

# 과황산(persulfate) 산화반응을 이용한 염소계 화합물(TCE, PCE) 분해에 관한 연구 A Study on Persulfate Oxidation to Remove Chlorinated Solvents (TCE/PCE)

송경호 · 도시현 · 이홍균 · 조영훈 · 공성호<sup>†</sup>  
Kyoung-ho Song · Si-hyun Do · Hong-kyun Lee · Young-hoon Jo · Sung-ho Kong<sup>†</sup>

한양대학교 화학공학과  
Department of Chemical Engineering, Hanyang University

(2009년 4월 17일 접수, 2009년 7월 13일 채택)

**ABSTRACT** : In situ chemical oxidations (ISCO) are technologies for destruction of many contaminants in soil and groundwater, and persulfate has been recently studied as an alternative ISCO oxidant. Trichloroethylene (TCE) and tetrachloroethylene (PCE) were chosen for target organic compounds. The objective of this study is to demonstrate the influence of initial pH (3, 6, 9, 12), oxidant concentrations (0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 M), and contaminants concentrations (10, 30, 50, 70, 100 mg/L) on TCE/PCE degradation by persulfate oxidation. The maximum TCE/PCE degradation occurred at pH 3, and the removal efficiencies with this pH condition were 93.2 and 89.3%, respectively. The minimum TCE/PCE degradation occurred at pH 12, and the removal efficiencies were 55.0 and 31.2%, respectively. This indicated that degradation of TCE/PCE decreased with increasing the initial pH of solution. Degradation of TCE/PCE increased with increasing the concentration of persulfate and with decreasing the concentration of contaminants (TCE/PCE). The optimum conditions for TCE/PCE degradation were pH 3, 0.5 M of persulfate solution, and 10 mg/L of contaminant concentration. At these conditions, the first-order rate constants ( $k_{obs}$ ) for TCE and PCE were 1.04 and 1.31  $h^{-1}$ , respectively.

**Key words** : In situ chemical oxidation (ISCO), Persulfate oxidation, Trichloroethylene (TCE), Tetrachloroethylene (PCE)

**요약** : Trichloroethylene (TCE)와 tetrachloroethylene (PCE)은 주로 드라이클리닝 및 산업 세척액으로 쓰이는 염소계 화합물이며, 발암성 물질로 알려져 있다. In situ chemical oxidation (ISCO)는 토양 및 지하수를 처리하는 기술로, 지표 아래에 존재하는 오염된 지역까지 산화제를 전달하여 오염물질을 처리하는 기술이다. ISCO에 사용되는 산화제 중 persulfate는 강력한 산화제인 sulfate 라디칼 ( $SO_4^{\cdot-}$ )을 발생시켜 처리하는 기법으로, 본 연구에서는 TCE와 PCE의 분해에 persulfate 산화공정을 적용하여 초기 pH (3, 6, 9, 12), persulfate의 농도 (0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 M), 초기오염물질농도 (10, 30, 50, 70, 100 mg/L)에 대한 영향을 알아보았다. 초기 pH가 3 일 때, TCE와 PCE는 각각 93.2%와 89.3%로 가장 높은 처리효율을 나타낸 반면, 초기 pH가 12 일 때, TCE 55.0%와 PCE 31.2%로 가장 낮은 효율을 보여 pH가 높아질수록 처리효율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 persulfate의 농도가 증가할수록 TCE/PCE의 처리효율이 증가하였으며, 가장 높은 persulfate의 농도 (0.5 M)에서의 처리효율은 96.5% (TCE), 95.7% (PCE) 였다. 반면 초기오염농도가 높아질수록 처리효율은 낮아지는 경향이 나타났다. 본 연구에서 얻어진 가장 빠른 분해속도를 나타내는 조건은 pH 3, persulfate 농도 0.5 M, 그리고 오염물질 (TCE/PCE) 농도 10 mg/L이었고, 이때 구해진 1차 분해속도 상수 ( $k_{obs}$ )는 1.04 (TCE)와 1.31 (PCE)  $h^{-1}$  였다.

**주제어** : In situ chemical oxidation (ISCO), Persulfate 산화, 삼염화에틸렌, 사염화에틸렌

## 1. 서론

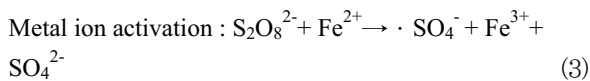
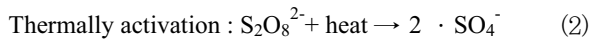
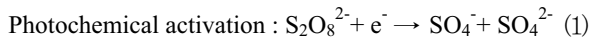
최근 산업이 급속도로 발전함에 따라 토양뿐만 아니라 지하수, 대기 등의 오염이 날이 갈수록 심화되고 있다. 그 중, 토양 및 지하수의 오염은 오염 여부와 범위, 오염정도를 측정하기가 쉽지 않고, 오염의 발견이 늦어지는 경우가 많아 오염지역을 정화하는데 필요한 비용과 기간이 상당

히 많이 필요하다. 토양 및 지하수의 오염물질은 상당히 많으나, 산업용 세정제로 쓰이며 고밀도비수용성유체 (dense non-aqueous phase liquids: DNAPLs)의 형태로 존재하는 TCE와 PCE는 잠재적인 발암물질로 알려져 있으며, 물에 대한 용해도가 낮고(TCE: 약 1,100 mg/L, PCE: 약 150 mg/L), 토양에 대한 흡착률이 낮아 자연계에 상당히 오래 존속되고 있다.<sup>1)</sup>

