

## 배경가스에 따른 Hexane의 전자빔 제어 연구

### A Study of Hexane Decomposition using Electron Beam Irradiation under Background Gases (Helium, Nitrogen, Oxygen, Air)

김기준 · 박강남 · 김조천\* · 선우 영 · 손순석 · 김기형

건국대학교 환경공학과

(2006년 5월 2일 접수, 2006년 7월 4일 채택)

Ki-Joon Kim, Kang-Nam Park, Jo-Chun Kim\*, Young Sunwoo,  
Youn-Suk Son and Ki-Hyung Kim

Department of Environmental Engineering, Konkuk University

(Received 2 May 2006, accepted 4 July 2006)

#### Abstract

A study on the electron beam (E-Beam) decompositions of volatile organic compounds (VOCs) under background gases (helium, nitrogen, oxygen, air) has been carried out. Hexane selected as aliphatic VOCs was irradiated with electron beam using a batch reactor in the dose range of 0~10 kGy and at ambient temperature. The concentrations of Hexane were 140 ppmC, 300 ppmC and 600 ppmC, respectively. Irradiation treatment efficiency of Hexane was evaluated by the GC/FID, GC/MSD, and the by-products were analyzed by CO/CO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> analyzers. In different concentration, the maximum degrees of Hexane decomposition at 10 kGy were 96.4% (140 ppmC), 88.3% (300 ppmC), and 49.9% (600 ppmC). It was found that the decomposition efficiency of Hexane was higher than that of toluene at the same conditions (140 ppmC). In addition, the formation of acetone, benzene, 2-hexanone, and 3-hexanone were observed after the treatment of Hexane.

**Key words** : Electron beam, Hexane, Batch system, By-products, Volatile organic compounds

#### 1. 서 론

석유화학시설 (petrochemical industrial process)과 산업도장시설 (painting industrial process)로부터 상당 부분 배출되고 있는 휘발성유기화합물질 (volatile organic compounds, VOCs)은 대기 중 NO<sub>x</sub> (nitrogen

oxides)와 반응하여 오존을 형성하는 전구물질 (precursor)로 작용한다(Licki *et al.*, 2003). 또한 광화학스모그, 지구온난화, 오존층 파괴 원인물질로 작용할 뿐만 아니라 일부 VOCs는 발암물질, 돌연변이물질, 악취유발물질로서 인체의 건강 및 식물, 채소 등에도 유해하게 작용한다(Kim *et al.*, 2005; Licki *et al.*, 2003; Vineet and Verma, 2002). 본 연구의 대상 VOC인 Hexane (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)은 주로 석유화학산업, 휘발유 관련 산업공정과 세정공정 및 추출공정 등에서

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)2-450-4009, E-mail : jckim@konkuk.ac.kr

배출되고 있으며 무색투명한 액체의 지방족(aliphatic) 화합물이다. 또한 현재 대기환경보전법에 의하여 휘발성유기화합물규제제품 및 물질 37개 화합물중 하나로 지정, 관리되고 있고(한국환경사회정책연구소, 2001), 산업안전법 시행규칙의 작업환경측정대상 유해인자 113종에 해당된다. 또한 미국 EPA에서도 hazardous air pollutants (HAPs) 188개 목록에 Hexane을 지정하여 관리하고 있다. 각종 산업공정에서 배출되는 다양한 종류의 VOCs를 처리하기 위한 흡착(adsorption), 흡수(absorption), 열적산화(thermal oxidation), 촉매산화(catalyst oxidation), 생물학적처리(biotreatment) 등의 기존 제어 기술들은 다양하지만 저농도, 대용량으로 발생하는 VOCs의 처리에 있어 단일 공정으로는 완전한 제어가 어렵다. 또한 부산물 생성 및 보조 연료 사용으로 운영비 부담이 매우 크며 기타 유지관리의 어려움이 있다(김조천 등, 2000). 단일공정에서 VOCs를 제어할 수 있는 공정이 필요한 상황에서 전자빔(electron beam, E-Beam)을 이용한 혼합배출가스의 처리기술은 기존 제어기술들을 보완하고 대체 가능한 신공정, 신기술 중의 하나이다(Licki *et al.*, 2003; Hirota *et al.*, 2002; Kim 2002). E-Beam을 이용한 제어 기술은 대기 중 온도에서 운영이 가능함에 따라 에너지 소모량이 매우 적고, 특히 낮은 농도의 다양한 VOCs가 대용량으로 배출되는 시설에 경제적으로 적용될 수 있다(원양수 등, 2001; Hirota *et al.*, 1995; Paur and Shikarski, 1992). 또한  $10^{-18} \sim 10^{-12}$ 초 사이에 전자들이 생성되

