



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

열화학적 산화를 통한 수용액상 석유계
총탄화수소(TPH)의 분해

Thermo-chemical oxidation of total petroleum
hydrocarbons (TPH) in water

울산대학교 대학원
친환경산업·에너지자원융합전공
이 형 준

열화학적 산화를 통한 수용액상 석유계
총탄화수소(TPH)의 분해

지도교수 경대승

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2022년 8월

울산대학교 대학원
친환경산업·에너지자원융합전공
이형준

이형준의 석사학위 논문을 인준함

심사위원 경대승 (인)

심사위원 오석영 (인)

심사위원 이병규 (인)

울산대학교 대학원

2022년 08월

국 문 요 약

열화학적 산화를 통한 수용액상 석유계 총탄화수소(TPH)의 분해

울산대학교 대학원
친환경산업·에너지자원융합전공
이 형 준

급격한 산업화에 따라 다양한 화학제품의 원료로 활용되는 유류 사용량이 증가하였으며, 사용 과정에서 유류 유출 사고가 빈번하게 발생하고 있다. 특히, 지하 저장 탱크 및 송유관의 부식·파열에 따라 석유계 총 탄화수소(TPH: Total Petroleum Hydrocarbons)와 같은 다량의 유류가 토양 및 지하수, 해양환경 등으로 유입되어 환경 문제를 야기하고 있다.

본 연구에서는 TPH 대표 물질로 방향족 화합물질인 페놀을 선정하였으며, 유류오염물질 정화기술의 단점을 보완하기 위해 열과 과황산염을 동시에 주입하는 열화학적 산화를 통해 수용액상 페놀의 분해 효율을 평가하였다. 액상 시스템에서 초기 페놀 농도, 과황산염 주입량, 반응온도가 열화학적 분해반응에 미치는 영향을 규명하고, 최적화 조건을 도출하기 위해 통계적 실험설계 및 반응표면 방법론을 활용하였다.

액상 시스템에서 온도 70°C 조건으로 12시간 동안 반응한 결과 페놀 분해 효율은 1% 수준으로, 단순히 열만 공급할 경우 페놀 분해가 제한적인 것을 확인하였다. 반면 동일한 조건에서 과황산염 2.5 g/L와 5 g/L를 추가적으로 주입한 결과 페놀 분해 효율은 각각 87%, 97%로 향상되는 것을 확인되었다. 페놀 농도, 과황산염 주입량, 반응온도 세 가지 요인별 조합에 따른 페놀 분해 효율을 평가한 결과 초기 페놀 농도는 페놀 분해에 미치는 영향이 미미한 반면, 과황산염 주입량과 온도는 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 열 공급을 위한 에너지 소모량 등 경제성을 고려할 경우 수용액상 페놀을 100% 분해하기 위한 최적 과황산염 주입 농도와 온도 조건은 초기 페놀농도 100 mg/L를 기준으로 각각 3.018 g/L와 73.924°C인 것으로 나타났다.

본 연구에서 도출된 결과를 바탕으로 향후 TPH 분해 현장 적용 실효성

을 검토하고 최적화 조건을 도출하여 열화학적 산화 공법의 환경·경제성을 제고할 수 있을 것으로 기대된다.

목 차

국문요약	i
표 목 차	iii
그림목차	iv
I. 서론	1
1.1 연구배경	1
1.2 연구목적 및 방법	2
II. 이론적 배경	3
2.1 TPH 분류 및 열화학적 산화	3
2.2 통계학적 실험설계	5
2.3 선행연구 분석	6
III. 연구방법	14
3.1 실험재료 및 장비	14
3.2 실험방법	15
3.3 실험설계 및 최적화	16
IV. 결과 및 논의	20
4.1 TPH 분해 기초실험	20
4.2 열화학적 산화에 의한 페놀 분해 실험	22
4.3 열화학적 산화에 의한 페놀 분해 최적화	23
V. 결론	28
참고문헌	29
영문요약	

표 목 차

Table 3.1 실험 요인 및 요인별 수준.....	20
Table 3.2 액상 시스템에서 페놀을 분해하기 위한 다양한 요인의 조합.....	21
Table 4.1 TPH-액상 시스템에서의 성분 구성.....	23
Table 4.2 탄소질 잔류물에 대한 흡착 전후 농도 비교.....	24
Table 4.3 페놀을 완전분해하기 위한 인자들의 최적화된 조합.....	31

그림목차

Fig. 2.1 총 석유 탄화수소(TPH)의 종류	3
Fig. 2.2 열화학적 산화를 이용한 TPH 분해	4
Fig. 2.3 열활성화를 통한 과황산염의 라디칼 생성 기작	4
Fig. 2.4 과황산염을 이용한 TPH 정화 관련 연구 동향	6
Fig. 2.5 과황산염 농도 변화에 따른 디젤 산화효율 비교	7
Fig. 2.6 과황산염 산화에 대한 온도 및 알칼리 공급원 영향	7
Fig. 2.7 철 공급원 변화에 따른 디젤 분해 산물 패턴	8
Fig. 2.8 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}/\text{CA}$ 시스템에서 TPH 산화	9
Fig. 2.9 과황산염 주입농도 및 온도변화에 따른 페놀 산화반응 비교	11
Fig. 2.10 과황산염($\text{pH} \geq 12$)에 의한 디젤 오염 토양 복원 결과	12
Fig. 2.11 오염 토양 정화를 위한 과황산염의 열 활성화	13
Fig. 2.12 토양 및 지하수에서의 TPH 분해 결과	13
Fig. 2.13 온도 변화에 따른 시간 함수로서의 TPH 분해 성능 비교	15
Fig. 3.1 페놀의 열화학적 산화 분해 실험 재료	16
Fig. 3.2 페놀의 열화학적 산화 분해 실험 장비	16
Fig. 3.3 방법검출 및 정량한계를 정량화하기 위한 검정곡선	17
Fig. 3.4 예비실험 흐름도	18
Fig. 4.1 온도별 시간에 따른 TPH 제거효율 변화	20
Fig. 4.2 영향 인자별 페놀 분해 효율	25
Fig. 4.3 실험값과 RSM 모델 페놀 분해 예측값 타당성 검토	26
Fig. 4.4 액상에서 페놀 분해에 영향을 미치는 세 가지 요인별 효과	28
Fig. 4.5 초기 페놀 농도 및 과황산염 주입량에 따른 복합적 영향	29
Fig. 4.6 초기 페놀 농도 및 반응온도에 따른 복합적 영향	29
Fig. 4.7 과황산염 주입량 및 반응온도에 따른 복합적 영향	30
Fig. 4.8 액상 페놀 완전 분해 조건 등고선 플롯	31

I. 서론

1.1 연구배경

석유계 총 탄화수소(Total Petroleum Hydrocarbons, TPH)는 원유 또는 정제유로 인한 토양 오염 여부를 판단하는 기준으로 일반적으로 탄소수가 클수록 독성과 휘발성이 낮아지며, 방향족 탄화수소가 지방족 탄화수소보다 휘발성, 용해성 및 독성이 높다. 국내 토양 오염의 60~70% 이상이 유류에 의한 오염이며, 유류에 의해 토양이 오염될 경우 잠재적으로 지하수 및 주변 수계에도 영향을 미칠 수 있다.

유류가 액체 상태로 지중으로 누출될 경우 중력에 의해 아래 방향으로 유류가 이동하며, 모세관대에 도달할 경우 모관 압력에 의해 저류되게 된다. 하지만 유류 누출이 지속적으로 발생하여 모세관대의 저류 능력을 초과할 경우 유류는 다시 이동하여 지하수위 면과 접촉하게 된다. 지하수위 면에 도달한 유류 성분은 비중이 물보다 낮을 경우 지하수면 표면에 자유상으로 존재하며, 비중이 물보다 높을 경우 지하수면 아래로 하강하게 된다. 지하수면 아래로 침투한 유류 중 물에 대한 용해도가 높은 성분들은 지하수에 용해되어 대수층을 따라 유동하며 확산되게 되고 이는 주변 수계를 오염시켜 생태계 및 인체 악영향을 유발할 수 있다.

또한, 원유 또는 정제유와 같은 TPH는 시추, 제조, 저장, 관리 등 다양한 과정에서 해양 환경으로 유입되어 해양 환경 오염을 발생시킬 수 있다. 예를 들어, 파이프라인 파열이나 해양 유정 분출, 유조선의 충돌 등은 해양 환경으로 엄청난 양의 TPH를 방출할 수 있으며, 이는 복잡한 물리적, 화학적, 생물학적 변환을 야기할 수 있다.

TPH로 오염된 현장을 복원하기 위한 기존의 물리화학적 처리 방법에는 토양증기추출법(soil vapor extraction), 양수처리법(pump & treatment), 공기분무법(air sparging), 투수반응벽체(permeable wall) 등이 포함된다. 그러나 이러한 기술은 비용이 많이 들고 환경에 심각한 영향을 미칠 수 있으며, TPH의 완전 분해에 한계가 존재한다. 따라서 친환경적이고, 상대적으로 비용 효율적이며 유지보수가 용이한 추가적인 기술 개발이 요구되고 있는 상황이다.

1.2 연구목적 및 방법

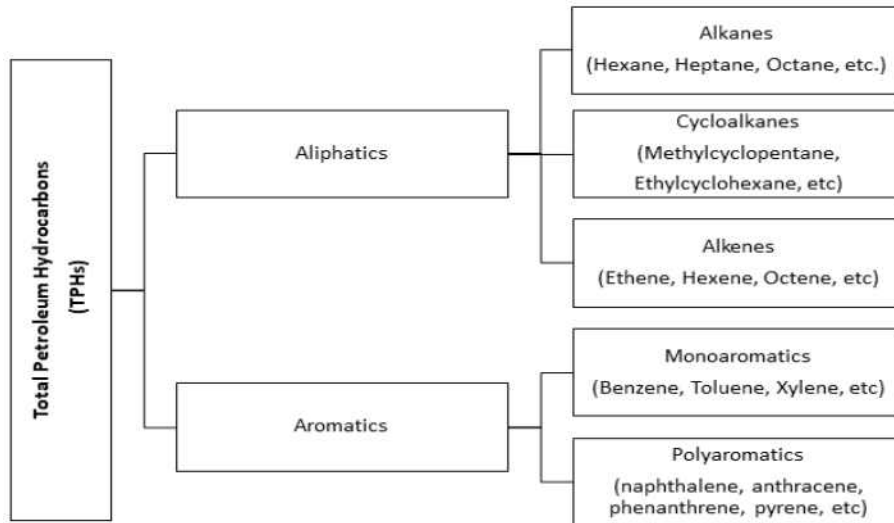
최근, 미국 등 선진국에서는 TPH 정화 기술의 고도화를 위해 열을 이용한 정화기술과 과황산염, 과산화수소와 같은 산화제를 복합적으로 이용하여 종래 기술보다 효율을 높이는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 열화학적 산화기술은 유류오염물질과 반응성이 높은 라디칼 전환을 가속화하여 반응속도를 향상시킴으로써 오염부지 정화기간을 획기적으로 단축할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 최근 이슈가 되고 있는 열화학적 산화기술을 이용하여 TPH의 분해효율을 평가하고자 한다.

방향족 화합물질로서 수계에 유입되어 생태계 및 인체에 악영향을 미치는 특정 유해물질인 페놀을 분해 대상 물질로 선정하였으며, 열과 과황산염을 동시에 주입하는 열화학적 산화를 통해 수용액상 페놀의 분해 효율을 측정하는 것을 목적으로 하였다. 또한, 통계적 실험설계 및 반응표면 방법론(Response Surface Methodology, RSM)을 활용하여 액상 시스템에서 초기 페놀 농도, 과황산염 주입량, 반응온도가 열화학적 분해반응에 미치는 영향을 규명하고, 페놀의 완전 분해를 위한 최적화 조건을 도출하고자 한다.

