

《原著》

Ex-situ 화학적 산화처리 적용을 위하여 다양하게 활성화(heat, Fe²⁺, UV)된 persulfate를 이용한 TCE 분해에 대한 연구

김한솔 · 도시현 · 박기만 · 조영훈 · 공성호*

한양대학교 화학공학과

Degradation of TCE by Persulfate Oxidation with Various Activation Methods (heat, Fe²⁺, and UV) for ex-situ Chemical Oxidation Processes

Han-Sol Kim · Si-Hyun Do · Ki-Man Park · Young-Hoon Jo · Sung-Ho Kong*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

Reactivity of persulfate (PS) for oxidation of TCE under various conditions such as heat, Fe²⁺, and UV was investigated. It was found that degradation rate of TCE increased with increasing temperature from 15 to 35°C. At pH 7.0, the rate constants (*k*) at 15, 25, 30, and 35°C were 0.07, 0.30, 0.74, and 1.30 h⁻¹, respectively. For activation by Fe²⁺, removal efficiency of TCE increased with increasing Fe²⁺ concentration from 1.9 mM to 11 mM. The maximum removal efficiency of TCE was approximately 85% when pH of the solution dropped from 7.0 to 2.5. Degradation of TCE by UV-activated PS was the most effective, showing that the degradation rate of TCE increased with increasing PS dosage; the rate constants (*k*) at 0.5, 2.5, and 10 mM were 34.2, 40.5, and 55.9 h⁻¹, respectively. Our results suggest that PS activation by UV/PS process could be the most effective in activation processes tested for TCE degradation. For oxidation process by PS, however, pH should be observed and adjusted to neutral conditions (i.e., 5.8-8.5) if necessary.

Key words : TCE, persulfate (PS), Activator (heat, Fe²⁺, UV), Sulfate radical (SO₄), Rate constnat (*k*)

1. 서 론

염소계 화합물인 trichloroethylene(TCE)는 국내뿐만 아니라, 미국 및 유럽 EU 국가 등의 선진국에서 가장 큰 문제점으로 부각되고 있으며, 특히 지하수 및 토양 오염 분야에서 그 오염의 심각성이 급속히 확산되고 있으며, 그 대책마련이 시급한 실정이다(Liang at al., 2006. and Alibegic et al., 2001). TCE는 낮은 용해도(~1100 mg/l)와 dense non aqueous phase liquid(DNAPL)의 특성을 지니고 있으며, 지하수계로 유입될 경우 그 오염 범위가 확산/퍼짐이송될 우려가 크다. 게다가, 인체에 대한 질병을 일으키는 발암성 독성물질로 보고되고 있다(Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR, 2003). 따라서, 토양 및 지하수 오염 복원을 위한 효율적이고 경

제적인 처리기술이 요구된다(Liang et al., 2006). 일반적으로 염소계 화합물들의 생물학적 처리방법은 고농도 오염지역의 처리 한계를 가지며, 다른 독성 물질로의 변형이 가능하고, 처리시간이 길게 소요되는 특징을 지니고 있다(Den et al., 2006). 화학적 처리방법은 염소계 화합물을 빠른 시간 내에 처리 할 수 있으며, TCE와 같은 오염물질의 물리/화학적 특징 및 농도에 큰 영향을 받지 않고, 오염물질 분해 속도가 빠르며, 운영비와 모니터링 비용을 감소시킬 수 있다는 장점을 가지고 있어 오염물질을 분해하는 방법으로 널리 사용되고 있다(Amarante., 2000). 현재 다양한 산화제 및 오염물질을 효과적으로 접촉시키기 위한 다양한 방법이 개발되어 적용되고 있으며, ex-situ 또는 in-situ에 적용되는 화학적 산화법은 오염물질과 접촉하여 물과 이산화탄소로 완전 분해시켜 오염물질의 농도를 저하시킨다.

*Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

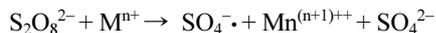
원고접수일 : 2012. 8. 20 심사일 : 2012. 12. 20 게재승인일 : 2012. 12. 24
질의 및 토의 : 2013. 2. 28 까지

산화제로는 과산화수소, 오존, 과망간산, 과황산 등을 사용할 수 있으며, 그 중 과황산(persulfate)은 기존에 널리 적용되어 온 산화제인 과산화수소와 과망간산을 대체하기 위한 산화제로 최근에 많은 연구가 이루어지고 있다. 과황산 이온(persulfate anion, $S_2O_8^{2-}$)은 과망간산의 장점인 안정성, 높은 용해도, 넓은 pH 영역 적용 가능성 등을 가지고 있을 뿐만 아니라, 과산화수소의 장점인 높은 산화력($E_h = 2.01 V$)을 가지며 열, 전이금속, UV 등에 의해 활성화되어 보다 강력한 산화제인 sulfate radical($SO_4^{\cdot-}$)을 생성할 수 있다(Yang et al., 2010; Anipsitakis and Dionysiou, 2003; Li et al., 2004).

