

KMnO₄를 이용한 TCE 제거 실험 연구(I): -Headspace sample과 liquid sample 분석의 비교-

현승균, 우남철, 최인혁, 이기철*

연세대학교 지구시스템과학과, *농업기반공사 e-mail: mgodo@ieg.or.kr

<요약문>

KMnO₄에 의한 TCE 용액의 분해에서 Headspace를 가진 반응 용기는 liquid sample을 headspace의 관측값으로 반응의 특성을 나타낼 수 없다. 이런 특성에 의해 in-situ KMnO₄ 이용은 TCE의 제거 효율에서 자연적인 휘발을 고려해야한다. 1:2.45 몰비에서 liquid sample의 결과 반감기는 약 80분이고 160분에 약 67%의 제거율을 보인다. 1:12.27 몰비의 경우 반감기는 10분이고 90분에 95%의 제거효율을 보인다.

key word : KMnO₄, TCE, headspace sample, liquid sample.

1. 서론

21세기 산업화에 의해서 화학물질의 인위적인 합성이 빠른 속도로 이루어져 왔다. 이런 합성 물질 등 중에서 염소계 화합물들은 유류 세정이나 세탁의 목적으로 만들어 졌다.

이들 용제 물질은 휘발성이 있으며 물에 용해될 수 있다. 이러한 용제가 토양에 유착되거나 지하수에 용해된 경우 그 증기를 흡입하거나 지하수를 음용하게 되면 인체에 암과 같은 질병을 유발할 수도 있는 것으로 알려져 있다(US Public Health Service, 1995).

토양 및 지하수 내에 존재하는 TCE 및 PCE와 같은 DNAPLs는 중력에 의해서 수직이동이 가능하고 이 결과 천부 지하수뿐만 아니라 심부 지하수까지 확대 될 수 있다.

DNAPLs를 제거하기 위한 다양한 시도 중에서 KMnO₄을 이용한 연구는 Yan and Schwartz(1999), Seol and Schwartz(2000), Li and Schwartz(2003), Huang et al.(2002), Lee et al.(2003) 및 이 등(2003)에 의해서 이루어졌다.

본 연구에서는 기존 연구에서 수행된 TCE solution에 대한 KMnO₄의 분해기작을 조사하는데 있어 반응용기 내에서 head space의 직접 sampling과 Liquid sampling의 차이를 비교하고 TCE 제거효율을 확인하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 제거 대상물질인 TCE를 분석하기 위해서 Portable GC(PerkinElmer Photovac Voyager)

를 이용하여 syringe 주입 방법(100 μl gas tight syringe)으로 Voyager Portable Digital GC User's Manual (1997)을 따라서 실험하였고, KMnO_4 (99%, SIGMA-ALDRICH)는 채취된 시료 중 일부를 석영 cell에 옮겨서 1~2분 내에 UV-spectrometer를 이용하여 측정하였으며, TCE의 분해 산물인 Cl는 GC 분석이 끝난 시료를 냉장보관한 후 DX-80 IC를 이용하여 분석하였다. 반응에 상황에 따른 반응 조건 내 특성을 관찰하기 위해서 Orion Portable(Model 635)를 이용하여 pH, Temp., EC 및 ORP를 측정하였다.

TCE는 반응 시작이후 각각의 실험에서 선정된 sampling 시간에 20 ml syringe(for liquid)로 채취하여 0.2g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (99.9% certified anhydrous)을 미리 넣은 20 ml 용기에 10 ml 용액을 집어넣고 30분 이상 정지하여 상평형에 도달한 후 syringe를 이용하여 100 μl gas를 채취 GC에 주입하여 측정하였다.

Fig. 1.은 이 실험에서 사용한 반응 장치를 나타낸다. 반응용기의 부피는 1.5 l이다.

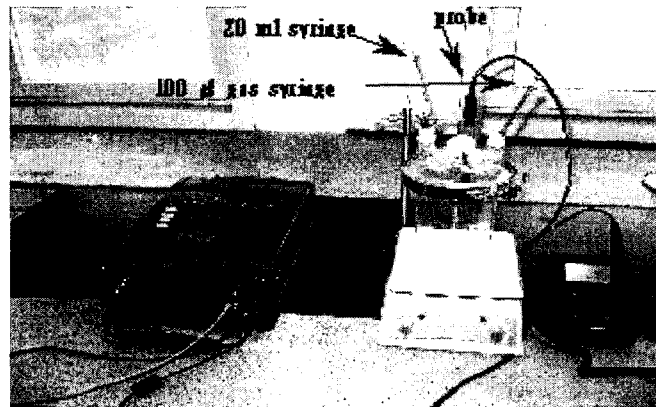


Fig. 1. Scheme of reaction vessel and analyse instruments for experiments.