II. 이론적 배경

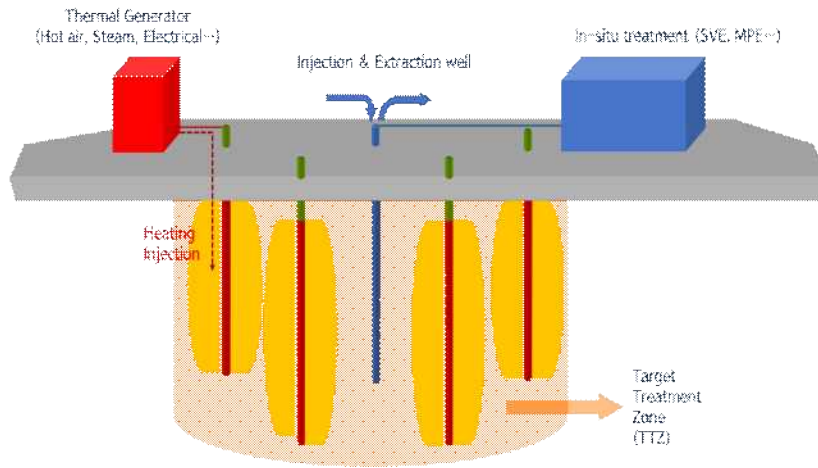
2.1 TPH 분류 및 열화학적 산화

TPH는 휘발성에 따라 휘발성 석유계탄화수소(Volatile Petroleum Hydrocarbons, VPH)와 상대적으로 추출 가능한 준휘발성 석유계탄화수소(Extractable Petroleum Hydrocarbons, EPH)로 분류하고, 탄화수소 구간별로 지방족과 방향족을 구분한다. TPH는 탄소수 5개(C₅)에서 40개(C₄₀)까지의 지방족 화합물과 탄소수 9개(C₉)에서 22개(C₂₂)까지의 방향족 화합물(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 제외)을 의미한다.



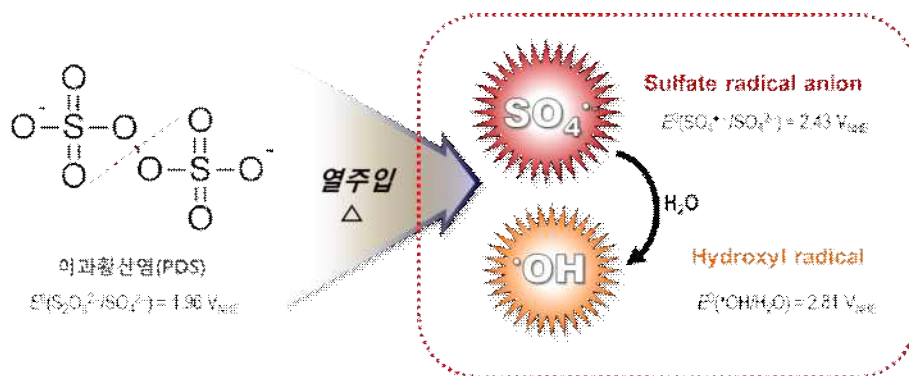
[Fig. 2.1] 총 석유 탄화수소(TPH)의 종류

TPH로 오염된 환경을 정화하기 위해 다양한 기술이 사용되고 있으며, 고도 산화 공정은 최근 많은 관심을 받고 있다. TPH 분해를 위해 가장 일반적으로 사용되는 산화제는 과산화물, 과망간산염, 오존, 펜톤, 수산화 라디칼 및 과황산염(persulfate)을 포함한다. 과황산염은 강력한 산화제인 동시에 알칼리, 전이금속, 전기, 초음파, 열에 의해 활성화될 때 다양한 유기오염 물질을 분해하는 능력을 지니고 있기 때문에 TPH 분해에 탁월한 효과를 보인다.



[Fig. 2.2] 열화학적 산화를 이용한 TPH 분해 (김수홍 외, 2021)

다양한 산화제 중 과황산염을 이용한 산화 기술은 상대적으로 최근에 사용되기 시작한 화학적 산화 공법이다. 황산라디칼은 산화 전위 (oxidation potential)이 2.6V로 과황산 이온의 2.1V에 비해 높기 때문에 열반응, 광반응, 화학반응 등 다양한 물리화학적 방법을 통해 과황산 이온을 황산 라디칼로 전화시켜 사용한다. 과황산염중 용해도가 상대적으로 높고 유해한 반응 부산물을 생성시키지 않는 과황산나트륨이 일반적으로 사용된다. 과황산염은 열에 의해 활성을 통해 분해반응을 일으켜 2개의 황산 라디칼을 생성한다. 이러한 열적 활성은 반응 온도, 산화제 농도 등 다양한 환경 인자의 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 일반적으로 온도가 상승함에 따라 산화제 활성화 속도와 오염물질 분해속도가 향상된다.



[Fig. 2.3] 열활성화를 통한 과황산염의 라디칼 생성 기작 (김수홍 외, 2021)

2.2 통계학적 실험설계

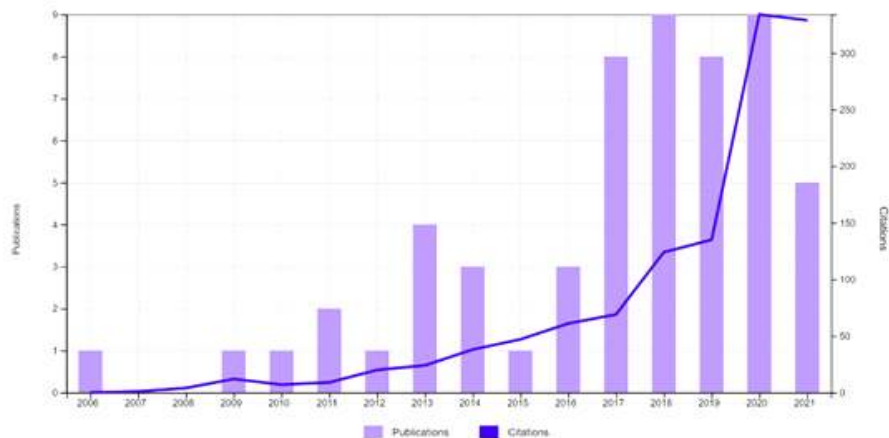
반응 표면분석 또는 반응 표면 최적화(Response surface method, RSM)은 실험 설계, 모델 수립, 데이터 분석을 바탕으로 다양한 영향요인 간의 상호작용을 평가하고 최적의 실험 조건을 결정하는 최적화 분석방법이다 (Khuri et al., 2010). RSM은 반응치와 반응치 간의 다중 2차 회귀 방정식을 설정하여 각 요인 간의 상호작용 및 영향을 명확히 할 수 있기 때문에 각 요인의 상호작용을 설명할 수 있고 반응치와 반응치 간의 명확한 회귀 모형을 제시할 수 있다. 또한, RSM은 실험 횟수에 비해 회귀식의 정확도가 높고 예측 성능이 우수한 장점이 있기 때문에 많은 분야에서 널리 사용되고 있다. (Witek-Krowiak et al., 2014).

RSM은 주로 (1) 실험 설계, (2) 반응 표면 피팅, (3) 피팅 후 각 요인의 최적화 선택의 3가지 과정을 포함한다. 실험 설계 전 예비실험을 수행하고 선택된 요인에 따라 실험을 수행하며, 요인별 실험 결과를 사용하여 실험 결과에 미치는 영향을 파악할 수 있다. 인자별로 유의할만한 영향이 있는 경우 RSM에 활용 가능하다. Mini tab에서 설계한 실험 횟수는 기본적으로 직교 실험 횟수보다 적으며, 실험 결과를 바탕으로 모델을 설정할 수 있다. 다음 단계에서는 방정식과 모형을 결합 시키고 R^2 (결정계수), P-value, F-value 에 따라 모형의 정확성을 판단한다. 일반적으로 R^2 가 1에 근접할수록 최적화 효과가 높고, 실험데이터나 회귀방정식은 정규분포에 유사하다. P-value 및 F-value를 통해 모형에서 각 독립 변수간의 연관성이 유의한지 평가할 수 있다. 일반적으로 P-value는 작을수록 F-value는 클수록 유의성이 높다 Kim et al., 2020).

RSM에서 일반적으로 사용되는 대표적인 실험 설계 기법으로는 주로 Box-Behnken Design (BBD) 및 Center Composite Design (CCD)가 있다. CCD는 적절하게 계획된 요인 실험의 정보를 통합할 수 있기 때문에 순차적인 실험이 필요한 설계계획에서 많이 활용된다. CCD는 $2k$ 또는 $2k-1$ 개의 요인 설계점과 축점으로 구성되며, CCD에서 적합한 실험 조건을 선택하면 중심 설계의 회전을 가능하게 만들 수 있다. 이는 실험 설계 전에는 최적치의 위치를 예측할 수 없기 때문에 회전을 통해 각 방향에서 최적화의 정확성을 확보하기 위함이다.

2.3 선행연구 분석

Web of Science(WoS) 데이터베이스를 사용한 체계적인 색인 검색(systematic review) 결과, 2006년부터 현재까지 과황산염을 이용한 TPH 정화와 관련된 논문은 총 56개가 검색되었으며, 이 중 19개의 논문은 TPH 정화를 위한 과황산염의 과학적·공학적인 적용과 관련이 있는 것으로 나타났다. 관련 대표 논문들의 주요 연구 내용은 다음과 같다.

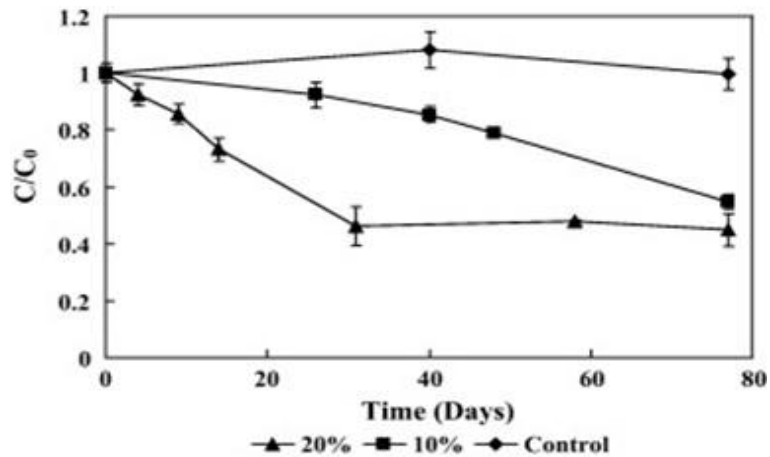


[Fig. 2.4] 과황산염을 이용한 TPH 정화 관련 연구 동향

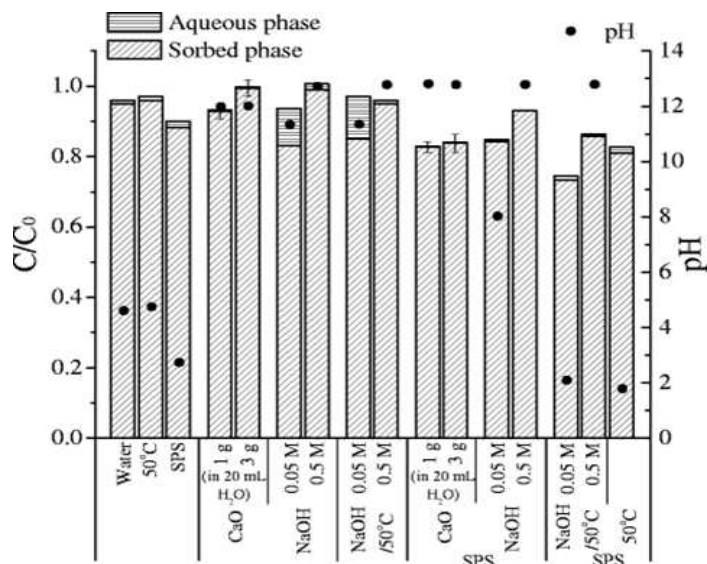
Yen et al.(2011)은 과황산염을 산화를 이용한 TPH 오염 토양 정화의 타당성을 평가하기 위해 batch test 형태로 다양한 과황산염 및 철 이온 농도, 산화제(과황산염, 과산화수소, 과망간산염 등), 오염물질(디젤 및 연료유)을 포함한 제어 요인을 고려하였다. 디젤은 철 이온의 추가적인 주입 없이 과황산염에 의해 분해되었으며, 주변 온도(예: 25°C)에서 현장 금속 광물 활성화를 통해 디젤로 오염된 토양을 처리하는 것이 현장 복원을 위해 실행 가능한 옵션으로 채택될 수 있음을 시사하였다. 또한, 황산염 자유 라디칼을 생성하기 위해 철 이온을 순차적으로 주입하는 것은 오염 물질 산화를 향상시킬 수 있으며, 과황산염 음이온은 시스템에서 5개월 이상 지속될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

