

전자빔 가속기에 의한 페놀의 분해 I
- 페놀의 분해와 생물학적 처리의 가능성 연구 -
Decomposition of Phenol by Electron Beam Accelerator I
- Degree of Decomposition of Phenol and Possibility of Biological Treatment -

양해영¹
Hae-Young Yang¹

<Abstract>

This study gives the optimal reaction conditions, reaction mechanisms, reaction rates led from the oxidation of phenol by electron beam accelerator and ozone used for recent water treatment. It gives the new possibility of water treatment process to effectively manage industrial sewage containing toxic organic compounds and biological refractory materials. The high decomposition of phenol was observed at the low dose rate, but at this low dose rate, the reaction time was lengthened. So we must find out the optimal dose rate to promote high oxidation of reactants. The reason why the TOC value of aqueous solution wasn't decreased at the low dose was that there were a lot of low molecular organic acids as an intermediates such as formic acid or glyoxalic acid. In order to use both electron beam accelerator and biological treatment for high concentration refractory organic compounds, biological treatment is needed when low molecular organic compounds exist abundantly in sewage. In this experiment, the condition of making a lot of organic acids is from 5 kGy into 20 kGy dose. Decomposition rate of phenol by electron beam accelerator was first order reaction up to 300ppm phenol solution on the basis of TOC value and also showed first order reaction by using both air and ozone as an oxidants.

Keywords : *Electron beam accelerator, Dose, Dose rate, Decomposition of phenol, Oxidation, Biological treatment*

1. 서 론

최근 선진 각국에서 새로운 수처리 기술의 하나인 EB(Electron Beam Accelerator, 이하 EB)에 의한 처리공정은 시간당 방출되는 대량의 고에너지, 고효율의 에너지를 대기 중에서 조사(irradiation)하여 산업폐수 및 도시 상하수의 정화·살균·탈취 등에 이용할 수 있으며 소규모

의 설치면적, 전원을 차단했을 때 순간적인 전자방출의 중단과 EB의 완벽한 차단시설로부터 우수한 안정성, 공정의 연속성. 자동제어 및 공정상 2차 오염문제의 배제 등이 EB에 의한 폐수처리공정의 장점으로 들 수 있다.

본 연구에서는 이러한 EB의 장점들을 이용하여 생물학적으로 난분해성이며 유독성 유기물인 페놀을 여러 가지 방법으로 분해시키는 과

¹정회원, 영남이공대학 화장품·화학부 겸임교수, 工博
E-mail : hyyang@ync.ac.kr

¹School of Chemical Industry, Yeungnam College of Science & Technology, Adjunct Prof., Ph. D.

정을 조사하였으며, 미생물들이 분해하기 쉬운 물질로 변화시키는 생물학적 처리의 전처리 과정으로서의 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험 장치도는 Fig. 1.에 나타내었으며, 이는 EB에 의한 에너지 공급장치, 산화분해반응이 일어나는 반응기, 공기 및 오존공급 장치와 같이 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 에너지 공급 장치인 EB 가속기는 대기 중에서 약 1.0~2.2 MeV의 고출력 에너지를 방출할 수 있는 ELV-8을 사용하였으며, 반응기는 직경이 13.5cm이고 높이가 10cm이며 반응기의 밑 부분으로 공기 및 오존이 잘 분산할 수 있는 다공도가 약 20%인 다공성 세라믹(흑연)판을 설치하였다.