<sup>†</sup> Corresponding author : E-mail : shkong@hanyang.ac.kr Tel : 02-2220-0489 Fax : 02-2293-8551

이러한 특성과 더불어 휘발성이 강한 TCE, PCE의 처리 기술로, 지표 아래에 존재하는 오염된 지역까지 산화제를 전달하여 토양 및 지하수의 오염물질을 처리하는 기술인<sup>2)</sup> In situ chemical oxidation (ISCO)의 적용성 연구가 많이 이루어지고 있다. ISCO에 사용되는 산화제로는 Fenton 시약, per manganate, persulfate 등이 있으며, 이 중에서 sodium persulfate를 이용한 persulfate 산화 공정은 오존(O<sub>3</sub>) 또는 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)에 비해 지표 아래에서의 지속시간이 길기 때문에 이들을 대체할 산화제로서, 여러 유기물질들을 분해하는 연구들이 활발하게 이루어지고 있다.<sup>3)</sup>

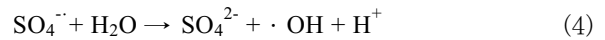
Persulfate 산화기법은 persulfate 음이온(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)을 발생시켜 각종 유·무기물질들을 처리하는 기법이다. Persulfate 음이온은 물에 대한 용해도가 상당히 높고 넓은 pH 범위에 대해서도 적용이 가능하다. Persulfate 음이온의 반쪽전지 산화환원전위 (half-cell oxidation-reduction potential, E<sup>0</sup>)의 값은 2.01 V로, 오존(E<sup>0</sup> = 2.07 V)와 과산화수소(E<sup>0</sup> = 1.78 V), 그리고 per manganate(E<sup>0</sup> = 1.70 V)와 비슷한 값을 가지며, 활성화 과정을 통해 보다 강한 산화제인 sulfate 라디칼(SO<sub>4</sub><sup>-·</sup>, E<sup>0</sup> ~ 2.6 V)을 생성시킨다.<sup>4)</sup> 일반적으로 persulfate 음이온을 활성화시켜 sulfate 라디칼을 생성하는 방법에는 크게 세 가지가 있다.<sup>5~7)</sup>



Persulfate 음이온에 열 또는 UV를 첨가할 경우에는 여러 종류의 유기물질들을 산화시켜 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 발생시키기 때문에 UV-persulfate, heated-persulfate는 총유기탄소량(total organic carbon, TOC)을 측정하는 방법으로도 사용된다. 열적 활성화를 이용한 방법으로 TCE와 methyl tert-butyl ether(MTBE), diphenyl-amine(DPA) 등의 오염물질들을 분해할 경우에 온도, 이온강도(ionic strength), pH, persulfate의 농도 등이 영향을 끼치며,<sup>8~10)</sup> TCE의 분해에 있어서는 carbonate 이온과 염소이온 역시 영향을 끼친다.<sup>4)</sup> 또한 열적 활성화된 persulfate는 10 g/L 이하의 농도를 사용할 경우에는 토양 내 존재하는 미생물에 대한 해로운 영향이 그리 크지 않아 호기성 생물학적 처리공정과의 연계 역시 가능하다는 보고도 있다.<sup>10)</sup> 한

편, Fe<sup>2+</sup>와 같은 전이금속 이온을 이용하여 TCE를 분해할 경우, 전이금속 이온의 양이 많아질수록 분해되는 TCE의 양이 많아지는 경향을 보였다.<sup>12)</sup>

이러한 과정을 통해 생성된 sulfate 라디칼은 빠른 속도로 산화가 가능한 물질과 반응을 하게 된다. 또한 수용액 상태에 sulfate 라디칼이 존재할 경우에는 다음과 같은 과정으로 hydroxyl 라디칼(·OH)로 전환될 수 있으며, equation (4)는 모든 pH 영역에서, equation (5)는 알칼리 pH 영역에서 주로 일어난다.<sup>13, 14)</sup>



본 연구에서는 TCE와 PCE의 persulfate 산화공정을 이용한 처리에 있어서 초기 pH, 산화제의 농도, 그리고 초기오염농도에 대한 영향과 처리효율을 확인하고 이에 대

