

## 감마선 조사에 의한 hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine(RDX)의 분해

### Decomposition of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by Gamma Ray Irradiation

이병진<sup>1,\*</sup> · 이면주<sup>1</sup> · 김유리<sup>2</sup>

Lee, Byungjin<sup>1,\*</sup> · Lee, Myunjoo<sup>1</sup> · Kim Yuri<sup>2</sup>

1 한국원자력연구소 방사선이용연구부

2 이비테크(주)

(2004년 8월 9일 논문 접수: 2004년 10월 19일 최종 수정논문 채택)

#### Abstract

The purpose of this study was to evaluate the potential of a gamma ray irradiation to decompose hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) in an aqueous solution. The decomposition reaction of RDX by gamma ray irradiation was a first-order kinetic over the applied initial concentrations (10-40mg/L). The dose constant was strongly dependent on the initial concentration of the RDX. The removal of RDX was more efficient at pH below 3 and at pH above 11 than at neutral pH (pH 5-9). The required irradiation dose to remove 99% of the RDX (40mg/L) was 4, 8 and 1 kGy, at pH 2, 7 and 13, respectively. The dose constant was increased by two folds and over twelve folds at pH 2 and 13, respectively, when compared with that at pH 7. When an irradiation dose of 20 kGy was applied, the removal efficiencies of TOC were 80, 57 and 91% at pH 2, 7 and 13, respectively. Ammonia and nitrate were detected as the main nitrogen byproducts of RDX and formic acid was detected as an organic byproduct. The results showed that a gamma ray irradiation was an attractive method for the decomposition of RDX in an aqueous solution and it was found that a strong alkaline pH over 12 should be applied to the decomposition reaction of RDX.

**Key words:** explosive, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), gamma ray irradiation, advanced oxidation process (AOP), byproducts

**주제어:** 폭발물질, 감마선 조사, 고급산화법, 분해산물

#### 1. 서론

Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine(RDX)는 2,4,6-

trinitrotoluene(TNT)과 octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine(HMX)과 같이 니트로기를 포함하는 폭발성 물질로 재래식 무기나 핵무기 그리고 기타 산업용 폭발물 등의 주원료로 널리 사용되어져 왔다.

\*Corresponding author. Tel: +82-42-868-2333. FAX: +82-42-868-2292. E-mail: bilee70@hotmail.com (Lee, B.J.)

RDX는 매우 안정한 물질로 자연환경에서의 분해도가 낮으며, 미생물에 대한 독성과 유전자 변이성 또는 돌연변이를 유발한다(McLellan et al., 1998; Yinon, 1990; Bier et al., 1999). 따라서 미국 EPA (US Environmental Protection Agency)에서는 RDX를 TNT와 더불어 Class C의 발암가능성 물질로 규정하고 있으며, RDX에 대한 환경기준(ambient criteria)은 0.3mg/L, 음용수기준(drinking water criteria)은 0.035 mg/L 이하로 권고하고 있다(McLellan et al., 1998, Etnier and Hartley, 1990).

과거 폭발성 물질을 함유한 폐수나 폐기물들은 특정 지역에 매립하거나 소각에 의하여 처분하여왔다(Byrd and Humphreys, 1993; Zoh and Stenstrom, 2002). 그러나 이러한 방법들은 생태계에 심각한 해를 끼칠 우려가 있으며, 실제로 미국과 독일에서는 이들 매립지역 인근의 토양이나 하천, 지하수 등에서 폭발성 물질과 이들의 분해산물들이 높은 농도로 검출되고 있는 것으로 보고된 바 있다(Spalding and Fulton, 1988). 국내의 경우에는 아직까지 폭발물질에 의한 토양이나 하천, 지하수 등의 오염상태는 보고된 바 없지만 폭발성 물질의 심각한 위해성을 고려할 때 폭발성 물질을 함유한 폐수나 이에 오염된 토양 및 하천, 지하수를 정화할 수 있는 처리기술의 축적이 요구된다고 할 수 있다.

현재까지 폭발성 물질을 함유한 폐수의 처리나 이들에 의하여 오염된 토양 및 지하수의 복원은 주로 생물학적 처리법과 활성탄 흡착법 그리고 고온소각법에 의존하여왔다. 그러나 생물학적 처리법은 이들 물질을 분해하는 데 매우 오랜 시간이 소요되며, 생물학적 처리만으로는 폭발성물질을 완전히 광물화하는 것이 어려운 것으로 보고되고 있다(Freedman and Sutherland, 1998; Coleman et al., 1998; Ronen and Brenner, 1998). 활성탄 흡착법은 처리 후 많은 양의 폐활성탄이 또 다른 폐기물로 발생하며, 이러한 폭발성물질을 흡착한 폐활성탄은 폭발위험성 때문에 열에 의한 재생을 할 수 없고, 폐기물로 처리되어야 한다(Patterson et al., 1976; Heilmann et al., 1996). 고온소각법은 폭발성 물질을 함유한 폐수와 이에 오염된 토양과 지하수의 처리에 가장 일반적으로 사용되는 방법이나 운전비용이 매우 크며, 소각 후 재(ash)의 처리, 소각시 시안(CN<sup>-</sup>)과 NO<sub>x</sub>와 같은 대기 오염물질

을 방출 등에 따른 일반인들의 부정적인 인식 등이 큰 문제점으로 지적되고 있다(Zoh and Stenstrom, 2002; Li et al., 1997). 그러므로 보다 경제적이면서 환경친화적인 처리방법의 개발이 절실히 요구된다고 할 수 있다.

