

유동조건에서 KMnO_4 도입에 따른 수용액중 PCE/TCE의 산화분해

김헌기* · 김태윤

한림대학교 환경생명공학과

Oxidative Degradation of PCE/TCE Using KMnO_4 in Aqueous Solutions under Steady Flow Conditions

Heonki Kim* and Tae Yun Kim

Dept. Environmental Sciences and Biotechnology, Hallym University

The rates of oxidative degradation of perchloroethene (PCE) and trichloroethene (TCE) using KMnO_4 solution were evaluated under the flow condition using a bench-scale transport experimental setup. Parameters which are considered to affect the reaction rates tested in this study were the contact time (or retention time), and the concentration of oxidizing agent. A glass column packed with coarse sand was used for simulating the aquifer condition. Contact time between reactants was controlled by changing the flow rate of the solution through the column. The inflow concentrations of PCE and TCE were controlled constant within the range of 0.11~0.21 mM and 1.3~1.5 mM, respectively. And the contact time was 14~125 min for PCE and 15~36 min for TCE. The KMnO_4 concentration was controlled constant during experiment in the range of 0.6~2.5 mM. It was found that the reduction of PCE and TCE concentrations were inversely proportional to the contact time. The exact reaction order for the PCE and TCE degradation reaction could not be determined under the experimental condition used in this study. However, the estimated reaction rate constants assuming pseudo-1st order reaction agree with those reported based on batch studies. TCE degradation rate was proportional to KMnO_4 concentration. This was considered to be the result of using high inflow concentrations of reactant, which might be the case at the vicinity of the source zones in aquifer. The results of this study, performed using a dynamic flow system, are expected to provide useful information for designing and implementing a field scale oxidative removal process for PCE/TCE-contaminated sites.

Key words : oxidation, aquifer, remediation, permanganate, PCE, TCE

지하수가 유동하는 조건에서, KMnO_4 의 도입에 따른 perchloroethene (PCE), trichloroethene (TCE)의 산화분해 속도를 토양컬럼을 이용한 실험실 규모의 실험을 통하여 측정하였다. 토양 컬럼을 통과하며 발생하는 PCE, TCE의 농도 감소속도에 영향을 미치는 요인으로서 산화제와 반응물의 반응접촉시간과 산화제의 농도 변화에 대한 효과를 관측하였다. 실험은 모래로 충전된 유리컬럼을 사용하였으며 반응물의 컬럼도입농도는 PCE에 대하여 0.11~0.21 mM, TCE에 대하여 약 1.3~1.5 mM의 범위에서 일정하게 유지되었고, PCE 용액의 컬럼 내 체류시간은 14~125분, TCE 용액은 15~36분이었다. 또한 KMnO_4 의 도입농도는 0.6~2.5 mM범위에서 일정하게 유지되었다. 실험결과, PCE와 TCE의 컬럼통과시간과 컬럼유출액의 오염물질농도는 대체로 반비례 하는 것으로 나타났으나, 본 연구에서 정한 실험 조건에서는 PCE 및 TCE에 대한 반응차수를 정확히 결정할 수 없었다. 그러나 의사 1차반응으로 가정하고 계산한 반응속도 상수는 기존의 회분식 결과와 비교적 근접한 것으로 나타났다. TCE의 분해속도는 KMnO_4 의 농도에 비례하여 증가하였으며, 이는 토양 컬럼에 PCE와 TCE가 기존의 실험과 달리 비교적 높은 농도로 도입되었기 때문으로 판단된다. 본 연구는 회분식 실험조건과 달리 유동조건에서 PCE와 TCE의 KMnO_4 에 의한 산화분해속도를 측정함으로써 이들 오염물질로 오염된 대수층의 오염원 근처의 현장에 직접 KMnO_4 를 적용하여 복원하는 기법을 설계하고 실행하는데 유용한 정보를 제공할 것으로 기대된다.

주요어 : 산화제, 대수층정화, 과망간산이온, PCE, TCE

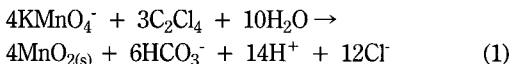
*Corresponding author: heonki@hallym.ac.kr

1. 서 론

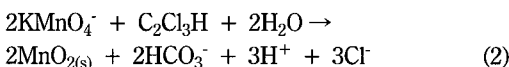
유기화학물질로 오염된 토양 및 지하 대수층을 정화하기 위한 화학적 기법의 하나로서 화학적 산화제를 이용하는 방법은 현장정화 기술 중에서도 비교적 최근에 활발히 연구되고 있는 분야이다. 토양, 지하수 정화에 사용되는 화학적 산화제로서는 과산화수소, 펜톤산 화제(Fenton's reagents), 과망간산이온(permanganate), 과황산이온(persulfate) 등을 들 수 있으며, 다양한 종류의 오염물질을 제거하기 위하여 사용되었다. 특히 생물학적 분해가 어려운 유기염소계 용제류(예: perchloroethene(PCE), trichloroethene(TCE))로 오염된 토양 및 대수층의 복원을 위한 적극적인 정화기술의 하나로 1990년대로 부터 연구되고 있다.