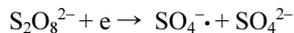
(1) Thermal activation (House, 1962):



(2) Metal activation (Kolthoff and Miller, 1951):



(3) Photochemical activation (Neta et al., 1977):



다양한 유기오염물질 분해를 위해 도입된 과황산에 대한 연구는 온도의 증가에 따라 유기오염물질의 분해반응 속도를 증가시켰으며, pH와 이온강도(ionic strength)의 증가는 반대로 분해반응속도를 감소시킨다는 것을 보여 주었다(Huang et al., 2002a, Huang et al., 2005). 또한, 전이금속을 이용한 과황산수 활성화에 대한 연구들도 많이 진행되고 있는데, 과황산의 활성을 증가시키는 대표적인 전이금속은 은(Ag^+)과 철 이온(Fe^{2+})임이 밝혀졌으며 (Anipsitakis and Dionysiou, 2004a), 전이금속에 의한 과황산의 활성을 유지시키기 위한 다양한 방법들이 적용되고 있다. 예를 들어, 철 이온의 연속주입으로 TCE 분해 효율을 증가시킨다든지, thiosulfate($S_2O_3^{2-}$)를 철 이온과 동시에 적용하여 반응으로 산화된 철 이온을 환원시킨다든지(Liang et al, 2004a), 또는 최적의 TCE 분해효율을 나타내는 킬레이팅제로 사용된 citric acid와 철 이온의 최적 농도비를 도출하는 것과 같은 연구들이 수행되었다(Liang et al, 2004b). 또한 흥미로운 것은 과황산의 분해로 인해 생성된 sulfate radical($SO_4^{\cdot-}$)은 hydroxyl radical (OH^{\cdot})을 동시에 생성할 수 있으며, 이러한 두 가지의 강한 산화력을 갖는 free-radical은 오염물질 분해효율을 증가시키는 것으로 알려졌다(Liang et al, 2007). 즉, 과황산을 이용한 고도산화처리공정(Advanced Oxidation Process, AOP)은 지하수 오염 복원에 효과적으로 적용될 수 있을 것이다.

본 연구의 목적은 오염사이트 복원을 위해 적용할 과황산 처리기술의 최적 활성화방법 선정이다. 이러한 목적을 달성하기 위해 오염사이트의 사전 및 정밀조사를 통하여 밝혀진 오염물질인 trichloroethylene(TCE)의 최대 농도를 처리하기 위한 다양한 활성화 방법들(Fe^{2+} , 온도, 그리고 UV)을 적용/평가하였으며, 실제 오염부지에 설치된 pump and treat 기법과 연계가 가능한 ex-situ 공법으로써 효율적 공정운영이 가능한 활성화 방법을 선정하기 위하여 과황산 원재료 선정뿐만 아니라 오염물질의 분해효율, 공정도입 후 과황산의 잔존량, 부생성물 여부 확인, 처리 비용 등을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 모든 용액은 aquamax system (Young-Lin instrument co. Korea)을 이용하여 제조된 증류수를 사용하였다. Trichloroethylene(TCE, +99%)는 Sigma-aldrich 사의 제품을 사용하였고, 과황산 원료로 사용된 과황산암모늄과 과황산칼륨은 JUNSEI(95%), 과황산 나트륨($\pm 98\%$)는 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하였다. 또한, activator로 $FeSO_4$ 은 Sigma-aldrich 사의 제품을 사용하였으며, 액-액 추출(liquid-liquid extraction)하기 위한 용매로 사용된 n-hexane(95%)은 J.T.Baker에서 구입하였다.

2.2. 실험기구

본 연구에 사용된 반응기는 높이 24 cm, 지름 6.52 cm, 총 부피 0.8 L이고, UV lamp를 탈부착 할 수 있게 설계되었으며, UV light의 외부유출방지와 부식방지를 위해 stainless steel 재질로 제작되었다(송경호 외 2009; 김삼익 외 2010). 처리 용액의 효율적인 시료채취를 위해 반응기에 3개의 sampling port를 설치하였으며, 5 mL syringe를 이용해 30분 또는 1시간 간격으로 시료를 채취하였다. UV와 산화제를 동시에 적용한 TCE 분해실험에 사용된 담지식 UV lamp의 용량은 0.008 kW이었으며, 파장은 254 nm였다. 수행된 실험의 온도 변화에 대한 영향을 최소화하기 위하여 항온조를 사용하였으며, 항온조의 온도를 25°C로 유지하였다. 또한 반응기 내에서 일정한 교반이 일어나도록 십자형 magnetic stirrer를 사용하였다.

2.3. 실험방법

모든 실험에 사용된 오염 용액의 제조는 0.8 L 반응기 안에 정화된 증류수(D.I. water)를 가득 채워 1 N H_2SO_4

와 NaOH로 pH 조절 후 gas-tight syringe를 이용하여 오염물질을 각 실험에 맞는 농도로 주입하였다. 주입된 농도가 평형에 도달하는 시간을 예비 실험을 통해 확인하였으며, 교반하여 충분히 용해시켜주었다. 고농도의 과황산 용액을 제조 후, 반응기 안의 오염용액을 일정량 제거하여 준비된 산화제 용액을 주입함으로써 반응을 개시하였다.

과황산을 이용하여 분해 효율 및 경제성을 향상시킬 수 있는 활성화(activator) 연구를 진행하였으며, 오염지역(원주, OO 사업소) 분석에서 얻어진 최대 TCE 농도인 10 ppm(0.076 mM)을 적용하였다. 적용된 활성화제로는 열(heat), 금속이온(Fe²⁺), 그리고 ultraviolet(UV)를 적용하였다.

2.3.1. 과황산 원료에 따른 TCE분해 실험

비용효율적인 과황산 적용 공정을 제안하기 위한 과황산의 원료에 따른 분해효율과 가격을 비교/검토하였고, 과황산의 농도와 TCE 농도 변화에 따른 TCE 분해효율을 측정하여 과황산의 원료를 선정하였다.

2.3.2. 온도 변화를 이용한 분해 실험

항온조를 통해 온도를 조절하였으며 수조 안의 water와 0.8L 반응기 내의 수용액이 동일한 온도가 유지되도록 설정하였다. 설정 온도는 15, 25, 30, 35°C로 하였으며 온도 증가에 따른 TCE(10 ppm)의 분해와 과황산(Persulfate; 10 mM)의 잔존량을 측정하였다.