최근 들어 이러한 요구와 맞추어 RDX, HMX, TNT 등의 폭발성물질 분해를 위한 고급산화기법의 적용가능성 검토에 관한 연구들이 많이 진행되고 있다(Bier et al., 1999; Zoh and Stenstrom, 2002; Bose et al., 1998; Li et al., 1997). 그러나 그들의 연구에서 적용한 고급산화기법은 펜톤산화와 과산화수소수, UV 그리고 오존 등을 조합한 공정에 국한되었으며, 감마선이나 전자선과 같은 방사선을 이용한 폭발물질의 분해에 관한 연구는 아직까지 보고된 바 없다.

본 연구에서는 수용액상에서 RDX 분해를 위한 감마선 조사법의 적용가능성을 타진하고자 하였다. 이에 RDX의 초기 농도변화에 따른 분해반응의 kinetic을 조사하였고, 강염기성 조건에서 RDX 특성변화와 감마선 조사 시 시료의 pH가 RDX 분해에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 조사량 증가에 따른 RDX의 분해 및 광물화에 대한 영향을 조사하였고, 감마선 조사에 의한 RDX 분해과정에서 생성되는 유기 또는 무기물질을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 RDX(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>)는 A 연구소에서 제공하였다. RDX의 용해도는 20°C에서 약 60 mg/L(Gorontzy et al., 1994)이므로 본 연구에서는 RDX 시료를 40mg/L로 제조한 후 이를 희석하여 사용하였다. Reagent grade의 황산, 염산 그리고 가성소다는 Junsei Co. Ltd(Japan)에서 구입하였으며, 시료의 pH 조정에 사용하였다.

### 2.2. 감마선 조사

RDX 분해를 위한 감마선 조사는 고준위 <sup>60</sup>Co source(AECL IR-79, Canada)를 이용하여 상온(20°C)에서 수행하였으며, 이 때 <sup>60</sup>Co source의 방사능은 200,000 Ci이었다. 조사에 사용한 시료는 125mL 유리병에 준비된 시료를 완전히 채운 후 실험에 사용

하였으며, 조사 시간은 1시간으로 고정하였다. 조사 시 시료의 pH는 1~13으로, 조사량은 1~20kGy로 각각 달리 적용하였으며, 용존산소의 농도는 4.4~4.7mg/L로 고정하였다.

## 2.3. 분석

### 2.3.1. RDX 및 유기산 분석

RDX는 HPLC(Hewlett Packard 1050 Series)를 이용하여 검출기 파장 254nm에서 측정하였다. 시료를 투입하기 전 모든 시료는 acetonitrile로 1:1 혼합한 후 Acrodisk-13 0.2 $\mu$ m syringe microfilter(Gelman Sciences, Ann Arbor, MI)로 여과하여 사용하였다. 컬럼은 C18 5 $\mu$ m reversed-phase column(ZORBAX SB-C18, Agilent Tech., Santa Clarita, CA)을 이용하였으며, 이 때 이동용매는 50% methanol, 0.3mL/min을 적용하였다. 시료의 주입은 autosampler를 이용하여 20 $\mu$ L를 주입하였고, RDX peak는 7.3분에서 7.9분 사이에서 검출되는 것으로 나타났다.

감마선 조사에 의한 RDX의 분해산물 중 유기산의 분석은 HPLC를 이용하였고, 이 때 검출파장은 205, 210 그리고 214nm이었으며, 이동용매는 0.1% phosphoric acid, 유속 0.5mL/min을 적용하였다. 유기산 분석에 사용한 컬럼은 carbohydrate column(C-610H, Supelcogel, Bellefonte, PA)이었고, 시료의 주입은 autosampler를 이용하여 20 $\mu$ L를 주입하였으며, 모든 시료는 분석 전에 pH를 2 이하로 낮추어 사용하였다.

