

감마선을 이용한 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 방사선처리

이선미 · 조훈제 · 김정규 · 정진호[†]

고려대학교 환경생태공학부

Radiation Treatment of Terephthalic Acid and Ethylene Glycol by using Gamma-rays

Sun-Mi Lee · Hun-Je Jo · Jeong-Gyu Kim · Jinho Jung[†]

Division of Environmental Science & Ecological Engineering, Korea University

(Received 28 May 2004, Accepted 9 August 2004)

Abstract : Gamma-rays effectively decomposed TPA and EG, thus removal of 1.0×10^{-3} M pollutants was near 65 and 95%, respectively, at an absorbed dose of 10 kGy. However, TOC removal in the radiation treatment was less than 5% due to a low transformation of both TPA and EG to CO₂. For TPA, gamma-ray treatment largely reduced biodegradability(BOD₅/COD) by degrading TPA to non-biodegradable organic acids. This implies that the change of biodegradability should be considered when the radiation treatment is combined with conventional biological techniques. A weight-loss wastewater containing TPA and EG was also purified by gamma-ray treatment. Extraordinarily, biodegradability of the wastewater was increased at a low dose of 1 kGy. Though underlying mechanism was not clearly identified, this result stresses the effect of wastewater composition and absorbed dose on the biodegradability change.

keywords : Gamma-rays, Terephthalic acid, Ethylene glycol, Biodegradability, Weight-loss wastewater

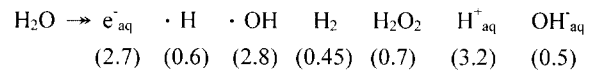
1. 서론

Terephthalic acid(TPA)와 ethylene glycol(EG)는 염색공단에서 배출되는 폐수 중 65%를 차지하고 있는 폴리에스테르 감량폐수의 주요 구성 성분이다. 폴리에스테르 섬유는 일반적으로 염색성과 촉감, 광택을 높이기 위해 감량공정을 거치게 된다. 이러한 감량공정에서 폴리에스테르 섬유가 알칼리에 의해 가수분해 되어 TPA와 EG가 배출되는데, 이것은 염색폐수의 높은 BOD와 COD 부하를 유발한다(Kim, 2001).

TPA와 EG를 효과적으로 처리하기 위하여, 현재 활발히 연구되고 있는 방법인 고급산화공정(AOPs, advanced oxidation processes)을 이용할 수 있다. 고급산화공정은 산화력이 강력한 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)을 생성시켜 수처리에 이용하는 방법으로, 난분해성 물질이나 독성물질의 처리에 이용될 수 있는 방법이다. 이러한 고급산화공정으로서 펜톤 산화, 오존, 광촉매 등을 이용한 방법이 연구되고 있으며 (Rodriguez et al., 2002; Yeber et al., 1999), 특히, 방사선 처리는 산업화의 가능성이 높은 방법으로 평가되고 있다.

방사선 처리법은 고 에너지의 전자나 감마선을 이용하여 수용액상의 유기오염물질을 분해시킬 수 있는 방법이다. 방사선을 물에 조사하면 물이 방사분해되어 여러 라디칼이

생성되는데 이와 같은 강력한 반응성 물질들을 이용하여 폐수를 처리할 수 있다.



활호안의 숫자는 G값으로 100 eV의 흡수선량에서 생성되는 분자수이다. 이렇게 생성된 반응성 물질들 중, 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)과 수화전자(e_{aq}^-)가 주요한 산화제와 환원제 역할을 하게 되는데, 용존산소 존재 시 수화 전자(e_{aq}^-)는 산소와 반응하여 산화제인 $\cdot\text{O}_2$ 를 형성하게 되므로 유기물의 산화분해 반응이 우세하게 진행된다(Getoff, 1996).

지금까지의 방사선 처리 연구는 방사선 조사로 인한 유기오염물질의 분해제거에만 초점을 맞추어 왔는데, 방사선을 이용한 유기물의 완전 산화가 경제적이지 못하다는 점을 고려할 때 생물학적 처리와 연계한 공정이 적극 검토되고 있다. 이런 점에서 방사선 조사 이후 생물학적 처리에 대한 적용 가능성 여부를 확인하기 위하여 방사선 처리에 의한 생분해도 변화를 평가하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 감량폐수의 주요 성분인 TPA와 EG에 대한 감마선 조사를 실시하고, TPA와 EG의 분해제거 특성과 함께 생분해도 변화를 실험하였다. 또한, 감량폐수의 방사선 처리를 통하여 실제폐수에 대한 적용가능성을 알아보았다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
jjung@korea.ac.kr

2. 실험방법

실험에 사용된 TPA와 EG는 Merck사에서 구입하여 1.0×10^{-3} M의 농도로 제조하였으며, 폴리에스테르 감량폐수는 대구염색공단의 A사에서 채취하였다. 감량폐수는 H_2SO_4 를 이용하여 pH를 약 7.5로 조절한 후 유리섬유여과지로 걸러 사용하였다.

