. 2. Plot of pseudo-first order reaction coefficient for the TCE degradation as a function of KMnO_4 concentration (TCE = 20 mg/L, KMnO_4 = 50, 100, 500 mg/L).

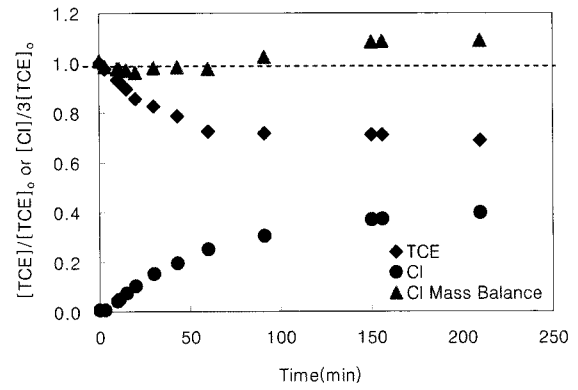


Fig. 3. Temporal variation of chloride concentration during TCE oxidation by KMnO_4 (TCE = 20 mg/L, KMnO_4 = 50 mg/L).

사용할 수 있도록 TCE를 산화 분해하는데 소요되는 부분과 토양 또는 지하수내의 성분에 의하여 소모되는 과망간산의 부분을 평가하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 TCE의 분해에 사용되는 과망간산 소모 경향은 다소 완만한 곡선을 보이며 과망간산의 소모율은 3.1절에서 구한 반응계수 및 차수를 그대로 적용하여 평가할 수 있다. 반면에, 과망간산의 농도변화는, 수용액에 존재하는 TCE만에 의한 과망간산 소모율에 비하여 토양과 TCE가 동시에 존재하는 경우의 과망간산 소모율이 훨씬 빠른 경향을 보여주고 있다. 즉, 토양이 존재하는 경우, 토양에 일부 포함된 토양유기물질(soil organic matter), 토양성분 중 철(Fe), 망간(Mn) 및 황(S)의 산화에 과망간산이 소모된다고 할 수 있다.⁹⁻¹¹⁾ 즉, 토양과 TCE가 동시에 존재하는 경우 과망간산의 주입량을 충분히 공급하여야 한다는 것을 보여주고 있다. 토양내 성분에 의한 과망간산의 소모 정도를 보다 세밀하게 평가하기 위하여 수용액에 대한 토양의 비율을 다르게 하여 시간별 농도변화를 살펴본 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 토양내 성분에 의한 과망간산의 소모율은 1차 반응식으로 나타났으며 각 반응계수는 토양농도에 비례함을 나타내고 있다. 이는 부지내 복원방법을 적용 시 현장의 토양농도에 대하여 추가적으로 과망간산을 주입하여야 함을 의미하고 있다.

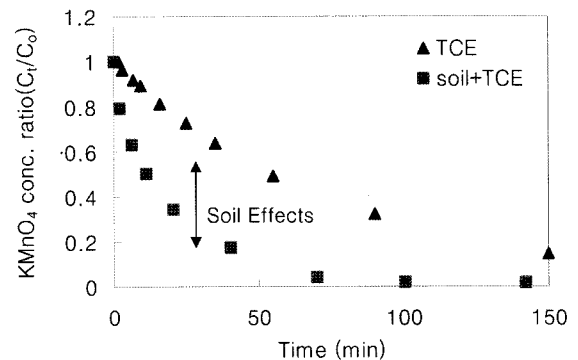


Fig. 4. Temporal variation of KMnO_4 reacted with TCE and aquifer material (TCE = 20 mg/L, KMnO_4 = 50 mg/L, solid : liquid = 1 : 6).

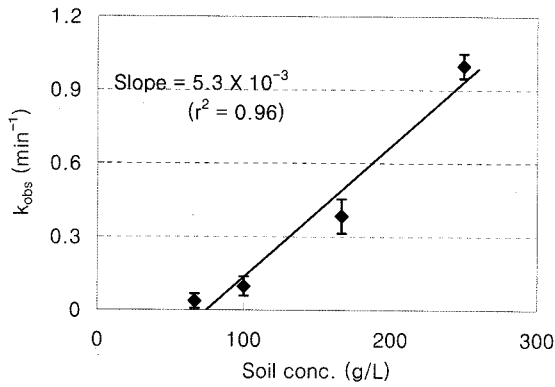


Fig. 5. Reaction rate coefficient of KMnO_4 as a function of soil concentration.

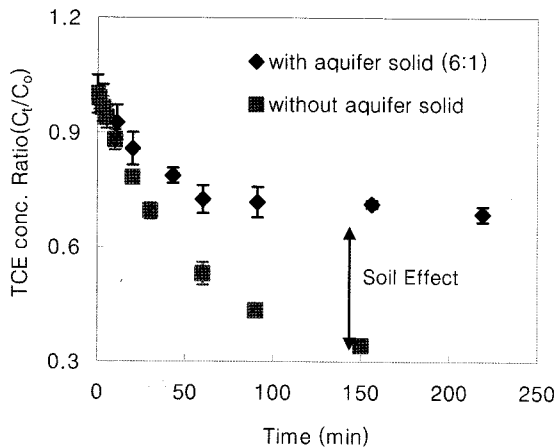


Fig. 6. Changes in TCE concentration by KMnO_4 in the presence of soil and TCE (TCE = 20 mg/L, KMnO_4 = 50 mg/L, soil : liquid = 6 : 1).