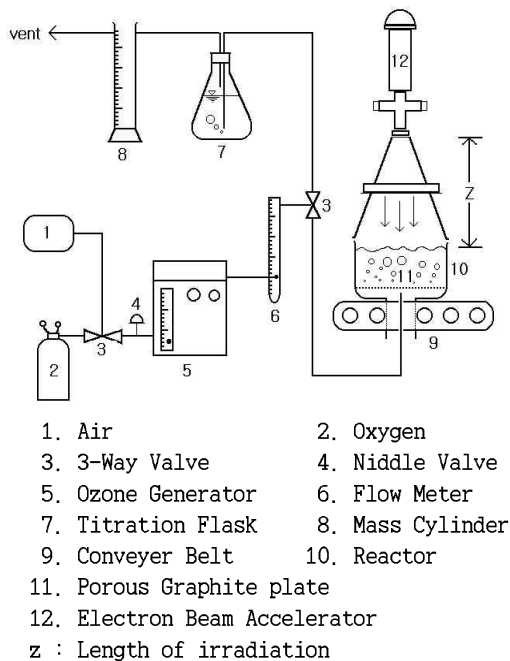


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

그림에서 보듯이 반응기는 컨베어 벨트 위에 놓여 있으며 일정한 조사높이의 EB가 반응기 전체에 균일하게 조사되게 하여, 컨베어 벨트의

이동속도와 EB의 전류를 변화시킴으로서 처리 대상물질의 총 흡수 에너지가 조절되도록 고안하였다. 또한 빔의 크기를 조절하는 EB가 조사되는 높이(Z)를 조절하여 시간당 흡수에너지도 조절하였다.

실험에 사용된 오존발생기는 무성방전법으로 오존을 생성시키는 원통형으로, 발생기의 전압은 약 6,000~8,000 volt 범위에서 사용하였으며, 오존 발생 원료로는 오존의 농도를 높이기 위하여 약 90%의 산소를 사용하였다. 오존의 농도는 KI(50g/l)용액과 오존을 반응시켜 유리되는 I₂를 sodium thiosulfonate로 적정하는 Schonbein법을 사용하여 측정하였다¹⁾.

2.2. 실험방법

실험변수로는 대상 시료의 총 흡수에너지(dose), 공기 및 ozone의 유입속도, 시료의 양과 시료의 농도 등이다. 모델시료로는 고리 화합물의 대표적인 물질이며 고농도(약 200mg/l)에서는 생물학적으로 분해하기 힘든 폐놀(약리화학, 99%)을 선택하였으며, 이를 일정량의 증류수에 용해하여 사용하였다.

공기 및 오존의 유입속도는 반응기내의 반응물이 완전히 혼합되는 조건인 0.4 l/s로 고정하였으며, 대상 시료의 농도는 비교적 저농도인 10mg/l 부터 300mg/l 까지 변화시켜 사용하였으며, 대상 시료의 양, 시간당 흡수에너지, 총 흡수 에너지를 변화시켜 폐놀의 분해 정도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EB에 의한 폐놀의 분해

EB에 의해 가속된 고전압의 전자와 이온에 의해 야기되는 물의 방사분해로 생성된 radical들과 폐놀의 반응성을 조사하기 위하여 산화제로는 공기만 사용하여 EB에 의한 폐놀의 분해영향을 조사하였다. 반응기에 공급되는 공기는 반응기속의 반응물이 완전히 혼합되는 조건으로 하였으며 EB 자체변수인 빔전류(beam current)는 2.2mA, 시간당 흡수에너지(흡수선량속도, dose rate)는 본 EB에서 허용되는 1.0~

5.0kGy/sec 범위중 2.5kGy/sec에서 주로 실험을 행하였으며 반응물의 양은 EB의 유효투과깊이인 3.5mm(약 40cc)에서 주로 실험을 행하였다.

Fig. 2., Fig. 3.은 농도가 100ppm(TOC 77ppm), 300ppm(TOC 230ppm)인 페놀 수용액을 EB를 사용하여 처리하여 흡수에너지의 증가에 따른 TOC 값을 비교한 결과이다. 그림에서 보듯이 페놀 수용액의 분해정도는 흡수에너지의 증가에 따라 100ppm에서는 흡수에너지가 20kGy와 30kGy 사이에서 상대적으로 약간 높은 분해율을 나타내고 있으며 50kGy에서 약 64%의 분해율을 보이는 반면 300ppm에서는 흡수에너지의 증가에 따른 페놀의 분해율은 거의 일정함을 보여주며 50kGy에서 약 30%의 분해율을 보여, 초기농도가 100ppm인 페놀 수용액과의 분해율을 비교할 때 약 50%정도의 제거율을 나타낸다. 또한 고에너지인 100kGy에서도 약 56%의 분해율을 나타내고 있다. 이는 전체 TOC값을 기준으로 볼 때, 반응물의 초기농도가 감소함에 따라 전환율이 증가하는 1차이하의 반응으로 생각할 수 있다.