감마선 조사는 한국원자력연구소에서 보유하고 있는 고준위 ^{60}Co 선원(AECL IR79, Canada)을 이용하여 실온에서 이루어졌다. 시료는 갈색 유리병에 넣어 0-20 kGy 범위에서 조사하였다.

방사선 조사후 TPA의 농도는 Shimadzu사의 액체크로마토그래프(SPD - 10AT UV detector, LC-10AT pump, 242 nm)를 이용하여 측정하였다. 분석컬럼으로는 Waters사의 Spherisorb ODS2(250 × 4.6 mm, 5 μm porosity)를 사용하였다. 이동상은 1% acetic acid : acetonitrile = 85 : 15, 유량은 1 ml/min, 주입량은 20 μl이었다. EG의 농도는 Shimadzu사의 기체크로마토그래프(GC-17A)를 이용하여 FID 검출기로 측정하였다. 분석컬럼으로는 Agilent사의 DB-5(30 m, I.D. 0.32 mm, film 0.25 μm)를 사용하였다. 오븐온도는 220°C, 주입온도는 250°C, 검출온도는 280°C, 주입량은 1 μl이었다.

총유기탄소량(TOC)은 Shimadzu사의 TOC-5000A로 측정하였다. 생분해도는 5일간 생화학적 산소요구량과 화학적 산소요구량의 비(BOD_5/COD)로 계산하였다. BOD_5 는 공정시험법에 따라 측정하였으며(Korea Standard Methods for Water Quality, 2000), 식종액은 서울 중랑하수처리장에서 취하여 유리섬유 여과지로 거른 후 사용하였다. COD는 분석시약(Humas HS - COD, Korea)과 색도계(Thermo Orion AQ2040, USA)를 이용하여 크롬법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TPA와 EG의 분해제거 비교

TPA와 EG는 염색공단에서 배출되는 폴리에스테르 감량폐수의 주된 구성성분으로서 염색폐수의 높은 BOD와 COD를 유발하는 물질이다. 이러한 TPA와 EG에 대하여 감마선 조사를 실시하였으며, 조사 후 화학적 특성 변화를 살펴보았다(Table 1).

Fig. 1은 감마선 흡수선량에 따른 TPA와 EG의 분해제거 특성을 비교한 것이다. TPA는 흡수선량이 10 kGy까지 증

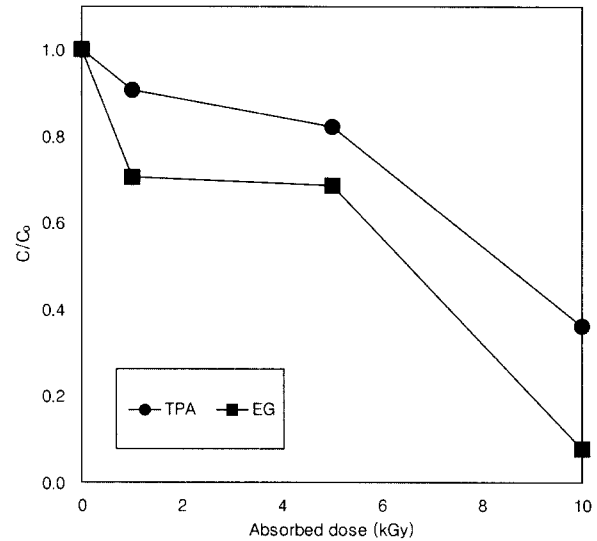


Fig. 1. Removal of TPA and EG by gamma-ray treatment.