Oh and Shin (2014)은 알칼리성 pH에서 과황산나트륨 산화를 사용하여 디젤로 오염된 토양을 정화하는 가능성을 평가하기 위해 수산화나트륨(NaOH)과 석회(CaO)를 알칼리 공급원으로 사용하였으며, 반응시간, 농도 수준 및 온도를 포함한 다양한 요인의 영향을 조사하였다. 또한, NaOH의 유

무에 따른 과산화수소와 과황산나트륨의 복합 사용에 대해서도 연구를 수행하였다. CaO 또는 NaOH를 사용하여 알칼리 활성화 과황산염을 사용할 때, 디젤의 느린 가용화로 인해 7일 반응 기간 내에 디젤 오염의 효율적인 분해(<30%)를 달성할 수 없다는 것이 관찰되었다. 또한, 액상에서 두 가지 알칼리 공급원을 사용한 결과를 비교할 때 NaOH/과황산나트륨 시스템은 CaO/과황산나트륨 시스템보다 유사한 수준의 디젤 분해에 도달하기 위해 과황산염 분해가 상대적으로 적은 것으로 나타났다.



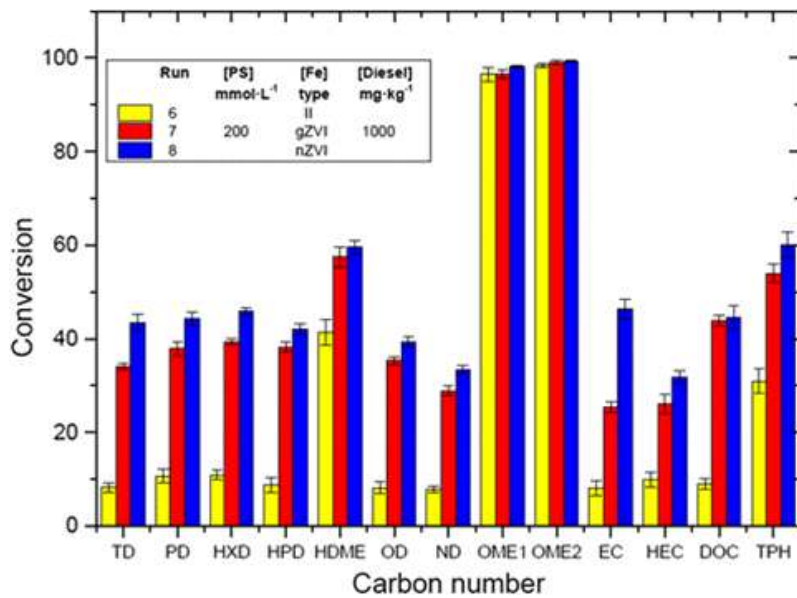
[Fig. 2.5] 과황산염 농도 변화에 따른 디젤 산화효율 비교 (Yen et al., 2011)
(디젤 초기농도: 5,000 mg/kg, 과황산염/철이온 농도비율 : 1/0.1)



[Fig. 2.6] 과황산염 산화에 대한 온도 및 알칼리 공급원 영향 (Oh and Shin, 2014)
(과황산나트륨 농도 : 0.1M, 용액 부피 : 20 mL, 오염 토양 : 10 g)

Pardo et al.(2015)은 철에 의해 활성화된 과황산염으로 B20(20% 바이오디젤, 80% 디젤) 바이오디젤 혼합 오염 토양(1,000 mg/kg)의 정화성능을 평가하였다. pH 조정 없이 철(Fe(II)), 과립형 0가 철(gZVI) 및 0가 철 나노입자 슬러리(nZVI) 등 세 가지 철 공급원의 영향을 평가하였으며, 구연산삼나트륨 및 구연산과 같은 킬레이트제의 첨가 효과도 추가적으로 검토하였다.

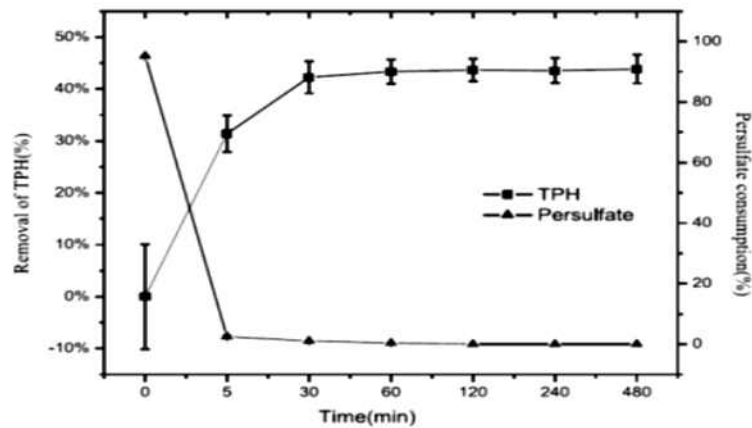
과황산염은 과산화수소보다 토양에서 훨씬 더 안정하였으며, 두 킬레이트제 모두 디젤 저감에 효과가 없는 것으로 관찰되었다. 디젤은 방향족 화합물보다 산화에 더 내성이 있었으며, 다른 활성화제 공급원을 사용하여 얻은 TPH 제거는 Fe(II)(31%), gZVI(54%), nZVI(60%) 순으로 활성화 정도가 높았다. 또한, TPH 제거는 연속적인 철 공급원 첨가로 크게 개선되지 않는 것으로 관찰되었으며, 이는 지방족 탄화수소의 내산화성에 의한 영향으로 판단된다.



[Fig. 2.7] 철 공급원 변화에 따른 디젤 분해 산물 패턴 (C14~C22) (반응온도 : 20°C, V L/W soil : 2 mL/g)

Wu et al.(2016)은 과황산염 산화를 사용하여 TPH로 오염된 토양 정화의 실행 가능성을 연구하였으며, 활성화제의 유형, 과황산염 농도, 과황산염 적용 횟수 및 반응 시간에 따른 영향을 분석하였다. 토양 TPH의 약 40%가 과황산염 산화 공정을 사용하여 제거되었으며, 이는 화학적 산화를 현장에서 적용하여 TPH 오염 토양을 개선할 수 있음을 의미한다.

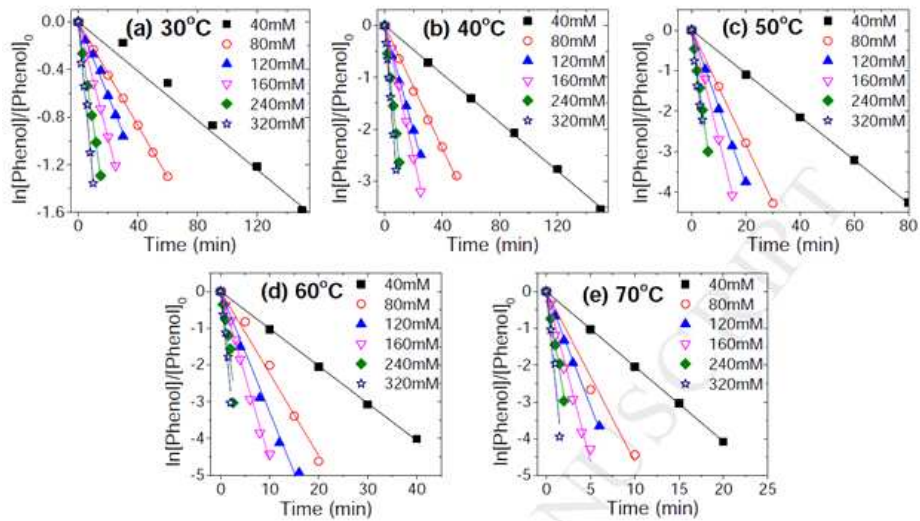
특히, Fe^{2+} 를 추가하여 활성화하는 것이 가장 효과적이었으며, (1) TPH 잔류 성분의 복잡한 구조, (2) 유기물 및 토양 미생물에 대한 TPH 흡착, (3) 과황산염에 의해 산화되지 않은 TPH 성분의 존재로 인해 TPH 완전 분해는 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 또한, 과황산염의 반복적인 적용이 오염물질 산화를 향상 시키는 방법이 아니며, 주요 TPH 물질의 오염물질 분해가 라디칼 이온 및 특정 환원 물질에 의해 달성되었음을 관찰하였다.



[Fig. 2.8] $Na_2S_2O_8/Fe^{2+}/CA$ 시스템에서 TPH 산화 (Wu et al., 2016)
(TPH : 14,432.5 mg/kg, 과황산염 : 2.5 mmol/g, 과황산염/철이온 : 4/1)

Ma et al.(2017)은 용액의 pH, 온도, 과황산염 농도가 반응속도상수 (k_1), 활성화 에너지(E_a), 열활성화 과황산염 페놀 산화 공정에 미치는 영향을 조사하였다. 온도가 30°C에서 70°C로 증가함에 따라 k_1 은 0.003~0.962 h⁻¹에서 1.184~9.91 h⁻¹로 크게 증가하였다.

또한, pH가 1.3에서 13.9로 증가함에 따라 k_1 은 30°C에서 4.3배, 70°C에서 320배 증가함에 따라 알칼리성 조건에서 페놀 산화 속도가 증가하고 향상됨을 시사하였다. pH 변화와 대조적으로, 과황산염 농도를 20~320mM 으로 증가시키면 k_1 이 유의하게 증가하였으나, E_a 에는 영향을 미치지 않았으며, E_a 의 변화는 페놀의 과황산염 산화가 pH가 1.3에서 13.9로 변화함에 따라 다른 반응 기작으로 작용함을 의미한다.

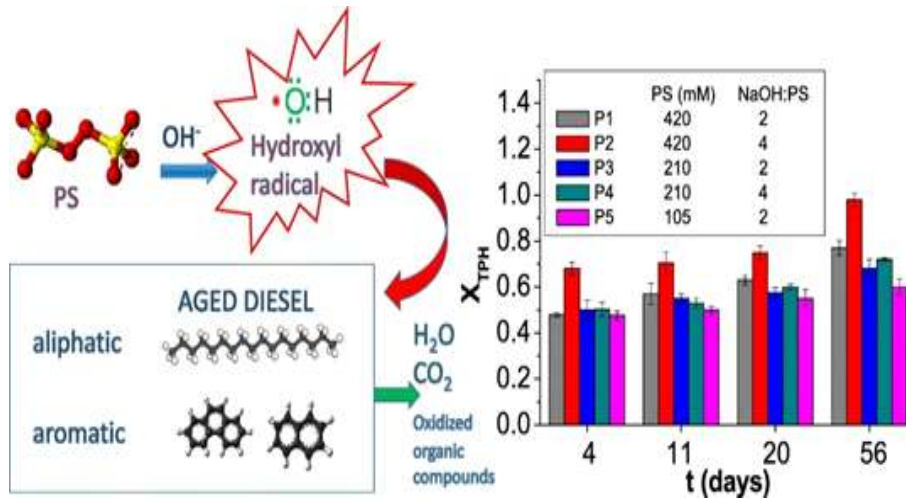


[Fig. 29] 과황산염 주입농도 및 온도변화에 따른 페놀 신호반응 비교 (Ma et al., 2017)
 (초기 페놀 농도 : 0.1 mM, pH : 11.5~11.9, 과황산염 농도 : 40~320 mM)

Lominchar et al.(2018)은 디젤 연료로 오염된 토양을 정화하기 위한 알칼리 활성화 과황산염(PS)의 효율성을 연구하였다. 토양의 TPH 농도는 약 5,000 mg/kg, 지방족:방향족 화합물의 비율은 70:30. 방향족 화합물은 주로 나프탈렌과 페난트렌이었다. 서로 다른 초기 농도의 과황산염(105mM, 210mM 및 420mM)과 활성화제:과황산염 혼합물(혼합비 2 및 4)을 평가하고 NaOH를 활성화제로 사용하였으며, 56일 동안 실험을 수행하였다.