수용액상 또는 토양환경에서 PCE와 TCE의 화학적 산화분해를 위하여 과망간산 이온이 효과적인 산화제로서 이용될 가능성은 Gates *et al.*(1995), Schnarr *et al.*(1998) 등에 의하여 제시된 바 있다. 이후 다양한 조건에서 과망간산이온에 의한 염소계 용제, 특히 PCE, TCE의 분해속도와 관련된 연구가 진행되었으며(Yan and Schwartz, 1999, 2000; Huang *et al.*, 1999, 2002; Hood *et al.*, 2000; Dai and Reitsma, 2002), 실제 오염현장에 대하여 과망간산의 거동과 오염물질의 분해능에 관한 연구결과도 보고된 바 있다(Cline *et al.*, 1997; Siegrist *et al.*, 2001; Lowe *et al.*, 2002; Struse *et al.*, 2002). 또한 과망간산산화합물을 오염토양 및 대수층에 적용함으로써 발생할 수 있는 부작용에 대한 연구도 수행된 바 있다(Ibaraki and Schwartz, 2001; Schroth *et al.*, 2001; Seol *et al.*, 2003).

과망간산이온에 의한 PCE의 산화분해는 여러 실험실 규모의 실험을 통하여 과망간산에 대하여 1차, PCE에 대하여 1차로서 총괄 2차반응으로서 알려져 있으며, PCE에 대한 화학양론적 반응식은 다음과 같다(Yan and Schwartz, 1999).



TCE에 대한 분해도 PCE와 유사한 과정을 거쳐 분해되는 것으로 알려져 있다(식 (2)).



PCE와 TCE는 토양 또는 대수층에서 대체로 토양수 또는 지하수와 뚜렷한 경계를 갖는 유류의 덩어리,

즉 dNAPL(dense non-aqueous phase liquid)로서 존재한다. 이와 같은 형태의 PCE와 TCE는 토양 지하수내에서 오랫동안 지하 유동층을 오염시키는 오염원의 역할을 하게 된다. 과망간산이온과 같은 산화제는 pH 범위 3.5-10의 수용액에서 위 반응식 (1)과 (2)와 같은 반응을 유도하며 화학적 조건에 따른 반응속도를 나타내지만, dNAPL로부터 수용액 상으로 용해되는 속도 역시 전체적인 분해반응속도에 영향을 미칠 수 있다(Schnarr *et al.*, 1998; KacKinnon and Thomson, 2002). 이들 연구에 의하면 수용액 상에 용해된 PCE의 농도가 산화반응에 의하여 감소함으로써 전통적인 물질이동모델에 의거하여 dNAPL로부터 수용액으로의 PCE 용해속도도 증가하는 것으로 나타났다.

과망간산과 같은 산화제로서 오염물질을 산화분해하는 다양한 연구가 회분식실험과 유동상실험에서 이루어진 예는 많이 있으나, 과망간산에 의한 산화가 진행되는 유동조건에서 오염물질(PCE, TCE)의 유동특성을 분석한 예는 드물다. 오염물질이 도입되는 지점으로부터 일정한 거리에 설정된 지점에서의 오염물질의 농도는 물질수지에 관한 연속방정식(continuity equation)으로 표현할 수 있다(Valocchi, 1985; Nkedi-Kizza *et al.*, 1987).

$$R_t \frac{\partial C_w}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C_w}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2} - kC_w \quad (3)$$

식(3)은 연속방정식을 1차원 유동공간에 대하여 나타낸 식으로서, R_t 는 지체상수, C_w 는 수용액중 오염물질의 농도(mol/L), t 는 시간(min), x 는 오염물질 도입 위치로부터의 거리(cm), v_x 는 수용액의 이동속도(cm/min), D_x 는 매질에서의 분산계수(cm^2/min), 그리고 k 는 분해반응이 1차반응일 경우의 반응속도상수(min^{-1})이다. 지체상수 R_t 값은 오염물질의 이동속도(v_c)와 이동매체(토양수 또는 지하수)의 이동속도(v_x)와의 비율로;

$$R_t = \frac{v_x}{v_c} \quad (4)$$

토양매질의 공극으로 유동하는 오염물질이 토양매체에 대한 가역적 흡탈착 반응의 정도에 영향을 받는다(식 (5)).

$$R_t = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta_w} \quad (5)$$

식 (5)에서 ρ_b 는 토양의 용적밀도(g/cm^3), K_d 는 흡착계수(cm^3/g), 그리고 θ_w 는 함수율[water content, cm^3 (수용액부피)/ cm^3 (토양부피)]이다. 토양에 대한 오염물질의 흡착계수, K_d 는 흡착반응이 평형에 도달했을 때,

수용액상 농도(C_w)에 대한 흡착농도(S , mol/g)의 비율 ($=S/C_w$)로 나타낸다.

연속적인 오염물질의 도입(continuous input)에 대한 특정지점에서의 오염물질의 농도(flux-averaged concentration)를 시간의 함수로 측정하면 식 (5)의 R_f 값을 실험적으로 구할 수 있으며, 이를 토대로 흡착계수, K_d 값을 추정할 수 있다(Nkedi-Kizza *et al.*, 1987).

$$R_f = \frac{\int_0^{\infty} \left\{ 1 - \frac{C_{w,c}(t)}{C_{w,c}^0(t)} \right\} dt}{\int_0^{\infty} \left\{ 1 - \frac{C_{w,n}(t)}{C_{w,n}^0(t)} \right\} dt} \quad (6)$$

식 (6)에서 $C_{w,c}$ 와 $C_{w,c}^0$ 는 각각 오염물질의 농도와 초기도입농도를 나타내며, $C_{w,n}$ 과 $C_{w,n}^0$ 은 토양에 흡착하지 않는 물질의 농도와 초기도입농도를 나타낸다.