2.3.3. Fe²⁺ 주입을 이용한 분해 실험

10 ppm TCE로 오염된 수용액에 산화제와 Fe²⁺(1.9-11.4 mM)를 주입하여 반응을 개시하였다. 주입되는 과황산의 농도는 TCE의 50배(3.8 mM)를 주입하였으며, PS/Fe = 1/0.5, 1/1, 1/2, 1/3의 molar ratio로 설정하였다. 반응 과정 중 생성되는 ferric(Fe³⁺)을 제거하고자 시간별로 채취한 시료는 원심분리를 이용하여 침전물이 없는 상등액을 얻어 추출 후 농도를 분석하였다.

2.3.4. UV 조사를 이용한 분해 실험

답지식 UV lamp는 0.008 kW의 용량과 254 nm의 파장을 가지고 있는 것을 사용하였고, 반응기에 UV lamp를 부착하여 실험을 수행하였다. UV lamp의 점등과 동시에 반응을 개시하였으며, 반응기 내 공기가 존재하지 않는 조건(without headspace)에서 수행되었다. 수행된 실험의 온도 변화에 대한 영향을 최소화하기 위하여 항온조를 사용하였으며, 항온조의 온도를 25°C로 유지하였다. 또한 반응기 내에서 일정한 교반이 일어나도록 십자형 magnetic

stirrer를 사용하였다. 과황산 농도에 따른 TCE 분해는 산화제 농도를 0.5-10 mM의 변화를 주었고, 다양한 농도의 TCE 분해는 선정된 최적 산화제의 농도를 적용하여 TCE 농도 1-30 ppm의 변화를 주었다.

2.4. 분석

추출된 sample은 gas chromatography(Agilent 6890N)를 사용하여 분석하였다. 검출기는 electron capture detector(ECD)를 사용하였고, 컬럼은 HP-5 컬럼(Agilent, 길이 30 m, 내부직경 0.53 mm)을 장착하였고, 운반기체(carrier gas)는 질소(N₂)를 사용하였다. 과황산의 잔존량은 spectrophotometer(Milton Roy)를 사용하여 측정하였으며, pH 측정은 pH meter(Istek, pH-200L)를 이용하였다. 과황산 주입에 따른 수용액 내 TCE 감소는 최소사승법(least-squares method)을 사용, 모델식과 측정치 사이의 절대값의 제곱(sum of square error: SSE)이 최소가 되도록 excel solver를 사용하여 계산한 각 조건에서 TCE의 1차 속도상수(k)를 나타내었다.

$$C_t = C_0 \cdot \text{EXP}(-k \cdot t)$$

여기서 C_t: 시간에 따른 잔류 TCE 농도, C₀: 초기 DNAPL 농도, k: 분해속도상수, t: 단위시간을 나타내었다.

UV와 과황산을 적용한 공정의 전기적 효율을 비교하기 위해서 International Union of Pure and Applied Chemistry(IUPAC)에서 제안한 electrical energy per order (EE/O)를 사용하였다.

$$EE/O = Pt/V$$

EE/O의 단위는 kilowatt hours per order(kWh/m³)로, P는 total energy power 또는 flux entering the reactor (kW)이며, V는 반응기의 부피(0.8 L = 8 × 10⁻⁴ m³)를 의미하고, t(h)는 시간을 나타낸다. 여기서, 시간(t, h)은 UV와 과황산을 적용한 분해실험결과를 1차 반응 속도식으로 해석하여 1차 반응속도상수(k)를 구하고, 이렇게 얻어진 1차 반응속도상수를 이용하여 TCE 수질기준(0.03 ppm)까지 분해하는데 걸리는 시간을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TCE 분해를 위한 과황산 원료 선정 실험

과황산(persulfate)을 TCE 분해 공정에 도입하기 위해서 사용될 수 있는 과황산 원료(source)로는 과황산암모늄(ammonium persulfate, (NH₄)₂S₂O₈), 과황산나트륨(sodium

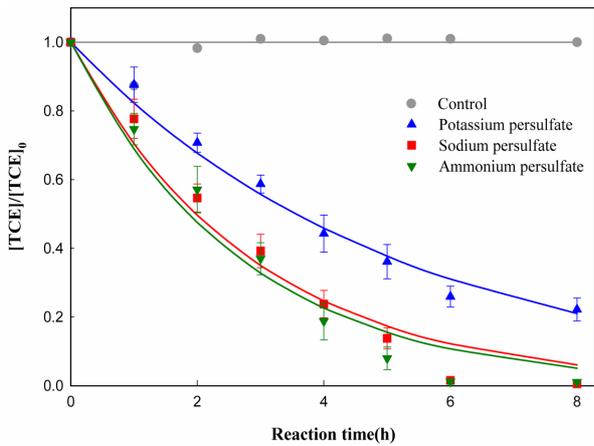


Fig. 1. TCE degradation depending on the types of persulfate reagents.

persulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(potassium persulfate, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)이 있다. 과황산 원료에 따른 TCE 분해 영향을 조사하기 위해 10 ppm의 TCE와 0.1 M의 과황산을 적용하여 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

게다가, 3가지 과황산 원료들을 비교/평가하기 위해 각 물질들의 용해도, TCE에 대한 분해 효율, 잔존량, 그리고 가격/kg 등을 Table 1에 나타내었다.