본 연구에서 달성된 가장 높은 TPH 제거율은 98%였으며, 이는 최고 농도의 PS(100 g/L) 및 NaOH:PS 비율 4로 처리되었을 때 도달되었다. 방향족 화합물(알킬화된 나프탈렌 및 페난트렌)은 산화 중간체로서 다른 방향족 화합물의 생성 없이 처리 후 4일 동안 쉽게 산화된 반면, 탄소수가 16보다 큰 지방족 화합물은 가장 분해성이 낮은 것으로 판명되었다.

이는 토양 고체 매트릭스에 대한 소수성 및 강한 흡착과 관련된 것으로 판단된다. 완전한 TPH 전환은 PS 및 활성화제의 최고 농도에서 얻은 반면, 다른 실험에서는 60~77% 범위의 디젤 제거가 이루어졌다. 나프탈렌 및 페난트렌의 저감은 지방족 환원보다 빠르게 진행되었으며(처리 4일 후 방향족 화합물의 전환은 약 0.8인 반면 지방족 저감은 0.55), 나프탈렌 또는 페난트렌으로부터 방향족 산화 중간체는 검출되지 않았다.



[Fig. 2.10] 과황산염(pH ≥ 12)에 의한 디젤 오염 토양 복원 결과 (Lominchar et al., 2018)

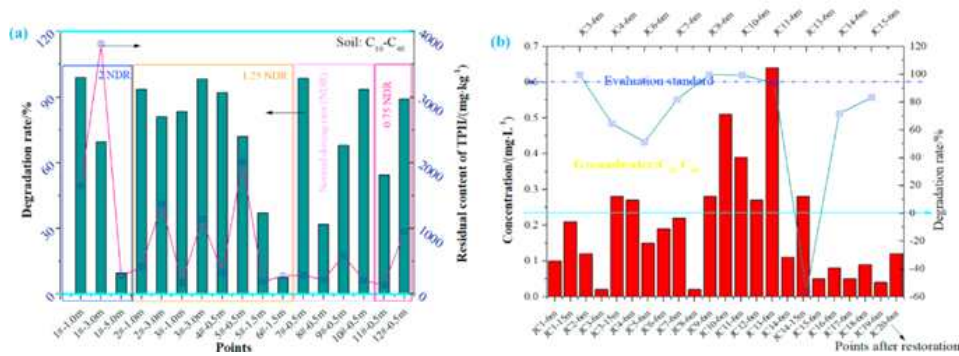
Zhou et al.(2019)은 열 활성화 과황산염을 유기물질로 오염된 토양에 주입한 결과, 촉매 분산, 회수 및 오염에 의한 비활성화 문제없이 대부분 열 활성화를 통해 높은 제거율을 나타내는 것을 확인하였다. 과황산염에서 O-O의 결합 에너지는 140 kJ/mol 이며, 고온(> 50°C)의 에너지는 O-O 결합의 분열을 일으켜 황산염 라디칼을 생성하였다. 또한 제어된 온도 범위에서 오염 물질의 반응 속도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

Xu et al.(2021)은 유기물질로 오염된 현장의 복원을 위해 알칼리염/과황산염(MAH/PS)을 복합적으로 활용하여 분해 효율은 Benz[a]anthracene, Benzo[a]pyrene 및 TPH에 대해 60~99%에 도달하였다. MAH/PS는 단순한 분자 구성으로 벤젠과 1,2-디클로로에탄을 분해하는 데 더 효과적이었으며, 오염 물질 분해 효율은 부지 깊이가 증가함에 따라 감소하고 오염 물질 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 정화 후 지하수 모니터링 결과, 잔류 TPH가 비정상적인 확산을 보였으며, SO₄²⁻ 범위는 8.0~290.0 mg/L 이고 pH는 알칼리성(7.00 - 8.20)을 나타냈다.

Pollutant	Pollutant concentration (mg/kg)	Oxidant concentration (mol/kg)	Soil/water	Temperature	Reaction time (d)	Degradation efficiency
TCE ^b	300	0.023	1/5	20 °C	32	100%
				40 °C	0.12	
				50 °C	0.035	
				60 °C	0.013	
Trichloroacetic acid (TCA) ^b		0.022		40 °C	4.55	
				50 °C	0.63	
				60 °C	0.10	
Tetrachloroethylene (PCE) ^a	47.4	0.004	1/0.67	50 °C	0.063	92%
PAHs ^a	340	0.5	1/3	20 °C	3	64.60%
				40 °C		87%
				50 °C		98%
				60 °C		99%
Dimethyl phthalate (DMP) ^b	569 ± 18	0.0003	1/4	40 °C	14	33.80%
		0.003				100%
γ-HCH ^a	800	0.0004	1/4	40 °C	14	100%
PHE ^b	816	0.004	1/4	Ultrasound induced heat activation	0.02	100%
				20 → 84 °C		
p-nitrophenol (PNP) ^b	93 (± 2)	0.06	1/2	60 °C	0.17	100%
				70 °C	0.04	100%
				80 °C	0.02	100%
BDE209 ^b	20	0.5	1/1.25	70 °C at pH 5	0.25	53.80%
Light PAHs ^a	17 ± 6	0.0028	1/5	EQUIMOLAR Fe ²⁺ with oxidant	1	71 ± 15%
Heavy PAHs ^a	37 ± 5			under 60 °C		67 ± 9%
PAHs ^a	54 ± 8					68 ± 15%
Light PAHs ^a	17 ± 6			30% H ₂ O ₂ pretreatment for 3 h, then equimolar Fe ²⁺ with oxidant	1.13	78 ± 16%
Heavy PAHs ^a	37 ± 5			under 60 °C for 24 h		69 ± 9%
PAHs ^a	54 ± 8					72 ± 15%
16 PAHs ^a	817	7.22	1/15	60 °C	7	45.53%
	1269	4.20	1/15			69.50%
PHE ^b	1200 ± 200	1.21	1/2	60 °C for 6 h, then incubated at 24 °C	7	91%
				for 7 days		96%
PYR ^b	2800 ± 100					96%
Ibuprofen ^b	0.0095-0.01	0.02	1/2	25 °C at pH 4.01	0.08	54%
				50 °C at pH 7.75		80%
				50 °C at pH 4.01		100%
Perfluorooctanoic acid (PFOA)	5	0.21 every week	1/5	50 °C	14	55%

Note: a was in situ contaminated soil; b was prepared soil.

[Fig. 2.11] 오염 토양 정화를 위한 과황산염의 열 활성화 (Zhou et al., 2019)



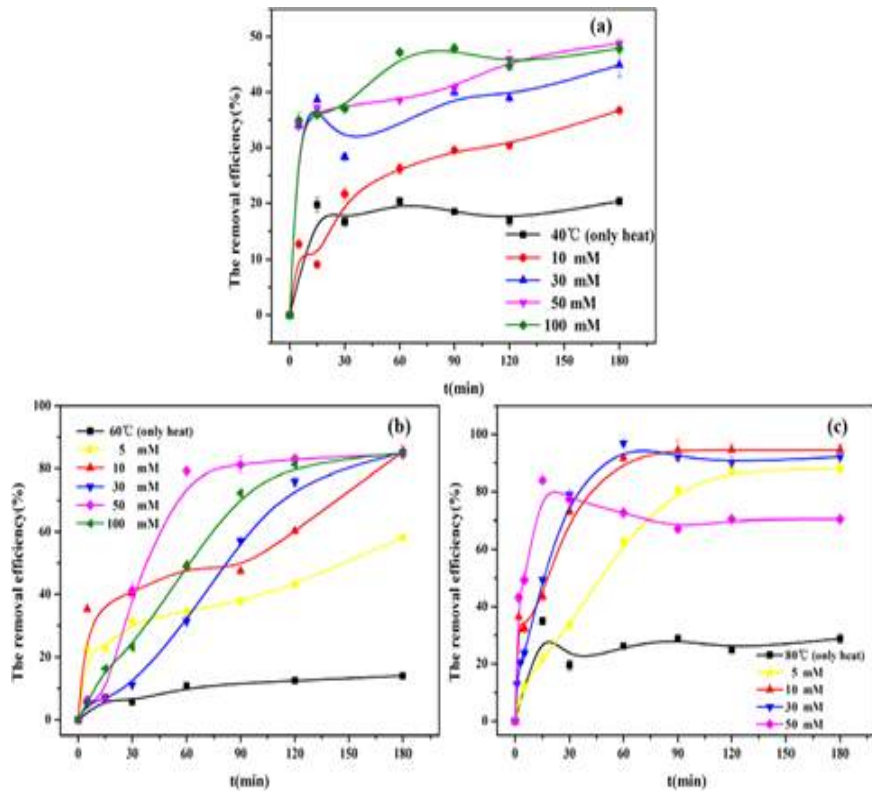
[Fig. 2.12] 토양 및 지하수에서의 TPH 분해 결과 (Xu et al., 2021)

Sun et al.(2021)은 디젤로 오염된 대수층을 열전도 가열(TCH)로 처리하는 방법을 연구하였으며, TCH 잔류열을 최대한 활용하기 위해 ISCO(In situ Chemical Oxidation)와의 조합을 고려하였다. 고액 상태의 TCH 처리에서 각각 70.3% 또는 81.73%의 최대 TPH 제거가 관찰되었으며,

이는 두 대수층을 동시에 성공적으로 복원할 가능성을 강조한다. 증발/끓임의 효과는 최종 오염 제거 공정에서 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다. 물과 디젤 혼합물은 Antoine 방정식과 Raoult의 법칙에 따라 이론적으로 100.3°C에서 함께 끓기 시작하였으며, 온도가 높을수록 초기 TPH 농도가 높아지고 오염물질 제거율 또한 향상되는 것으로 나타났다. 시스템에 필요한 과황산염(PS)의 사용량은 온도가 증가함에 따라 낮아지고, 오염물질 제거에 대한 산화의 기여도가 높아져 산화 비율은 40~80°C에서 29.05%에서 66.87%로 증가하였다.

2차원 정화 실험의 경우 80°C 이상의 가열영역이 전체 수조의 71.0%를 차지하였다. 가열시간 180분에서 수조 내 평균 TPH 농도는 약 248.7 mg/L 였으며, 발열저항 부근에서 73.1 mg/L로 가장 낮은 농도를 보였다. TCH 후 냉각 과정에서 6시간 동안 가열 저항을 차단하더라도 탱크 가열 면적의 97.9%가 30°C 이상으로 PS를 활성화하여 오염 물질을 제거하기에 충분한 것으로 나타났다. 가열온도가 20°C에서 80°C로 증가하면 반응상수(k)가 8.3배 증가하였으며, 초기 TPH 농도가 높을수록 오염물질 제거율이 높아졌다. 구체적으로, 가열온도가 80°C이고 초기 TPH 농도가 474, 1,018, 1,580 mg/L일 때 제거율은 각각 27.66%, 55.83% 및 81.73%로 관찰되었다.

한편, 낮은 TPH 초기 농도에서 제거율은 중량의 TPH 분자 존재로 인해 낮아졌으며, 제거율을 더욱 향상시키기 위해 추가적으로 PS를 첨가하였다.



[Fig. 2.13] 온도 변화에 따른 시간 함수로서의 TPH 분해 성능 비교

Ⅲ. 연구방법

3.1 실험재료 및 장비

페놀은 Junsei Chemical Co., Ltd. (Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였으며, 탈이온수는 EXL® 5 Pure / Ultrapure Water Production System (VIVAGEN Co. Ltd., Gyunggido, Korea)에서 가공하였다. 샘플의 heating, cooling, mixing에는 Eppendorf ThermoMixer C (Hamburg, Germany)을 사용하였다.