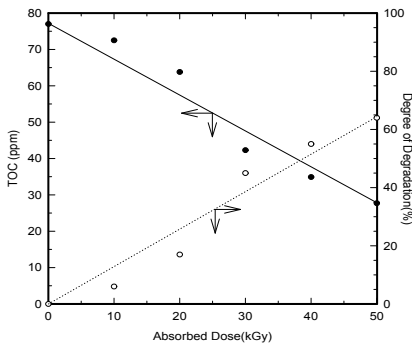


Fig. 2. Degree of degradation of phenol by EB with aeration(conc. of phenol : 77ppm, air flow rate : 0.4 l/sec).

EB에 의한 radical의 생성속도가 'pico second'인데 반해 공기중에서 공급되는 산소의 전달속도는 반응물의 농도 증가에 경쟁적으로 공급되지 못하기 때문에 반응물의 농도가 높을수록 생성된 radical들이 다시 재결합을 하여 산화분해반응은 한계점에 도달하며 낮은 전환율을 나타내는 것으로 판단된다.

또한 반응물의 농도가 낮으면 반응물의 산화 분해에 필요한 산화제(O₂, O₃, OH-radical)의 양은 적어도 되기 때문에 전환율은 증가한다. 물론 반응시간을 충분히 길게 하면 radical과 산소분자간의 접촉가능성이 높아져서 높은 산화 분해율을 나타낼 수 있지만, 총 흡수에너지의 증가와 시간당 처리량의 감소로 인해 EB에 의한 페수처리법의 경제성은 상대적으로 낮아지게 된다.

따라서 공기를 산화제로 한 EB에 의한 산화 분해반응은 산소의 물질전달속도가 전체반응속도에 결정적인 영향을 주며, 이를 촉진시키기 위한 산소공급 시스템이 필요하다.

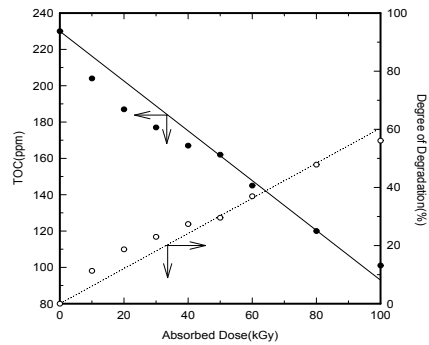


Fig. 3. Degree of degradation of phenol by EB with aeration(conc. of phenol : 230 ppm, air flow rate : 0.4 l/sec).

3.2. EB와 오존에 의한 페놀의 분해

공기 중의 산소를 산화제로 사용한 페놀의 EB에 의한 산화분해는 산화제인 산소의 공급이 반응속도를 결정하는 율속 단계이며 많은 양의 산소를 반응기내에 주입하는 것은 한계가 있다. 따라서 산소보다 더욱 강력한 산화제인 오존을 산화제로 사용하여 EB와 병행 처리하였다.

오존은 유기물과 비선택적인 반응을 하지만 페놀과는 반응성이 큰 산화제로 알려져 있기 때문에, 오존에 의한 페놀의 직접분해와 OH-radical에 의한 간접분해를 동시에 고려하여야 한다.

Fig. 4.는 공기를 사용하여 오존을 발생시켜 EB로 처리한 결과인데, 오존의 농도가 약 0.7mg/l와 1.7mg/l로 비교적 저농도의 오존농도에

서 페놀 300ppm을 처리한 결과이다.

오존의 농도가 0.7mg/l 인 경우, 페놀의 분해율을 보면 저농도의 오존이라 오존에 의한 처리효과는 거의 볼 수 없었으며, 50kGy에서 공기를 산화제로 사용한 처리결과와 비교해 보면 29.6%, 30.1%로 거의 동일한 제거율을 나타내고 있다. 그러나 오존의 농도가 1.7mg/l 인 경우는, 오존의 농도가 0.7mg/l 에서 처리한 결과와 비교해보면 낮은 흡수에너지에서는 물론 높은 흡수에너지에서도 제거율의 현저한 차이를 나타내고 있다. 이는 저농도의 오존과 짧은 반응 시간에서는 페놀의 산화분해를 기대할 수 없으며 오존의 농도가 일정량 이상이 되어야 함을 잘 나타내고 있다.

따라서 오존의 농도가 증가하면 페놀의 분해에 필요한 radical의 생성이 더욱 많아져 기-액 반응에 필요한 산화제를 경쟁적으로 공급해 높은 분해율을 나타낼 수 있다고 판단된다.