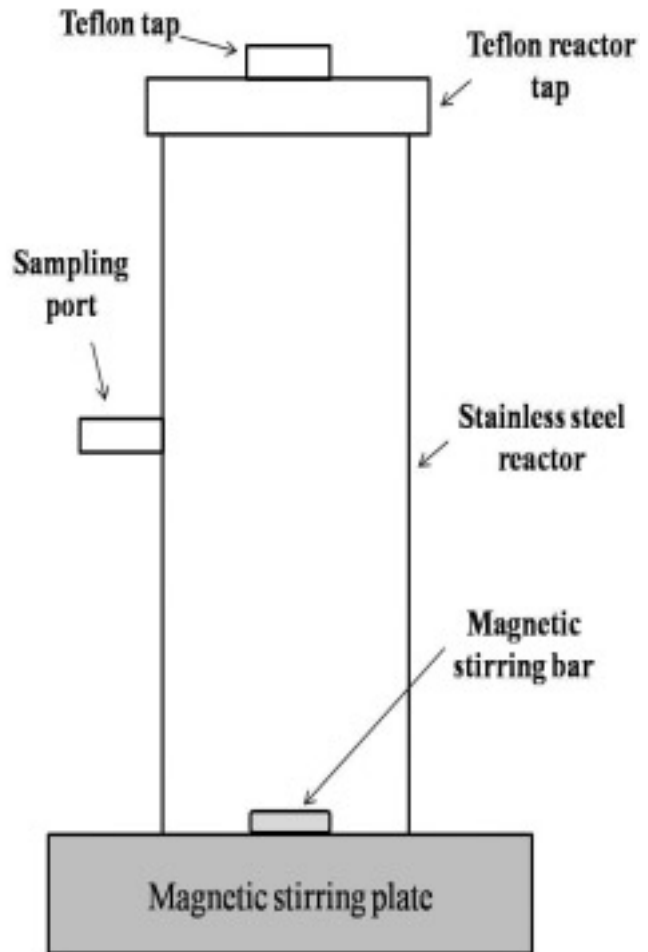


Fig. 1. The schematic of the reactor.

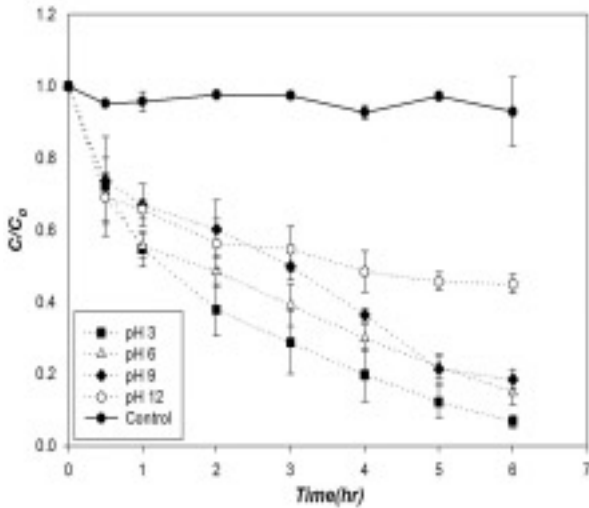


Fig. 2. The effects of initial pH on TCE removal.

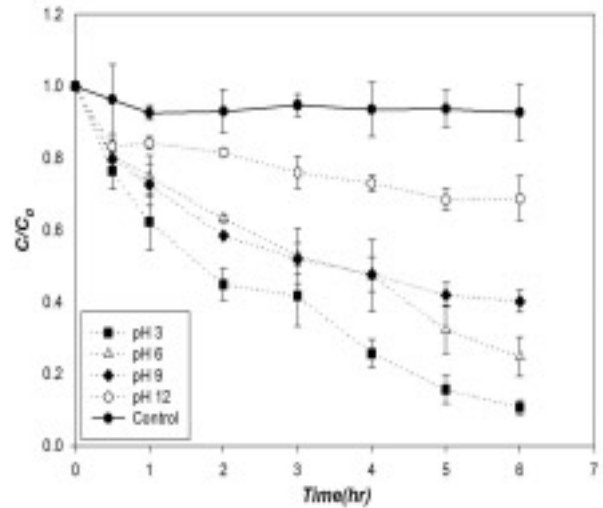


Fig. 3. The effects of initial pH on PCE removal.

한 분해속도에 대한 연구를 진행하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

본 실험에 사용된 모든 용액은 AquaMax system (Young-Lin instrument co. Korea)를 이용하여 제조된 deionized (DI) water를 사용하여 제조되었다. 그리고 반응용액의 pH 설정 및 측정은 pH meter pH-200L (Istek)을 이용하였다. TCE (trichloroethylene, +99%)와 PCE (perchloroethylene, 99%), sodium persulfate (reagent grade, ≥98%)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였고, 추출제로 사용된 n-hexane (95%)은 J.T.Baker에서 구입하였다.

본 실험을 위해 총 부피 800 mL의 원통형 반응기를 주문·제작하였다. 이 반응기는 지름 6.52 cm, 높이 24 cm로 부식을 방지하기 위해 stainless steel 재질로 제작되었으며, 마개는 휘발성이 강한 오염원의 휘발을 최소화하기 위하여 teflon 재질로 제작하였다.

### 2.2. 실험 방법

본 실험은 모두 25°C에서 수행되었다. 모든 실험은 headspace가 없는 조건에서 수행되었으며, magnetic stirrer를 이용하여 동등하게 교반시켜 주었다. 반응은 각각의 산화제를 주입함과 동시에 시작되었다. 총 반응 시간은 6시간이며, 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6시간 마다 샘플링을 하였다. 각 실험에서 샘플을 채취하고 추출제인 n-hexane을 첨가한 후 2분간 vortex-meter를 이용하

여 추출하였다. 초기 pH의 영향을 알아보기 위해 TCE, PCE 용액은 DI water를 사용하여 각각 50 mg/L (TCE 0.381 mM, PCE 0.302 mM)로 오염시켰으며, pH는 1N HNO<sub>3</sub>와 1N NaOH를 사용하여 3, 6, 9, 12로 조절하였다. 그리고 산화제의 농도에 따른 영향을 알아보는 실험에서도 오염물질의 농도는 각각 50 mg/L (TCE 0.381 mM, PCE 0.302 mM)로 고정하고, 초기 pH는 3으로 설정하였으며, 산화제의 농도는 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 M로 변화를 주었다. 오염물질 농도의 영향을 알아보기 위해 오염물질의 농도를 TCE, PCE 각각 10, 30, 50, 70, 100 mg/L (TCE는 0.076, 0.229, 0.381, 0.533, 0.762 mM을, PCE는 0.060, 0.181, 0.302, 0.423, 0.604 mM)로 실험하였으며, 초기 pH는 3, 산화제의 농도는 0.1 M로 고정하였다.