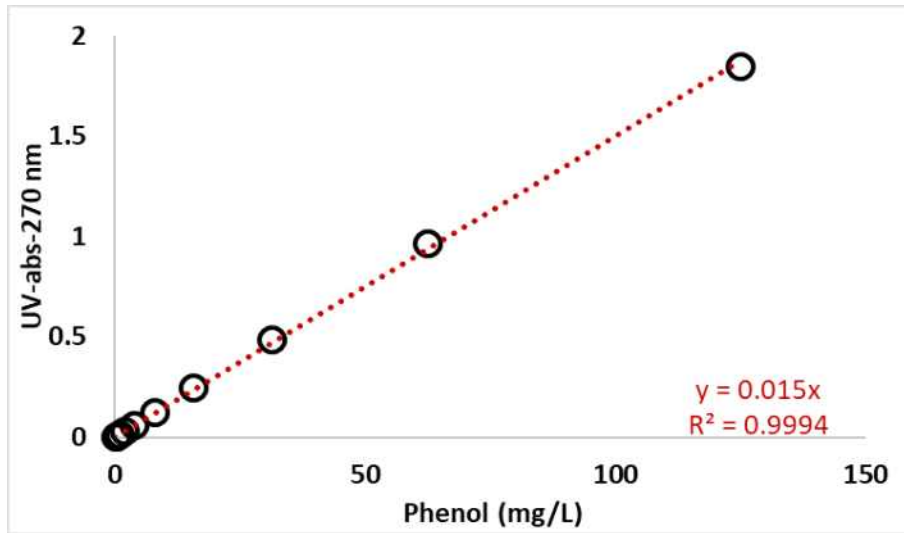
페놀 측정은 UV-Vis spectrophotometer; GENESYS™ 40 Vis/UV-Vis Spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific, USA)로 수행하였다. 액상 시스템에서 페놀 농도는 흡광도를 이용하여 그림 3.3과 같이 검량선을 나타내었고, 페놀 정량한계는 250~0.12 mg/L 수준이었다.



[Fig. 3.1] 페놀의 열화학적 산화 분해 실험 재료



[Fig. 3.2] 페놀의 열화학적 산화 분해 실험 장비



[Fig. 3.3] 방법검출 및 정량한계를 정량화하기 위한 검정곡선

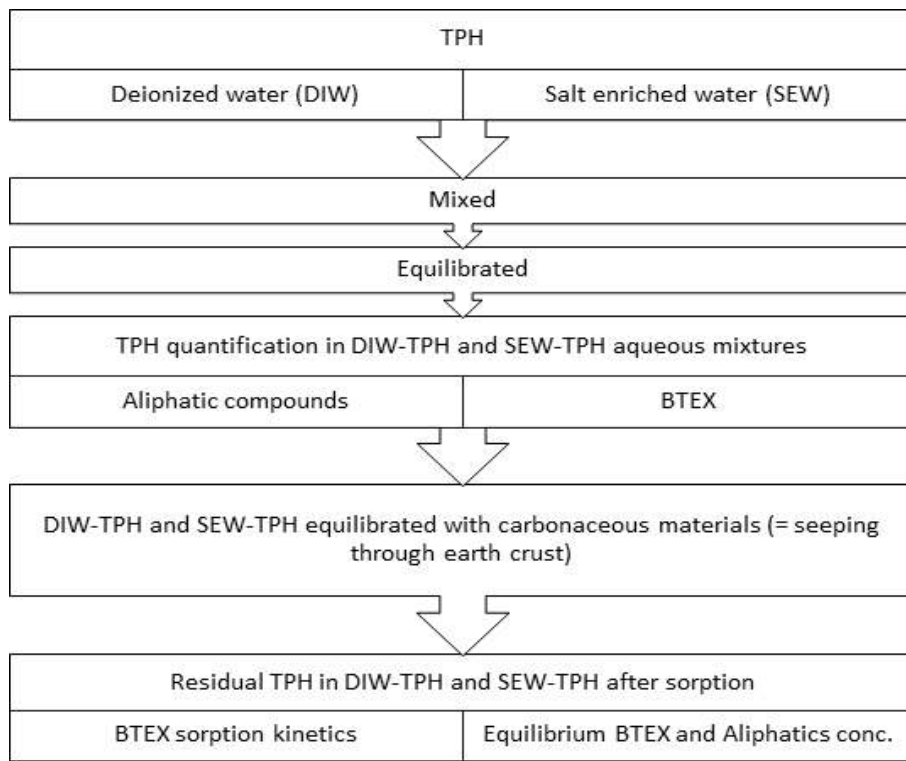
3.2 실험방법

과황산나트륨 기반 열화학적 산화와 같은 고도 산화 시스템을 활용하여 TPH를 효과적으로 분해할 수 있는 방법을 도출하기 위해 (1) 예비실험, (2) 다양한 환경 조건에서의 TPH 분해 실험, (3) 페놀 분해 최적화 실험을 수행하였다.

예비실험의 경우 TPH-액상 시스템은 탈이온수(DIW-TPH)와 염 농축수(SEW-TPH)로 구분하였다. 두 가지 액상 시스템은 극한 환경(0 및 9,615 mg/L 염도)을 나타내며, 지하수 염도는 이 두 극단 사이에 존재한다. 탈이온수(DIW)/염 농축수(SEW) 및 디젤 샘플(10:1; 1200ml/120ml v/v)을 갈색 유리병에 혼합 후 22°C에서 3.6의 속도로 Stuart 교반기에서 120분 동안 교반하였다. MAS Scientific 분리 깔때기를 이용하여 혼합물을 24시간 동안 평형 상태로 유지한 뒤, 분석을 위해 0.1L를 멸균 vial에 샘플링하였다.

TPH 혼합물 샘플의 성분은 Agilent 7890A GC에 연결된 Teledyne Tekmar 퍼지 및 트랩 기기로 분석하여 측정하였다. 온도 프로그램은 35°C에서 5분 간 유지하였고, 10°C/min의 승온을 통해 320°C까지 온도를 상승 하였으며, 최종 유지 시간은 15분으로 하였다.

온도변화에 따른 TPH의 과황산염 산화를 이해하기 위해 고정된 과황산 나트륨(PDS) 농도(10mM, 2.38g/L)에서 온도별(40, 60, 80°C) 시간에 따른 잔류 TPH 농도(초기농도 474 mg/L)의 변화를 관찰하였다. 실험 데이터를 기반으로 경험적 모델을 구축하여 액상 시스템에서 TPH를 최적으로 산화시키기 위한 상세 실험 계획을 수립하였으며, 이를 바탕으로 영향요인의 개별 및 복합 효과를 체계적으로 조사하고자 하였다.



[Fig. 3.4] 예비실험 흐름도

3.3 실험설계 및 최적화

대표적 방향족 탄화수소인 페놀을 이용하여 액상 시스템에서 초기 페놀 농도, 과황산염 주입량, 반응온도가 열화학적 분해반응에 미치는 영향을 규명하고, 최적화 조건을 도출하기 위해 통계적 실험 설계 및 RSM을 활용하였다. RSM은 모델에 적합하고 종속 응답과 관련하여 독립 매개변수를 분석하기 위한 통계 및 수학적 방법으로 구성된다.

RSM을 기반으로 하는 CCD는 반응에 대한 요인 및 해당 상호작용의 영향을 평가하는 데 도움이 된다. 아래의 식은 실험의 CCD에 필요한 실험 횟수를 계산하는데 사용할 수 있다.

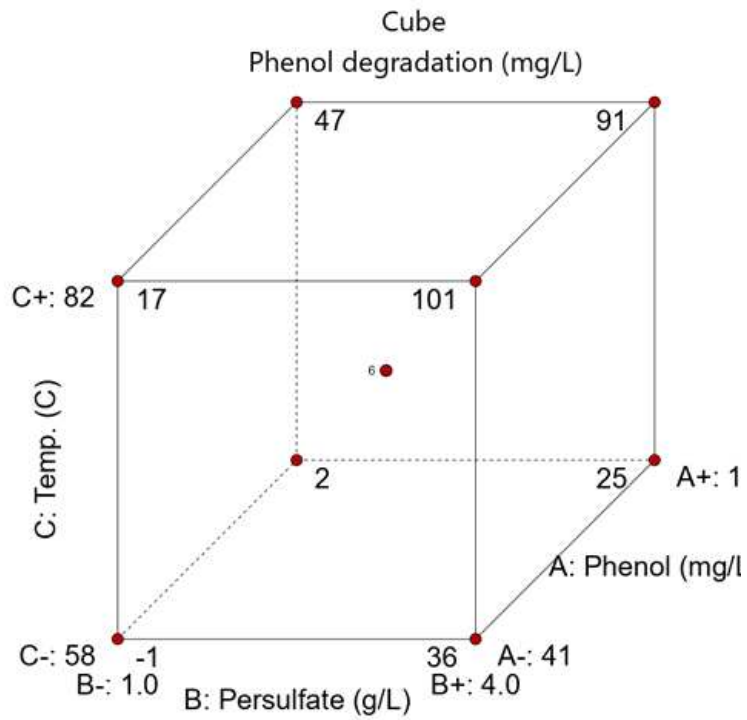
$$N = 2k + 2k + nc$$

여기에서 N은 필요한 실험 횟수를 의미하며, 식의 세 항은 각각 k의 요인 수가 존재할 때, 요인 점(2k), 축점(2k), 그리고 중심점(nc)에서의 실험 실행을 나타낸다. 중심점에서 데이터의 재현성과 실험 오차를 담당하기 때문에 중심점에서의 실험 횟수는 일반적으로 설계의 견고성에 따라 2에서 6까지 다양하다.

본 연구에서는 3가지 요인 실험 조합 모델의 신뢰도를 최대화하기 위해 축점에서 6회, 요인점에서 8회, 중심점에서 6회 실험을 수행하였다.

[Table 3.1] 실험 요인 및 요인별 수준

		Levels				
Factors	Unit	- α	-1	0	1	α
Phenol	mg/L	1	41	101	160	200
persulfate	g/L	0	1	2.5	4	5
Temp	C	50	58	70	82	90



[Table 3.2] 액상 시스템에서 페놀을 분해하기 위한 다양한 요인의 조합

No.	Design space	Factors			Response	
		Phenol Conc. (mg/L)	Persulfate dosage (g/L)	Temp.	Experimental value	RSM model predicted value
1	Factorial	41	4.0	58	37	36
2	Center	101	2.5	70	88	89
3	Axial	101	2.5	90	97	94
4	Axial	200	2.5	70	87	82
5	Factorial	41	4.0	82	100	101
6	Factorial	41	1.0	58	1	-1
7	Center	101	2.5	70	87	89
8	Factorial	160	4.0	58	26	25
9	Axial	101	2.5	50	9	12
10	Center	101	2.5	70	87	89
11	Factorial	160	4.0	82	90	91
12	Factorial	160	1.0	82	45	47
13	Center	101	2.5	70	87	89
14	Axial	1	2.5	70	100	95
15	Center	101	2.5	70	88	89
16	Factorial	41	1.0	82	16	17
17	Center	101	2.5	70	87	89
18	Axial	101	0.0	70	5	5
19	Axial	101	5.0	70	96	96
20	Factorial	160	1.0	58	4	2

본 연구에서는 CCD를 사용하여 초기 페놀 농도, 과황산염 주입량, 반응온도가 열화학적 페놀 분해반응에 미치는 영향을 조사하였다. 각각 A, B, C로 명명된 이 세 가지 요인은 표 3.1과 같이 5가지 수준($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$)에서 연구되었다. Design Expert SW를 사용하여 실험 데이터를 처리하였으며, 반응에 대한 요인의 영향(% 페놀 감소)은 4차 다항식 방정식을 사용하여 모델링하였다.