3가지 과황산 원료에 대한 TCE 분해는 1차 반응식으로 유도되었으며, 과황산암모늄과 과황산나트륨의 TCE 분해 효율은 각각 99% 이상으로 나타났으며(반응 8시간 기준), 반응속도(과황산암모늄, 0.39 h^{-1} ; 과황산나트륨, 0.35 h^{-1}) 또한 큰 차이가 없음을 확인 할 수 있었다. 반면, 과황산칼륨은 상대적으로 낮은 분해 효율(80%)을 나타냈을 뿐만 아니라 과황산칼륨은 용해도(6%)가 다른 과황산 원료 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 85\%$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 73\%$)에 비해 낮았으며, 원료구입비용(시약용; 83,000원, 공업용; 7,700원)이 가장 비쌌다. 과황산암모늄이 TCE 분해에 있어 효율성이 높았으며, 공업용의 가격(4,900원)은 가장 저렴하였으나, 반응 후 최종 pH 3.7로 낮았다. 게다가, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 의 반응으로 암모늄 이온이 UV에 의하여 질산염으로 변환되어 2차 오염 가능성(Lau et al., 2007)을 가지고 있다. 따라서, TCE에 반응성이 높고(분해효율, 99% 이상), 반응 후 안정적인 pH(pH 6.3)와 경제적 효율성을 고려하여 TCE 분

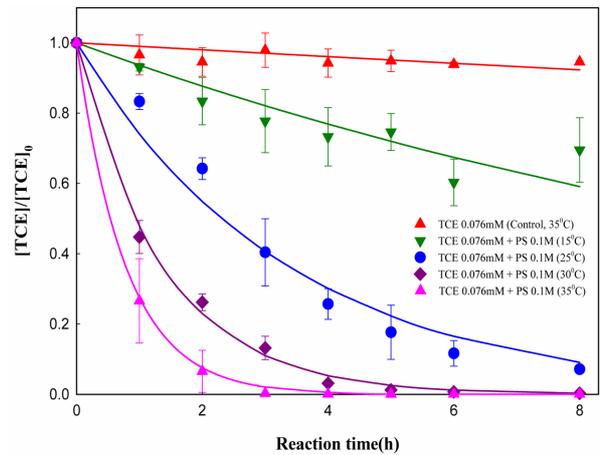


Fig. 2. Degradation of TCE by PS at various temperatures.

해 공정에 적용될 과황산 원료는 과황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)으로 선정하였다.

3.2. 과황산 활성의 영향

3.2.1. 온도 증가에 따른 TCE 분해

Yang et al.(2010)는 AO7을 분해하기 위해 각 산화제 (H_2O_2 , PS, PMS)의 반응 온도를 $25\sim 80^\circ\text{C}$ 까지 증가시킨 결과 $\text{PS} \gg \text{PMS} > \text{H}_2\text{O}_2$ 의 분해효율을 확인하였다. 이는 각 산화제의 O-O bond 에너지 차이로 H_2O_2 는 결합 에너지가 높은 반면 PS와 PMS는 상대적으로 낮은 에너지를 가지기 때문이라 설명하였고, 매우 높은 온도에서는 PMS 역시 빠른 분해속도를 보일 수 있으나 과황산에 비해 비효율적이라 지적하였다. 또 다른 연구 결과에 의하면, 0.46 mM의 TCE와 23 mM의 과황산을 적용하여 10°C 에서 30°C 로 온도 변화를 주었을 때, $0.60 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ (10°C)에서 $12.51 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ (30°C)로 반응속도가 증가하였다고 보고하였다(Liang et al., 2007). 이러한 과황산 온도 적용 결과를 바탕으로 실험을 진행하였으며, 반응기 내부의 온도 조절을 위해 circulator를 이용하였다. 온도는 15, 25, 30, 그리고 35°C 로 조절하였으며, 반응 8시간의 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Control은 최대 온도 35°C 의 조건에서 반응 8시간 동안 TCE가 일정한 농도로 유지 되었으며, 본 시스템에서

Table 1. Comparisons of TCE degradation by various persulfate reagents

Oxidants	Solubility (% , 25°C)	Removal efficiency (%)	k (h^{-1})	Persulfate remaining (%)	Final pH (initial pH 7.0)	Price/500 g (시약용)	Price/1 kg (공업용)
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	6	80	0.22	96	5.4	83,000원	7,700원
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	73	99	0.35	96	6.3	38,000원	7,400원
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	85	99	0.39	97	3.7	82,000원	4,900원

Table 2. Results of TCE degradation by PS at various temperatures

Conditions (°C)	Removal efficiency(%)	k (h ⁻¹)	Oxidants remaining(%)	Initial pH	Final pH
15	31	0.07	98	7.0	6.8
25	93	0.30	97	7.0	6.1
30	99	0.74	96	7.0	5.5
35	99	1.30	97	7.0	4.8

Table 3. Comparison of activation energies of PS for TCE degradation

Conditions	Experimental result	Reference result
TCE/PS	1/1315	1/50
E _a	109.61 kJmol ⁻¹	108.13 kJmol ⁻¹
Initial pH	pH7	pH7

는 휘발에 의한 손실이 적음을 알 수 있었다. 15°C에서 35°C로 온도 증가 시 분해 효율이 31%에서 99%로 증가하였으며, 분해속도 또한 0.07 h⁻¹에서 1.30 h⁻¹로 빠르게 증가되는 것을 보였다(Table 2).

특히, 30°C에서는 반응 6시간, 35°C에서는 반응 3시간 만에 각각 99%의 분해효율을 보였으며, 5°C 변화에도 과황산 활성화에 따른 TCE 분해(99% 이상) 반응시간이 약 2배 정도 단축되는 결과를 보였다. 한편, 과황산 잔존율(%)에는 큰 변화가 없었다. Table 3은 Liang et al.(2007)과 Arrhenius plot을 통한 활성화 에너지(E_a)로 비교하였다.