Table 1은 세 번의 실험에서 사용된 용액들에 대한 조건을 나타내고 있다. 첫 번째와 두 번째 실험에서는 Milli-Q를 이용하여 TCE 용액을 만들었고, 세 번째 실험에서는 methanol(99%)을 이용하여 TCE 용액을 만들었다. 각각의 실험에서 TCE와 KMnO_4 의 몰비는 첫 번째와 두 번째 실험이 1:2.45의 비로 당량 반응에 가깝고 세 번째 실험은 1 : 12.27의 비로 12배의 차이를 두고 실험하였다.

Table 1. Experiment condition of TCE and KMnO_4 solution in each experiment.

	Milli-Q	TCE stock solution	concentration of TCE at reaction	KMnO_4 stock solution	concentrations of KMnO_4 at reaction	Sampling method
Ex I		200 mg/L by Milli-Q	18 mg/L(0.1370 mM)	400 mg/L	40 mg/L(0.3363 mM)	liquid
Ex II	>18 M Ω	200 mg/L by Milli-Q	18 mg/L(0.1370 mM)	400 mg/L	40 mg/L(0.3363 mM)	headspace
Ex III		200 mg/L by Methanol	18 mg/L(0.1370 mM)	2000 mg/L	200 mg/L(1.6815 mM)	liquid/headspace

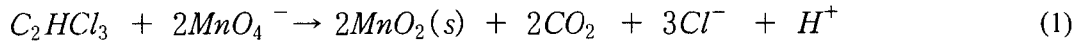
* TCE stock solution : 13.65 μl \rightarrow 100 ml(Milli-Q or Methanol(99%))
 ** Total reaction liquid : 900 ml TCE + 100 ml KMnO_4

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2.는 첫 번째 실험에서 KMnO_4 에 의한 TCE의 농도변화와 Cl의 생성을 나타내고 있다. 이 실험에서 수중에서 TCE 농도의 반감은 70~80분경에 일어나고 있으며 최종 처리 효과는 67%(6 mg/L

TCE, 160분)로 나타나고 있다.

이 등(2003)의 연구에서 보면 TCE와 $KMnO_4$ 의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.



식(1)에 의하면 1mM TCE를 분해하면 3mM Cl이 생성된다. 반응 80분 이후 160분까지 TCE의 농도는 0.1696 mM(6.02 ppm) 근처에서 유지되고 있으나 Cl의 농도는 0.1643 mM에서 0.2267 mM로 증가하고 있다. 이러한 증가는 다음 식으로 $y = 0.024x + 3.8698 (R^2=0.9839)$ 나타낼 수 있다. 액체 내 TCE 농도가 일정한 반면에 Cl의 농도가 증가함으로 headspace로 휘발되었던 TCE가 다시 액체내로 녹아서 분해됨을 보여준다.

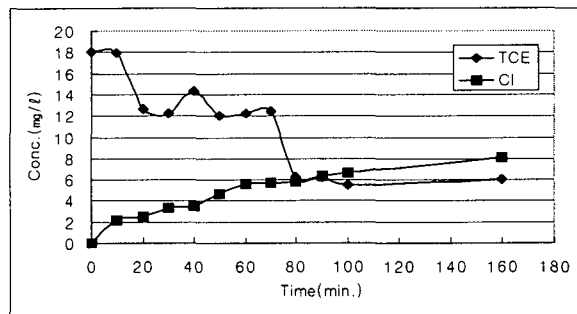


Fig. 2. Variation of TCE and Cl concentration by time in reaction with $KMnO_4$.

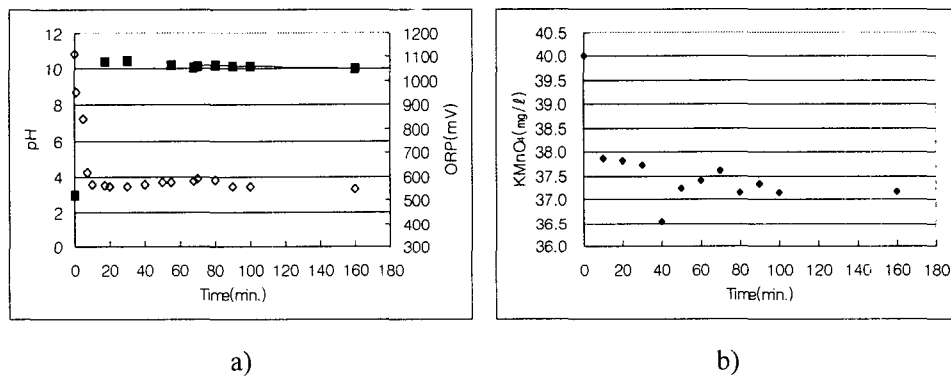


Fig. 3. Variation of pH, ORP (a) and concentration of $KMnO_4$ (b) by time.