본 연구는 수용액이 유동하는 1차원 컬럼실험을 통하여 오염원에서 인접한 지하수 하류(down gradient)에 도입되는 산화제의 영향을 평가하는 것을 목적으로 한다. 이를 위하여 고농도의 PCE 및 TCE 수용액을 KMnO₄ 수용액과 동시에 도입하고, 일정시간동안 컬럼을 통과한 수용액의 PCE 및 TCE 농도를 측정하여 컬럼 내 체류시간에 대한 분해율을 측정하여 반응속도를 측정하며, 식 (5)와 (6)을 이용하여 PCE와 TCE의 지체상수 및 이동속도를 측정한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 재료

본 연구에 사용된 토양은 직경 300-500 μ m 범위를 갖는

석영질 모래이며, 수돗물로 수회 세척하여 점토 입자와 같은 콜로이드성 성분을 제거한 후 사용하였다. PCE와 TCE는 모두 순도 99.9% 이상의 시약급으로 Aldrich Chemical Co.에서 공급되었다. PFBA(pentafluorobenzoic acid)도 시약급으로 Aldrich Chemical Co.로부터 공급되었다. HPLC(high performance liquid chromatography)의 용리액으로 사용된 methanol과 acetonitrile은 HPLC grade로 Fisher Scientific Co.로부터 공급되었으며, 모든 시약은 공급된 상태로 실험에 사용되었다. 실험에 사용된 모든 수용액의 제조에는 이차증류수를 사용하였다.

2.2. 실험장치

모래가 충전되는 1차원 컬럼(Chromaflex, Kontes Co.)은 유리재질로서 직경이 2.5 cm, 길이가 15.0 cm이며, 내부용적은 73.6 cm³이다. 컬럼의 충전은 수직으로 설치된 상태에서 위쪽 plug를 개방한 다음 증류수를 적당량 먼저 넣고 모래를 넣은 후, 컬럼의 외벽을 가볍게 두드려 최대한 많은 모래가 충전되도록 하였으며, 충전과정에서 수위가 항상 모래의 표면보다 위에 있도록 함으로써 공기가 충전된 모래 내부에 도입되는 것을 방지하였다. 충전된 컬럼의 제반 사양을 Table 1에 나타내었다.

충진된 컬럼은 Fig. 1과 같은 실험장치에 설치되었

Table 1. Column dimensions and soil parameters relevant to this study

volume of column(cm ³)	73.6
volume of sand packed(cm ³)	46.6
mass of sand packed(g)	123.6
bulk density of the sand packed(g/cm ³)	1.68
porosity	0.39

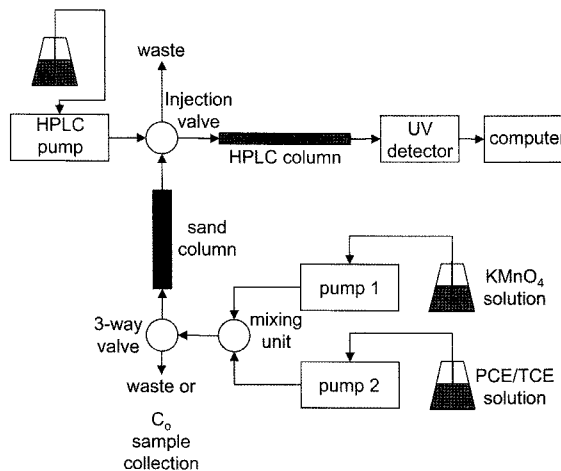


Fig. 1. Experimental setup used in this study.

다. 실험장치는 컬럼으로 KMnO_4 수용액을 도입하는 정밀펌프(pump 1, 영린기기 M925), 오염물질 수용액을 도입하는 정밀펌프(pump 2, 영린기기 M925)와 이들 두 개의 펌프로부터 배출된 수용액이 섞이는 믹서, 도입시료의 농도를 측정하기 위한 시료채취 용 밸브 및 컬럼으로부터 배출된 수용액을 분석할 수 있는 HPLC로서 구성되어 있다.

2.3. 실험방법

오염물질(PCE 또는 TCE)의 수용액과 KMnO_4 수용액은 펌프에 의하여 일정한 유속으로 배출되어 먼저 waste 방향으로 흐르도록 하여 시료를 취한 후 HPLC로 분석한다[C_0 (컬럼도입농도)분석]. 오염물질과 KMnO_4 의 도입농도가 일정한 수준에서 안정되면, 밸브를 조작하여 오염물질과 KMnO_4 의 혼합용액이 컬럼으로 도입되도록 하며, 이 때 부터 컬럼의 유출부에 설치된 HPLC 도입장치를 일정 시간간격으로 작동하여 컬럼 유출액의 PCE 또는 TCE 농도를 측정하도록 한다. PCE 또는 TCE 수용액은 포화수용액으로서 pump 2와 연결된 플라스크에 자유상 PCE(또는 TCE)가 증류수와 항상 접촉토록 하여 포화농도를 항상 유지하도록 한다. 도양에 흡착하지 않는 물질에 대한 실험으로서 PFBA수용액이 사용되었으며, KMnO_4 가 도입되지 않는 조건에서 PFBA 수용액만 컬럼에 도입하여 PFBA의 파괴곡선을 측정하였다. PFBA의 농도 측정치는 식 (6)의 분모를 연산하는데 사용되었다. HPLC에 의한 컬럼 도입시료 및 유출시료의 분석은 영린기기의 M930 펌프, M720 자외선가시광선 검출기(PCE, 254 nm, TCE 225 nm) 및 HPLC 분석용 컬럼(Cosmosil 5C18-

AR-II, 4.6 mm×150 mm, Nacalai Tesque, Inc.)을 사용하였으며, 용리액은 Methanol:Acetonitril:Water = 4:5:1(부피비) 혼합용액으로서 1.0 ml/min 유속으로 사용되었다.

