

방사선 처리에 의한 폴리비닐 알코올의 생분해도 개선

정진호[†] · 박남용 · 조훈제 · 이선미 · 김정규

고려대학교 환경생태공학부

Improvement of the Biodegradability of Polyvinyl Alcohol by Radiation Treatment

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

Division of Environmental Science & Ecological Engineering, Korea University

(Received 30 January 2004, Accepted 9 March 2004)

Abstract : Radiation treatment with gamma-rays and electron-beams was used to remove polyvinyl alcohol(PVA), one of the main components of dyeing wastewater. PVA was effectively decomposed by radiation treatment, thus the removal was near 100 % at an initial PVA concentration of 44 mg/L. However, total organic carbon(TOC) removal was less than 5 % due to lower transformation of PVA to CO₂. This directly indicates the radiation treatment alone is not appropriate for the complete decomposition of PVA. In this sense, the improvement of biodegradability(BOD₅/COD) of PVA by radiation treatment was studied. Both gamma-ray and electron-beam treatments significantly increased the biodegradability of PVA by transforming non-biodegradable PVA to biodegradable by-products. This suggests radiation treatment, especially electron-beam treatment that showed better improvement of biodegradability, can be used as a pre-treatment of biological degradation process of PVA.

keywords : Biodegradability, Electron-beams, Gamma-rays, Polyvinyl alcohol

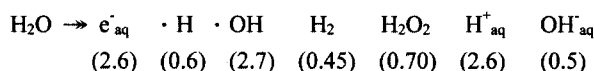
1. 서 론

폴리비닐 알코올(PVA)은 섬유가공공정에서 실의 인장강도와 제직성을 높이기 위하여 사용되는 대표적인 호제(sizing agent)로서, 호발공정(desizing process)에 의하여 제거되어 폐수로 배출된다. PVA는 수용성이어서 화학용집처리가 불량하고 생분해가 잘 되지 않아, 처리된 염색폐수의 화학적 산소요구량(COD)을 증가시키는 주 원인이 되고 있다(Lee et al., 1996). 따라서, 난분해성 PVA를 효과적으로 처리할 수 있는 방법이 요구되고 있다.

최근에는 독성물질과 난분해성 물질들을 처리하기 위하여 광촉매법, 오존(O₃) 산화법, 페톤 산화법, 방사선 처리법 등을 이용한 고급산화공정(AOP)들이 사용되고 있는데(Andreozzi et al., 1999), 이 공정들의 공통점은 산화력이 우수한 수산화라디칼을 발생시켜 수처리에 이용하는 것이다. 특히, 전자빔과 감마선과 같은 고에너지 방사선을 이용한 처리법은 산업화의 가능성이 매우 높아 최근 활발히 연구되고 있다(Pikaev, 1994; Han et al., 2002).

방사선 처리법은 방사선을 물에 조사하였을 때 발생하는 강력한 반응성 물질들을 이용하여 폐수를 처리하는 방법으로, 수화전자(e⁻_{aq})와 수산화라디칼(·OH)은 각각 주요한 환원제와 산화제로 작용하게 된다(Getoff, 1996). 그리고 용존

산소의 존재 하에서는 수화전자가 산소와 반응하여 산화제인 ·O₂를 생성 하므로, 산화반응에 의한 오염물질의 분해 제거가 우세하게 된다.



여기서 가로안의 숫자는 G 값으로 100 eV의 흡수선량에서 발생하는 분자수이다.

그러나, 현재까진, 방사선 처리법에 의한 유기오염물질의 완전 분해제거는 경제적인 측면에서 비효율적이기 때문에, 방사선 처리와 생물학적 처리를 병용한 공정이 적극 검토되고 있다. 이 병용공정의 원리는 방사선을 이용하여 독성 물질의 독성을 제거하거나 난분해성물질의 생분해도를 개선한 다음, 보다 경제적인 생물학적 처리를 후 처리로 사용하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 방사선과 생물학적 병용공정에 의한 염색폐수 처리에 대한 기초연구로서, 감마선과 전자빔에 의한 PVA의 분해제거와 이에 따른 생분해도 변화를 비교 연구하고자 한다.