Fig.3.(a)를 보면 반응 용기 내에서 pH는 초기 10분 내에 급격하게 떨어져서 3.31 ~ 4.24의 범위를 나타내고 ORP는 초기에 급격히 상승하여 20분경에 1080 mV를 나타낸 이후 1053 ~ 1084 mV의 범위를 나타낸다. Fig. 3.(b)에서 $KMnO_4$ 는 초기에 급격히 농도가 감소하고 나서 반응 시작 이후 80분에서 일정하게 유지되며, 이것을 Fig. 2.에 나타낸 Cl의 농도 증가와 같이 고려하면 이 시점에서는 Yan과 Schwartz(1999)가 제시한 MnO_2 의 자가 촉매 반응에 의한 영향으로 TCE가 분해되는 것으로 추정된다.

Fig. 4.는 실험 2에서 얻은 headspace sample 결과와 실험 1에서 얻은 액체의 결과를 비교하여 나타낸 것이다. Headspace sample은 liquid sample에서 보여주는 급격한 농도 감소를 보여주지 못하며, 반감기 역시 liquid sample에서는 80분에 나타나는 반면에 headspace sample은 560분에 나타남으로 Headspace sample이 Liquid sample을 대신하여 표현하지 못함을 보여준다.

Head space에서 초기 농도의 상승은 액체상에 존재하는 TCE가 headspace 상으로 이동하여 상평형을

이루기 위해서 요구되는 과정으로 보인다. 관측값에서 초기 14.7 mg/L이었던 TCE가 50분경에 18.2 mg/L로 최고점에 올라간 뒤에 점차 감소하는 것을 보여준다. 이것은 Liquid에 존재하는 TCE의 농도가 감소함에 따라서 headspace에 존재하는 TCE가 다시 Liquid로 녹아 들어간다는 것을 보여주는 것이다. 이러한 현상은 휘발성의 TCE가 액상에서 기상으로 빠르게 이동하지만 기상에서 액상으로 이동은 느림을 보여준다. 이러한 결과에 의해서 반응 용기 내 headspace를 이용하여 TCE이 제거될 실험을 관찰하는 것은 부적절할 것으로 추정된다. 그러나 자연 상에서 TCE를 제거할 경우 실제 KMnO₄의 주입에 의한 TCE제거에서 효율을 산출시 반드시 휘발에 의한 영향을 고려하여야 할 것으로 생각된다.

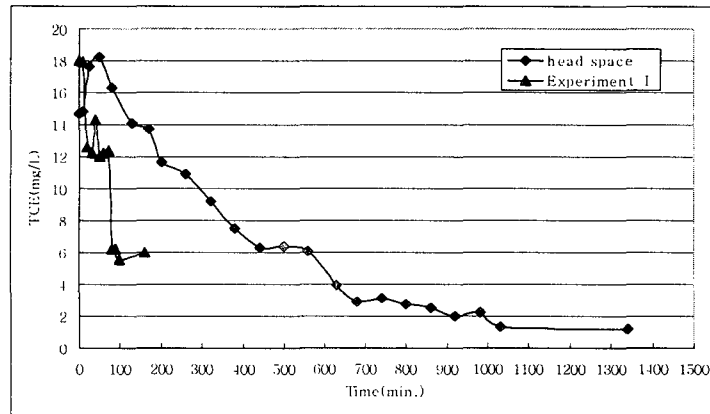


Fig. 4. Variation of TCE concentration in Headspace of reaction Vessel for comparing to Experiment I's results.

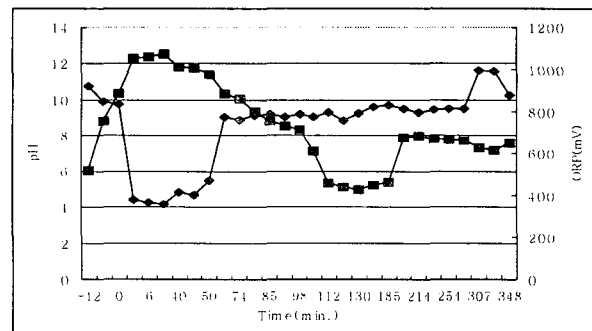


Fig. 5. Variation of pH and ORP by time in Liquid.

Fig. 5.는 실험3에서 ORP와 pH의 변화를 나타낸 것이다. ORP는 반응초기에 pH가 감소하는 동시에 증가하여 1074 mV(16분, pH 4.12)의 값을 보인 후 pH가 점차 증가함에 따라서 ORP는 감소함을 보여주고 있다. pH의 초기 감소는 TCE 중 H⁺가 떨어져 나감에 의해 발생하는 것이며 이후의 pH 증가는 메탄올에서 OH가 떨어져 나감으로 인해 증가되는 것으로 사료된다.