회귀 계수는 분산 분석(ANOVA)을 사용하여 평가하였으며, 모델의 적합성은 결정계수(R^2), 수정된 결정계수(adj- R^2), 적절한 정밀도 및 적합성 결여 검정을 통해 평가하였다.

IV. 결과 및 논의

4.1 TPH 분해 기초실험

TPH-액상 시스템은 탈이온수(DIW-TPH)와 염 농축수(SEW-TPH)로 구분될 수 있으며, DIW와 SEW에서 TPH 지방족 화합물의 농도를 비교한 결과, 모든 지방족 화합물의 농도는 DIW에 비해 SEW에서 더 높은 것으로 나타났다. 특히, undecane은 액상에서 분할된 지방족 화합물 중 SEW에서 가장 높은 농도를 보였으며, BTEX의 경우 DIW보다 SEW에서 농도가 조금 더 높게 측정되었다. 이를 통해, TPH가 수계로 유입될 경우 염의 농도가 높은 환경에서 TPH 용해도 증가에 따라 수계 오염의 정도가 증가할 것으로 예상된다.

[Table 4.1] TPH-액상 시스템에서의 성분 구성

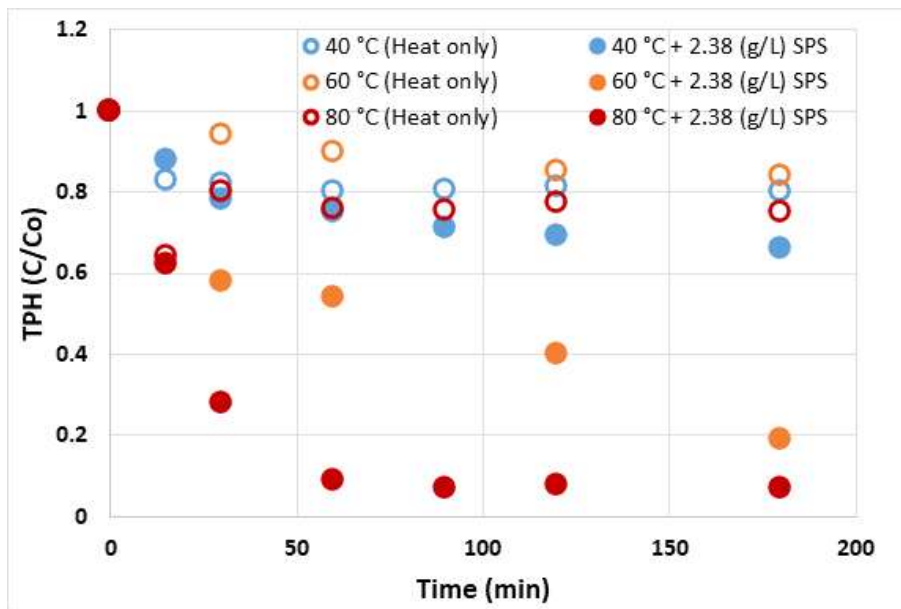
Constituent	Deionized water (DIW) -TPH mixture	Salt enriched water (SEW) -TPH mixture
TOC(ppm)	18.71±10.5	5.16±3.83
pH	7.08±0.16	8.98±0.22
Aliphatic faction		
Octane	8.99±0.97	10.14±1.06
Nonane	5.39±0.62	7.83±0.39
Decane	7.27±0.83	9.94±0.19
Undecane	12.77±0.33	12.97±0.85
Dodecane	3.95±0.01	5.62±1.36
BTEX		
Benzene	9.74±0.21	9.97±0.64
Toluene	11.62±0.73	12.05±0.57
Ethylbenzene	11.50±1.29	11.73±1.14
o-Xylene	12.01±0.77	12.35±0.53
m-Xylene	11.29±0.14	11.47±0.70

지표면을 통해 침투하는 TPH를 모사하기 위해 탄소질 물질을 사용하여 DIW-TPH 및 SEW-TPH를 평형화시킨 뒤 DIW-TPH 및 SEW-TPH의 잔류 BTEX 농도를 시간의 경과에 따라 정량화하였다. 실험결과 평균적인 BTEX 흡착 비율은 DIW-TPH에서 보다 높게 나타났으며, 이는 앞서 살펴본 TPH 용해도 결과와 일치한다. 즉, TPH 용해도가 상대적으로 높은 SEW 환경에서는 토양 보다는 수용액상에 TPH가 높은 농도로 잔류하는 반면, 용해도가 상대적으로 낮은 DIW 환경에서는 액상에 용해되지 못한 TPH 성분이 토양에 흡착되는 것으로 판단된다.

[Table 4.2] 탄소질 잔류물에 대한 흡착 전후 농도 비교

Compound	DIW-TPH			SEW-TPH		
	Initial Conc. (mg/L)	Equilibrium conc.	% Sorption	Initial Conc. (mg/L)	Equilibrium conc.	% Sorption
Benzene	9.74±0.21	5.90±0.31	39.43	9.97±0.64	7.22±0.53	27.58
Toluene	11.62±0.73	4.84±1.50	58.35	12.05±0.57	9.12±0.99	24.32
ETB	11.50±1.29	2.30±0.81	80.00	11.73±1.14	8.07±1.01	31.20
o-xylene	12.01±0.77	4.19±1.25	65.11	12.35±0.53	6.52±0.21	47.21
m-xylene	11.29±0.14	3.53±0.92	68.73	11.47±0.70	6.52±0.21	43.16
ETMB	56.48±0.93	36.10±1.34	36.08	61.24±0.61	51.19±0.98	16.41
TMB	22.61±1.04	12.89±0.63	42.99	30.06±1.07	22.20±0.22	26.15
1,2,3TMB	24.48±0.87	20.34±0.93	16.91	27.18±0.66	23.78±0.27	12.51
Naphthalene	25.42±0.75	16.85±0.75	33.71	24.80±0.78	21.79±0.97	12.14
TOC	18.71±10.5	5.89±3.67	68.52	5.16±3.83	2.92± 1.67	43.41

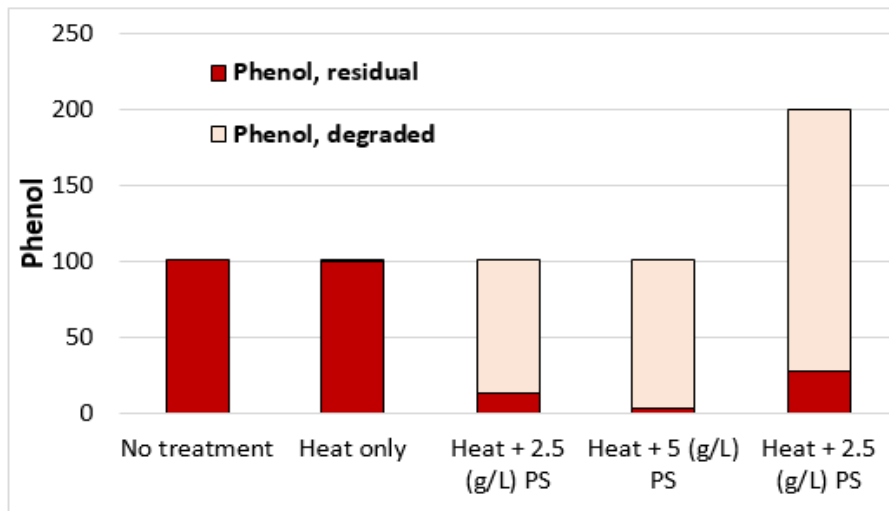
고정된 과황산염 농도(10mM, 2.38g/L)에서 온도별(40, 60, 80°C) 시간에 따른 잔류 TPH 농도(초기농도 474 mg/L)의 변화를 관찰하였다. 일반적으로 TPH 제거율은 온도가 증가함에 따라 약간 증가하였고, 과황산염이 증가함에 따라 유의하게 증가하였다. 또한, 단일 데이터 포인트(반응 시간 : 15분, 온도 : 40°C)를 제외하고, 과황산염을 추가하면 모든 온도에서 TPH 제거가 향상되었으며, 가장 높은 TPH 제거(93%)는 80°C 조건에서 10 mM 과황산염을 주입한 뒤 2시간 후 관찰되었다.



[Fig. 4.1] 온도별 시간에 따른 TPH 제거효율 변화

4.2 열화학적 산화에 의한 페놀 분해 실험

액상 시스템에서 페놀을 분해하는 인자별 영향(그림 4.2)을 통해 단순히 열만 공급할 경우 페놀 분해가 제한적인 것을 확인하였다. 이를 통해 외부에서 공급되는 열에너지는 페놀의 벤젠 고리 해리에 직접적인 영향을 미칠 수 없으며, 과황산염 주입 후 열적 활성을 통한 라디칼 이온의 생성이 반응에 필수적인 것을 확인할 수 있다. 온도 70°C에서 12시간 동안 반응 결과 페놀은 1% 정도 분해되었으나, 과황산염 2.5, 5 g/L를 추가 주입했을 때 페놀이 각각 87, 97% 분해되는 것을 확인하였다. 또한, 초기 페놀 농도를 100 mg/L에서 200 mg/L로 증가시켰을 때 페놀 분해 효율이 향상되었으며, 페놀 초기 농도 100 mg/L과 과황산염 2.5 g/L 주입량이 실험설계를 위한 합리적인 중심점으로 확인되었다.



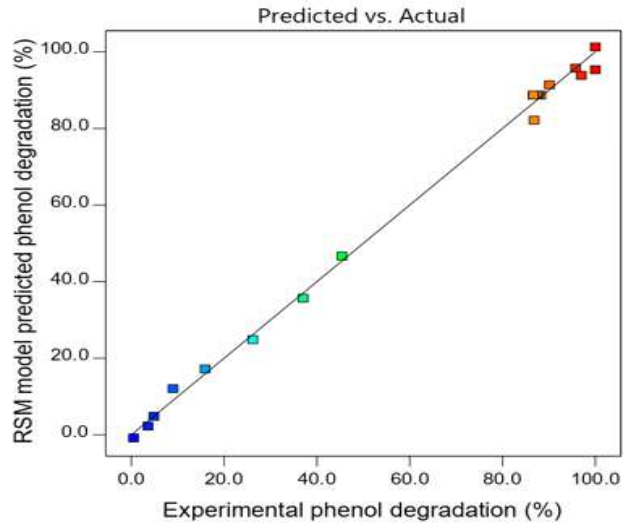
[Fig. 4.2] 영향 인자별 페놀 분해 효율
[온도(70°C), 과황산염 주입농도(0, 2.5, 5 g/L), 초기 페놀 농도(100, 200 mg/L)]

4.3 열화학적 산화에 의한 페놀 분해 최적화

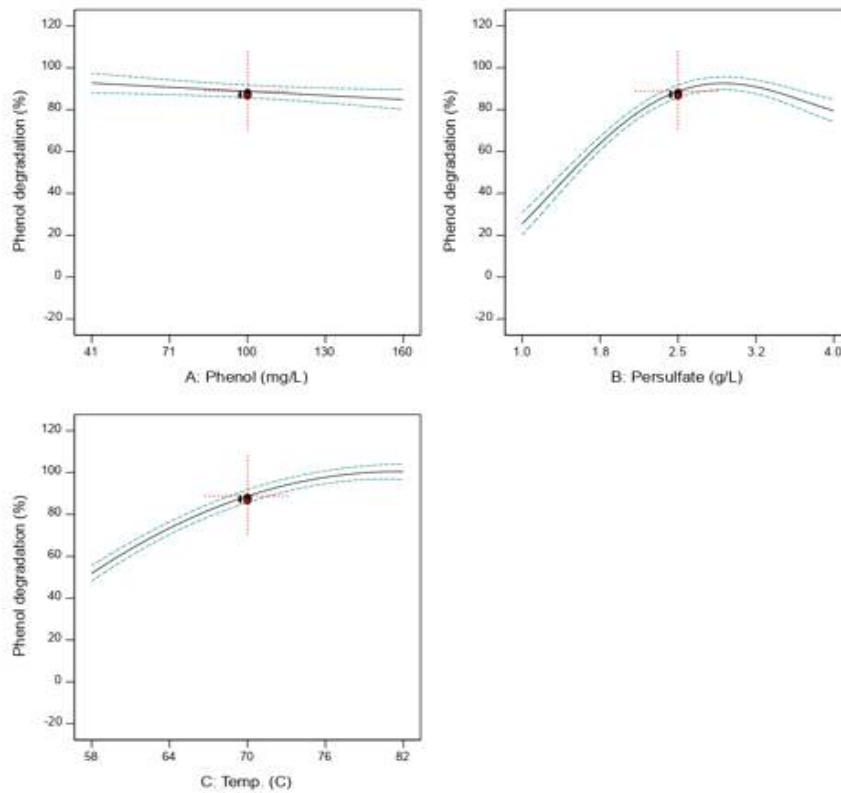
앞선 표 3.2와 같이 페놀 농도(A), 과황산염 주입량(B), 반응온도(C) 세 가지 요인별 조합에 따른 페놀 분해 결과를 기반으로 RSM을 통해 최적 분해 조건을 분석하였다. 단계적 회귀 및 분산분석(ANOVA)를 통해 상관관계를 모델링하고 아래와 같이 페놀 분해 효율 예측식을 도출하였으며, 실제 실험 값과 모델 예측 페놀 분해 값을 비교 검토한 결과 그림 4.3과 같이 상관관계 $R^2=0.99$ 로 예측모델의 신뢰성을 검증하였다.