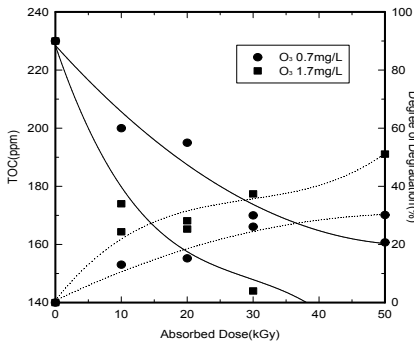


Fig. 4. Degree of degradation of phenol by EB with ozone (conc. of phenol : 230ppm).

Fig. 5.와 Fig. 6.은 오존의 농도를 높이기 위해 공기 대신 산소를 이용하여 오존의 농도를 4.6mg/l로 조절하여, 페놀 수용액 100ppm과 300ppm에 대해 산화분해반응을 수행한 결과이다. 페놀의 농도가 100ppm인 경우 공기를 산화제로 사용하였을 경우와는 제거율에 있어서 약 20%의 현저한 차이를 나타내며 EB의 흡수에너지가 약 30kGy까지는 제거율이 선형적으로 증가하다가 30kGy 이후에서는 완만한 증가를 보이며 흡수에너지가 50kGy에서 약 86%의 제거율

을 보이고 있다. 또한 300ppm인 경우 흡수에너지가 10kG 미만에서는 거의 오존의 영향만 나타나고 EB의 영향은 나타나지 않으나, 10kGy 이상에서는 EB의 영향이 서서히 나타나기 시작하여 30kGy에서는 46%의 제거율을 보이며, 50kGy에서는 약 62%의 제거율을 나타내고 있다. 또한 Fig. 7.은 반응물의 초기농도를 10ppm, 30ppm, 50ppm으로 조절하여 처리한 결과로서, 공기를 산화제로 사용한 경우와 마찬가지로 오존을 병행한 EB 처리에서는 반응물의 초기농도가 감소함에 따라 반응속도가 증가하는 경향을 나타내고 있다.

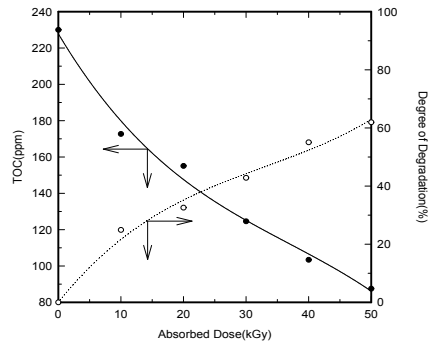


Fig. 5. Degree of degradation of phenol by EB with ozone (conc. of phenol : 230ppm, conc. of ozone : 4.6mg/l).

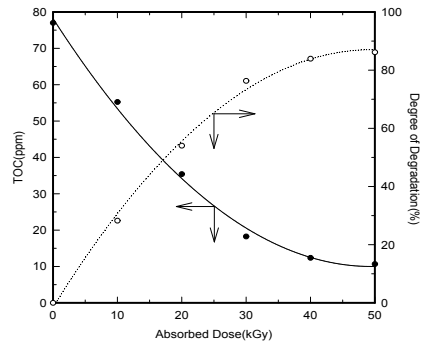


Fig. 6. Degree of degradation of phenol by EB with ozone (conc. of phenol : 77ppm, conc. of ozone : 4.6mg/l).

이는 오존의 농도에 따라 EB의 영향이 서로 다르다는 것을 명백히 보여주고 있으며, 앞서 제시한 기-액 반응에서 산화제인 산소전달이

울속단계임을 증명하고 있다. 따라서 EB 가속기와 오존을 이용한 유기화합물의 산화분해공정은 적절한 산화제의 공급이 우선적으로 고려되어야 하며 이러한 조건에서 EB의 운영조건을 결정하여야 한다.

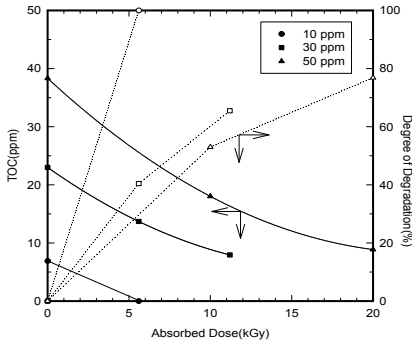


Fig. 7. Degree of degradation of phenol by electron beam with ozone (conc. of Ozone : 4.6mg/ℓ).