가함에 따라 약 64%, EG는 약 94%까지 분해 제거되었다. 감마선 흡수선량에 따른 TPA와 EG의 분해제거를 정량적으로 비교하기 위하여 초기 G값(G_i)을 구하였다(Getoff, 1996). 감마선 조사 시, G_i 는 TPA와 EG에 대하여 각각 0.180과 0.571로 나타났다. 이것으로부터 감마선 조사 시, 같은 흡수선량에서 TPA보다 EG의 분해제거가 약 3배 이상 잘 된다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 흡수선량 증가에 따른 TPA와 EG의 TOC 제거를 나타낸 것이다. TPA와 EG 모두 흡수선량의 증가에 따라 TOC가 크게 제거되지는 않았다. 흡수선량이 10 kGy일 때 TPA는 약 3%의 TOC가 제거되었으며, EG는 약 5%의 TOC가 제거되었다. 이로부터 TPA와 EG 모두 감마선 조사로 인해 완전 분해되기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 또한, TPA와 EG의 분해제거가 매우 높았던 것과 비교해볼 때 TPA와 EG 모두 CO_2 까지 완전 분해된 것이 아니라, 저분자 형태의 중간산물로 변화된 것으로 생각할 수 있다. 감마선과 유사한 산화분해 반응을 일으키는 전자빔 조사 시, TPA는 benzoic acid, propanedioic acid, 2-pentenoic acid, siolanol, trimethyl silane으로 분해되며, EG는 formaldehyde, glycol aldehyde, acetic acid등으로 분해된다고 알려져 있다(Kim, 2001).

Fig. 3은 흡수선량 증가에 따른 TPA와 EG의 COD 변화를 나타낸 것이다. EG는 흡수선량이 10 kGy일 때 COD값이 약 33% 감소한 데 반해, TPA는 감마선 조사로 인하여

Table 1. Chemical properties of gamma-irradiated samples

Dose (kGy)	TPA				EG				Weight-loss wastewater				
	0	1	5	10	0	1	5	10	0	1	5	10	20
pH	6.4	6.8	6.9	7.4	6.0	6.0	6.0	4.2	6.5	8.2	7.9	8.0	8.0
BOD ₅ (mg/l)	149	120	85	45	23	18	12	12	5561	7761	6151	7791	7771
COD (mg/l)	176	250	269	259	76	64	69	51	7875	8060	14280	13224	11227
TOC (mg/l)	84	82	82	82	20	19	19	19	3128	3113	3124	3061	2974

COD가 오히려 증가하는 경향을 나타냈다. TPA의 경우, 초기 COD는 TPA의 이론적 산소요구량(ThOD)의 약 75%를 나타낸 반면, 감마선 조사 후 COD는 ThOD의 약 110%까지 증가하였다. 이것은 크롬법에 의하여 완전 산화되지 않는 TPA가 감마선 조사에 의하여 크롬으로 완전 산화될 수 있는 중간물질로 전환되어 COD가 증가한 것으로 생각된다. 감마선은 기존의 산화제인 염소나 이산화염소, 과망간산칼륨과 중크롬산칼륨보다 훨씬 강한 산화력을 가지고 있다(Yang et al., 2000). 이와 유사한 경우로, TPA는 망간법에 의해서 COD가 측정되지 않는 물질로 알려져 있는데, 전자빔을 조사 하였을 때 COD_{Mn} 값이 증가하는 결과가 있었다(Kim, 2001).

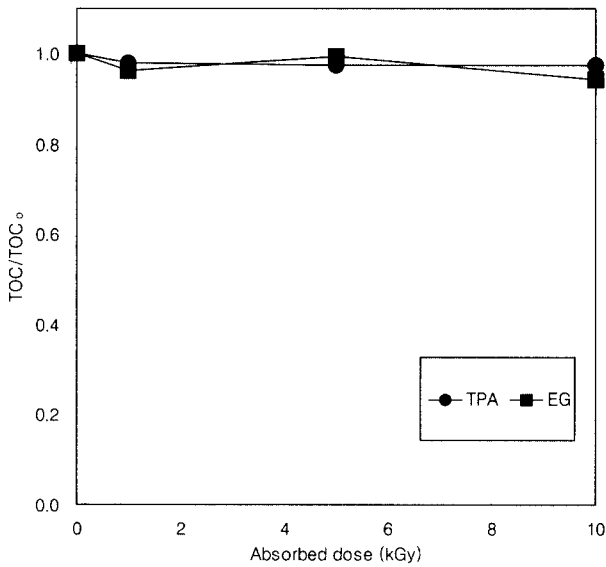


Fig. 2. TOC removal in the gamma-ray treatment of TPA and EG.