1차 분해속도와 온도에서 나타난 기울기 값의 차이를 Fig. 3에 나타내었으며, 이를 비교/분석 하였다.

분석결과, 참고문헌(E_a: 108.13 kJmol⁻¹)과 본 연구(E_a: 109.61 kJmol⁻¹)의 활성화 에너지 값이 비슷한 결과를 나타내었다. 즉, 온도 증가는 sulfate radical(SO₄·-) 생성뿐만 아니라 TCE 분해속도를 증가시켜, 낮은 활성화 에너지 값을 보였다. 이는 온도를 이용한 활성화 공정이 현장 적용 시 오염농도 및 시간, 그리고 과황산의 농도를 설정할 수 있는 지표로 활용될 수 있으며, 본 연구결과 뿐만 아니라 참고문헌의 결과 값도 활용할 수 있음을 보인다.

3.2.2. Fe²⁺ 주입에 따른 TCE 분해

Fe²⁺는 다양한 산화제의 activator(활성제)로 광범위하게 적용되고 있으며, Liang et al.(2006) 및 많은 연구자들에 의한 과황산 활성화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Zhang et al.(2009)와 Rastogi et al.(2009)의 결과로부터 과황산/Fe²⁺의 농도비를 도출하였으며, Fig. 4는 기존의 0.1 M보다 낮은 농도의 과황산(3.8 mM)을 적용하여 경제

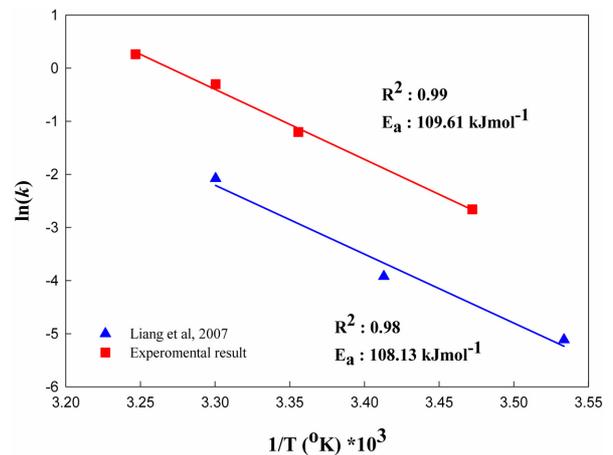


Fig. 3. Arrhenius plot for TCE degradation.

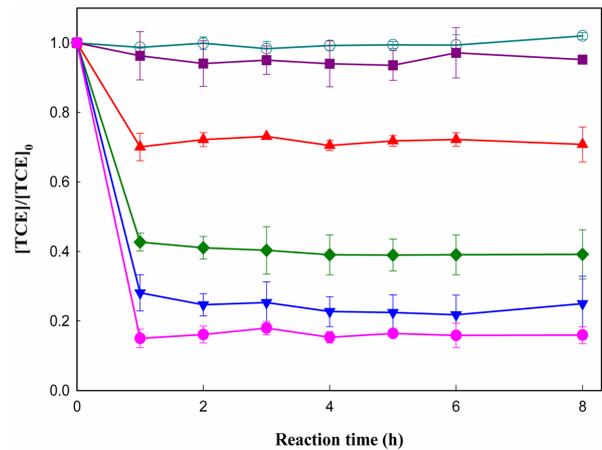


Fig. 4. Degradation of TCE by PS at various concentrations of ferrous iron.

성을 고려하였으며, 동시에 주입되는 Fe²⁺는 과황산과의 농도비 도출을 위해 1/0.5~1/3의 비율로 설정하였다.

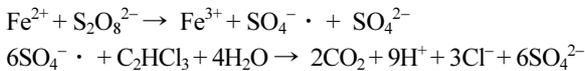
실험결과, Fe²⁺의 주입농도 증가에 따라 분해 효율이 증가하였으며, Fe²⁺이 가장 고농도(11 mM)로 주입된 조건(TCE: PS:Fe²⁺=1:50:150)에서 반응 1시간에 80% 이상의 분해 효율을 나타내었다. Table 4는 TCE: PS: Fe²⁺의 농도비 증가에 따른 실험결과를 나타내었다. TCE: PS: Fe²⁺의 농도비가 증가할수록 분해효율이 증가하였으며, 과황산의 잔존율은 모든 조건에서 비슷하게 나타났다.

Table 4. Results of TCE degradation by PS at various concentrations of ferrous iron

Conditions	Removal efficiency (%)	Oxidants remaining (%)	Initial pH	Final pH
TCE/PS/Fe = 1 : 50 : 25	30	97	6.5	2.9
TCE/PS/Fe = 1 : 50 : 50	61	98	6.4	2.7
TCE/PS/Fe = 1 : 50 : 100	76	97	6.2	2.7
TCE/PS/Fe = 1 : 50 : 150	85	97	5.9	2.5

그러나 Fe^{2+} 가 주입되지 않은 TCE/PS 시스템과 다르게 최종 pH가 저하된 이유는 TCE mineralization과 같이 Fe^{2+} 로부터 생성된 sulfate radical과 TCE가 반응하여 H^+ 이 생성되었기 때문이라 판단된다(Liang et al., 2004).