어 제어 대상물질로 조사(irradiation)가 이루어지고,  $10^{-8} \sim 10^{-1}$ 초 사이에 수많은 종류의 라디칼, 이온 등이 형성되어 VOCs와 반응이 진행되므로 제어 속도가 매우 빠르다(박강남 등, 2005; 김조천 등, 2000). 기존 전자빔을 이용한 제어기술로 연구된 바 있는 VOCs로는 산업도장시설에서 주로 배출되는 BTEX(butylacetate, toluene, ethylbenzene, xylene)와 악취유발물질인 Styrene 등이 있다(Kim, *et al.*, 2005). 그러나 산업시설에서 널리 사용되고 배출되는 Hexane을 E-Beam을 이용하여 제어한 경우는 국내외적으로 전무한 상황이다.

본 연구에서는 전자빔을 이용한 Hexane의 분해 특성을 연구하고자 하였으며 그 제어인자들은 1) Hexane의 농도, 2) 산소(oxygen), 질소(nitrogen), 공기(air), 헬륨(helium) 등의 배경가스(background gas), 3) 흡수선량(absorbed dose, kGy) 등이다. 또한 기존에 본 연구진에 의하여 연구된 바 있는 전자빔을 이용한 Toluene 분해 특성(Kim, 2002)과도 비교하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 실험 장치

본 연구에서는 1 MeV E-Beam 가속기(maximum power 40 kw, ELV4 type, EB Tech Co., Ltd.)가 사용되었고 회분식(batch system)으로 연구가 진행되었

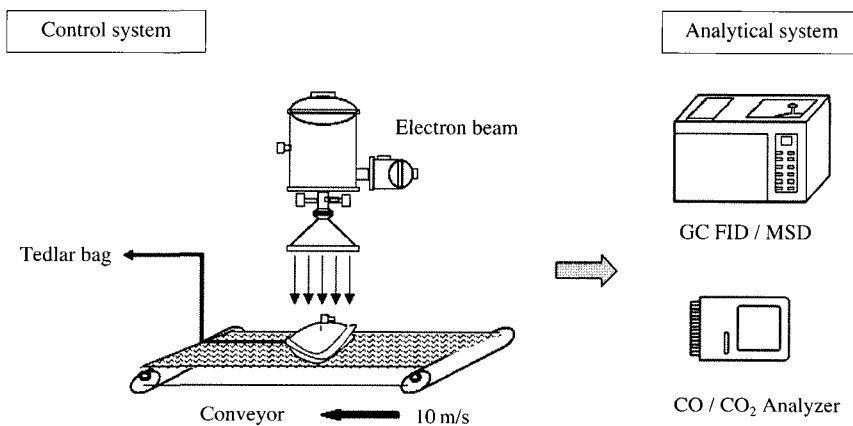


Fig. 1. Hexane decomposition system using E-Beam irradiation.

다. 회분식에 사용된 반응기는 tedlar bag (SKC, USA) 으로 1 L의 bag 안에 Hexane의 농도, 배경가스 종류, 흡수선량 등에 따른 제어인자가 고려되어 실험이 이루어졌다. E-Beam을 이용한 Hexane 제어 시스템의 전체적인 장치 구성도를 그림 1에 나타내었다. 본 실험에서는 E-Beam 가속기 (accelerator)의 전압을 1 MeV로 유지하였고, E-Beam이 조사된 단위질량의 물질에 흡수되는 에너지양인 흡수선량 (kGy, kJ/kg)의 범위를 0~10 kGy의 조건에서 서로 다른 배경가스 농도 (140 ppmC, 300 ppmC, 600 ppmC)의 Hexane 반응기를 컨베이어 (conveyor system) 위에 위치시킨 후 10 m/min의 이동속도로 E-Beam 가속기의 조사창 아래로 통과시켰다.