추출된 샘플은 gas chromatography (Agilent 6890N)를 사용하여 분석을 하였다. 검출기는 전자포획 검출기(electron capture detector, ECD)를 사용하였고, 컬럼은 HP-5(Agilent, 길이 30 m, 내부직경 0.53 mm)를 사용하였으며, 운반기체(carrier gas)로는 질소(N<sub>2</sub>)를 사용하였다. 오븐의 온도조건은 처음 45°C에서 시작하여 15.0°C/min의 속도로 100°C까지 승온시키고, 1분간 이 온도에서 머무르게 하였다. 그리고 10.0°C/min의 속도로 150°C까지 승온시킨 다음, 30.0°C/min의 속도로 270°C까지 승온시켰다. 최종적으로 270°C에서 5분간 머무르게 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

**Table 1.** TCE degradation rate constants on various conditions

Exp.	Initial pH	Final pH	[persulfate] (M)	[TCE] (mg/L)	$k_{obs}$ ( $h^{-1}$ )	$n^a$		
1	3.0	2.9	0.1	50	0.441	24		
2	6.0	3.1			0.302	24		
3	9.0	3.0			0.252	24		
4	12.0	11.7			0.131	24		
5					0.01	0.261	24	
6					0.05	0.323	24	
7					0.3	0.571	24	
8	3.0	2.9			0.5	0.630	24	
9						10	1.04	18
10						30	0.475	24
11						70	0.269	24
12						100	0.150	24

<sup>a</sup>: total number of the sample

**Table 2.** PCE degradation rate constants on various conditions

Exp.	Initial pH	Final pH	[persulfate] (M)	[TCE] (mg/L)	$k_{obs}$ ( $h^{-1}$ )	$n^a$		
13	3.0	2.8	0.1	50	0.344	24		
14	6.0	3.3			0.230	24		
15	9.0	3.5			0.164	24		
16	12.0	11.9			0.056	24		
17					0.01	0.073	24	
18					0.05	0.249	24	
19					0.3	0.437	24	
20	3.0	2.8			0.5	0.440	24	
21						10	1.31	24
22						30	0.414	24
23						70	0.312	24
24						100	0.215	24

<sup>a</sup>: total number of the sample

### 3.1. 초기 pH에 대한 영향

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 TCE 및 PCE 분해에 대한 초기 pH에 따른 영향을 나타낸 그래프이다. TCE의 경우 3, 6, 9, 12의 초기 pH에서 6시간 이후에 각각 93.2, 85.0, 81.5, 55.0%의 처리효율을 나타내었고, PCE는 각 조건에서 89.3, 75.2, 59.8, 31.2%의 처리효율을 나타내어 TCE와 PCE의 분해에 초기 pH가 영향을 주는 것으로 나타났다. 즉 산성(pH 3)과 염기성(pH 12)에서는 확연한 분해율의 차이를 보였지만, 중성 및 약 염기영역(pH 6과 pH 9)에서는 비슷한 분해 경향을 나타내었다. Liang 등<sup>8)</sup>에 의하면, pH 7에서의 가장 높은 분해 이유가 낮은 activation energy(108 kJ mol<sup>-1</sup>)때문이며, pH 9에서의 activation energy는 109 kJ mol<sup>-1</sup>로 pH 7의 경우와 큰 차이를 보이지 않았음을 발표하였다. 다시 말하면, 본 실험에서 수행된 PCE 실험에서의 pH 6과 pH 9에서의 부분적으로 관찰되는 미비한 역전현상은 허용될 수 있는 실험적 오차로 간주될 수 있다. 그리고 Table 1과

Table 2는 최소자승법(least-squares method)을 사용, 모델식과 측정치 차이의 절대값의 제곱(sum of square error : SSE)이 최소가 되도록 excel solver를 사용하여 계산한 각 조건에서의 TCE와 PCE의 1차 속도상수( $k_{obs}$ )를 나타낸 표이다. pH 3에서 TCE와 PCE의 1차 반응속도 상수( $k_{obs}$ )는 0.441과 0.344 h<sup>-1</sup>로 pH 변화실험에서 가장 빠른 분해속도상수( $k_{obs}$ )를 나타내었고, pH 12에서 0.131과 0.056 h<sup>-1</sup>로 가장 낮은 분해속도상수( $k_{obs}$ )를 나타내었다. 즉, TCE와 PCE 모두 pH가 높아질수록 처리효율이 낮아지고 분해속도상수( $k_{obs}$ )가 감소하는 경향을 나타내었다.