3.3. Depth 조절에 따른 폐놀의 분해

앞서 행한 실험은 반응물의 양이 40cc로 EB의 투과영역이내인 3.5mm내에서 이루어졌지만 반응기내에서 완전혼합이 일어난다면 유효흡수 에너지를 감소시키거나 처리량을 증가시키기 위하여 반응물의 양, 즉 용액층의 깊이를 증가할 수 있다. 따라서 반응물의 증가에 따른 결과 흡수에너지는 증가하지만 유효 흡수에너지는 용액층의 깊이에 반비례하여 감소한다. 본 실험에서는 반응물의 양을 8배까지 증가시켰으며 저농도의 폐놀을 처리할 때는 실험장치에서 빔의 조사거리(Z)를 변경하거나, beam current를 변화하여 흡수 에너지를 조절하였다. 따라서 본 실험에서 사용되는 흡수에너지는 EB에서 조사되는 실제 흡수에너지가 아니라 반응물의 깊이로 나눈 유효 흡수에너지인 것이다.

비교적 저농도인 폐놀 10ppm에 대해 시료의 깊이가 3.5, 7.0, 14, 21, 28mm인 경우 흡수에너지가 약 5.6kGy에서 모든 유기물이 제거되어 TOC 값이 0으로 나타났다. 이는 폐놀의 농도가 오존만에 의해서도 충분히 제거될 수 있는 저농도이기 때문인 것으로 판단되며, 30ppm에서

는 Fig. 8.에서 나타내듯이 시료의 깊이와 제거율의 상관관계는 그다지 크지 않음을 보이고 있다. 이는 유입되는 오존과 공기에 의해 반응물이 완전 혼합되어 EB가 동일하게 조사된다는 것을 의미하고 있으며, 폐놀의 농도가 100ppm과 300ppm인 경우에도 이와 같은 현상을 나타내었다.

따라서 EB에 의한 유기물의 산화분해과정에서 반응기내의 수용액이 완전한 혼합만 이루어진다면, EB의 유효투과깊이인 3.5mm 이상에서도 같은 흡수에너지에서 제거율은 비슷한 정도를 보이며 처리량 또한 증가시킬 수 있다고 본다.

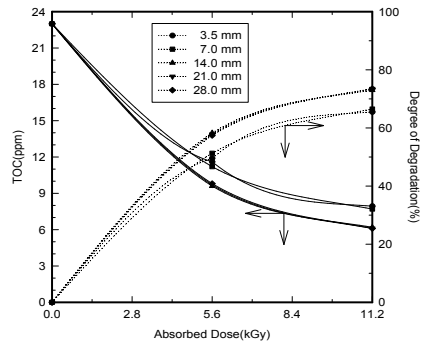


Fig. 8. Effect of depth of solution on degradation of phenol (conc. of phenol : 23ppm, conc. of ozone : 4.6mg/ℓ).

3.4. Dose rate의 영향

Dose rate(DR)는 단위시간당 흡수되는 에너지(D)의 양으로, 다시 말하면 조사강도라고 할 수 있다.

흡수에너지(dose)는 dose rate와 시간의 함수로, dose rate와 시간의 변화로서 흡수 에너지를 조절할 수 있다. Dose rate는 EB 가속기의 운전변수인 전압, 전류, 조사시간, 조사창에서 시료표면까지의 거리, 매질과 피조사체의 물성 등의 함수로 나타나며, 전압 UB(volt)로 가속된 전자가 밀도 ρ의 매질을 통과하여 수직으로 도달하는 한계거리 S(cm)는 약 0.25~0.862cm가 된다. 따라서 EB 에너지는 처리대상물질의 표면에서 거의 모든 에너지가 전환된다고 할 수 있다.

본 실험에서는 일정한 흡수에너지에서 조사

강도(dose rate)를 변화하여 처리대상물질의 EB 조사시간에 따른 페놀의 분해율을 조사하였다.