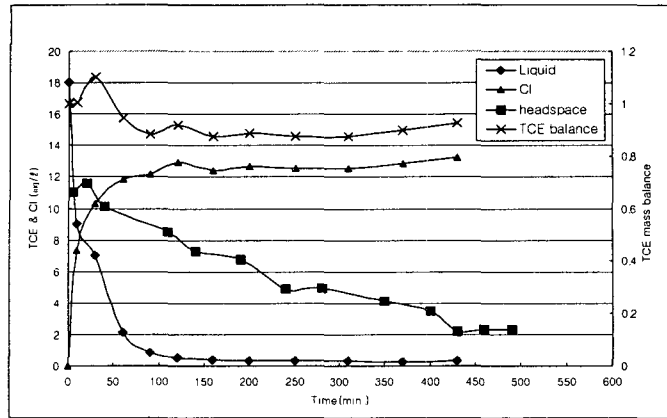


Fig. 6. Variation of TCE in both liquid and headspace, Cl and TCE mass balance.

Fig. 6.은 실험 3에서 Headspace와 Liquid sample의 TCE 농도와 반응 생성물인 Cl의 변화 그리고 전체 반응에서 TCE mass balance를 나타내고 있다.

KMnO₄와 TCE의 반응에서 아주 빠른 시간(90분 이내) 내에 TCE의 제거율이 95%가 나오고 있으며 TCE의 제거가 이루어고 실험 2에서 제시한 headspace와 liquid 사이의 관계가 비례적이지 않으며 이것은 액상과 기상사이와 이동속도의 차의 기인한 결과이다. 식(1)에 기초하여 TCE = [Cl]/3이라면 다음의 식(2)이 성립한다.

$$Total[TCE] = [TCE]_L + [Cl]/3 \quad (2)$$

식(2)을 기본으로 하여 Fig. 6.에서 TCE mass balance가 1이 되지 않는 것은 휘발된 TCE가 headspace에 존재함에 기인하며 반응 생성물 Cl에 대한 TCE 농도와 수중에 존재하는 TCE 농도를 고려하여 계산하면 headspace에 존재하는 TCE는 0.010 mM이다.

4. 결론

실험 1과 2의 1: 2.45의 몰비로 반응할 경우 반감기가 70~80분 사이에 존재하며 제거율은 휘발에 의한 영향을 포함하며 80분 이후의 TCE 제거는 MnO₂의 자가촉매 반응에 의한 영향이라 사료된다. head space sampling 기술은 액체와 기체 사이의 이동속도의 차이에 기인하여 반응을 대표하는 도구로 사용하기에는 부적합하다. 실험 3의 1: 12.27 몰비로 반응에 반감기는 10분이며 90분에서 제거율이 95%를 넘으며 TCE solution을 제작하는 과정에서 methanol을 사용할 경우 pH와 ORP(mV)에 변화를 줄 수 있다.

참고문헌

1. 이응석, Schwartz, F.W., 우남철, 2003. 과망간산칼륨을 이용한 원위치 화학적 산화에 의한 지하수 오염처리에 대한 검토, J. of GSK., 39(3), 413-421
2. Kun-Chang Huang, George E. Hoag, Pradeep Chheda, Bernard A. Woody, Gregory M. Dobbs, 2002. Chemical oxidation of trichloroethylene with potassium permanganate in a porous medium, Adv. Env.

Research, 7, 217-229

3. Lee, E.S., Seol, Y., Fang, Y.C., Schwartz, F.W., 2003. Detruction efficiencies and dynamics of reaction fronts associated with the permanganate oxidation of trichloroethylene, *Ecv. Sci. Tec.*, 37, 2540-2546
4. PE Photovac, 1997. Voyager portable digital gas chromatograph, 268
5. U.S. Public Health Service, 1995. Toxicological Profile for Trichloroethane Draft update, Agency for toxic substances and Disease Registry.
6. X. David Li and Franklin W. Schwartz, 2004. DNAPL remediation with in situ chemical oxidation using potassium permanganate. II. Increasing removal efficiency by dissolving Mn oxide precipitates, *J. Cont. Hydro.*, 68, 269-287
7. Yongkoo Seol and F. W. Schwartz, 2000. Phase-transfer catalysis applied to the oxidation of nonaqueous phase trichloroethylene by potassium permanganate, *J. Cont. Hydro.*, 44, 185-201
8. Yan, Y. E. and Schwartz, F.W., 1999. Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate, *J. Cont. Hydro.*, 37, 343-365