Liang 등<sup>8)</sup>에 따르면, 실험조건 20℃, persulfate/TCE molar ratio of 50/1에서 phosphate-buffered persulfate를 이용한 TCE 처리 시, pH 4에서 0.0120 h<sup>-1</sup>, pH 7에서 0.0198 h<sup>-1</sup>, pH 9에서 0.0155 h<sup>-1</sup>의 반응속도상수를 나타내어 중성 영역에서 가장 높은 반응속도상수를 나타내었다. 또한 MTBE와 diphenylamine(DPA)을 heat-assisted persulfate 공정을 이용하여 처리한 결과, pH가 높아질수록 반응속도가 느려지는 경향을 보였다.<sup>9, 10)</sup>

이러한 결과들은 공통적으로 알칼리 pH에서의 낮은 반응성을 보여주는데, 용액의 pH가 높아질 경우, sulfate 라디칼이 H<sub>2</sub>O와, 특히 pH 8.5 이상에서는 OH<sup>-</sup>와 반응하여 hydroxyl 라디칼로 전환되고, pH 10.7~10.8에 이르면 sulfate 라디칼은 거의 사라지게 되며,<sup>14)</sup> 이렇게 전환된 hydroxyl 라디칼은 용액 내에 풍부하게 존재하는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의해 제거되어 처리효율이 낮아진다<sup>8)</sup>는 연구결과로 설명되어 질 수 있다. 또한 본 연구결과, 산성영역에서 높은 분해율을 나타내었는데, 높은 persulfate/TCE molar ratio = 262로 인해 sulfate 라디칼의 소멸에 따른 분해효율 감소효과보다는 많은 양의 sulfate 라디칼 생성에 따른 분해속도의 증가효과가 더 큰 것으로 판단된다.

초기 pH와 반응 후 pH(반응시작 6시간 이후)를 측정하였는데, TCE와 PCE 모두 초기 pH가 12일 때를 제외하고 모두 산성 영역(pH 2.8~3.5)으로 떨어지는 것을 확인하였다(Table 1 for TCE, Table 2 for PCE). Liang et al.<sup>8)</sup>는 equation (6)과 같이 TCE가 sulfate 라디칼과 반응하여 산화되는 과정을 설명하였다. 6개의 sulfate 라디칼과 TCE가 반응을 하여 3개의 염소이온이 발생하는데, 이 때 발생하는 염소이온의 양과 줄어드는 TCE의 양을 측정하여 TCE의 산화 과정을 설명하였다. 본 실험에서 pH가 떨어지는 것은 이 과정에서 발생하는 9개의 수소이온에 의한 것으로 판단된다. 초기 pH가 12일 경우에는 sulfate 라디칼이 거의 존재하지 않기 때문에 equation (6)의 과정이

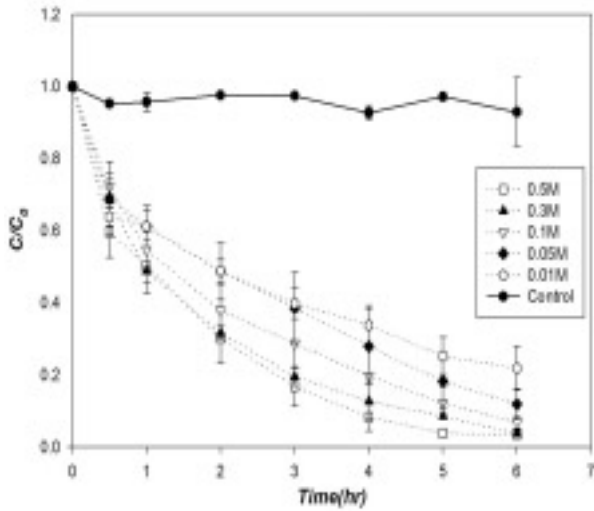


Fig. 4. The effects of persulfate concentration on TCE removal.

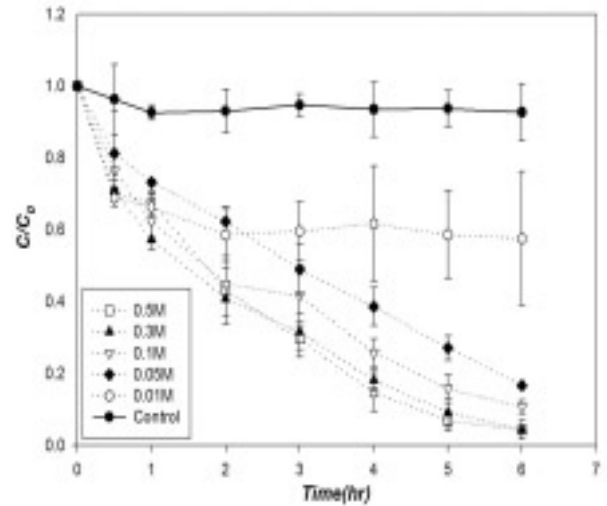
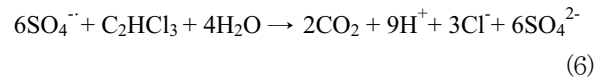


Fig. 5. The effects of persulfate concentration on PCE removal.

발생하지 않아 pH가 거의 유지되는 것으로 보인다. PCE 역시 pH가 12일 때를 제외하고는 계속하여 pH가 떨어지는 것으로 보아, 유사한 과정에 의해 수소이온이 발생하여 pH가 떨어지는 것으로 판단된다.