Fig. 9.는 공기를 산화제로 사용하여 조사강도를 변화시키면서 EB를 조사한 결과인데, 일정한 흡수에너지에서 페놀의 분해는 조사강도보다는 조사시간에는 비례함을 나타내고 있다. 이는 EB 에너지가 일정량 이상만 되면 유기물의 산화분해가 일어나는데, 유기물의 산화분해가 진행되는 동안에 높은 조사강도에서는 짧은 반응시간으로 말미암아 이미 유기물의 분해를 촉진시키는 EB 에너지나 산화제의 공급이 끊어지기 때문에 더 이상의 산화분해가 진행되지 않는 것으로 판단된다. 낮은 조사강도에서는 유기물의 분해가 일어날 수 있는 조건에서 계속적인 EB 에너지와 산화제의 공급이 이루어지기 때문에 상대적으로 높은 분해율을 나타내는 것으로 보인다.

본 실험에서 조사한 결과로는, 유기물의 산화분해는 EB 에너지의 강도보다는 일정량의 에너지를 가지는 조사강도에서 유기물의 산화분해율은 조사시간에 비례함을 알 수 있었다. 그러나 유기물의 분해율을 높이기 위하여 조사시간을 길게 하면 유기물의 분해율은 증가하지만 처리량은 상대적으로 감소하게 될 것이다. 따라서 EB에 의한 유기물의 산화분해공정에서는 공정의 특성에 맞추어 최적의 조사강도와 흡수에너지를 선택하고 장치를 설계하여 유기물 분해를 위한 최적의 조건을 구해야 할 것으로 판단된다.

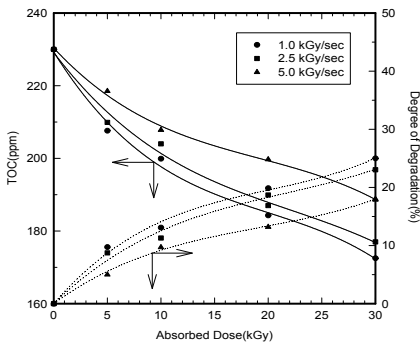


Fig. 9. Degree of degradation of phenol by EB with aeration for changing dose rate(conc. of phenol : 230ppm).

3.5. 페놀의 중간생성물

여러 연구자들^{2,3)}에 의하면 EB에 의한 수용액 중의 유기화합물의 산화는 일차적으로 물의 방사분해에 의해 생성된 각종의 생성물들에 의해 진행된다고 알려지고 있다. 즉, 물분자들은 가속된 고에너지의 전자들과 강한 충돌로부터 파괴되어 여러 형태의 radical들이 생성된다.

본 연구에서 조사한 페놀의 주요 중간생성물들은 catechol, hydroquinone, muconic acid, maleic acid, glyoxalic acid, formic acid등이었으며, 그 외의 물질들은 반응성이 매우 빠르거나 불안정하고, 저분자의 유기산(glyoxal, oxalic acid, acetic acid등)들은 LC에서 분리되는 시간(retention time)이 동일하여 정확한 분석이 곤란하였다. Dihydroxybenzene 화합물인 catechol과 hydroquinone의 분해기구는 각각 다른 것으로 보고되어 있는데, 본 연구에서 조사한 바로는 산화제의 종류에 따라 이들 두 화합물의 분해기구가 달라진다는 것을 발견할 수 있었다.

즉, 공기 중의 산소를 산화제로 한 경우는 catechol과 hydroquinone 모두 생성되었으며, 이들의 산화가 계속되면서 muconic acid나 maleic acid 등 다른 저분자의 유기산들이 생성되었다.

즉, 공기 중의 산소를 산화제로 한 경우는 catechol과 hydroquinone 모두 생성되었으며, 이들의 산화가 계속되면서 muconic acid나 maleic acid 등 다른 저분자의 유기산들이 생성되었다.

그러나 오존을 산화제로 하여 EB로 처리한 경우는 hydroquinone은 거의 생성되지 않고 catechol이 주로 생성되었는데, 이는 hydroquinone이 오존과의 반응성이 좋아 빠르게 산화가 진행된 것으로 추정된다. 또한 공기를 산화제로 하였을 때와 오존을 산화제로 하였을 때의 페놀의 산화분해과정에서 생성되는 주요 중간체는 Fig. 12.에서 보는 것처럼 maleic acid임을 알 수 있었다. 또한 maleic acid는 glyoxalic acid와 oxalic acid로 분해되는데, 본 연구에서는 주로 glyoxalic acid로 분해되었으며 glyoxalic acid는 formic acid로 분해됨을 관찰할 수 있었다.