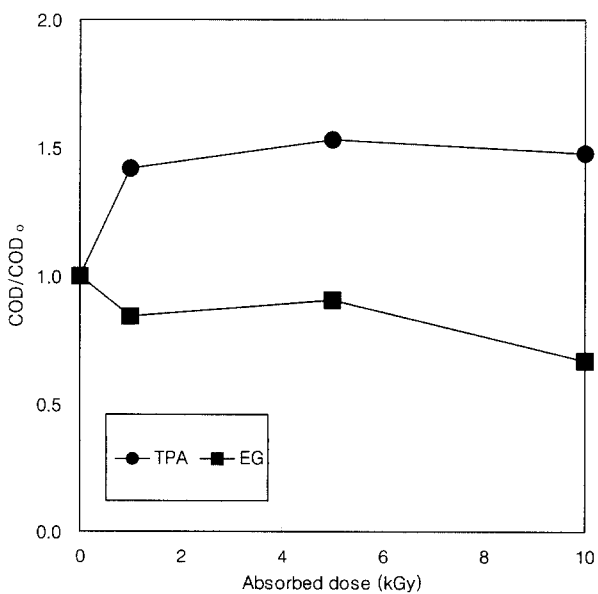


Fig. 3. COD removal in the gamma-ray treatment of TPA and EG.

3.2. TPA와 EG의 생분해도 변화 비교

TPA와 EG의 분해로 생성된 저분자 물질들의 산화 분해에는 더 많은 에너지가 요구되기 때문에, 방사선을 이용하여 이러한 저분자 물질까지 완전 산화분해시키는 것은 경제적이지 못하다(Jung et al., in press). 이런 점에서, TPA와 EG의 분해 결과 생성된 물질들이 생분해가 가능하다면 방사선 조사에 뒤따른 생물학적 처리방법으로 경제적이며 완전한 산화처리를 할 수 있을 것이다. 따라서 감마선 조사 이후 생물학적 처리에 대한 적합성 여부를 판단하기 위하여 감마선 조사에 따른 생분해도 변화를 확인하는 것이 필요하다.

Fig. 4는 감마선 조사에 따른 TPA와 EG의 생분해도 변화를 나타낸 것이다. 생분해도는 BOD₅/COD로 계산하였으며, 일반적으로 이 비가 0.4 이상일 때 생분해가 가능하다고 본다(Al-Momani, 2002). 감마선 조사 전 TPA의 BOD₅/COD는 0.85로서 생분해가 가능하다고 볼 수 있으나, 흡수선량이 10 kGy까지 증가함에 따라 약 0.17까지 감소하였다. Table 1에 나타난 바와 같이, TPA의 생분해도 감소는 감마선 조사에 따른 COD 증가와 함께 BOD₅의 급격한 감소 때문에 발생하였다. EG는 BOD₅/COD가 약 0.31로서 생분해가 가능하지 않은 물질로, 감마선 조사에 의한 생분해도 변화가 크게 나타나지 않았다.

산소 소모량의 측정을 통한 생분해도 계산 방법은 BOD₅/COD 외에도 BOD₅/ThOD가 사용되기도 한다. 일반적으로 ThOD의 60% 이상이 제거되면 생분해가 가능하다고 본다(Pagga, 1997). TPA는 미생물에 의해 5일 동안 ThOD의 67%가 분해 제거되며, EG는 12-38%가 분해 제거되는 것으로 나타난 바 있다(Verschueren, 2001). 감마선 조사 시 생성될 수 있는 TPA의 중간산물인 benzoic acid와 malonic acid는 각각 ThOD의 47-75%, 38-59%가 분해 제거되며, EG의 중간산물인 formaldehyde와 acetic acid는 각

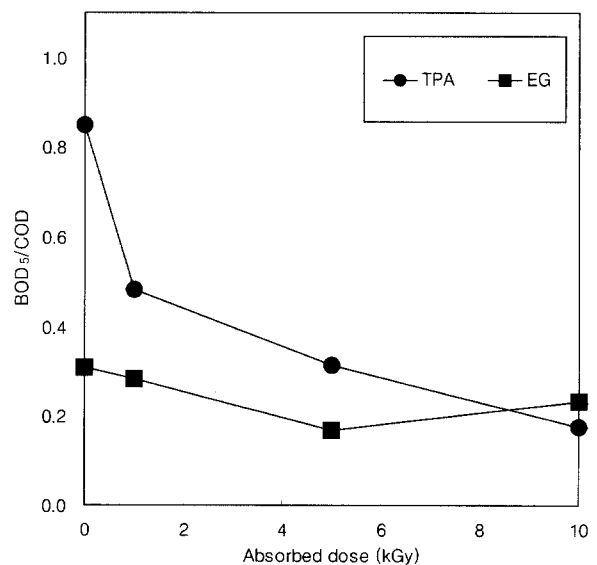


Fig. 4. Change of Biodegradability (BOD₅/COD) in the gamma-ray treatment of TPA and EG.