## 2.2 흡수선량 측정

흡수선량을 측정하기 위해서 고상의 선량계 (dosimeter) 중 하나인 CTA (cellulose triacetate) 필름 (FTR=125, Fuji, Japan, 8 mm\*100 m, 125  $\mu$ m)을 이용하였다. 실험 시 CTA 필름에 전자빔이 조사되었을 때 흡광도가 변화하는 것을 분광광도계 (UV-160A spectrophotometer, Shimadzu, Japan)로 측정하였다. 회분식 tedlar bag 반응기 내의 평균 흡수선량을 측정하기 위하여 CTA 필름을 반응기 내의 상단, 하단에 위치하여 흡광도를 측정한 후 반응기 내의 평균 흡수선량을 계산하였다. 본 실험에서는 전자선 가속기의 전압과 전류를 각각 1 MeV, 4.8 mA로 유지하였으며 반응기는 컨베이어 (conveyor system) 위에 위치시킨 후 실험 제어인자와 동일한 10 m/min의 이동속도로 E-Beam 가속기의 조사창 아래로 통과시켰다 (Kim, 2002; Matsuda and Nagai, 1991).

## 2.3 분석방법

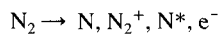
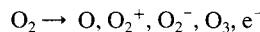
채취한 시료의 정량 분석을 위하여 GC/FID (HP5890 Seies II, Hewlett Packard, USA)가 사용되었고, GC 컬럼은 HP-1 (25 m (L)  $\times$  0.32 mm (ID)  $\times$  0.52  $\mu$ m)이 사용되었다. GC 오븐 온도 프로그램은 60°C에서 6°C/min으로 105°C까지, 10°C/min으로 220°C까지 상승 후 220°C에서 5분간 머물도록 설정되었다. 정성분석을 위하여 GC/MSD (Clarus 500, Perkin Elmer, USA)/냉각농축장치 (Aerotrapp 6000, Tekmar, USA)가 사용되었고, 냉각농축장치의 열탈착 과정은 250°C에서 일정 유량으로 5분간 이루어졌으며 액체

질소를 사용하여 -150°C까지 온도를 저하시킨 Cryo trap에서 저온 농축되었다. 분석대상 Hexane 물질은 2차 열탈착 과정을 거쳐 190°C의 이송관 (transfer line)을 통하여 Cryo focus로 이동된 후 GC의 capillary DB-1 (50.0 m  $\times$  320  $\mu$ m  $\times$  5.0  $\mu$ m) 컬럼으로 최종 주입되었고, MSD의 조건은 70eV (EL condition), 230°C로 유지시켰다 (Kim *et al.*, 2005). 반복분석 (replicate analysis)이 이루어진 정량분석에서 분석시료의 상대표준편차 (RSD) 값은 7.6% 이하로 나타났으며 반응 전후의 부산물 중 일산화탄소 (CO)와 이산화탄소 (CO<sub>2</sub>)의 변화를 측정하기 위하여 CO/CO<sub>2</sub> 분석기 (Gas data PAQ, Gas data Ltd., UK)가 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 배경가스 (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Air, He)별 Hexane의 분해 특성

E-Beam 제어에 의한 VOC의 분해 메커니즘을 이해하기 위하여 고순도 He, Air, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>의 배경가스 조건에서 140 ppmC Hexane 반응기에 E-Beam을 조사하였다. 일반적으로 E-Beam 조사에 의하여 발생되어 빠르게 이동하는 전자들 (electrons, e<sup>-</sup>)은 배경가스에 흡수되어 공기를 이온화 (ionization)시키고 공기에 포함되어있는 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> 분자들을 여기 (excitation processes)시켜 라디칼, 이온, 전자 등을 형성한다. 이렇게 생성된 이온은 배경가스에 포함되어 있는 H<sub>2</sub>O와 반응하여 OH 라디칼과 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>를 생성한다. 또한 전자는 O<sub>2</sub>와 반응하여 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 또는 그 이온집단 (clustered ion)을 생성한다. 이와 같은 직접, 이온적 분해 과정 (ionic decomposition)을 통하여 최초로 생성된 라디칼은 OH, N, HO<sub>2</sub>, O, H 라디칼 등이며, 1차적으로 생성된 활성종들 (primary species)과 2차적으로 형성된 전자들 (secondary electrons)은 VOC와 매우 빠른 속도로 반응이 진행된다 (Chmielewski *et al.*, 2004). 이온화와 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>의 여기로 생성된 이온, 전자, 라디칼들은 다음과 같다.