반응시간에 따른 PCE의 분해속도를 측정하기 위하여 오염물질 및 KMnO_4 수용액 이송펌프의 유속을 변화하여 PCE 수용액의 컬럼 내 체류시간을 조절하였다. 총 네 가지의 유속(또는 체류시간)이 사용되었으며, KMnO_4 수용액 대신 증류수를 사용하여 산화분해가 일어나지 않는 조건에서도 실험이 실시되어 그 결과가 분해반응의 결과와 비교 되었다. TCE의 분해반응은 두 수준의 유속에 대하여 측정되었다. 각각의 유속 수준에서 KMnO_4 의 도입농도를 달리하여 KMnO_4 의 농도에 대한 TCE 분해속도의 변화도 측정되었다. PCE 및 TCE의 분해반응에 관련된 실험조건을 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PCE 분해속도

컬럼을 통과하는 수용액의 유속에 따른 PFBA와 PCE의 파괴곡선을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. PFBA는 비반응성 추적자(non-reactive tracer)로서 주로 매질의 수리적 특성(예: 유동성 유체의 부피, 유동 방향 및 속도)을 측정하기 위해 이용된다. PFBA의 농도를 PFBA수용액이 컬럼에 도입된 후로부터 컬럼에서 유출된 수용액의 누적부피의 함수로서 나타내고 이를 바탕으로 다음 식 (7)을 이용하여 컬럼내 실제 유동상 수용액의 부피를 계산할 수 있다.

Table 2. Experimental conditions for oxidative degradation of PCE and TCE

chemical	exp. #	PCE/TCE/PFBA conc. (mM)	KMnO_4 conc. (mM)	retention time (min)	flow rate (cm^3/min)
PCE	1	0.112	1.27	125	0.31
	2	0.134		61.2	0.58
	3	0.156		30.5	1.17
	4	0.214		14.5	2.40
	5	0.146	0	30.5	1.17
TCE	1	1.43	0.63	31.8	1.21
		1.46		15.3	2.38
	2	1.42	1.27	29.4	1.17
		1.52		15.3	2.34
		1.26		36.1	1.20
3	1.51	2.53	14.8	2.39	
	1.45		0	29.0	1.20
PFBA	1	0.14	0	23.9	1.20

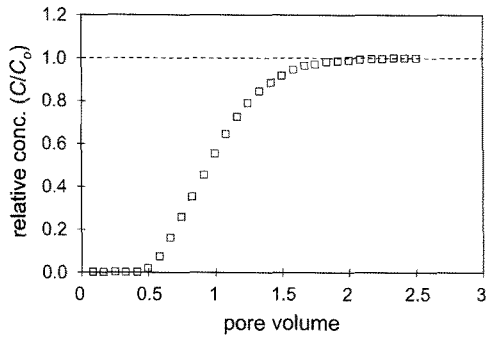


Fig. 2. PFBA breakthrough curve.

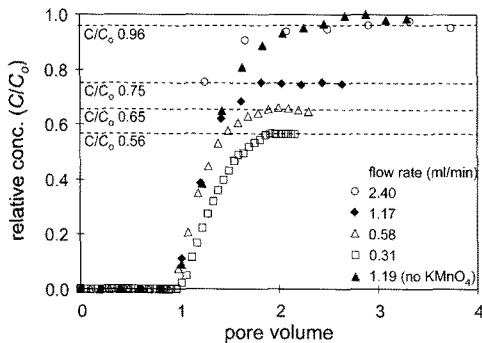


Fig. 3. Breakthrough curves of PCE: dashed line represents the averaged final concentrations when the effluent PCE concentration reached at a plateau.

$$V_p = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C_{PFBA}(V_c)}{C_{PFBA}^0}\right) dV_c \quad (7)$$

식 (7)에서 V_p 는 컬럼내 실제 유동하는 수용액의 부피(ml)이며, $C_{PFBA}(V_c)$ 와 C_{PFBA}^0 는 각각 컬럼유출액에서의 PFBA의 농도(mol/L)와 도입농도를 나타낸다. 또한 V_c 는 실험시작후 컬럼으로부터 유출된 용액의 누적 부피이다. PFBA실험으로부터 측정된 컬럼의 1 pore volume(V_p)은 28.8 ml이며, 본 실험에서 측정된 파과곡선은 모두 pore volume 단위로 환산하여 나타내었다.