### 2.3.2. GC/MS/EI 분석

RDX의 분해산물 중 유기산 외에 생성될 수 있는 유기분해산물을 검출하기 위하여 조사된 시료를 대상으로 GC/MS/EI(Gas Chromatography/Mass Spectrometry/Electron Ionization) 분석을 수행하였다. 분석에 앞서 시료 내 유기물들은 dichloromethane (optima-grade, Fisher Scientific, Pittsburgh, PA)에 의하여 추출되어졌다. 추출과정은 우선 1,000mL의 시료를 함유한 accelerated one-step extractor(Pyrex, Corning, NY)에 dichloromethane 100mL를 주입하여 수욕상 80°C에서 6시간 동안 용매를 순환시키면서 유기물질을 추출하였고, 추출이 끝난 후 dichloromethane 용매

를 열을 이용하여 1~5mL로 농축하였다. 또한 이를 99.999% 헬륨가스를 사용하여 최종부피를 0.5mL로 농축하였다. 이 과정을 통하여 시료는 2000 배 농축되어졌다.

추출 후 농축된 시료는 GC/MS/EI(Saturn 2000, Varian, Walnut Creek, CA)를 이용하여 분석되어졌다. GC/MS/EI의 운전조건 중 electron energy는 70eV, source temperature는 270°C 그리고 scan speed는 45~600amu에서 1s/scan이었다. 또한 컬럼은 30-m CP-Sil8 low bleed MS fused silica column(0.25mm I.D., 25 $\mu$ m film thickness, Varian, Walnut Creek, CA)을 사용하였으며, 컬럼의 온도 조건은 50°C에서 2분간 유지한 후 10°C/min의 속도로 300°C까지 상승시킨 후 3분간 유지하였다. 이동가스는 헬륨을 사용하였고, 유량은 0.9mL/min이었다.

### 2.3.3. TOC 및 질소성분 분석

TOC(Total Organic Carbon)의 분석은 Shimadzu Model 5000A TOC analyzer를 이용하여 분석하였고, 총질소, 유기성 질소 및 무기성 질소성분들은 Standard Methods(APHA and AWWA, 1998)에 의거하여 분석하였다. 무기성 질소성분 중 암모니아는 염기성 pH에서 휘발하는 특성을 지닌다. 이에 시료에 염기성 pH를 적용한 경우에는 암모니아성 질소성분의 보다 정확한 측정을 위하여 독립된 실험을 하였다. RDX 용액 40mL를 함유한 45mL vial에 각 pH 별 미리 정해진 NaOH 양을 주입한 후 즉시 teflon/silicone septa가 장착된 open top cap으로 밀봉하고, 이를 감마선 조사하였다. 조사 후 시료는 needle이 장착된 syringe로 cap의 septa를 통해 황산을 주입함으로써 산성화하였고, 이를 대상으로 암모니아를 분석하였다.

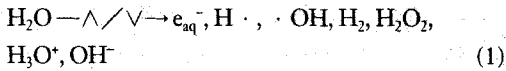
이 외 시료의 UV 흡수 특성 변화는 Varian Model Cary 50 Conc로 측정하였고, pH는 Orion Model 8102 pH electrode가 장착된 Orion Model 720A pH/ISE meter로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 메카니즘 및 kinetics

방사성 원자의 붕괴 시 핵으로부터 방출되는 고에너지 전이방사선은 알파( $\alpha$ )선, 베타( $\beta$ )선 그리고 감

마(γ)선 등이 있다. 이 중 에너지 파형이면서 가장 강력한 감마선은 수증 또는 토양에 존재하는 오염물질을 분해하는 데 매우 효과적인 것으로 알려져 있다 (Yoon et al., 2002; Curry and Micher, 1999; Micher et al., 1993; Getoff, 1999). 감마선이 수용액에 조사될 때 물의 수화학적 분해에 의하여 식 (1)과 같이 반응성이 매우 강한 수용성 전자( $e_{aq}^-$ ), 수소 라디칼( $H\cdot$ ) 그리고 OH 라디칼( $\cdot OH$ ) 등의 이온성 물질과 과산화수소( $H_2O_2$ ) 및 수소( $H_2$ ) 등의 분자들이 생성된다.



감마선 조사에 의한 이들의 생성량은 흡수된 에너지 100eV 당 생성되거나 소멸된 분자의 물수를 나타내는 G value로 표시하는데, 중성 pH 범위(pH 5~8)에서 이들의 G value는  $e_{aq}^-$ ,  $H\cdot$  그리고  $\cdot OH$ 에 대해서는 각각 2.6, 0.6 그리고 2.7이며,  $H_2O_2$ 와  $H_2$ 에 대해서는 각각 0.7, 0.45인 것으로 보고되고 있다 (Buxton et al., 1983). 또한 이 중  $e_{aq}^-$ ,  $H\cdot$ ,  $\cdot OH$  등의 산화환원 전위차는 각각 -2.9eV, -2.3eV, 2.7eV로, G value와 반응성을 고려할 때 수용액상의 유기 오염물질 분해에 직접적으로 관여하는 물질은  $e_{aq}^-$ ,  $H\cdot$  그리고  $\cdot OH$  등임을 알 수 있다.