TCE mineralization:

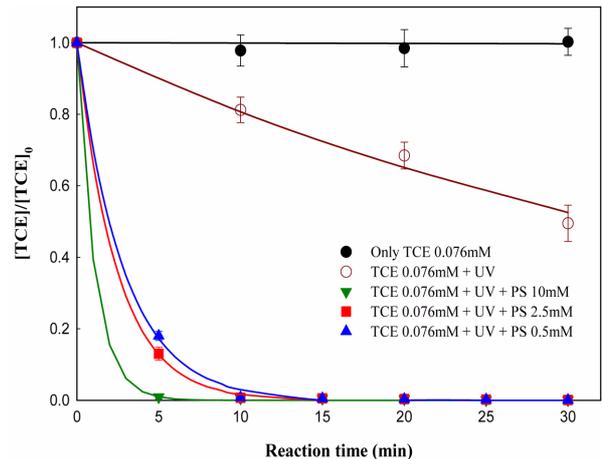


TCE : PS : Fe^{2+} 시스템의 또 다른 특징으로는, 실험과정 중 침전물($Fe(OH)_3$)이 발생하였으며 이는 오염물질 처리 후 지하수 방류 전에 회수해야하는 단점으로 사료된다. 또한, 이론적으로 Fe^{2+} 농도가 증가할수록 더 많은 sulfate radical($SO_4^{\cdot -}$)을 생성할 수 있으며, TCE 분해를 더 증가할 수 있다고 한다. 그렇지만, Liang et al.(2006)의 실험 결과와 유사하게 본 연구 결과에서도 Fe^{2+} 의 주입량이 증가함에 있어 기대 이하의 분해효율을 보였다. 즉, TCE의 완전 분해를 위해서는 TCE : PS : Fe^{2+} 의 농도비를 고려한 다양한 실험 결과와 반응 중 분해억제반응(scavenging)을 고려한 농도비가 도출되어야 할 것으로 판단된다.

3.2.3. UV 조사에 따른 TCE 분해

3.2.3.1. 과황산 농도에 따른 TCE 분해

다양한 오염원 처리 기술 중 UV를 적용하는 시스템은 높은 분해효율을 얻을 수 있으며, 친환경적인 공법으로 평가받고 있다. 또한, 오폐수 및 지하수 복원 시 적용된 hydroxyl radical(OH^{\cdot}) 생성기술(TiO_2/UV , O_3/UV , H_2O_2/UV)에서 벗어나 더욱 강한 산화력을 가진 sulfate radical($SO_4^{\cdot -}$) 생성기술(PS/UV , PMS/UV)이 관심을 받고 있다. Microcystin-LR(MC-LR)을 분해하기 위해 H_2O_2/UV , PS/UV , PMS/UV 를 적용한 결과 O-O bond의 거리가 가장 먼 산화제인 PS를 적용한 시스템이 가장 효율이 좋았으며(Antoniou et al., 2010), AO7을 분해 하고자 각 산화제에 254 nm의 UV를 적용 시 $PS > PMS > H_2O_2$ 순의 분해효율을 나타내었다(Yang et al., 2010). 따라서 다양한 연구결과에서 선정된 PS/UV 시스템을 이용하여 산화제의 농도변화와 다양한 농도범위의 TCE 분해에 적

**Fig. 5.** Degradation of TCE by UV/PS system with various concentrations of PS.

용하였다. Fig. 5는 과황산의 다양한 농도 조건(10, 2.5, 0.5 mM)과 UV를 적용하여 10 ppm TCE를 분해한 결과이다.

예비실험 시 PS/UV 시스템이 1시간 이내에 99% 이상의 분해효율을 보이며, 매우 빠른 분해속도를 보였다. 따라서 보다 정확한 실험결과를 나타내기 위해 5분마다 sampling을 실시하였으며, 산화제가 주입되지 않은 TCE/UV 조건을 비교인자로 나타내었다. 실험결과, 10 mM의 과황산 주입 시 5분 안에 99% 이상의 분해효율을 보이며 가장 빠른 분해속도를 보였으며, 2.5 mM과 0.5 mM의 과황산에 UV 적용 시 반응 10분에 99% 이상의 분해효율을 나타내었다. Table 5은 PS/UV 시스템의 분해효율 및 속도상수, 반응 8시간 후 산화제 잔존율, 최종 pH, 그리고 분해속도에 대한 전기 소모량(EE/O)을 나타내어 효율성을 평가하였다. Table 5를 보면, 과황산이 적용되지 않았을 경우 UV만으로도 반응 30분 안에 28%의 분해효율을 나타내었으며, 반응속도상수를 이용한 배출규제기준 농도까지의 도달시간은 약 5시간 정도 소비되는 것을 알 수 있었다.

또한, 과황산의 주입으로 모든 조건에서 99% 이상의 분해효율을 보이는 동시에 0.5 mM 과황산($34.2 h^{-1}$) 주입 시 UV가 단독으로 사용된 공정($0.57 h^{-1}$)보다 약 60배

Table 5. Results of TCE degradation by UV/PS system with various concentrations of PS

Conditions (mM)	Removal efficiency (%)	<i>k</i> (h ⁻¹)	Oxidants remaining (%)	EE/O (KWh/m ³)	Final pH (Initial pH 7.0)
Only UV	28	0.57	none	101 <i>P</i>	6.3
10	99	55.9	5.6	1.03 <i>P</i>	2.4
2.5	99	40.5	4.5	1.43 <i>P</i>	2.7
0.5	99	34.2	2.2	1.69 <i>P</i>	3.5

Table 6. Results of TCE degradation by UV/PS (0.5 mM) system with various concentrations of TCE