PCE의 파과곡선은 모두 전형적인 step input에 대한 step output의 형태를 나타낸다(Fig. 3). 산화제가 사용되지 않았을 경우에는 PCE의 파과농도가 약 2.5 V_p 이후에 1에 도달하였으며, 이는 해당 체류시간(30.5 min)동안 분해반응이 전혀 일어나지 않았다는 것을 의미한다. 그러나 PFBA의 파과곡선과 비교하여 PCE의 파과가 시작되는 시간이 늦고 평균적인 파과시간도 늦어지므로 매질에 대한 흡착은 어느 정도 발생하는 것으로 판단된다(매질의 장치의 다른 부분은 유리, stainless steel 등 일반적으로 유기물의 흡착이 미약한

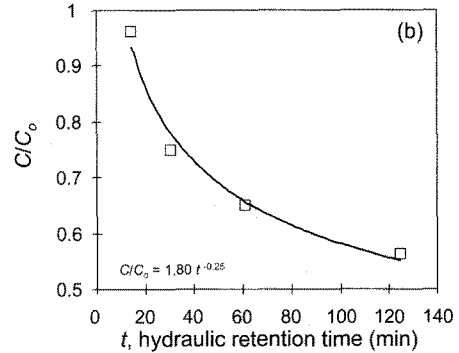
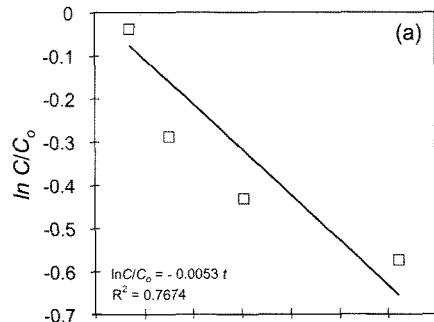
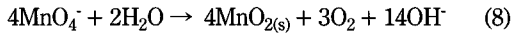


Fig. 4. Changes in the relative concentration of PCE with respect to the hydraulic retention time (or the residence time) in the column during transport.

재질이며, 매질에 비하여 수용액과 접촉면적이 현저적으로 흡착에 대한 영향을 무시함). KMnO₄가 사용된 유동실험에서는 PCE의 최종농도, 즉 약 2.0 V_p 후에 PCE의 유출농도가 일정한 수준을 유지할 때의 농도가 유속(또는 체류시간)에 대하여 변화함을 알 수 있다. 유속이 느려질수록, 즉 컬럼내 PCE의 체류시간이 늘어날수록 최종농도가 낮아지는 것을 알 수 있으며, 체류시간 대비 상대농도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

PCE의 농도는 체류시간에 대하여 지수함수적으로 감소하는 경향을 나타내고는 있으나(Fig. 4b), PCE의 농도에 대하여 1차반응으로서 규정하기는 어려워 보인다(Fig. 4a). 이는 실험에 사용된 KMnO₄의 농도가 PCE의 도입농도의 6배 이상이므로, 화학양론적으로 PCE의 분해에 필요한 농도(mol농도 기준으로 PCE 농도의 약 1.3배)로 공급되었으나(식 (1)), 여전히 그 농도가 PCE의 분해속도가 의사 1차반응(pseudo-1st order reaction)으로 해석될 수 있을 만큼 충분치는 못하다는 것을 의미한다. 과망간산이온은 PCE와 반응하여 소모되지만 동시에 물과 반응하여 이산화망간(manganese dioxide, MnO₂)로 산화되어 소모되는 것

으로 알려져 있다(Siegrist *et al.*, 2001; MacKinnon and Thomson, 2002)(식 (8)).



순수한 KMnO_4 수용액에서 물분자와의 반응에 의한 MnO_4^- 이온의 분해는 대단히 느린 것으로 알려져 있으나 $\text{MnO}_{2(s)}$ 가 존재할 경우 $\text{MnO}_{2(s)}$ 가 촉매로서 작용하여 위 반응의 속도를 현저히 증대하는 것으로 알려져 있다(Rees, 1987; Siegrist *et al.*, 2001). 본 연구에서 사용된 컬럼은 첫 번째 실험 이후 컬럼내부 충전매질(모래)의 표면에 갈색 MnO_2 의 침전이 관측되었으며, 따라서 PCE와의 반응 뿐 아니라 물과의 반응에 의하여 KMnO_4 가 소모되어 PCE와 실제로 반응하는 KMnO_4 농도의 감소한 것으로 판단된다. 토양에 존재하는 천연 유기물도 KMnO_4 를 소모하는 것으로 알려져 있으나(Mumford *et al.*, 2005) 본 연구에서 사용된 모래에는 유기물이 거의 존재하지 않는 것으로 판단되므로 유기물에 의한 KMnO_4 의 소모는 발생하지 않은 것으로 가정되었다.

KMnO_4 의 농도가 PCE에 대하여 과량일 경우(예, 10배), PCE의 산화분해는 회분식 실험결과 의사 1차 반응으로서 반응속도 상수가 약 $2.7 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ 정도로 보고되고 있으며(Yan and Schwartz, 1999), 본 연구의 실험결과를 의사 1차반응으로 가정하고 계산된 반응속도 상수 $5.3 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ 와 유사한 값을 나타낸다. 단 Yan and Schwartz의 실험은 비교적 낮은 농도(1 mM)의 KMnO_4 와 본 실험에서 사용된 농도보다 현저히 낮은 농도의 PCE 수용액을 사용하였을 뿐 아니라(따라서 의사 1차반응을 구현함), 유동조건이 아닌 회분 조건에서 실험하였으므로 직접적인 비교는 어렵다 하겠다. 앞서 이미 설명한 바와 같이 체류시간(또는 유속)에 따라 PCE의 분해반응 속도상수가 변화하는 것으로 보아 본 실험조건에서는 이 반응을 PCE에 대한 1차반응으로 보기는 어렵다. 체류시간이 짧을수록(즉 농도가 높을수록) 반응속도상수가 1차반응으로 가정하여 계산된 속도상수보다 크고, 체류시간이 길어질수록 그 반대의 현상이 발생하였다(Fig. 4a). 이는 본 연구에서 사용된 실험조건에서 PCE의 산화분해가 PCE에 대하여 1차반응일 뿐 아니라 산화제에 대하여 0차 이상의 차수를 포함하고 있다는 것을 의미한다.