이들 중  $e_{aq}^-$ 는 매우 강력한 환원제로써 중화반응(neutralization reaction)이나 오염물질 분자에 전자를 이동시켜 오염물질 분자를 해리하는 반응(dissociative electron-attachment reaction)을 유도한다. 이러한 반응의 대표적인 예로는 할로젠화합물의 탈 할로젠화 반응이 있다.  $H\cdot$  역시 환원반응으로 오염물질 제거에 관여하는데, 이는 수소첨가반응(hydrogen addition) 및 탈수소반응(hydrogen abstraction)의 두 가지 제거경로에 의한다. 유기오염물질과의 반응속도가 매우 높은  $\cdot OH$ 은 유기물질에의 첨가 반응, 탈수소화 반응, 전자전이(electron transfer), 라디칼 재결합(radical recombination) 반응 등으로 오염물질의 분해반응을 일으킨다.

감마선 조사에 의한 대부분의 오염물질 분해반응은 조사량이 증가함에 따라 오염물질의 농도가 기하급수적으로 감소하는 것으로 나타나며, 이는 식 (2)

와 같이 유사일차속도 반응식으로 표현된다 (Kurucz et al., 2002; Mincher and Curry, 2000).

$$C = C_0 e^{-dD} \quad (2)$$

여기에서  $C$ 는 조사 후 대상물질의 농도,  $C_0$ 는 조사 전 대상물질의 농도,  $d$ 는 조사량 단위의 역수형태 단위를 같은 dose constant 그리고  $D$ 는 농도  $C_0$ 를 농도  $C$ 로 낮추는 데 요구되는 조사량을 의미한다. Dose constant로 불려지는 지수 항목은 조사량 증가에 따른 오염물질 분해속도를 표현하는 데 이용되며, 이것은 시간에 대하여 표현되는 유사일차반응속도와 유사하다고 할 수 있다. 또한 dose constant는 오염물질 및 용매의 특성에 크게 영향을 받으며, 다양한 조건에서 오염물질의 분해속도를 비교하는 데 매우 유용하게 이용된다. Dose constant는 식 (2)를 변형한 식 (3)에 의하여 실험적으로 구할 수 있다.

$$-\ln \left[ \frac{C}{C_0} \right] = d \cdot D \quad (3)$$

감마선 조사에 의한 RDX 분해 시 RDX 초기 농도 변화가 분해 효율 및 반응속도에 미치는 영향을 파악하고, 분해반응의 kinetic를 조사하기 위한 일련의 실험을 수행하였다. 이 때 RDX 초기 농도는 10, 20, 30, 40mg/L로 각각 달리 적용하였고, 조사 전 RDX 시료의 pH는 중성 부근(pH ≈ 7)이었다.

Fig. 1에 RDX 초기 농도를 각각 달리 적용하였을 때 조사량 증가에 따른 RDX 제거효율을 나타내었다. 이에 의하면 RDX는 감마선 조사에 의하여 매우 쉽게 분해되며, 초기 농도가 낮을수록 더 빠르게 제거되는 것으로 나타났다. 90%의 RDX를 제거하는 데 요구되는 조사량은 RDX 초기 농도가 10, 20, 30, 40mg/L일 때 각각 2.5, 3.5, 4.3, 5.0kGy인 것으로 조사되었다.

조사량 증가에 따른 RDX 제거 양상을 Fig. 1의 자료와 식 (3)에 의하여 plot한 결과 Fig. 2에서와 같이 RDX 제거분율의 자연로그값과 조사량과의 관계가 초기농도의 변화에 관계없이 직선으로 나타났으며, RDX의 초기 농도별 dose constant는 0.4700~0.9188  $kGy^{-1}$  범위로 초기 농도가 낮을수록 dose constant는 증가하는 것으로 나타났다(Table 1). 이 때 회귀직선

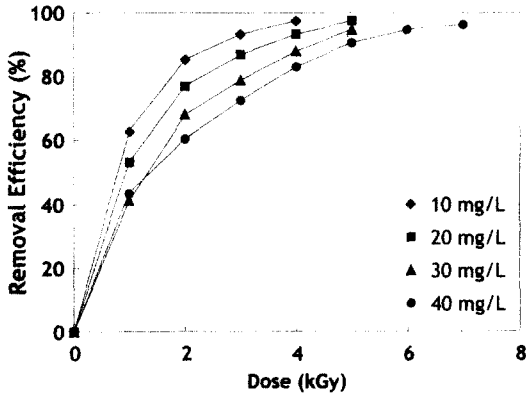


Fig. 1. The removal efficiency of RDX at different initial concentrations with an increasing irradiation dose (initial pH  $\approx$  7, DO = 4.7mg/L).