Contaminant conditions (ppm, mM)	Removal efficiency (%)	<i>k</i> (h ⁻¹)	Oxidants remaining (%)	EE/O (KWh/m ³)	Final pH (Initial pH 7.0)
30, 0.228	99	13.8	2.2	5.00 <i>P</i>	3.2
20, 0.152	99	16.5	2.2	3.93 <i>P</i>	3.3
10, 0.076	99	21.1	2.2	2.75 <i>P</i>	3.4
1, 0.007	99	37.1	2.2	0.95 <i>P</i>	3.8

빠른 분해속도를 나타내었다. 마지막으로 전기소모량 효율에 있어 과황산 농도가 증가할수록 EE/O(KWh/m³) 값은 낮아졌으며, 과황산 잔존량(%)은 과황산 농도가 증가할수록 높은 잔존율을 보였다. 이를 바탕으로 UV/PS 시스템은 과황산 주입으로 인한 소비비용과 공정설비 및 가동의 단점이 발생할 수 있으나 TCE 분해속도, 배출규제 도달시간, 일일처리량 등을 통해 시간/비용적으로 더욱 효과적일 것이라 판단된다. 또한, 다른 시스템과는 다르게 과황산의 잔존율이 매우 작은 것을 확인하였으며, 반응 8시간 후 95% 정도의 과황산이 소비되는 것을 알 수 있었다. 즉, TCE 분해 속도 측면에 있어 UV 활성화에 의한 TCE 처리는 경제적이고 효과적이라 판단된다. 반면, 낮은 양의 잔존 산화제(과황산)로 인한 ex-situ 공법에서의 재순환 공정에 의한 효율성은 낮은 것으로 사려되나, 처리수에 있어 잔존되어 있는 과황산의 환경에 미치는 영향은 최소화될 것으로 판단된다.

3.2.3.2. 다양한 농도의 TCE 분해

Fig. 6은 UV/PS를 이용한 TCE의 다양한 농도 범위에 대한 실험 결과를 나타낸 것이다.

TCE의 농도는 현장보다 높은 1, 10, 20, 30 ppm (0.007-0.228 mM)으로 적용하였으며, 과황산 농도는 선행된 연구결과로부터 0.5 mM의 과황산을 적용하였다. 실험 조건에서 가장 고농도인 30 ppm(TCE: 0.228 mM)의 TCE는 반응 15분에 99% 이상의 분해효율을 보였으며, 가장 낮은 농도인 1 ppm(TCE: 0.007 mM)의 TCE는 반응 10분 만에 99% 이상 분해효율을 보였다. Table 6는 각각의 실험조건으로부터 TCE 분해효율 및 속도상수, 산화제의 잔존율, EE/O, 최종 pH를 나타내었으며, TCE 농

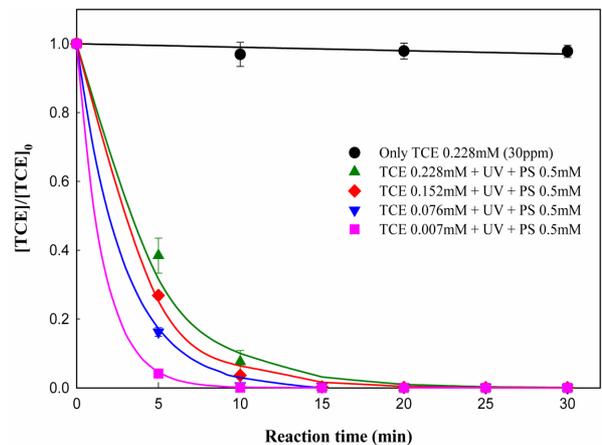


Fig. 6. Degradation of various TCE concentrations by UV/PS (0.5 mM) system.

도가 낮아질수록 분해 효율 및 분해반응속도가 증가하였으며, TCE 농도가 증가할수록 TCE 분해에 필요한 전기적 소모량이 증가되는 것을 보였다.

게다가, UV/PS 시스템을 실제 현장 지하수에 적용하였을 경우 본 실험결과(TCE 10 ppm)와의 약 3%이내의 차이를 보였으며, 따라서 현장에서 UV/PS 시스템을 적용할 경우 처리가 역시 효율적으로 진행될 것으로 사려된다.

3.3. 활성화된 과황산 공정의 효율성

효과적이고 적합한 공정을 도출함에 있어 가장 크게 영향을 미치는 인자 중의 하나는 달성하고자 하는 정화목표치이다. 이를 만족시키기 위해서는 활성화의 반응속도, 비용, 부생성물 등의 다양한 현장적용 검토가 이루어져야한다. 비교 결과, Fe²⁺/PS 시스템은 설계 및 가동의 비용 측면에서 장점을 지니고 있으며, TCE 완전 분해 조건을

찾기 위한 최적 조건 확보가 선행되어야 하며, 중성 pH에서의 시스템은 부생성물($\text{Fe}(\text{OH})_3$)이 발생한다는 점을 유의해야 한다(Liang et al., 2004). 온도(heat)/PS의 경우 온도 증가에 따라 빠른 분해 속도를 나타내었으며, 또한 TCE 분해에 효과적이다(Liang et al., 2003). 이 공정을 도입하기 위해선 온도를 제어 할 수 있는 장치 및 운영 매뉴얼이 필요할 것으로 판단되며, 35°C 이상의 온도가 증가 할수록 보다 더 효과적이고 과황산 농도 또한 더 적게 소모 될 가능성이 있다(Liang et al., 2007). 그렇지만, 본 연구 결과에서 $\text{Fe}^{2+}/\text{PS}(3.8 \text{ mM})$ 와 $\text{UV}/\text{PS}(0.5 \text{ mM})$ 보다 과량의 과황산(0.1 M)이 주입되었으며, 잔존하는 과황산 처리 연구 또한 필요하다고 판단된다. 한편, UV/PS 시스템은 다른 시스템보다 빠른 분해속도를 보이며 가장 빠른 시간(약 10분)에 배출 허용기준 도달할 수 있다. 또한, UV/ H_2O_2 나 UV/ O_3 등 이미 현장에 적용된 사례를 가지고 있으며, 오염물 및 산화제를 동시에 분해할 수 있어 2차 오염발생을 최소화 할 수 있는 장점을 지니고 있다. 또한, TCE 외 현장에 발견되는 다른 염소계 화합물(사염화탄소 등) 처리 시 동시처리가 또한 가능하여 처리효과를 더욱 높일 수 있을 것이라 판단된다.