또한 본 연구 결과에서, 초기 pH가 12일 때를 제외하면 TCE의 경우에 처리효율이 큰 차이를 보이지는 않는데,

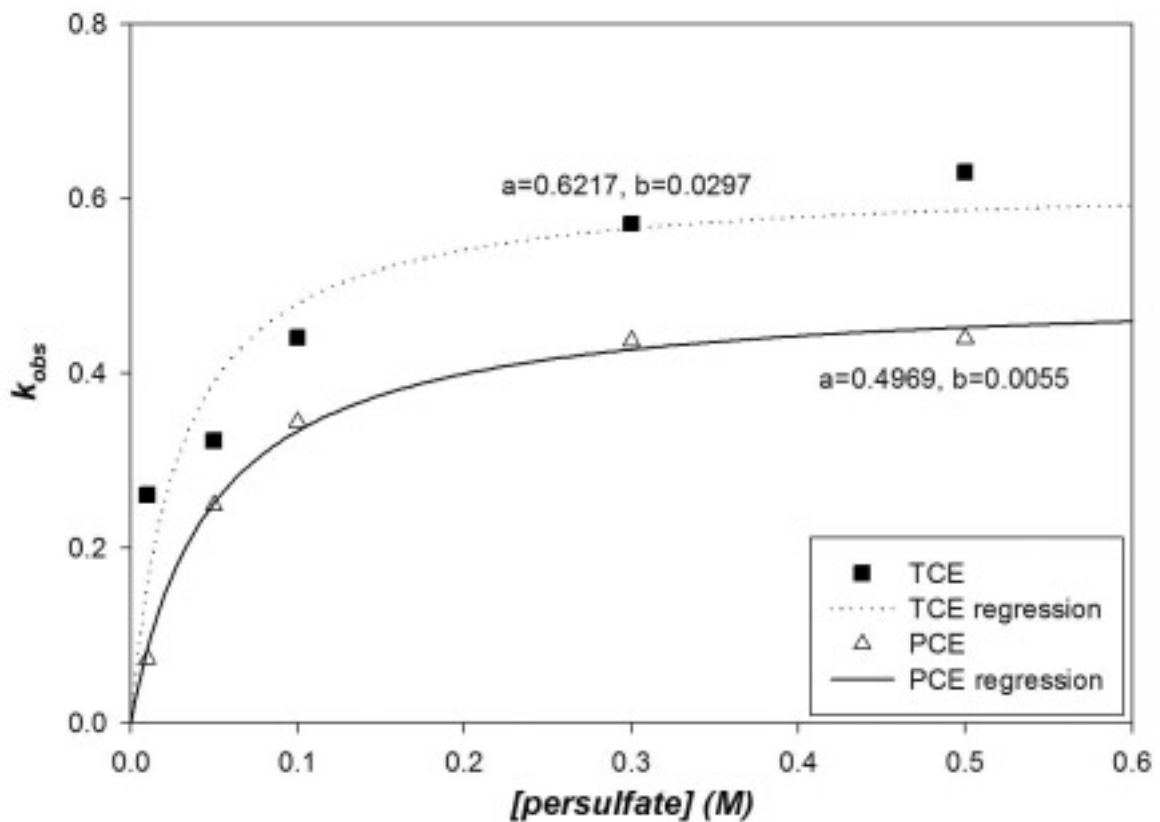


Fig. 6. Rate constants depending on persulfate concentrations.

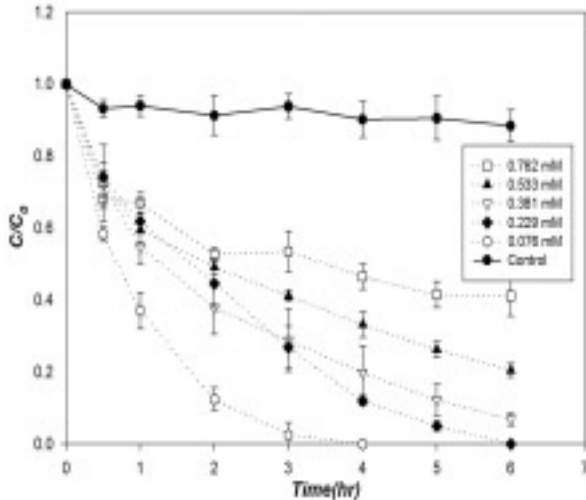


Fig. 7. The effects of initial TCE concentration.

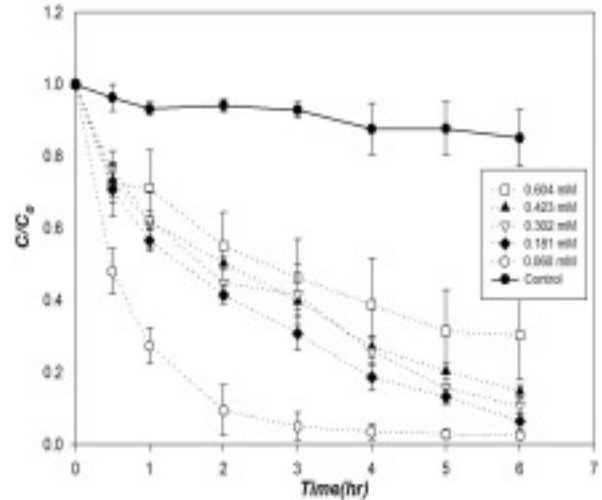


Fig. 8. The effects of initial PCE concentration.