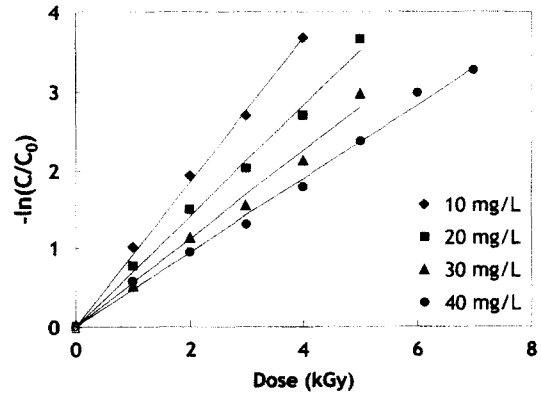


Fig. 2. The dependency of an initial RDX concentration on the decomposition of RDX by a gamma ray irradiation (initial pH  $\approx$  7, DO = 4.7mg/L).

Table 1. Dose constants for the decomposition of RDX at different initial concentrations

Initial concentration (mg/L)	Dose constant (d) (kGy <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	0.9188	0.998
20	0.7046	0.994
30	0.5605	0.990
40	0.4700	0.994

의 R<sup>2</sup>은 모두 0.99 이상의 상관성을 가지므로 감마선 조사에 의한 RDX의 제거반응이 식 (2)에서와 같이 유사일차속도 반응식을 따르는 것으로 평가할 수 있었다. 또한 RDX의 초기농도와 dose constant의 관계는 power function( $d = 2.839 C_0^{-0.4797}$ , R<sup>2</sup> = 0.9867)으로 표현되는 것으로 나타났는데, 본 연구결과와 같이 오염물질의 초기농도와 dose constant의 관계가 power function으로 표현되는 것은 감마선 조사에 의한 PCBs(polychlorinated biphenyls)의 분해에 관한 연구(Mincher et al., 1993)에서도 찾아볼 수 있었다.

### 3. 2. 시료의 초기 pH에 의한 영향

#### 3. 2. 1. pH 변화에 따른 RDX의 특성 변화

Heilmann(1996)은 RDX가 50°C의 고온과 pH 11 이상의 염기성 조건에서 시간이 경과됨에 따라 서서히 가수분해됨을 보고한 바 있다. 이에 감마선 조사 전 시료의 pH를 염기성으로 조정할 경우에 RDX의

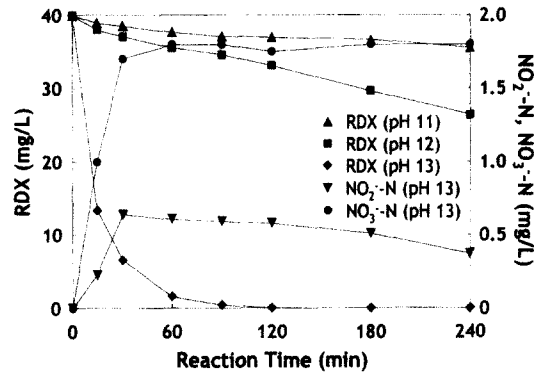


Fig. 3. The removal of RDX and the formations of nitrite/nitrate nitrogen with a reaction time at alkaline pH.

특성변화를 관찰하였다. Fig. 3은 상온에서 NaOH를 사용하여 시료의 pH를 각각 11, 12, 13으로 조정하였을 경우에 반응시간 경과에 따른 RDX의 농도변화와 시료의 pH를 13으로 조정하였을 경우에 반응시간 경과에 따른 NO<sub>2</sub>-N와 NO<sub>3</sub>-N의 농도변화를 측정 한 결과이다. 이에 의하면 시료의 pH를 염기성으로 조정하였을 경우 RDX는 반응시간이 경과됨에 따라 감소하는 것으로 나타났으며, pH가 높을수록 RDX의 제거는 빠른 속도로 진행되는 것으로 나타났다. 특히 pH 13을 적용하였을 때에 RDX는 반응시간 15분 경과 후에 약 66.7%가 제거되었으며, 120분 경과 후에는 완전히 제거되는 것으로 조사되었다. 또한 질소성분 중 아질산성 질소는 반응개시 후 30분 내에

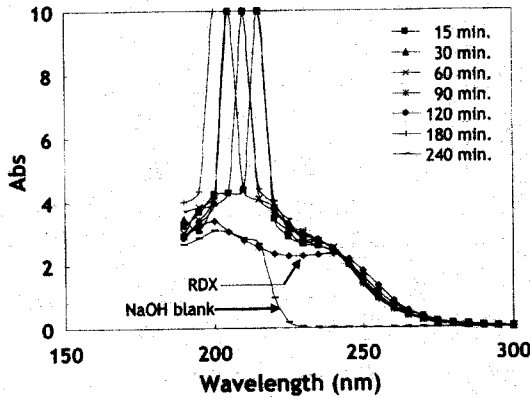


Fig. 4. The change of UV absorbance with a reaction time at pH 13.