4. 결 론

지하수 내 DNAPL 상태로 분산/확산된 TCE를 제거하고자 ex-situ 공법 중 pump and treat 기법과 연계가 가능한 과황산(persulfate) 산화공정의 개발에 목적을 두고 과황산의 활성화에 대한 연구를 진행하였다. 활성화제(activators)로는 열(heat), 금속이온(Fe^{2+}), 그리고 자외선(UV)를 적용하였다. 그 결과 철 이온(Fe^{2+}) 주입 시 반응 초반 빠른 분해반응과 함께 TCE 분해가 2-step의 경향을 보였으며, 지속적인 분해 경향은 나타나지 않았다. 온도에 따른 TCE 분해는 온도가 증가할수록 효과적이며, 현장 지하수 적용 시 가열 공정을 위한 장치 도입이 요구된다. 마지막으로, UV로 활성화를 시킨 결과 낮은 농도의 과황산(0.5 mM)으로도 높은 분해효율과 빠른 분해 반응속도를 보였으며, TCE 처리 후 잔존 산화제(과황산)가 환경에 미치는 영향을 최소화 할 수 있는 공정으로 판단되었다. UV 공정에 의한 최종 pH 변화는 산성(pH 2.4-3.8)으로 낮아졌으며, 따라서 향후 pump and treat와 연계 시 pH에 조절에 대한 고려가 필요할 것으로 사려된다. 결론적으로 TCE의 분해효율뿐만 아니라 공정 운영에 영향을 미치는 인자들(잔존 과황산, 부생성물, 비용, 반응속도 등)을 고려하여 보면 PS/UV 공정이 상대적으로 가장 효과적이

고 경제/비용적인 공정이 될 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업(173-092-012)”에 의한 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2003, <http://www.atsde.cd.gov>.
- Alibegic, D., Tsuneda, S., and Hirata, A., 2001, Kinetics of tetrachloroethylene (PCE) gas degradation and byproducts formation during UV/ H_2O_2 treatment in UV-bubble column reactor, *Chemical Engineering Science*, **56**, 21-22, 6195-6203.
- Amarante., 2000, Applying in situ chemical oxidation *Pollut Eng*, **32**(2), 40-42.
- Anipsitakis, G.P. and Dionysiou, D.D., 2004, Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination, *Applied Catalysis B: Environmental*, **54**, 155-163.
- Antoniou, M.G., De la Cruz, A.A., and Dionysiou, D.D., 2010, Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e^- transfer mechanisms, *Applied Catalysis B: Environmental*, **96**, 290-298.
- Den, W., Ravindran, V., and Pirbazari, M., 2006, Photooxidation and biotricklingfiltration for controlling industrialemissions of trichloroethylene and perchloroethylene, *Chemical Engineering Science*, **61**(24), 7909-7923.
- Geng, L., Chen, Z., Chana, C.W., and Huang, G.H., 2001, An intelligent decision support system for management of petroleumcontaminated sites, *Expert Systems with Applications*, **20**, 251-260.
- House, D.A., 1962, Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate, *Chem*, **62**(3), 185-203.
- Kim, S.I., Sohn, S.G., and Kong, S.H., 2010, Development of Practical Advanced Oxidation Treatment System for Decontamination of Soil and Groundwater Contaminated with Chlorinated Solvents (TCE, PCE): Phase II, *Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, **10**(2), 10-17.
- Kolthoff, Miller, 1951, The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium, *J Am Chem Soc*, **73**, 3055-3059.
- Lau, T.K., Chu, W., and Graham, N.J.D., 2007, The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization, *Environ. Sci. Technol*, **41**, 613-619.

Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., and Sperry, K.L., 2003, Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries, *Soil and Sediment Contamination*, **12**, 207-228.

Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., and Sperry, K.L., 2004, 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.

Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., and Sperry, K.L., 2004, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion, *Chemosphere*, **55**, 1225-1233.

Liang, C., Wang, Z.S., and Bruell, C.J., 2007, Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures, *Chemosphere*, **66**, 106-113.

Liang, C., Wang, Z.S., and Nihar Mohanty., 2006, Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20°C, *Science of The Total Environment*, **370**, 2-3, 271-277.

Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., and Fessenden, R., 1977, Rate constants and mechanism of reaction of SO₄⁻ with aromatic compounds, *J Am Chem Soc*, **99**, 163-164.

Song, K.H., Do, S.H., Lee, H.K., Jo, Y.H., and Kong, S.H., 2009, A Study on Persulfate Oxidation to Remove Chlorinated Solvents (TCE/PCE), *Korean Society of Environmental Engineers*, **31**(7), 549-556.

Teel, A.L. and Watts, R.J. 2002, Degradation of carbontetrachloride by modified Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, **94**, 179-189.

Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., and Niu, R., 2010, Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of Heat, UV and anions with common oxidation: Persulfate, Peroxymonosulfate and hydrogen peroxide, *J. Hazard. Mater.*, **179**, 552-558.