$$\begin{aligned} \text{Phenol degradation (\%)} = & 88.756 - 3.92475 \times A + 27.0209 \times B + \\ & 24.3154 \times C - 6.66283 \times AB + 3.41302 \times AC + 8.71457 \times BC - \\ & 48.6684 \times B^2 - 12.6491 \times C^2 - 3.17699 \times ABC + 5.40592 \times AC^2 - \\ & 3.53527 \times BC^2 + 0 \times B^3 + 0 \times ABC^2 + 12.401 \times B^4 \end{aligned}$$

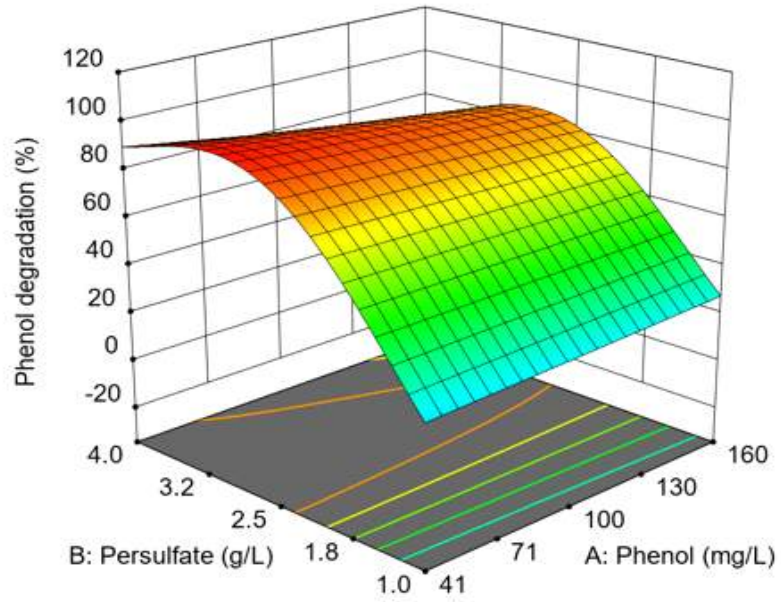
페놀 농도(A), 과황산염 주입량(B), 반응온도(C) 세 가지 요인별 페놀 분해효율에 미치는 영향을 그림 4.4-4.7에 나타내었다. 요인별 영향 분석 결과, 초기 페놀 농도가 증가할수록 수용액상 존재하는 페놀 분해 효율이 미미하게 감소하는 것으로 나타났다. 반면, 과황산염 주입량과 온도는 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났다.



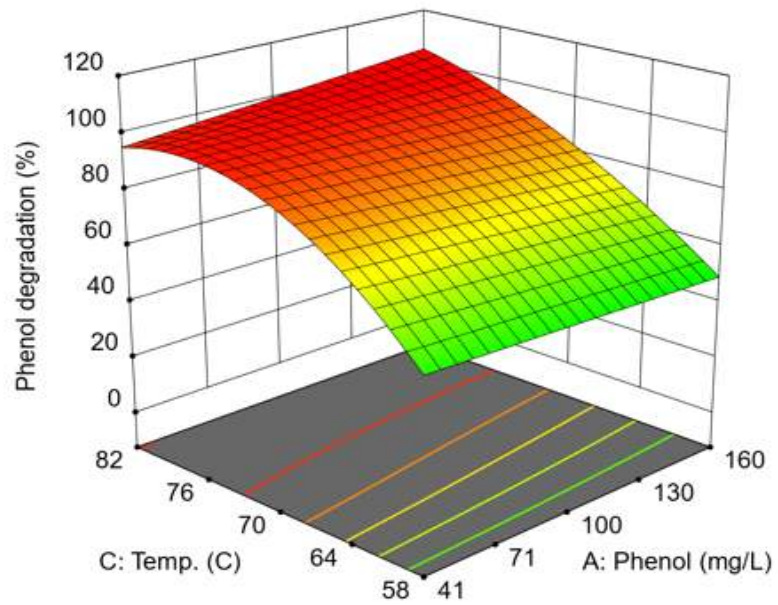
[Fig. 4.3] 실험값과 RSM 모델 페놀 분해 예측값 타당성 검토



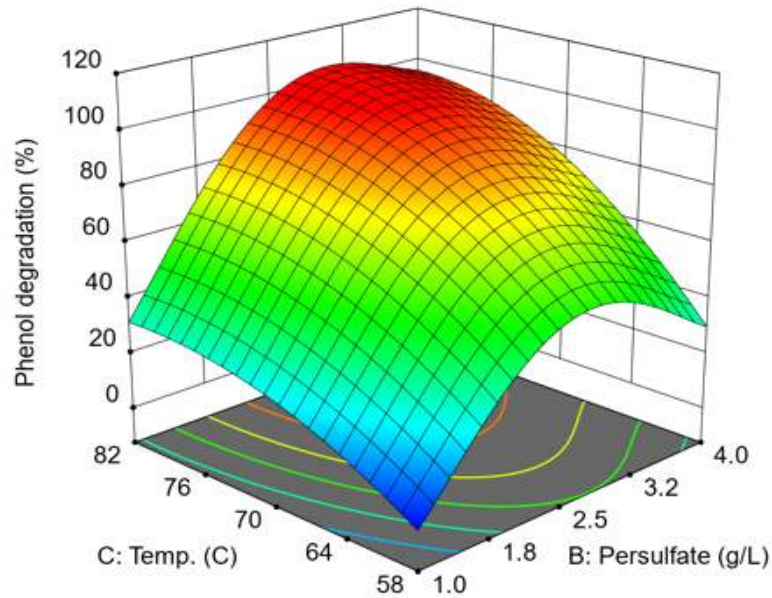
[Fig. 4.4] 액상에서 페놀 분해에 영향을 미치는 세 가지 요인별 효과



[Fig. 4.5] 초기 페놀 농도 및 과황산염 주입량에 따른 복합적 영향



[Fig. 4.6] 초기 페놀 농도 및 반응온도에 따른 복합적 영향



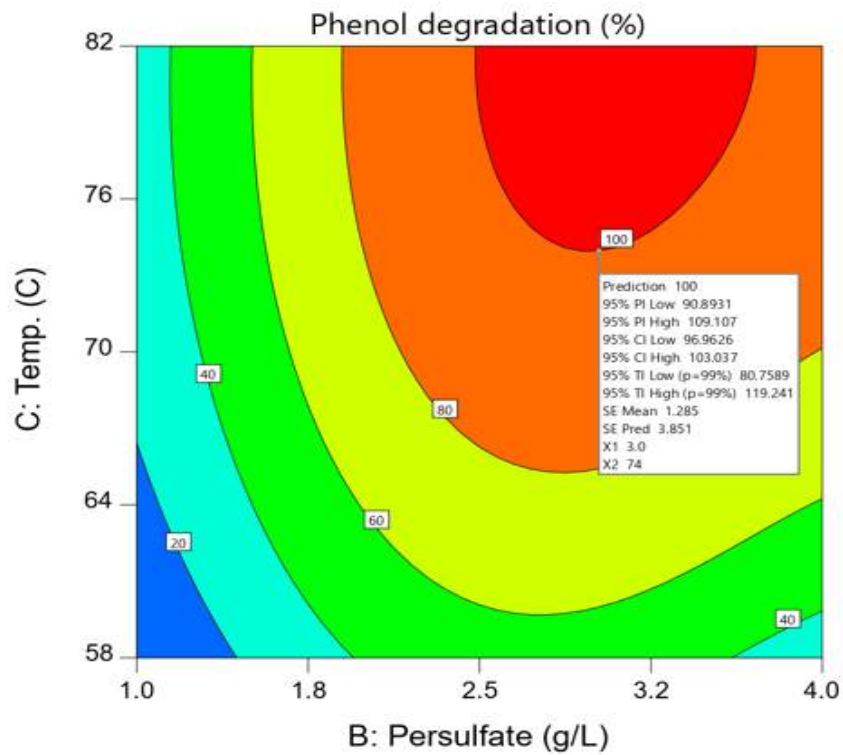
[Fig. 4.7] 과황산염 주입량 및 반응온도에 따른 복합적 영향

특히, 과황산염의 경우 주입량 증가에 따라 페놀 분해 효율이 급격히 증가하였으나, 최적 주입량 이후에는 그 효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 최적 주입량까지는 실제 페놀 분해 반응에 참여할 수 있는 라디칼 이온의 활성도가 높은 반면 최적 주입량 이후에는 라디칼 상호 간 scavenger 효과에 의해 활성 라디칼이 감소할 수 있음을 의미한다. 반응 온도의 경우에는 온도가 상승함에 따라 페놀 분해 효율이 계속적으로 증가하였으나, 변곡점을 기준으로 온도 상승 대비 분해 효율 기울기가 감소하였다.

최종적으로 페놀을 100% 분해하기 위한 최적 조건을 표 4.3에 나타냈다. 붉은색으로 표시한 조건이 열 공급을 위한 에너지 소모량을 고려한 경제성 측면에서 페놀을 완전 분해하기 위한 최적조건으로 볼 수 있다. 이를 바탕으로 TPH 완전 분해를 위한 현장 적용 실효성을 검토하고, 최적화 조건을 적용하여 개발 기술의 환경 및 경제성을 제고할 수 있을 것으로 기대된다.

[Table 4.3] 페놀을 완전분해하기 위한 인자들의 최적화된 조합

No.	Phenol (mg/L)	Persulfate (g/L)	Temp. (°C)	Phenol degradation (%)	Desirability
1	100.0	3.018	73.924	100.000	1.000
2	100.0	2.568	77.006	100.000	1.000
3	100.0	3.539	77.459	100.000	1.000
4	100.0	3.427	76.139	100.000	1.000
5	100.0	3.566	77.863	100.000	1.000
6	100.0	3.215	74.541	100.000	1.000
7	100.0	2.637	75.791	100.000	1.000
8	100.0	3.330	75.278	100.000	1.000
9	100.0	3.292	75.003	100.000	1.000
10	100.0	2.492	79.774	100.000	1.000



[Fig. 4.8] 액상 페놀 완전 분해 조건 등고선 플롯

V. 결 론

본 연구에서는 수계에 존재하는 TPH를 효과적으로 제거할 수 있는 방안을 마련하고자 방향족 화학물질인 페놀을 대상으로 과황산염을 이용한 열화학적 산화기술을 적용하였다. RSM-CCD를 활용하여 초기 페놀 농도, 과황산염 주입량, 반응온도가 수용액 상 페놀 분해에 미치는 영향을 파악하여 페놀 분해 예측식을 도출하고 최적 반응 조건을 제시하였다.