3.3. 토양에 TCE 존재 시 과망간산에 의한 TCE의 반응을 변화

토양성분이 존재하는 경우 과망간산을 추가적으로 소모하는 결과를 초래하게 됨에 따라 TCE의 산화에 있어서 영향을 미치리라 예상된다. 따라서 토양과 TCE가 동시에 존재하는 경우 과망간산을 주입하여 TCE의 농도변화를 살펴본 결과를 Fig. 6에 나타내었다. TCE의 산화에 있어서 과망간산이 토양내 성분을 산화시키는데 사용됨에 따라 오염물인 TCE의 산화에는 큰 효과를 보이지 못하는 것을 알 수 있다. 즉, 토양이 없는 상태에서 과망간산 농도를 50 mg/L으로 하고 초기 TCE 농도를 20 mg/L로 한 경우, 분해효과는 약 75% 정도를 나타내었으나 토양이 동시에 존재하는 경우에는 그림에 나타난 바와 같이 50% 이하로 유지되는 효과를 나타내고 있다. 따라서 현장부지내에서 과망간산의 주입에 의하여 오염물을 처리하는 경우 토양 자체에 의한 과망간산의 소모율을 반드시 고려할 필요가 있다.

4. 결론

본 연구 결과, 과망간산에 의한 TCE 분해율은 전체적으로

2차 반응으로서 TCE와 과망간산에 대하여 각각 1차 반응을 나타내었다. 이때의 반응계수는 $k = 0.65 \pm 0.08 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 평가되었다. 이는 오염현장에서의 지하수 및 토양 성분에 의한 과망간산의 소모효과를 무시한 것으로서 실험결과, 과망간산의 농도를 500 mg/L로 유지하는 경우 TCE의 농도에 관계없이 100%에 가까운 처리효과를 보일 것으로 예상된다.

토양내 성분에 의한 과망간산의 소모반응은 유사 1차 반응으로 해석할 수 있다. 토양농도에 따른 과망간산의 소모율은 직선적으로 비례하는 경향을 보이고 반응계수는 $5.3 \times 10^{-3} (\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 의 값을 나타내었다. 본 연구를 바탕으로 하여 산화제의 현장주입에 의하여 복원을 실시하는 경우 오염물의 분해를 위한 산화제의 양뿐만 아니라 토양내 성분에 의한 산화제의 소모량을 동시에 고려하여야 이론적 반응식에 의한 제거효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

참고문헌

1. Yan, Y. E. and Schwartz, F. W., "Oxidation degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate," *Journal of Contaminant Hydrology*, **37**, 343~365(1999).
2. Gates-Anderson, D. D., Siegrist, R. L., and Cline, S. R., "Comparison of potassium permanganate and hydrogen peroxide as chemical oxidants for organically contaminated soils," *J. of Environ. Eng.*, **127**(4), 337~347(2001).
3. Yan, Y. E. and Schwartz, F. W., "Kinetics and mechanism of TCE oxidation by permanganate," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2535~2541(2000).
4. Huang, K.-C., Hoag, G. E., Chheda, P., Woody, B. A., and Dobbs, G. M., "Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetic study," *J. of Hazardous Materials*, **B37**, 155~169(2001).
5. Hood, E. D., Thomson, N. R., Grossi, D., and Farquhar, G., "Experimental determination of the kinetic rate law for the oxidation of perchloroethylene by potassium permanganate," *Chemosphere*, **40**, 1383~1388(2000).
6. Seol, Y. and Schwartz, F. W., "Phase-transfer catalysis applied to the oxidation of nonaqueous phase trichloroethylene by potassium permanganate," *J. of Contaminant Hydrology*, **44**, 185~201(2000).
7. Brown, G. S., Barton, L. L., and Thomson, B. M., "Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons," *Waste Management*, **23**, 737~740(2003).
8. Huang, K.-C., Hoag, G. E., Chheda, P., Woody, B. A., and Dobbs, G. M., "Chemical oxidation of trichloroethylene with potassium permanganate in a porous medium," *Advances in Environ. Research*, **7**, 7217~229(2002).
9. Struse, A. M., Siegrist, R. L., Dawson, H. E., and Urynowicz, M. A., "Diffusive transport of permanganate

- during in situ oxidation," *J. of Environ. Eng.*, **128**, 327~334(2002).
10. Schnarr, M., Truax, C., Farquhar, G., Hood, E., Gonullu, T., and Stickney, B., "Laboratory and controlled field experiments using potassium permanganate to remediate trichloroethylene and perchloroethylene DNAPLs in porous media," *J. of Contaminant Hydrology*, **29**, 205~224(1998).
11. Mumford, K. G., Lamarche, C. S., and Thomson, N. R., "Natural oxidant demand of aquifer materials using the push-pull technique," *J. of Environ. Eng.*, **130**, 1139~1146(2004).