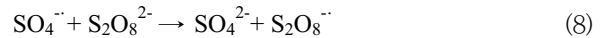
이는 오염물질의 농도에 비해 persulfate의 농도가 상당히 높기 때문인 것으로 판단된다. 또한 pH 3에서 9에 이르는 넓은 영역에서 효과적인 TCE 및 PCE의 처리효율을 보여줌으로써 오염물질 분해에 최적 pH를 가지는 Fenton 시약 및 과망간산칼륨 등을 대체할 수 있는 가능성을 가진 것으로 판단된다.<sup>15, 16)</sup>

### 3.2. 산화제의 농도에 대한 영향

TCE, PCE 분해에 대한 산화제 농도의 영향 그래프는 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. 6시간 이후 TCE의 처리효율은 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 M에서 각각 78.1, 88.1, 93.2, 96.3, 96.5%로 나타났으며, PCE의 경우 각 조건에서 42.4, 83.4, 89.3, 95.6, 95.7%로 나타나 persulfate의 농도가 높아질수록 TCE와 PCE의 처리효율이 증가하는 경향을 보였다. Diphenylamine(DPA), BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)와 같은 오염 물질들 역시 persulfate의 농도가 높아질수록 분해속도상수( $k_{obs}$ )가 증가하였고, 토양에 오염된 경우에서도 같은 경향을 보였다<sup>10, 17)</sup>는 연구 결과가 있다. 이는 persulfate의 농도가 높아질수록 발생하는 sulfate 라디칼의 양이 많아지게 되어 처리효율이 높아진 것으로 판단된다.

Fig. 5는 persulfate 농도에 따른 속도상수( $k_{obs}$ )를 나타내고 있는데, persulfate 농도에 대한 TCE와 PCE의 1차 속도상수들은  $f=(a \times x)/(b+x)$ 의 식으로 표현됨을 알 수 있었다(TCE와 PCE 각각의 상수 값 a, b는 Fig. 6에 표시하였다). Fig. 6에서 보듯이 persulfate의 농도에 대한 오염물질의 분해속도상수( $k_{obs}$ )는 포화함수 (saturation equation)로 표현되며, 이는 persulfate 농도가 0.1 M 이하의 경우 분해가 급격히 증가하며, 0.1 M 이상에서는 그

증가율이 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 persulfate의 농도가 높아지는 만큼 발생하는 sulfate 라디칼이 많아지고, 그에 따라 아래의 반응식들(equation (7) and (8))을 통해 sulfate 라디칼이 제거되어 그 분해율이 감소되는 것으로 판단된다.<sup>8)</sup>



### 3.3. 초기오염농도에 대한 영향

오염물질(TCE, PCE) 초기오염농도에 따른 처리효율에 대한 그래프를 Fig. 7와 Fig. 8에 나타내었다. TCE의 경우에는 초기오염농도가 10 mg/L (0.076 mM)일 때에는 4시간, 30 mg/L (0.229 mM)에서는 6시간 이내에 완전히 분해되었다. 50 mg/L (0.381 mM)일 때에는 6시간 이후 93.2%가 분해되었으며, 70과 100 mg/L (각각 0.533과 0.762 mM)일 때에는 79.5와 58.9%의 처리효율을 나타내었다. PCE 분해의 경우, 10, 30, 50, 70, 100 mg/L (각각 0.060, 0.181, 0.302, 0.423, 0.604 mM)일 때, 각각 97.5, 93.5, 89.3, 85.3, 69.7%의 처리효율을 보였다. TCE와 PCE의 경우 모두 초기오염농도가 높을수록 분해가 느려지는 경향을 보였다.

각 농도에 따른 TCE와 PCE의 속도상수( $k_{obs}$ )를 비교하였을 때, TCE의 속도상수가 PCE보다 더 큰 값(즉, TCE에 대한 분해가 PCE에 대한 분해보다 더 빠른 것)을 가진다는 것을 알 수 있었다. Per manganate를 산화제로 사용하여 염소계 화합물들의 반응속도상수( $k_{obs}$ )를 계산한 결과, 분자에 있는 염소기의 개수가 적어질수록 분해가 빠른 것으로 나타나 일반적으로 산화과정을 이용한