He 배경가스 조건에서 Hexane의 분해효율은 다른

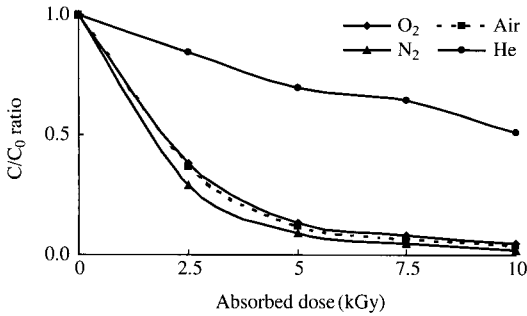


Fig. 2. Hexane decomposition ratio by background gas.

배경가스보다 낮았으나 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>와 Air 배경가스 조건에서는 그 분해효율이 비슷한 것을 확인할 수 있었다(그림 2). 상대적으로 안정한 He 배경가스 조건에서는 E-Beam에 의하여 발생된 전자들이 Hexane 분해에 직접적으로 영향을 미치지 못했기 때문에 Hexane의 낮은 분해효율이 나타났고(Kim, 2002) 기존에 연구된 바 있는 배경가스에 따른 E-Beam에 의한 Toluene의 분해특성(Kim, 2002)과도 유사한 경향을 확인할 수 있었다. 이에 반하여 다른 배경가스 조건에서는 배경가스에 포함되어 있는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>들이 E-Beam 가속기에 의하여 생성된 전자들과 반응하여 이온화가 이루어져 생성된 질소, 산소 라디칼과 이온, 전자들이 Hexane과 반응함으로써 He 배경가스 조건에서의 분해효율 보다 상대적으로 높은 분해효율을 보여주고 있다.

4가지 배경가스마다 140 ppmC Hexane을 E-Beam으로 조사하여 나타난 Hexane의 농도 전환율 값인 C/C<sub>0</sub>(C: 반응 후 농도, C<sub>0</sub>: 반응전 초기 농도)로 보면 흡수선량이 증가함에 따라 전체적으로 그 값이 감소하여 분해효율이 증가하는 경향을 보이며(그림 2) Toluene, Benzene의 방향족 VOC에 대한 연구결과(Kim, 2002; Hashimoto *et al.*, 2000)에서도 이와 비슷한 분해효율의 경향을 확인할 수 있었다. Air 배경가스 조건에서 흡수선량 증가에 따른 Hexane 분해에 의한 부산물 발생경향은 흡수선량이 증가할수록 Hexane의 분해효율이 증가하는 과정에서 부산물인 2-Hexanone, 3-Hexanone은 증가 후 감소하나 Acetone, Benzene 등의 생성율(mgC<sub>1</sub>/mgC<sub>0</sub>)이 꾸준히 증가되는 것을 볼 수 있었다(그림 3). 라디칼 반응 중 산소라디칼과 반응한 Hexane 부산물인 Acetone의

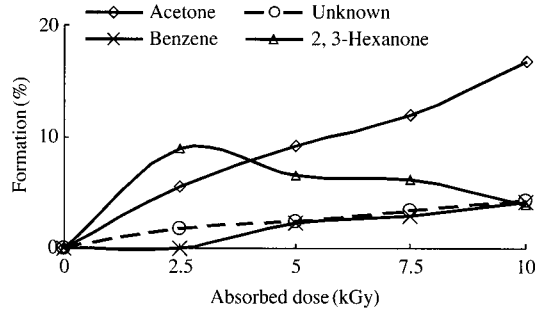


Fig. 3. By-product formation as a function of absorbed dose.