2. 실험방법

중합도가 1,500인 polyvinyl alcohol(Showa, Japan)을 사용하여 저농도(44 mg/L)와 고농도(440 mg/L)의 조사용 시료를 제조하였다. 감마선 조사실험은 한국원자력연구소가

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

보유하고 있는 Cobalt-60 고준위 감마선 조사장치(AECL IR79, Canada)를 사용하였으며, 흡수선량은 조사선원과 조사시료와의 거리를 달리하여 일정시간 동안 조사함으로써 조절하였다. 전자빔 조사실험은 이비테크 사가 보유하고 있는 전자빔 가속장치(Model ELV-4, 1 MeV, 40 kW)를 사용하였다.

PVA는 Finley법에 준하여 다음과 같은 방법으로 분석하였다(Finley, 1961). 방사선 분해제거 실험 후 시료를 32 mL를 취하고 여기에 4 % (w/v) boric acid 15 mL와 iodine 용액 3 mL를 주입하였다. Iodine 용액은 초순수 1 L에 12.7 g의 I₂와 25.0 g의 KI를 넣어서 만들었다. 상기의 혼합액을 25 °C에서 20분간 진탕 반응시킨 후에 690 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다. 총유기탄소(TOC)는 Shimazu 5000A(Japan)로 분석하였고, 5일간 생물화학적산소요구량(BOD₅)은 수질오염 공정시험방법에 준하여 분석하였다(Korea Standard Methods for Water Quality, 2000). 접종용 미생물은 중량하수종말처리장에서 채취한 슬러지를 유리섬유로 거른 후 사용하였다. 크롬법에 의한 화학적산소요구량(COD)은 시료 2 mL를 COD분석용 시약 (Humas, Korea)에 넣고 150 °C에서 2시간 반응 시킨 후 색도계 (Thermo Orion AQ2040, USA)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVA 분해제거

방사선 조사로 생성된 수산화라디칼(·OH)이 PVA에서 수소 원자를 떼어내어 카보닐 결합이 형성된 다음, 고분자 PVA의 탄소와 탄소의 연결이 끊어져 짧은 길이의 중간생성물이 생성됨으로서 PVA의 분해 제거가 일어난다(Chen et al., 2001). Fig. 1은 방사선 흡수선량에 따른 PVA의 분해 제거 실험 결과이다. 방사선 처리는 저농도(44 mg/L)의 PVA 제거에는 매우 효과적이었지만, 고농도(440 mg/L)의 PVA를 제거하는 데에는 높은 흡수선량을 필요로 하였다.

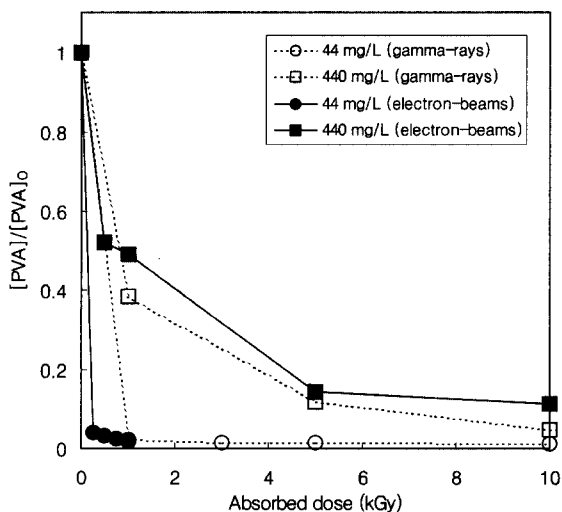


Fig. 1. PVA removal by gamma-ray and electron-beam treatments.

감마선의 경우, 저농도 PVA는 흡수선량 1 kGy에서 97% 이상 분해 제거되었으며, 고농도 PVA는 10 kGy에서 90% 이상 제거되었다. 전자빔 처리는 감마선과 유사한 PVA 분해 제거 효율을 보여주었는데, 저농도 PVA는 1 kGy에서 98% 이상 제거되었으며, 고농도 PVA는 10 kGy에서 88% 이상 제거되었다.