0.64mg/L로 증가한 후 서서히 감소하였고, 질산성 질소는 반응개시 후 60분 내에 1.8mg/L로 증가한 후 60분 이상에서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 질소성분의 증가는 강알칼리성 조건에서 RDX의 가수분해에 의한 nitro group 탈리에 의해서 생성된 것으로 사료되었다. 또한 시료의 TOC를 분석한 결과 TOC는 반응시간이 경과됨에 따라 농도변화가 전혀 없는 것으로 조사되었는데, 이는 혐기성 조건에서 가수분해가 진행되기는 하지만 이의 정도가 RDX를 완전히 광물화하는 데는 이르지 못하기 때문인 것으로 사료되었다(data 생략). Heilmann(1996)의 연구에 의하면 강알칼리성 조건에서 RDX의 가수분해로부터 생성되는 유기물질은 formic acid와 formaldehyde 등으로 보고된 바 있다. 이 중 formaldehyde는 RDX 원 물질보다 독성이 더 크며(LD<sub>50</sub>, Rat(mg/kg) : RDX(59), formaldehyde(42)), Class B의 발암가능성 물질로 분류되고 있다(LaGrena et al., 1994; Sweer, 1987). 따라서 강알칼리성 조건에서 가수분해에 의하여 RDX가 완전히 제거되었다 하더라도 formaldehyde와 같은 유기성 분해산물을 처리하기 위한 후속 공정이 반드시 추가로 적용되어야 할 것으로 사료되었다.

Fig. 4에 시료의 pH를 13으로 조정하였을 때 반응시간 경과에 따른 UV 흡광도 변화를 나타내었다. 이에 의하면 시료의 pH를 13으로 상승시켰을 경우 195~245nm 범위의 파장에서 흡광도가 전체적으로 증가하는 것으로 나타났고, 특히 195~220nm 범위의 흡광도가 매우 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는

RDX의 가수분해에 의하여 생성된 부산물들이 195~220nm 범위의 파장을 매우 쉽게 흡수하는 물질이기 때문인 것으로 사료되었다. 그러나 본 연구에서는 이러한 물질들의 규명은 수행하지 않았다. 또한 245~275nm 범위에서의 흡광도는 시간이 경과됨에 따라 서서히 감소하는 것으로 나타났다.

### 3.2.2. 감마선 조사 시 시료의 pH 변화에 따른 RDX의 제거

감마선 조사에 의한 물의 수화학적 분해에 의하여 생성되는 반응성 이온종들의 G value는 pH 5~8 범위에서는 일정하지만, pH가 4 이하로 감소할 경우 ·OH의 G value는 소폭 증가하고, H·의 G value는 크게 증가하며, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>의 G value는 급격하게 감소한다. 또한 pH가 10 이상으로 증가할 경우에는 ·OH과 H·의 G value는 급격하게 감소하며, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>의 G value는 증가한다. pH 2에서 ·OH, H·, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>에 대한 G value는 각각 2.9, 3.05, 0.3이며, pH 13에서 ·OH, H·, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>에 대한 G value는 각각 0.20, 0, 3.2인 것으로 보고된 바 있다(Getoff, 1999). 따라서 처리하고자 하는 대상물질이 ·OH/H·에 의하여 쉽게 분해되는 물질인 경우에는 감마선 조사에 의한 처리시 3 이하의 산성 pH를 적용하고, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>에 의하여 쉽게 분해되는 물질인 경우에는 처리시 10 이상의 혐기성 pH를 적용하는 것이 타당할 것으로 사료되었다.

이에 감마선 조사에 의한 RDX 처리 시 시료의 pH 변화에 따른 RDX 및 TOC 제거효율 변화를 조사하고자 하였다. 이를 위하여 RDX 40mg/L를 함유한 시료를 대상으로 시료의 pH를 황산, 염산, 가성소다를 사용하여 각각 1~13으로 조정한 후 감마선 4kGy를 조사하였다. Fig. 5는 시료의 pH 변화에 따른 RDX 및 TOC의 농도변화를 normalization하여 나타낸 결과이다. 이에 의하면 황산으로 pH를 산성으로 조정하였을 경우에 RDX와 TOC의 제거는 중성 pH를 적용하였을 때 보다 효과적인 것으로 나타났다. 이는 산성 pH에서 ·OH과 H·의 G value가 증가하였고, 이들 이온종이 RDX 분해에 매우 효과적이기 때문인 것으로 사료되었다. 그러나 염산으로 pH를 산성으로 조정하였을 경우에는 ·OH와 H·의 G value가 증가함에도 불구하고 RDX와 TOC의 제거가 중성 pH를 적용하였을 때 보다 매우 효과적이지 못한 것으로 나

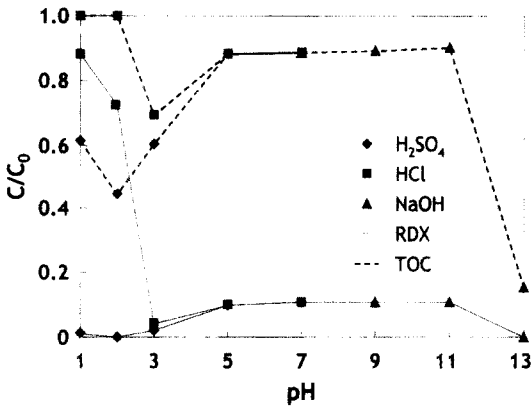


Fig. 5. The effects of the initial solution pH on the RDX removal and its mineralization ( $[RDX]_0 = 40\text{mg/L}$ ,  $DO = 4.4\text{mg/L}$ , irradiation dose = 4kGy).