염소계 화합물의 분해는 TCE가 PCE에 비해 빠르게 분해된다는 것을 확인하였다.<sup>18)</sup> 그리고 TCE가 100 mg/L (0.762 mM)일 때의 반응속도상수( $k_{obs}$ )는  $0.150 \text{ h}^{-1}$ , 10 mg/L (0.076 mM)일 경우에는  $1.04 \text{ h}^{-1}$ 로 농도가 10분의 1로 줄었을 경우에 분해속도상수( $k_{obs}$ )가 약 6.93배 증가하였다. PCE는 100 mg/L (0.604 mM)일 때  $1.31 \text{ h}^{-1}$ , 10 mg/L (0.060 mM)일 때  $0.215 \text{ h}^{-1}$ 로 농도가 10분의 1로 줄었을 경우에 분해속도상수( $k_{obs}$ )가 약 6.09배 증가하였다. 따라서 TCE의 분해가 PCE의 분해에 비해 초기오염농도에 대한 영향을 더 많이 받는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 TCE와 PCE의 persulfate 산화공정을 이용한 처리에 있어서 초기 pH, 산화제의 농도, 초기오염농도 등의 조건들에 대한 영향을 파악하여 그에 따른 처리효율을 확인하였고, 각 조건에서의 분해속도상수( $k_{obs}$ )를 계산하였다. Persulfate 산화공정을 이용한 TCE의 분해에 대한 초기 pH의 영향은 pH 3, 6, 9, 12에서 TCE 분해율 93.2, 85.0, 81.5, 그리고 55.0%의 처리효율을 나타내었다. PCE 역시 각 조건에서 89.3, 75.2, 59.8, 31.2%의 처리효율을 나타내었다. 그러므로 산성 영역부터 약염기 영역에 이르는 넓은 범위의 pH에 대해서 적용이 가능한 것으로 나타났으며, pH가 증가할수록 처리효율은 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 pH가 높을 때 sulfate 라디칼이  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ 와 반응하여 전환된 hydroxyl 라디칼이  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 의해 제거되어 처리효율이 감소한 것으로 판단된다. Persulfate 용액의 농도가 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 M일 때, TCE 분해율은 78.1, 88.1, 93.2, 96.3, 96.5%이었고, PCE 분해율은 42.4, 83.4, 89.3, 95.6, 95.7%였다. 산화제의 농도가 높아질수록 TCE 및 PCE의 분해율이 높아지는 경향을 보이는데, 이는 산화제의 농도가 높아질수록 발생하는 sulfate 라디칼의 양이 많아지기 때문인 것으로 판단된다. 한편, persulfate 농도에 대한 오염물질의 분해속도상수( $k_{obs}$ )는 포화함수로 표현되며, 이는 persulfate 농도가 0.1 M 이하에서는 분해속도상수가 급격히 증가하며, 0.1 M 이상에서는 그 증가율이 상대적으로 감소함을 확인할 수 있었다. TCE 10 mg/L (0.076 mM)일 때에는 4시간 만에 모두 분해되었으며, PCE 10 mg/L (0.060 mM)일 경우에는 6시간 이후에 97.5%가 분해되었다. TCE와 PCE 모두 초기오염농도가 증가할수록 처리속도와 효율이 감소하는 경향을 보였으며,

TCE는 농도가 10분의 1로 줄었을 경우 속도상수 ( $k_{obs}$ )가 6.93배, PCE는 6.09배 증가한 것으로 나타나, TCE가 PCE에 비해 초기오염농도에 대한 영향을 더 많이 받는 것으로 판단된다.

KSEE

#### 참고문헌

1. Yeh, C. K., Wu, H. M., and Chen, T. C., "Chemical oxidation of chlorinated non-aqueous phase liquid by hydrogen peroxide in natural sand systems," *J. of Hazard. Mater.*, B96, 29~51(2003).
2. Interstate Technology Regulation Cooperation (ITRC), "Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, second ed.," Washington, D. C., (2005).
3. Huang, K. C., Zhao, Z., Hoag, Dahmani, G. FE., A., and Block, P. A., "Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation," *Chemosphere*, **61**, 551~560(2005).
4. Liang, C., Wang, Z. S., and Mohanty, N., "Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20°C," *Sci. Total Environ.*, **370**, 271~277 (2006).
5. House, D. A., "Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate," *Chem. Rev.*, **62**, 185~203(1962).
6. Kolthoff, I. M., and Miller, I. K., "The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of persulfate ion in aqueous medium," *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3055~3059 (1977).
7. Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., and Fessenden, R. W., "Rate constants and mechanism of reaction of  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  with aromatic compounds," *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 163~164(1977).
8. Liang, C., Wang, Z. S., and Bruell, C. J., "Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures," *Chemosphere*, **66**, 106~113(2007).
9. Huang, K. C., Couttenye, R. A., and Hoag, G. E., "Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether(MTBE)," *Chemosphere*, **49**, 413~420(2002).
10. Li, K., Stefan, M. I., and Crittenden, J. C., "UV Photolysis of Trichloroethylene: Product Study and Kinetic Modeling," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 6685~6693(2004).
11. Tsitonaki, A., Smets, B. F., and Bjerg, P. L., "Effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms," *Water res.*, **42**, 1013~1022(2008).
12. Liang, C., Bruell, C. J., Marley, M. C., and Sperry, K. L.,

- "Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple," *Chemosphere*, **55**, 1213~1223(2004).
13. Pennington, D. E., and Haim, A., "Stoichiometry and mechanism of the chromium (II) peroxydisulfate reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3700~3704(1968).
14. Dogliotti, L., and Hayon, E., "Flash Photolysis of Persulfate Ions in Aqueous Solutions. Study of the Sulfate and Ozonide radical Anions," *J. Phys. Chem.*, **71**, 2511~2516(1967).
15. Xu, X. R., Li, H. B., Wang, W. H., and Gu, J. D., "Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process," *Chemosphere*, **57**, 595~600(2004).
16. Xu, X. R., Li, H. B., Wang, W. H., and Gu, J. D., "Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate," *Chemosphere*, **59**, 893~898(2005).
17. Liang, C., Huang, C. F., and Chen, Y. J., "Potential for activated persulfate degradation of BTEX," *Water res.*, **42**, 4091~4100 (2008).
18. Huang, K. C., Hoag, G. E., Chheda, P., Woody, B. A. and Dobbs, G. M., "Kinetics study of oxidation of chlorinated ethenes with permanganate," *J. Hazard. Mater.*, **87**, 155~169(2001).