감마선과 전자빔의 흡수선량에 따른 PVA의 분해제거를 정량적으로 비교하기 위하여 흡수선량 상수(dose constant)를 구하였다. 흡수선량 상수는 PVA의 분해 제거에 필요한 흡수선량을 계산하는데 아주 유용하게 사용되며, 다음과 같은 수정 일차반응 속도식에 의하여 구할 수 있다(Mincher et al., 2002).

$$C = C_0 e^{-dD} \tag{1}$$

여기서 C는 조사후 남아있는 PVA 농도, C₀는 조사전 PVA 농도, d는 흡수선량 상수, D는 흡수선량이다. 식 (1)을 적분하여 정리하면 다음과 같다.

$$\ln(C_0/C) = dD \tag{2}$$

Fig. 2에 나타난 바와 같이, 식 (2)를 이용하여 고농도 PVA에 대한 흡수선량 상수를 구하였다. 감마선과 전자빔의 흡수선량 상수는 각각 0.3328과 0.4092 kGy⁻¹ 이었다. 이것은 같은 흡수선량에서 전자빔이 감마선 보다 더 많은 양의 PVA를 분해 제거할 수 있음을 말해준다.

방사선 처리에 의한 PVA의 높은 분해 제거와는 달리, 총 유기탄소(TOC) 제거율은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 아주 미비하였다. 감마선과 전자빔 모두 저농도의 PVA 처리 시 더 좋은 TOC 제거율을 보여 주었지만, TOC 제거율은 5% 에도 미치지 못하였다. 이는 방사선을 이용하여 PVA를 이산화탄소로 완전 분해 시키기가 매우 어렵다는 것을 잘 보여주고 있다. 또한 Fig. 1에 나타난 높은 PVA 제거율은 PVA가 저분자 화합물로 분해되어 나온 결과라는 것을 알 수 있다.

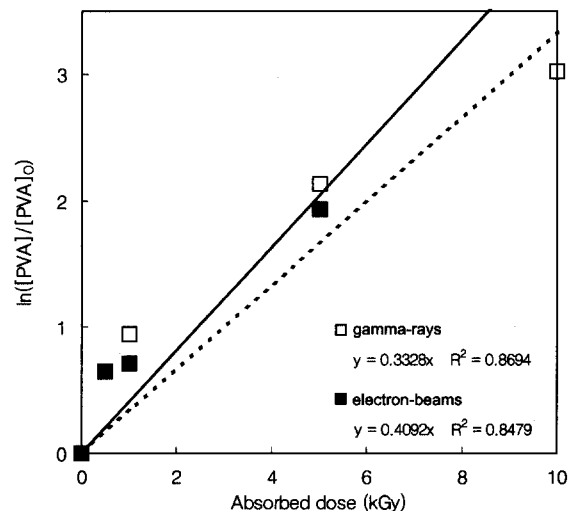


Fig. 2. First-order rate law of PVA(440 mg/L) removal.

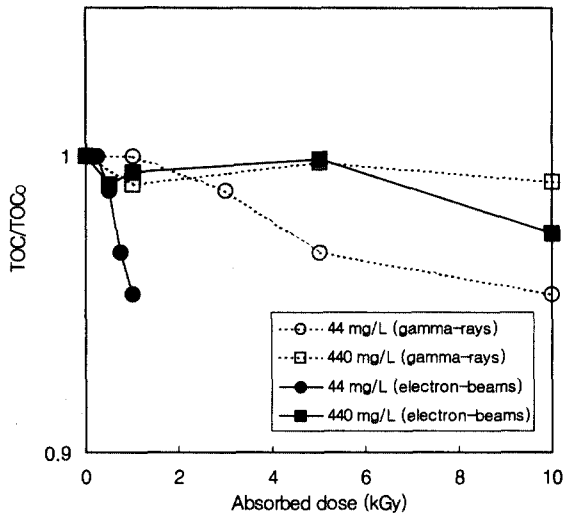


Fig. 3. TOC removal by gamma-ray and electron-beam treatments.