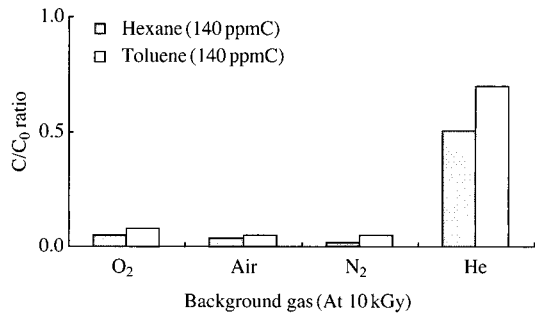
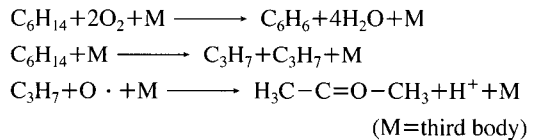


Fig. 4. Comparison of Hexane and Toluene decomposition by background gases.

생성메커니즘은 아래와 같고, 극히 미량으로 발생한 안정한 방향족계열의 Benzene이 생성된 것은 사슬형의 Hexane(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) 단일 결합(single bond)이 분해되면서 이중결합(double bond)으로 형성되는 과정에서 환형의 Benzene(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)이 형성된 것으로 사료된다. 아래의 M(third body)은 앞서 언급한 이온화와 여기 등으로 생성된 활성종들과 전자들을 의미한다.



대표적 지방족(aliphatic) VOC인 Hexane과 방향족(aromatic) VOC인 Toluene의 전자빔에 의한 제어 특성을 비교하고자, 기존의 동일 조건(140 ppmC, batch system)에서 연구된 바 있는 E-Beam에 의한 Toluene의 분해특성(Kim, 2002)과 비교하였고 4가지 배

경가스를 대상으로 0 kGy에서 10 kGy까지 5단계로 흡수선량을 변화시키며 E-Beam을 조사하였다(그림 4). 10 kGy의 흡수선량에서 Toluene과 Hexane의 농도 전환율을 비교한 결과 공통적으로 N<sub>2</sub> 배경가스일 때 가장 높은 분해효율이 나타났고, 나머지는 Air, O<sub>2</sub>, He 배경가스 순으로 분해효율이 높게 나타났다. 이는 배경가스에 포함된 질소성분이 높은 상태에서 질소 라디칼이 산소 라디칼 보다 VOC의 분해에 더 높은 기여를 한 것으로 사료된다.

### 3.2 농도별 Hexane의 분해 특성

140 ppmC, 300 ppmC, 600 ppmC Hexane의 전자빔 조사 후 농도 전환율(C/C<sub>0</sub>)은 흡수선량이 증가함에 따라 Hexane의 분해효율이 증가하는 경향을 보였다(그림 5). 흡수선량 2.5~10 kGy 범위에서는 Hexane의 농도가 낮을수록 분해효율이 높은 것으로 나타났고 각각의 농도 전환율은 140 ppmC (0.37~0.04),

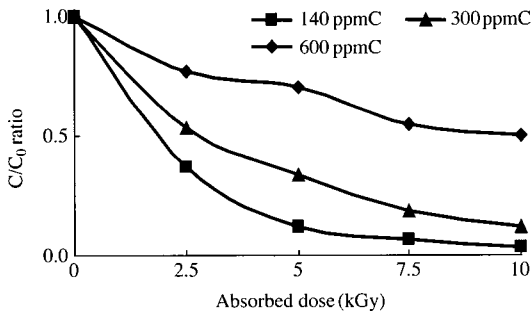


Fig. 5. Comparison of Hexane conversion (C/C<sub>0</sub>) by initial concentration.