각 ThOD의 <60%, 32-82% 분해 제거된다고 알려져 있다 (Verschuere, 2001). 이것은 TPA의 분해산물이 TPA보다 매우 낮은 생분해도 값을 가지고 있다는 것을 나타내고 있으며, 이로 인하여 감마선 조사 후 생분해도가 감소하였다는 것을 알 수 있다. 그러나 생분해도가 낮은 EG는 중간생성물과의 생분해도 차이가 크지 않아 감마선 조사로 인한 생분해도 변화는 미미하였다.

3.3. 감량폐수의 분해 제거 특성 및 생분해도 변화

TPA와 EG를 포함하고 있는 감량폐수를 대상으로 감마선 조사를 실시하였으며, 조사 후 화학적 특성 변화를 살펴보았다(Table 1). 감량폐수의 감마선 조사에 따른 분해제거와 생분해도 변화는 Fig. 5에 나타나 있다. 감량폐수의 TOC 제거는 크지 않아 TPA와 EG에 대한 감마선 처리와 유사한 것으로 나타났다. 흡수선량이 20 kGy일 때 약 5%의 TOC가 제거되었으며, 이것으로 감량폐수 내의 유기물이 CO₂에 이르기까지 완전 분해되지 않았다는 것을 알 수 있다. 한편, 감량폐수의 COD는 감마선 조사 후 증가하는 경향을 나타냈는데, 이것은 감량폐수의 주 성분 TPA가 크롬에 의해 산화될 수 있는 물질로 전환되었기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 감량폐수의 COD는 감마선 흡수선량이 5 kGy일 때 조사 전 COD보다 약 80% 증가하였으며, 이후 흡수선량이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 흡수선량 5 kGy 이상에서 COD가 감소하는 것은 감마선 조사로 인하여 중간산물의 산화가 더욱 진행되었기 때문으로 생각할 수 있다.

감마선 처리에 의한 감량폐수의 생분해도 변화를 살펴본 결과(Fig. 5), 흡수선량이 1 kGy일 때를 제외하고 생분해도가 조사 전보다 더 낮아진다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 생분해도 감소는 감마선 조사에 의한 감량폐수의 급

격한 COD 증가가 원인이 되었다(Table 1). 이것은 생분해도가 모든 흡수선량에서 감소되었던 TPA와 EG의 감마선 처리와 조금 다른 결과이다. 감량폐수는 TPA와 EG 같은 주 성분 이외에도 황산이온이나 그밖에 다른 불순물들을 포함하고 있는데(Han et al., 2002), 생분해가 가능한 물질이 함께 존재하거나 무기이온의 농도가 달라질 경우 생분해도가 다르게 나타날 수 있다고 알려져 있다(Pagga, 1997). 한편, 흡수선량이 1 kGy일 때 감량폐수의 생분해도 값이 0.963까지 크게 증가한 반면 COD는 아주 미미하게 증가하였다. TPA의 감마선 처리 시 낮은 흡수선량에서 COD가 크게 증가하였다는 것을 생각하면(Fig. 3), 상기의 결과는 생분해도를 감소시키는 TPA보다 생분해도를 증가시키는 다른 물질의 분해제거가 먼저 이루어졌다는 것을 간접적으로 보여주고 있다. 또한, 흡수선량 1 kGy에서 급격한 BOD₅ 증가는 위의 가정을 잘 설명해주고 있다. 그러나 흡수선량이 더 증가함에 따라, TPA의 분해제거도 증가하게 되고, 이것은 생분해도의 감소로 나타났다. 난분해성 물질로 알려진 EG의 경우, 낮은 흡수선량(0.3 kGy)에서 전자빔 처리에 의하여 생분해도가 증가되었다고 보고된 바 있다(Kim, 2001). 이러한 결과는 유기물질의 종류와 흡수선량에 따라 감마선 조사에 의한 폐수의 생분해도 변화 경향이 다르게 나타난다는 것을 잘 보여주고 있다.