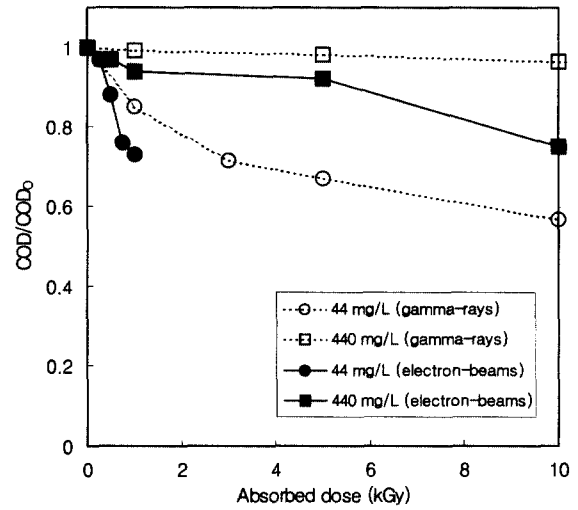


Fig. 4. COD removal by gamma-ray and electron-beam treatments.

3.2. PVA 생분해도

상기의 결과를 통하여 방사선에 의한 PVA의 완전 분해 제거는 어렵다는 것을 알 수 있었다. 따라서 생물학적 처리와 연계한 병용공정의 가능성을 평가하기 위하여, 방사선 흡수선량에 따른 PVA의 생분해도(BOD₅/COD) 변화를 실험하였다. Fig. 4는 방사선 처리에 의한 화학적 산소요구량(COD)의 변화를 보여주고 있다. 전체적으로 전자빔이 감마선 보다 더 높은 COD 제거율을 보여주고 있으며, 고농도 PVA에서 COD 변화는 미비하였다. 그러나, 저농도 PVA의 경우, 흡수선량 1 kGy에서 감마선과 전자빔은 각각 15와 27 %의 COD를 감소시켰다. 이는 TOC 제거율보다 상당히 높은 값으로, 수산화라디칼에 의한 PVA의 산화로 인하여 화학적 산화에 필요한 산소요구량의 감소에 기인한다. 또한, 염색폐수 성분 중에서 PVA가 주요한 COD 유발물질임을 감안할 때, 방사선 처리는 COD 감소에 효과적임을 보여주고 있다.

흡수선량에 따른 COD의 감소와는 달리 5일간 생화학적 산소요구량(BOD₅)은 방사선 흡수선량이 높을수록 증가하였다 (Fig. 5). 이것은 미생물에 의하여 잘 분해 되지 않는 난분해성 물질인 PVA가 방사선에 의하여 생분해 가능한 형태의 저분자로 전환되어진 결과라고 할 수 있다(Park et al., 1994). 특히, 저농도 PVA에서와 마찬가지로 고농도 PVA의 경우에도 흡수선량에 비례하여 생분해성 화합물의 꾸준한 증가가 있었다. 생분해성 화합물의 생성을 정량적으로 평가하기 위하여 생분해도(BOD₅/COD)를 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. 먼저, 고농도 PVA의 경우, 방사선 처리에 의한 생분해도 개선은 매우 미비하였다. 그러나 방사선 처리에 의한 저농도 PVA의 생분해도 증가는 아주 뚜렷하였으며, 전자빔이 감마선 보다 더 우수한 생분해도 개선을 보여주었다. 저농도 PVA의 경우, 흡수선량 1 kGy에서 전자빔과 감마선은 각각 0.16과 0.09의 생분해도 값을 나타내었다. 비록, 생분해 가능한 물질과 생분해가 어려운 물질의 기준이 되는 생분해도 값 0.4에는 미치지 못하였지만, 방사

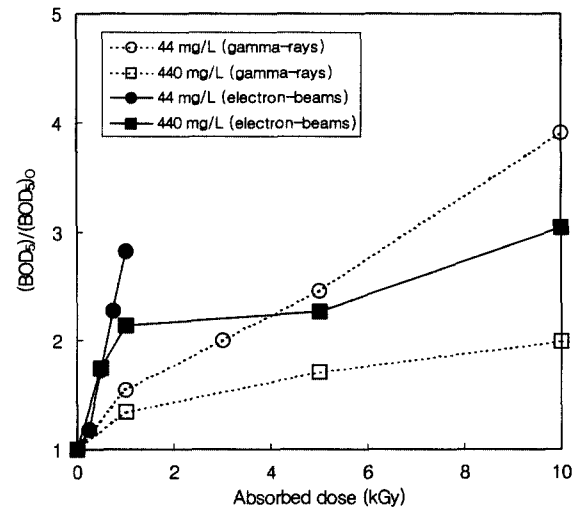


Fig. 5. BOD₅ change by gamma-ray and electron-beam treatments.