3.2. TCE 분해속도

컬럼을 통과한 수용액의 TCE는 PCE의 경우와 마찬가지로 체류시간에 비례하여 그 농도가 감소하였다

(Fig. 5). 또한 TCE의 최종농도는 KMnO_4 의 도입농도에 민감하게 연관되어있는 것으로 관측되었다. 거의 동일한 시간동안 반응물들이 컬럼에 체류하였다 하더라도, 즉 반응시간이 유사하다 하더라도 KMnO_4 의 농도가 낮은 경우(Fig. 5a)가 높은 경우(Fig. 5c)보다 TCE의 최종농도가 높게 나타났다. 이는 본 TCE의 도입농도가 1.3-1.5 mM로서 상당히 높게 유지되는 경우 KMnO_4 의 농도가 TCE의 분해속도를 결정하는 주요한 인자임을 의미한다. 컬럼 도입농도에 대한 컬럼유출농도의 비율(C/C_0)을 Fig. 6에 나타내었다. 산화제의 각 농도에서 획득한 두 개의 측정치 만으로는 반응속도 메커니즘에 대한 정량적인 분석은 어려우나, KMnO_4 농도가 높은 조건에서의 실험 결과값(Fig. 6a)은 본 조건에서 TCE의 분해는 최소한 1차반응보다 높은 반응 차수를 보이는 것으로 판단된다. 또한 KMnO_4 의 도입

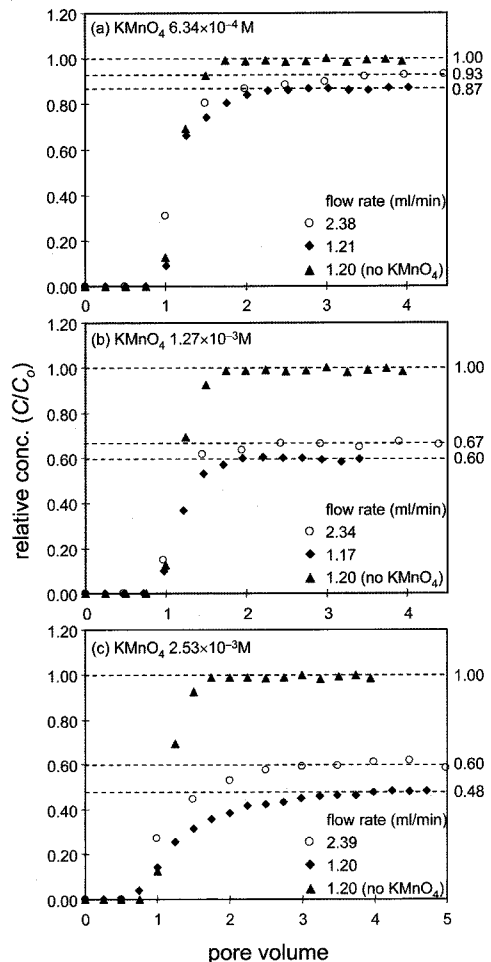


Fig. 5. Breakthrough curves for TCE transport

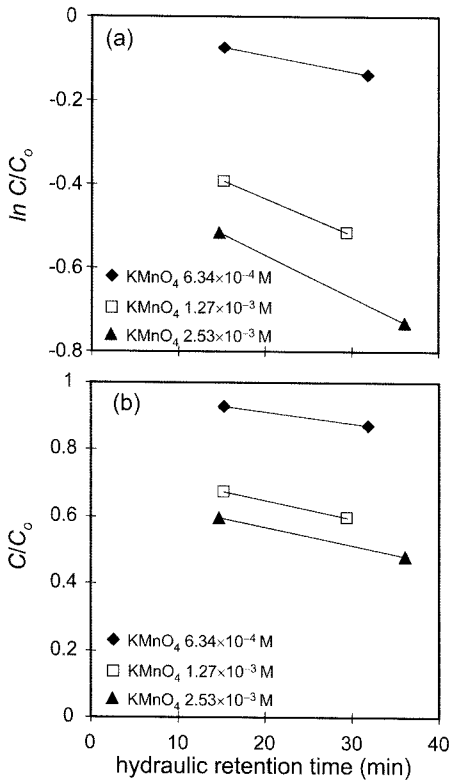


Fig. 6. Changes in the relative concentration of TCE with respect to the hydraulic retention time (or the residence time) in the column during transport

농도가 늘어날수록 C/C₀ 값의 변화가 현저히 감소하는 것으로 보아(Fig. 6b) 본 연구에서 사용된 KMnO₄의 도입농도보다 높은 농도에서 KMnO₄의 농도변화에 대한 TCE 분해속도의 변화가 없을 것으로 판단된다.