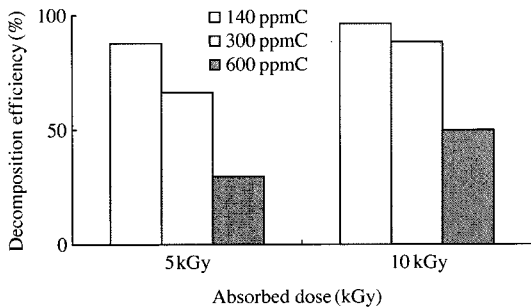


Fig. 6. Comparison of Hexane removal efficiency at 5 kGy and 10 kGy.

300 ppmC (0.53~0.12), 600 ppmC (0.77~0.50) 순으로 높게 나타났다. 이는 E-Beam의 사용이 저농도의 VOCs 제어에 효과적으로 적용이 가능했던 기존 연구결과(Hirota *et al.*, 1995; Paur and Shikarski, 1992) 와도 일치하고 있다.

### 3.3 Hexane의 분해에 의한 부산물 생성 특성

E-Beam에 의하여 분해된 Hexane의 부산물로는 미분해 Hexane과 극미량의 2-Hexanone, 3-Hexanone, Acetone, Benzene 등이 정성적으로 확인되었으며, 실험 과정 중 분해효율과 관련이 있는 CO 및 CO<sub>2</sub>가 발생하였다. CO 발생농도는 높은 흡수선량일수록 증가하였고, 저선량에서는 세 가지 농도의 Hexane에서 CO가 유사하게 발생되었으며 그 범위는 약 30~60 ppm이었으나 높은 흡수선량(7.5~10 kGy)에서는 CO 발생 경향이 달라짐을 확인할 수 있었다(그림 7). CO<sub>2</sub> 발생 농도는 50~100 ppm 범위로 뚜렷한 발생 농도의 증가를 보이지는 않으나 저농도 Hexane에서 상대적으로 높게 발생되었으며, 이를 통해 저농

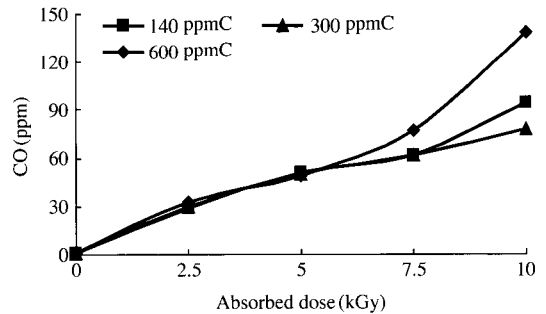


Fig. 7. Formation trends of CO concentration.

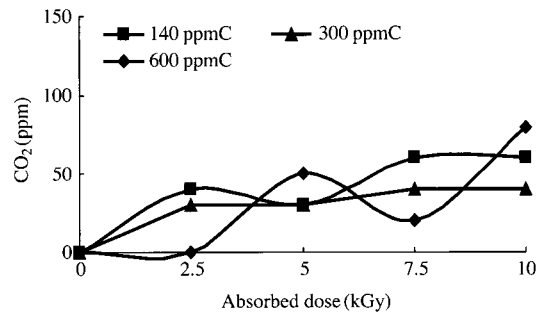


Fig. 8. Formation trends of CO<sub>2</sub> concentration.

도에서의 분해효율이 더 높은 것을 간접적으로 판단할 수 있었다(그림 8). 그러나 E-Beam 제어공정은 열적산화, 촉매산화 등의 다른 제어기술과 달리 VOCs가 산화작용 및 라디칼, 전자, 이온 등에 의하여 에어로졸 등의 다른 형태로 전환되었기 때문에 CO, CO<sub>2</sub>의 발생 경향이 뚜렷하지 못한 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 배경가스(O<sub>2</sub>, Air, N<sub>2</sub>, He)에 따른 Hexane의 제어효율 및 부산물(by-products) 생성을 통하여 Hexane의 분해 특성을 연구하였다.

첫째, 배경가스의 종류에 상관없이 흡수선량(0~10 kGy)이 증가함에 따라 Hexane의 농도전환율은 감소하여 분해효율은 증가하였고, 흡수선량 10 kGy에서 Hexane 140 ppmC 농도의 분해효율은 N<sub>2</sub>(98.3%), Air(96.4%), O<sub>2</sub>(95.2%), He(49.1%) 순으로 높게 나타났다.