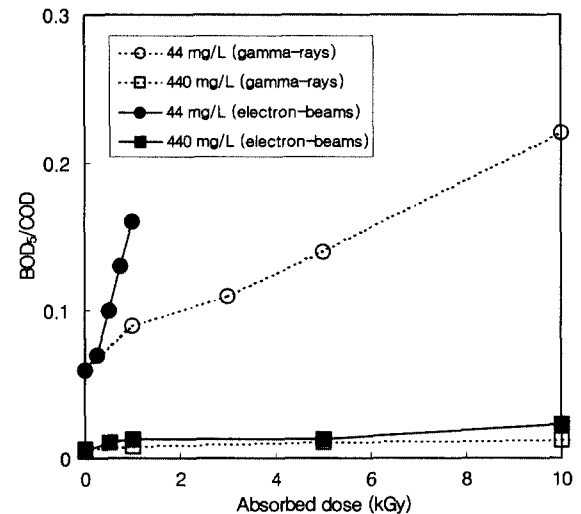


Fig. 6. The change of PVA biodegradability by gamma-ray and electron-beam treatments.

선처리에 의한 PVA의 생분해도 개선을 통하여 후속 생물학적 처리가 가능하다는 것을 알 수 있다(Contreras et al., 2003).

4. 결론

본 연구는 방사선 처리에 의한 PVA의 분해 제거와 그에 따른 생분해도 개선을 실험하였다. 방사선 처리는 PVA를 효과적으로 제거하였지만, TOC의 제거는 아주 미비하였다. 이것은 방사선에 의한 PVA의 완전 제거가 어렵다는 것과 PVA의 생분해도 개선 후 생물학적 처리가 바람직하다는 것을 시사해 주고 있다. 실험을 통하여 방사선 처리는 PVA의 생분해도를 상당히 증가시킨다는 것과 흡수선량을 바탕으로 전자빔이 감마선 보다 더 효과적임을 알 수 있었다. 또한, 생분해도 증가의 원인이 난분해성 PVA의 생분해성 중간산물로의 변환에 있다는 것을 간접적으로 알 수 있었다. 따라서 차후에는 이들 중간산물들에 대한 규명과 더불어 생분해도를 더 개선시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 필요하다고 생각한다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Lee, S. W., Lee S. H. and Lee Y. C., A study on PVA recovery from artificial textile wastewater using ultra-filtration, *J. of KSEE*, **18**, pp. 1349-1360 (1996).
2. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **53**, pp. 51-59 (1999).
3. Pikaev, A. K., Environmental applications of radiation technology, *High Energy Chemistry*, **28**, pp. 5-16 (1994).
4. Han, B., Ko, J., 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).
5. Getoff, N., Radiation-induced degradation of water pollutant-State of Art, *Radiation Physics and Chemistry*, **47**, pp. 581-593 (1996).
6. Finley, J. H., Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohol in paper coatings, *Anal. Chem.*, **33**, pp. 1925-1927 (1961).
7. *Korea standard methods for water quality*, Ministry of Environment, Korea (2000).
8. Chen, Y., Sun, Z. Yang, Y. and Ke, Q., Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **142**, pp. 85-89 (2001).
9. Mincher, B. J., Brey, R. R., Rodriguez, R. G., Pristupa, S. and Ruhter, A., Increasing PCB radiolysis rates in transformer oil, *Radiation Physics and Chemistry*, **65**, pp. 461-465 (2002).
10. Park, Y. K., Lee C. H. and Park S. J., Treatment characteristics of polyvinylalcohol(PVA) wastewater by immobilized microorganisms, *J. KSEE*, **16**, pp. 985-993 (1994).
11. Contreras, S., Rodriguez, M., Al Momani, F., Sans, C. and Esplugas, S., Contribution of the ozonation pretreatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol, *Wat. Res.*, **37**, pp. 3164-3171 (2003).