보다 낮은 TCE 농도(0.015-0.076 mM)와 과량의 KMnO₄(1.0 mM) 농도에서 회분식 조건에서 실험하여 획득한 TCE의 산화분해반응속도는 의사 1차반응 속도 상수로써 0.039 min⁻¹로 측정되어 보고된 바 있다(Yan and Schwartz, 1999). 본 연구에서 계산된 TCE 산화분해속도상수는 의사 1차반응을 가정하였을 때, KMnO₄ 농도가 0.63 mM, 1.27 mM, 2.53 mM에서 0.0044 min⁻¹, 0.019 min⁻¹, 0.022 min⁻¹로 각각 나타났다. 비록 각 KMnO₄ 농도조건에서 얻은 두 개씩의 데이터만 사용하여 계산된 결과이기는 하지만, 기존의 회분식 속도상수와 비교적 근사한 결과를 나타내고 있다. 단, Yan and Schwartz(1999)의 실험이 회분식 반응장치에 과량의 산화제를 사용한 것에 비하여 본 연구의 반응장치(연속식 유동 반응장치)가 상이하고 산화제와 TCE의 농도비가 다른 점이 결과 값의 차이를 나타낸 것으로 판단된다.

3.3. PCE/TCE의 유동특성 분석

PCE와 TCE의 파과곡선(Fig. 3 and 5)은 전형적인 step out의 형태를 보인다. PFBA의 파과곡선(Fig. 2)은 토양매질과 어떤 반응도 일으키지 않을 뿐 아니라 수용액상에서도 반응을 하지 않는 비반응성 추적자 물질의 전형적인 예에 속한다 볼 수 있다. PCE의 파과가 시작되는 시점(약 1.0V_p)은 PFBA의 파과가 시작되는 지점(약 0.5V_p)보다 늦으며, 파과곡선의 위치도 전체적으로 PFBA의 파과곡선보다 늦게(즉 C/C₀ - V_p 좌표에서 높은 V_p에서) 나타났다. 따라서 PCE는 컬럼 내부를 유동 통과하며 토양매질과 흡착반응을 일으키는 것으로 판단된다. TCE도 PCE와 유사한 파과곡선 형태를 보이며(Fig. 5), 반응물의 도입 후 충분한 시간이 경과하면 모든 조건에서 PCE, TCE의 농도가 안정적으로 유지되었다.

반응물들에 대한 지체상수(R_t)값은 식 (6)을 일부 변형한 식 (7)을 이용하여 계산되었다.

$$R_t = \frac{\int_0^{\infty} \left\{ 1 - \frac{C_{w,c}(t)}{C_{w,c}^0} \right\} dt}{\int_0^{\infty} \left\{ 1 - \frac{C_{w,n}(t)}{C_{w,n}^0} \right\} dt} \quad (7)$$

식 (7)에서는 식 (6)의 C⁰_{w,c}는 C^f_{w,c}로 치환되었는데, C^f_{w,c}는 파과곡선에서 반응물 도입이 시작된 후 충분한 시간이 경과하여 더 이상 반응물(PCE, TCE)의 농도변화가 관찰되지 않는 지점에서의 PCE와 TCE의 농도이다. 식 (6)은 분해반응이 발생하지 않는(conservative) 물질에 대한 지체상수 계산식이며, 분해반응이 일어나는 경우 식 (6)의 분자부분이 정상적으로 적분될 수 없으므로 식 (7)과 같은 변형이 필요하다. 위 식 (7)에 의한 지체상수 계산결과를 Table 3에 나타내었다. 거의 모든 조건에서 지체상수는 1.2-1.3범위에 분포되어 있으며, 측정된 지체상수 값과 식 (5)를 이용하여 계산된 흡착계수 값은 MnO_{2(s)}표면에 PCE와 TCE가 매우 미미하게 흡착하는 것으로 나타났다(K_d 값 0.1 cm³/g 이하). 이는 MnO_{2(s)}의 표면에 대한 PCE, TCE의 흡착경향(affinity)가 낮은 이유도 있지만, 본 연구에서 사용된 매질이 모래이므로 흡착표면적이 비교적 작은 이유도 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 유동조건에서 실험실 규모의 1차원 컬럼

Table 3. Retardation factors(R_t) and sorption coefficients for PCE and TCE measured under the conditions used in this study

chemical	exp. #	PCE/TCE/PFBA conc. (mM)	R_t	K_d (cm ³ /g)
PCE	1	0.112	1.34	0.079
	2	0.134	1.23	0.053
	3	0.156	1.24	0.056
	4	0.214	1.23	0.053
	5	0.146	1.41	0.095
TCE	1	1.43	1.25	0.058
		1.46	1.26	0.060
	2	1.42	1.20	0.046
		1.52	1.24	0.056
	3	1.26	1.50	0.116
	1.51	1.23	0.053	
	4	1.45	1.21	0.050
PFBA	1	0.14	1.00	0.000

을 이용하여 모래로 충전된 매질을 유동하는 지하수에 존재하는 PCE 및 TCE가 산화제인 KMnO_4 에 의하여 산화분해되는 속도를 측정하였으며, 특히 고농도의 PCE, TCE 수용액 사용함으로써 PCE와 TCE가 dNAPL로서 오염원이 되는 지역의 근접지역에 대한 화학적 산화제(KMnO_4)의 적용효과를 조사하였다. 본 연구에서 사용된 반응조건에서 PCE와 TCE의 산화반응은 의사 1차반응으로 나타나지 않았으며, 특히 TCE의 경우 TCE의 분해반응속도는 컬럼 내 체류시간 뿐 아니라 KMnO_4 의 도입농도에도 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 그러나 TCE의 분해속도에 대한 KMnO_4 의 농도증대 효과는 KMnO_4 의 농도가 증가하면서 감소하는 것으로 관찰되었다. 본 연구의 실험결과를 의사 1차 반응으로 가정하고 계산된 반응속도상수는 기존의 회분식 실험결과와 비교적 유사한 것으로 나타났다. PCE와 TCE의 파과곡선을 분석한 결과, PCE, TCE 모두 컬럼내 수용액(지하수)의 이동속도의 80% 정도의 속도로 이동하였으며, 이는 두 반응물질 모두 $\text{MnO}_{2(s)}$ 에 약하게 흡착하였기 때문으로 풀이된다. 본 연구는 기존의 연구와 달리 높은 농도의 PCE, TCE 수용액에 대하여 유동조건에서 결과를 도출하였으며, 따라서 오염원과 매우 근접한 지역에서 화학적 산화에 의한 유기염소계 용제의 분해 정화공정에 유용한 기초 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양·지하수오염방지기술개발사업”으로 지원받은 과제임.