그러나 고리화합물들이 산화되어 소멸되면서도 전체 TOC 값이 크게 감소하지 않았는데, 이는 다른 저분자의 유기산들이 많이 생성되기 때문이다. 따라서 유기물의 완전산화를 위해서

는 미생물들이 분해하기 쉬운 이러한 유기산들이 많이 생성되는 조건(본 연구에서는 흡수에너지가 약 5~20kGy에서 페놀의 농도가 약 80~90%정도 분해되었으며, 이 때 중간체의 농도가 가장 높게 나타났음)에서 생물학적 처리를 병행한다면 좋은 결과를 얻을 것으로 예상된다.

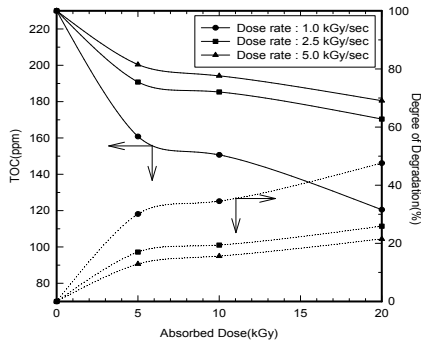


Fig. 10. Degree of degradation of phenol by EB with ozonation for changing dose rate (conc. of phenol : 230ppm, conc. of Ozone : 1.7mg/ℓ).

4. 결 론

EB를 이용하여 생물학적으로 난분해성 물질의 하나인 페놀 수용액의 산화분해반응에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) EB와 공기를 산화제로 한 페놀의 산화분해 반응에서는 산소의 물질전달속도가 전체반응 속도에 결정적인 영향을 주며, 이를 촉진시키기 위한 산소공급시스템이 필요하다.
- (2) EB와 오존에 의한 페놀의 산화분해반응에서는 오존의 농도가 비교적 저농도인 0.7mg/ℓ에서는 공기를 산화제로 사용 할 때와 제거율 면에서 큰 차이를 보이지 않았으나, 오존의 농도가 1.7mg/ℓ에서는 현저한 차이점을 보이는 것으로 보아, EB와 오존에 의한 페놀의 산화분해반응에서는 오존의 농도가 일정량 이상이 되어야 빠른 산화분해가 나타남을 볼 수 있었다.
- (3) EB의 유효투과깊이인 3.5mm 이상에서도 반

응물이 공기나 오존의 혼합효과에 의해 동일한 유효흡수에너지로 비슷한 제거율을 얻을 수 있었다.

- (4) 페놀의 초기농도가 감소함에 따라 낮은 흡수에너지에서 높은 산화분해가 일어나는 결과로부터, 각종의 유기화합물을 미량 함유하고 있는 상수정화에 EB의 응용 가능성을 보였다.
- (5) 낮은 흡수에너지에서 페놀 수용액의 TOC 값이 감소하지 않는 이유는 중간생성물인 formic acid나 glyoxalic acid가 다량 존재하기 때문인 것으로 추정되며, 이러한 유기산들은 탄소이중결합을 가지고 있지 않기 때문에 오존과의 느린 반응으로 인하여 TOC 값이 감소하지 않는 것으로 판단된다. 따라서 생물학적 처리가 어려운 고농도의 난분해성 유기물을 EB와 생물학적 처리를 병행하려면 생물학적 처리가 비교적 쉬운 상태인 유기산들이 많이 생성되는 조건-본 연구에서는 약 5kGy~20kGy-에서 생물학적 처리를 병행해야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) J. Hoigne, H. Bader "Determination of Ozone in Water by the Indigo Method", *Wat. Res.* Vol. 15, 449.
- 2) Spinks, J. W. T., and Woods, R. J., "An Introduction to Radiation Chemistry", *John Wiley & Sons*, New York, (1976).
- 3) Getoff, N., "Proceed. Symp. on Removal of Dangerous Waste Material", *Federal Ministry for Science and Research*, Vienna, Austria, 90, (1983).

(접수:2012.04.09, 수정:2012.07.04, 게재확정:2012.08.24)