4. 결론

흡수선량 10 kGy의 감마선에 의하여 TPA와 EG는 각각 약 65%와 95%까지 분해 제거되었으나, CO₂로의 완전산화는 각각 3%와 6%를 넘지 못하였다. 특히 TPA의 감마선 처리에서는 흡수선량이 증가함에 따라 생분해도가 점점 낮아지는 결과를 얻었다. 이것으로부터 생물학적 처리와 연계하여 방사선 처리를 할 경우, 분해제거율이 높다는 것만으로 그 처리 효과를 판단하는 것이 적합하지 않다는 것을 알 수 있었다. 따라서 조사 공정의 변환을 통하여 생분해도를 증가시킬 수 있는 방법에 대한 모색과 생분해도를 감소시키는 중간산물에 대한 규명이 이루어져야 한다고 생각한다.

감마선 조사에 의한 감량폐수의 분해제거 특성은 TPA와 EG의 경우와 유사하였지만, 생분해도는 1 kG의 낮은 흡수선량에서 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 감마선 조사를 생물학적 처리와 연계할 경우, 적절한 흡수선량이 사용되어야 한다는 것을 잘 보여주고 있다. 본 연구에서는 감마선 처리에 의한 감량폐수의 생분해도 증가 원인을 직접적으로 규명하지 못하였는데, 이에 대한 깊이 있는 연구가 필요하다고 생각한다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

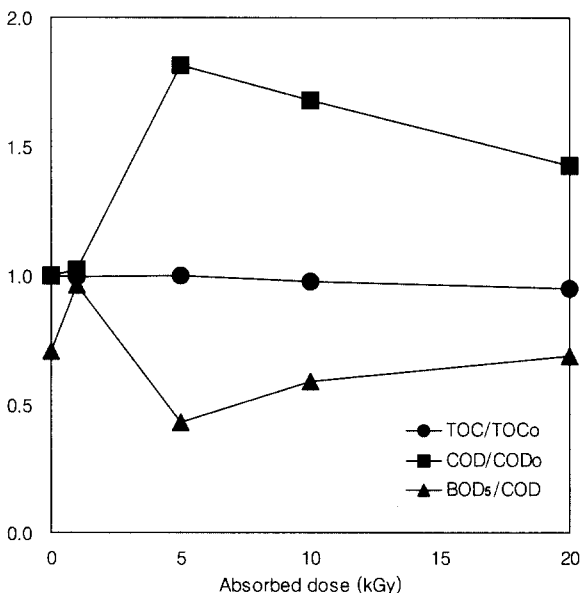


Fig. 5. TOC and COD removals and biodegradability change in the gamma-ray treatment of weight-loss wastewater.

참고문헌

- Al-Momani, F., Touraud, E., Degorce-Dumas, J.R., Roussy, J. and Thomas, O., Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **153**, pp. 191-197 (2002).
- Getoff, N., Radiation-induced degradation of water pollutant-State of Art, *Radiation Physics and Chemistry*, **47**, pp. 581-593 (1996).
- Han, B., Kim, J., Kim, Y., Chung, W., Makarov, I.E., Ponomarev, A.V. and Pikaev, A.K., Combined electron-beam and biological treatment of dyeing complex wastewater. Pilot plant experiments, *Radiation Physics and Chemistry*, **64**, pp. 53-59 (2002).
- Jung, J., Jo, H.J., Lee, S.M. and Kim, J.G., Enhancement of biodegradability of EDTA by gamma-ray treatment, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. in press.
- Kim, Y.R., *Treatment of dyeing wastewater using electron beam and biological treatment processes*, Ph.D. thesis, KAIST, Korea (2001).
- Korea standard methods for water quality*, Ministry of Environment, Korea (2000).
- Pagga, U., Testing biodegradability with standardized method, *Chemosphere*, **35**, pp. 2953-2972 (1997).
- Rodriguez, M., Sarria, V., Esplugas, S. and Pulgarin, C., Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treatment solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, pp. 129-135 (2002).
- Verschuere, K., *Handbook of environmental data on organic chemicals*, 4th ed., Wiley, New York, U. S. A. (2001).
- Yang, H.Y., Petrov, S. and Han, D.H., The oxidative degradation of phenol by electron beam accelerator, *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **32**, pp. 80-85 (2000).
- Yeber, M.C., Rodriguez, J., Freer, J., Baeza J. and Duran N., Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater, *Chemosphere*, **39**, pp. 1679-1688 (1999).