참고문헌

- Cline, S.R., West, O.R., Korte, N.E., Gardner, F.G., Siegrist, R.L. and Baker, J.L. (1997) KMnO_4 chemical oxidation and deep soil mixing for soil treatment. *Geotech News*, v.15, p. 25-28.
- Dai, Q. and Reitsma, S. (2002) Kinetic study of permanganate oxidation of tetrachloroethylene at pH 10.60 ± 0.1 . *Proc. from the 3rd International Conf. on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Bartelle, Monterey, Ca.
- Gates, D.D., Siegrist, R.L. and Cline, S.R. (1995) Chemical oxidation of contaminants in clay or sandy soil. *Proc. ASCE Nalt. Conf. Environ. Eng. ASCE*, New York, p. 582-588.
- Hood, E.D., Thomson, N.R., Grossi, D. and Farquhar, G. J. (2000) Experimental determination of the kinetic rate law for the oxidation of perchloroethylene by potassium permanganate. *Chemosphere*, v. 40, p. 1383-1388.
- Huang, K.-C., Hoag, G.E., Chheda, P., Woody, B.A. and Dobbs, G. M. (1999) Kinetic study of oxidation of trichloroethylene by potassium permanganate. *Environ. Eng. Sci.*, v. 16, p. 265-274.
- Huang, K.-C., Hoag, G.E., Chheda, P., Woody, B.A. and Dobbs, G. M. (2002) Kinetics and mechanism of oxidation of tetrachloroethylene with permanganate. *Chemosphere*, v. 46, p. 815-825.
- Ibaraki, M. and Schwartz, F.W. (2001) Influence of natural heterogeneity on the efficiency of chemical floods in source zones. *Ground Water*, v. 39, p. 660-666.
- Lowe, K.S., Gardner, F.G. and Siegrist, R.L. (2002) Field evaluation of in situ chemical oxidation through vertical well-to-well recirculation of NaMnO_4 . *Ground Water Monit. Remediat.*, v. 22, p. 106-115.
- MacKinnon, L.K. and Thomson, N.R. (2002) Laboratory-scale in situ chemical oxidation of a perchloroethylene pool using permanganate. *J. Contam. Hydrol.*, v. 56, p. 49-74.
- Mumford, K.G., Thomson, N.R. and Allen-King, R.M. (2005) Bench-scale investigation of permanganate nat-

- ural oxidant demand kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, v. 39, p. 2835-2840.
- Nkedi-Kizza, P., Biggar, J.W., Selim, H.M., van Genuchten, M. Th., Wierenga, P.J., Davidson, J.M. and Nielsen, D. R. (1984) On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol. *Water Resour. Res.*, v. 20, p. 1123-1130.
- Rees, T. (1987) The stability of potassium permanganate solutions. *J. Chem. Educ.*, v. 64, p. 1058.
- Schnarr, M., Truax, C., Farquhar, G., Hood, E., Gonully, T. and Stickney, B. (1998) Laboratory and controlled field experimentation using potassium permanganate to remediate trichloroethylene and perchloroethylene DNAPLs in porous media. *J. Contam. Hydrol.*, v. 29, p. 205-224.
- Schroth, M.H., Oostrom, M., Wietsma, T.W. and Istok, J. D. (2001) In situ oxidatin of trichloroethene by permanganate: effects on porous medium hydraulic properties. *J. Contam. Hydrol.*, v. 50, p. 79-98.
- Seol, Y., Zhang, H. and Schwartz, F. W. (2003) A review on in situ chemical oxidation and heterogeneity. *Environ. Eng. Geosci.*, v. 9, p. 37-49.
- Siegrist, R.L., Lowe, K.S., Murdoch, L.C., Case, T.L. and Pickering, D.A. (1999) In situ oxidation by fracture emplaced reactive solids. *J. Environ. Eng.*, v. 125, p. 429-440.
- Siegrist, R.L., Urynowicz, M.A., West, O.R., Crimi, M.L. and Lowe, K. S. (2001) Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate, Bartelle Press, Columbus, OH, 348p.
- Struse, A.M., Siegrist, R.L., Dawson, H.E. and Urynowicz, M. A. (2002) Diffusive transport of permanganate during in situ oxidation. *J. Environ. Eng.*, v. 128, p. 327-334.
- Valocchi, A.J. (1985) Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. *Water Resour. Res.*, v. 21, p. 808-820.
- Yan, Y.E. and Schwartz, F.W. (1999) Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate. *J. Contam. Hydrol.* v. 37, p. 343-365.

2008년 11월 18일 원고접수; 2008년 12월 15일 게재승인.