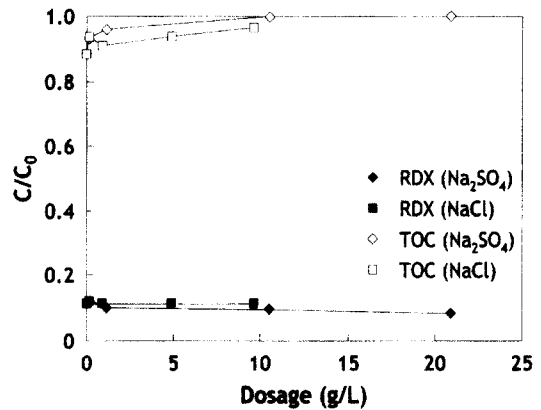
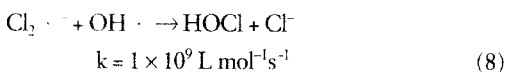
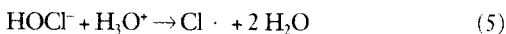
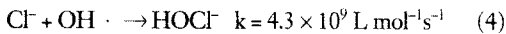


Fig. 6. The effects of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  on the RDX removal and its mineralization ( $[RDX]_0 = 40\text{mg/L}$ ,  $DO = 4.4\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$ , irradiation dose = 4kGy).

타났다. 이는 식 (4)~(8)에서와 같이 pH 3 이하의 산성 pH 조건에서 pH 조정제로 사용한 염산의  $\text{Cl}^-$ 과  $\cdot\text{OH}/\text{H}\cdot$  사이의 라디칼 반응(Buxton et al., 1983)에 의하여 설명되어질 수 있었다. 즉, 식 (4)~(6)의 라디칼 반응에 의하여  $\text{Cl}_2\cdot^-$  (dichlorine radical anion)이 생성되어지고,  $\text{Cl}_2\cdot^-$ 이 식 (7)과 (8)의 반응과 같이 RDX 및 TOC 분해에 이용되어야 할  $\cdot\text{OH}/\text{H}\cdot$ 을 소모하였기 때문인 것으로 사료되었다.



또한 pH 조정제로 사용된 황산과 염산의  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{Cl}^-$ 가 중성 pH에서는 감마선 조사에 의한 RDX 분해에 어떠한 영향을 미치는가를 파악하고자 하였다. 이에 RDX 시료의 pH를 각각 1, 2, 3, 5로 조정할 때 소모되는 황산과 염산의 양을 각각 측정하였고, 이에 함유된  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{Cl}^-$ 의 양을  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{NaCl}$ 로 환산하여 RDX 시료에 각각 투여하였다. 또한 이를 대상으로 감마선 4kGy를 조사하였고, 조사한 시료를 대상으로 RDX 및 TOC를 분석하였으며, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 이에 의하면 중성 pH에서는  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{Cl}^-$

이 RDX의 분해에 어떠한 영향도 미치지 않는 것으로 나타났으며, TOC의 경우에는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  또는  $\text{NaCl}$ 의 주입량이 증가함에 따라 TOC 잔류량이 조금씩 상승하는 것으로 나타났으나  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{Cl}^-$ 에 의한 차이는 미미한 것으로 나타났다. 따라서 이러한 결과를 종합해 볼 때 감마선 조사에 의한 RDX의 분해반응에 산성 pH를 조정할 경우에는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 사용하여 pH를 조정하는 것이 타당한 것으로 결론지을 수 있었다.

또한 시료의 pH를 11 이상의 강염기성으로 조정한 후 감마선을 조사하였을 경우에도 시료의 pH를 중성으로 조정한 후 감마선을 조사하였을 경우보다 RDX와 TOC 제거가 효과적인 것으로 나타났는데, 이는 강염기성 조건에서 유발되는 RDX의 가수분해(Heilmann et al., 1996)와 이 조건에서 감마선 조사 시  $e_{aq}^-$ 의 생성량 증가(Getoff, 1999) 등의 동시효과에 기인한 것으로 사료되었다.