과황산염 주입량과 반응온도는 수용액상 페놀 분해를 위한 주요인자로 확인되었으며, 100 mg/L 초기 페놀 농도를 기준으로 약 74°C 에서 3 g/L 정도의 과황산염을 사용하면 비용효율적으로 페놀의 완전 분해가 가능한 것을 확인하였다. 본 연구에서 도출된 결과는 향후 TPH를 비롯한 다른 환경유해물질로 오염된 현장을 복원하는데 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

수계와 토양 조건에서의 열 활성화에 따른 오염물질의 화학적 분해 속도와 반응 메커니즘은 상이하다. 토양 내 존재하는 다양한 유기물과 무기물은 열화학적 산화 반응에 복합적인 영향을 미칠 수 있기 때문에 수계 실험에 오염물질의 분해를 예측하기 어렵다. 따라서, 향후 TPH 등으로 오염된 토양 및 지하수에 열화학적 산화공정을 효과적으로 적용하기 위해서는 추가적인 연구가 수행되어야 한다.

열활성 과황산염을 이용하여 지중 내 열 전달과 과황산염의 활성화 정도를 모니터링 할 수 있는 방법론 개발이 필요하며, 파일럿 운영을 통해 최적의 운전 조건 및 최대의 성능을 발휘할 수 있는 운전 인자들을 도출하여 오염부지내 오염물질과 특성에 따라 열화학적 산화공정을 고도화할 수 있는 방안을 도출해야 한다. 또한, 실증운전 결과를 바탕으로 열활성 과황산염을 이용한 오염물질 정화기술의 적합한 기술사양 및 운전조건을 도출함으로써, 제안 기술의 전과정 환경영향을 평가할 수 있는 DB 구축이 요구된다.

또한, 실증운전을 통하여 도출된 최종 운전조건에 대해 설비비, 운영비를 포함한 최종 공사비용을 산출하여 기존 공법 대비 경제성 및 현장적용성을 평가해야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] 박윤수, “산화-생분해 연계 거품 도포공정에 의한 토양 TPH 제거 연구”, 군산대학교(2017), 전라북도
- [2] 신은철(Eunchul Shin),정민교(Minkyoo Jung),김경식(Kyeongsig Kim),강정구(Jeongku Kang). "복합발효미생물을 이용한 하천유수지 오염토의 현장적용성 평가." 한국지반환경공학회논문집 17.11 (2016): 35-43.
- [3] 이규범, 장운영. "TPH와 6가 크롬으로 오염된 지하수 처리를 위한 실내 실험." 환경영향평가 28.3 (2019): 332-345.
- [4] 이소진, “산과황산나트륨 산화전처리와 생분해 연계를 통한 토양 TPH 정화연구”, 군산대학교(2017), 전라북도
- [5] 장윤미(Yoonmi Jang),최용주(Yongju Choi),and 김기범(Kibeum Kim). "열분해에 의한 유류오염 준설 퇴적물의 중금속 및 유기오염물질 흡착특성변화." 대한환경공학회지 43.7 (2021):
- [6] 천지아밍, “무환자열매 원료로 천연계면활성제의 추출 및 응용: CCD-RSM을 이용한 최적화”, 단국대학교 대학원(2021), 경기도513-523.
- [7] 천추이웨이, “알팔파와 무환자나무 열매로부터 추출된 천연유화제를 이용한 O/W 유화액의 제조: CCD-RSM을 이용한 유화안정성 최적화”, 단국대학교 일반대학원 (2022)
- [8] 최영익 (Young-ik Choi), 최호은 (Ho-eun Choi), 정진희 (Jin-hee Jung), 정병길 (Byung-gil Jung). "마이크로노노버블 유입 공기유량 변화에 따른 TPH 제거효율 및 분해속도의 변화." 한국환경기술학회지 17.5 (2016): 458-463.
- [9] 하상안,왕제필,Ha Sang-An, Wang Jei-Pil. "유류오염토양의 열처리에서 micro파와 고온발열체 방법이 오염제거에 미치는 영향." 資源리싸이클링 23.2 (2014): 46-52.

- [10] Annamalai, S., Septian, A., Choi, J., & Shin, W. S. (2022). Remediation of phenol contaminated soil using persulfate activated by ball-milled colloidal activated carbon. *Journal of Environmental Management*, 310, 114709.
- [11] Augustynski, J. (1993). The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. *Electrochimica Acta*, 38(1), 43-46.
- [12] Bai, M., Niu, D., Xia, L., Yin, Y., & Wan, J. (2022). Efficient degradation of phenol with high salinity wastewater by catalytic persulfate activation using chitosan biochar. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 135(1), 425-439.
- [13] El Nemr, A., El-Sadaawy, M. M., Khaled, A., & Draz, S. O. (2013). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the Mediterranean: assessment and source recognition of petroleum hydrocarbons. *Environmental monitoring and assessment*, 185(6), 4571-4589.
- [14] Graziano, G. (2004). Aliphatics vs. aromatics hydration thermodynamics. *Biophysical chemistry*, 110(3), 249-258.
- [15] Kuppusamy, S., Maddela, N. R., Megharaj, M., & Venkateswarlu, K. (2020). Case studies on remediation of sites contaminated with total petroleum hydrocarbons. In *Total Petroleum Hydrocarbons* (pp. 225-256). Springer, Cham.
- [16] Lominchar, M. A., Santos, A., De Miguel, E., & Romero, A. (2018). Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. *Science of the Total Environment*, 622, 41-48.

- [17] Ma, J., Li, H., Chi, L., Chen, H., & Chen, C. (2017). Changes in activation energy and kinetics of heat-activated persulfate oxidation of phenol in response to changes in pH and temperature. *Chemosphere*, 189, 86-93.
- [18] Miserli, K., Kogola, D., Paraschoudi, I., & Konstantinou, I. (2022). Activation of persulfate by biochar for the degradation of phenolic compounds in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal Advances*, 9, 100201.
- [19] Oh, S. Y., & Shin, D. S. (2014). Treatment of diesel-contaminated soil by Fenton and persulfate oxidation with zero-valent iron. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23(2), 180-193.
- [20] Pardo, F., Rosas, J. M., Santos, A., & Romero, A. (2015). Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil with activated persulfate by different sources of iron. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(2), 1-12.
- [21] Sun, H., Yang, X., Xie, J., Li, X., & Zhao, Y. (2021). Remediation of Diesel-Contaminated Aquifers Using Thermal Conductive Heating Coupled With Thermally Activated Persulfate. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(7), 1-21.
- [22] Todd, G. D., Chessin, R. L., & Colman, J. (1999). Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH).
- [23] Tolosa, I., De Mora, S. J., Fowler, S. W., Villeneuve, J. P., Bartocci, J., & Cattini, C. (2005). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. *Marine pollution bulletin*, 50(12), 1619-1633.

- [24] Wang, J., Zheng, W., Zhang, Y., Song, S., Chou, I. M., Hu, M., & Pan, Z. (2020). Raman spectroscopic technique towards understanding the degradation of phenol by sodium persulfate in hot compressed water. *Chemosphere*, 257, 127264.
- [25] Wu, H., Sun, L., Wang, H., & Wang, X. (2016). Persulfate Oxidation for the Remediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(2).
- [26] Wu, H., Sun, L., Wang, H., & Wang, X. (2018). In situ sodium persulfate/calcium peroxide oxidation in remediation of TPH-contaminated soil in 3D-sand box. *Environmental technology*, 39(1), 91-101.
- [27] Xu, Q., Shi, F., You, H., & Wang, S. (2021). Integrated remediation for organic-contaminated site by forcing running-water to modify alkali-heat/persulfate via oxidation process transfer. *Chemosphere*, 262, 128352.
- [28] Yen, C. H., Chen, K. F., Kao, C. M., Liang, S. H., & Chen, T. Y. (2011). Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 2097-2102.
- [29] Yoo-iam, M., Satapanajaru, T., Chokejaroenrat, C., Sakulthaew, C., Comfort, S., & Kambhu, A. (2021). Developing persulfate-activator soft solid (PASS) as slow release oxidant to remediate phenol-contaminated groundwater. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101396.
- [30] Zhang, S., Zheng, K., Xu, G., Liang, B., & Yin, Q. (2022). Enhanced removal of tetracycline via advanced oxidation of

sodium persulfate and biochar adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-12

- [31] Zhou, Z., Liu, X., Sun, K., Lin, C., Ma, J., He, M., & Ouyang, W. (2019). Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 372, 836-851.
- [32] Zrafi, I., Hizem, L., Chalghmi, H., Ghrabi, A., Rouabhia, M., & Saidane-Mosbahi, D. (2013). Aliphatic and aromatic biomarkers for petroleum hydrocarbon investigation in marine sediment. *Journal of Petroleum Science Research (JPSR)*, 2(4).

Abstract

Thermo-chemical oxidation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in water

Hyeong-jun Lee

Eco-friendly Industry and Energy Resource Convergence
Graduate School, University of Ulsan

With rapid industrialization, the amount of oil used as a raw material for various chemical products has increased. Therefore, oil spill accidents frequently occur during the use process. In particular, due to corrosion and rupture of underground storage tanks and oil pipelines, a large amount of oil such as total petroleum hydrocarbons (TPH) flows into soil, groundwater, and marine environments, thus causing environmental problems.

In this study, phenol, an aromatic compound, was selected as a representative TPH material, and the removal efficiency of phenol in aqueous solution was evaluated through thermo-chemical oxidation in which heat and persulfate were simultaneously injected to compensate for the shortcomings of oil pollutant purification technology. Statistical experimental design and response surface methodology (RSM) were used to determine the effect of initial phenol concentration, persulfate injection dosage, and reaction temperature on the thermo-chemical oxidation reaction in the aqueous system and to derive optimization conditions.

As a result of reaction for 12 hours at a temperature of 70° C. in the aqueous system, the phenol removal efficiency was 1%, and it was confirmed that phenol degradation was limited when only heat was supplied. On the other hand, as a result of additionally injecting 2.5 g/L and 5 g/L of persulfate under the same conditions, it was confirmed that the phenol removal efficiency was improved to 87% and 97%, respectively. By

evaluating phenol removal efficiency according to the combination of three factors: initial phenol concentration, persulfate injection dosage, and reaction temperature, it was found that the initial phenol concentration had little effect on phenol degradation, whereas other factors had a significant effect. When considering economic feasibility such as energy consumption for heat supply, the optimal persulfate injection dosage and temperature conditions for 100% removal of phenol in aqueous solution were 3.018 g/L and 73.924°C, respectively, based on the initial phenol concentration of 100 mg/L.

Based on the results obtained from this study, it is expected to improve the environmental and economic efficiency of the thermo-chemical oxidation process by examining the effectiveness of TPH degradation and deriving optimization conditions.

감사의 글

코로나가 시작된 2020년에 처음 석사과정을 시작하여 벌써 2년이라는 시간이 지났습니다. 시간을 돌이켜 생각해보면 토목공학을 전공으로 선택하여 환경공학 분야에 대해서는 전혀 알지 못했던 저에게 석사과정이라는 짧으면 짧았고, 길다면 긴 시간 속에서 하나하나 배워갈 수 있도록 지도해 주시고 이끌어주시며 이해할 수 있는 범위로 친절히 알려주셨던 경대승 교수님께 진심으로 감사합니다. 교수님의 가르침 덕분에 리더십에 대해, 연구에 대해, 학문에 대해 알아갈 수 있었습니다. 2년간 대학원에서 배운 것들 잊어버리지 않고 살아가며 귀히 쓸 수 있도록 노력하겠습니다. 다시 한 번 감사드립니다.

또 언제나 밝은 얼굴로 동거동락하며 저와 가장 많은 시간을 보낸 우리 울산대학교 건설환경공학부 GENIUS 연구실 선배님들, 후배님들, 석사과정 중에 힘들고 지칠 때에도, 기쁘고 행복할 때에도 항상 함께해주셔서 감사드립니다. 좋은 가르침과 따뜻함으로 감싸주셨던 시간들을 잊지 않겠습니다. 감사드립니다.