둘째, 전자빔을 이용한 Hexane의 분해는 동일 조건에서 수행된 Toluene의 분해와 비슷한 특성을 보였고, Hexane의 분해효율이 Toluene보다 높은 경향을 나타냈다.

셋째, 농도별 Hexane의 분해효율은 농도가 낮을수록 높은 것을 확인할 수 있었고, 10 kGy에서 600 ppmC, 300 ppmC, 140 ppmC의 분해효율은 각각 49.9%, 88.3%, 96.4%로 나타났다.

넷째, 전자빔을 이용한 Hexane 제어에 의하여 생성된 부산물의 종류는 Acetone, Benzene, 2-Hexanone, 3-Hexanone 등이다. 이 중 Acetone, Benzene은 배경가스에 상관없이 흡수선량이 증가할수록 증가하였으며, 2-Hexanone, 3-Hexanone은 흡수선량 증가에 따라 증가(2.5 kGy) 후 감소(5~10 kGy)하는 경향을 나타냈다.

향후 연구에서는 현장의 제어조건에 가까운 연속 흐름식(turbulent flow) Hexane의 분해특성 및 제어 인자 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 “원자력연구기반확충사업”으로 지원받은 과제이며 E-Beam 가속기 사용에

협조해주신 EB tech(주)에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 김조천, 이기완, 김기준(2000) 전자빔 공정을 이용한 VOCs의 분해특성 연구, 한국환경기술학회지, 1(3), 289-296.
- 박강남, 김기준, 김조천, 선우영, 송희남(2005) EBeam-촉매 Coupling을 이용한 톨루엔 제어 특성 연구, 한국 대기환경학회지, 21(6), 667-673.
- 원양수, 한도홍, 박완식, Tatiana Stuchinskaya, 이홍승(2001) 전자빔을 이용한 흐름반응기에서 Trichloroethylene/Air 분해, 한국대기환경학회지, 17(1), 97-104.
- 한국환경사회정책연구소(2001) 서울시 휘발성 유기화합물(VOCs) 발생 현황 및 저감대책 방안, R-2001-1202, 2001(2), 73-82.
- Chmielewski, A.G., Y.X. Sun, S. Büka, and Z. Zimek(2004) Chlorinated aliphatic and aromatic VOC decomposition in air mixture by using electron beam irradiation Radiation Physics and Chemistry, 71(1-2), 435-438.
- Hashimoto, S., T. Hakoda, K. Hirata, and H. Arai(2000) Low energy electron beam treatment of VOCs, Radiation Physics and Chemistry, 57(3-6), 485-488.
- Hirota, K., H. Mätzing, H.R. Paur, and K. Woletz(1995) Analyses of products formed by electron beam treatment of VOC/Air mixtures, Radiation Physics and Chemistry, 45(4), 649-655.
- Hirota, K., T. Hakoda, H. Arai, and S. Hashimoto(2002) Electron-beam decomposition of vaporized VOCs in air, Radiation Physics and Chemistry, 65(4-5), 415-421.
- Kim, K.J., J.C. Kim, J.K. Kim, and Y. Sunwoo(2005) Development of hybrid technology using E-beam and catalyst for aromatic VOCs control, Radiation Physics and Chemistry, 73(2), 85-90.
- Kim, J.C.(2002) Factors affecting aromatic VOC removal by electron beam treatment, Radiation Physics and Chemistry, 65(4-5), 429-435.
- Licki J., A.G. Chmielewski, E. Iller, Z. Zimek, J. Mazurek, and L. Sobolewski(2003) Electron-beam flue-gas treatment for multicomponent air-pollution control, Applied Energy, 75(3-4), 145-154.
- Matsuda, K. and S. Nagai(1991) Studies on the radiation-induced coloration mechanism of the cellulose triacetate film dosimeter. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 42, 1215-1222.

Paur, H.R. and W. Shikarski (1992) Electron Beam Induced Purification of Industrial Emissions, IAEA-SM-325, 93-104.

Vineet, K.G. and N. Verma (2002) Removal of volatile organ-

ic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption, Chemical Engineering Science, 57 (14), 2679-2696.