### 3.3. 조사량 증가에 의한 영향

황산과 가성소다를 이용하여 pH를 각각 2, 7, 13으로 조정한 시료를 대상으로 RDX 분해에 대한 조사량 증가의 영향을 조사하였다. 이 때 적용된 조건은 RDX 농도 40mg/L, 조사량 1~20kGy이었고, 조사된 시료를 대상으로 RDX, TOC 그리고 RDX 분해과정에서 생성되는 유기 또는 무기성분의 분해산물을 측정하였다.

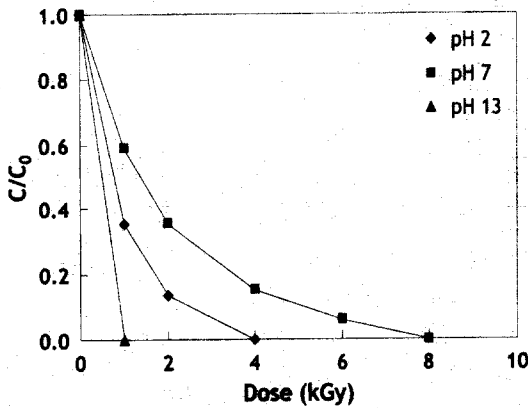


Fig. 7. RDX removal by an increment of the irradiation dose at pH 2, 7 and 13 ( $[RDX]_0 = 40\text{mg/L}$ ,  $DO = 4.4\text{mg/L}$ ).

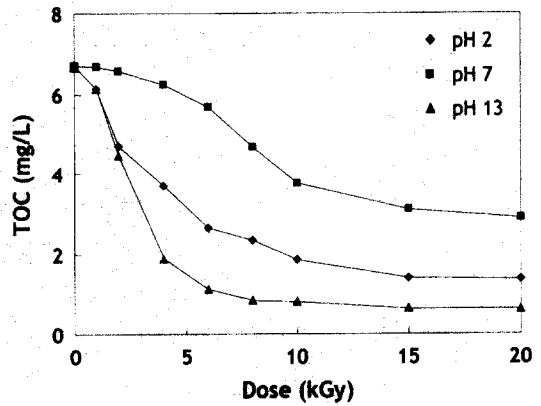


Fig. 8. TOC removal by an increment of the irradiation dose at pH 2, 7 and 13 ( $[RDX]_0 = 40\text{mg/L}$ ,  $DO = 4.4\text{mg/L}$ ).

### 3.3.1. RDX 분해와 TOC의 제거

pH 2, 7, 13의 조건에서 조사량 증가에 따른 RDX와 TOC 제거를 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 나타내었으며, RDX 제거에 따른 dose constant는 Table 2에 나타내었다. 이에 의하면 RDX는 적용된 pH 모두의 경우에서 조사량이 증가함에 따라 급격하게 감소하는 것으로 나타났으며, 99%의 RDX를 제거하기 위해서는 pH 2, 7, 13의 경우에 각각 4, 8, 1kGy의 조사량이 요구되는 것으로 조사되었다. 반응속도를 나타내는 dose constant는 pH 7을 적용하였을 때  $0.4703\text{ kGy}^{-1}$ 으로 가장 작았으며, pH 2와 13을 적용하였을 경우의 dose constant는 각각  $1.0086$ ,  $6.0552\text{ kGy}^{-1}$  이상으로 pH 7을 적용하였을 때의 dose constant에 비하여 각각 2.2배, 12.9배 이상 증가하는 것으로 조사되었다.

RDX의 광물화(mineralization)를 나타내는 TOC의 제거는 RDX 제거와 마찬가지로 pH 13을 적용하였을 때 가장 빠른 속도로 제거되었으며, pH 7을 적용하였을 때 가장 느린 속도로 제거되는 것으로 나타났다. 또한 pH 13을 적용하였을 때에는 10kGy를 조사하였을 경우 잔류 TOC 농도가  $0.78\text{mg/L}$ 로 91% 제거를

을 나타낸 반면, pH 2와 7을 적용하였을 때에는 20 kGy를 조사하여도 잔류 TOC 농도가 각각  $1.36$ ,  $2.90\text{ mg/L}$ 로 각각 80, 57%만의 TOC가 제거되는 것으로 나타났다.

### 3.3.2. 총질소제거와 무기성질소성분의 생성

감마선에 의한 RDX 분해 시 총질소와 유기성 질소의 제거 그리고 분해과정에서 발생하는 암모니아성 질소, 아질산성질소, 질산성 질소 등의 무기성 질소의 생성을 조사하였고, 총질소의 제거는 Fig. 9에, 유기성 질소의 제거와 무기성 질소의 생성은 Fig. 10에 각각 나타내었다. Fig. 9에 의하면 총질소는 조사량이 증가함에 따라 서서히 감소하는 것으로 나타났으며,

Table 2. Dose constant for the radiolysis of RDX at pH 2, 7 and 13

pH	Dose constant (d) ( $\text{kGy}^{-1}$ )	$R^2$
2	1.0086	0.999
7	0.4703	0.999
13	Over 6.0552	-

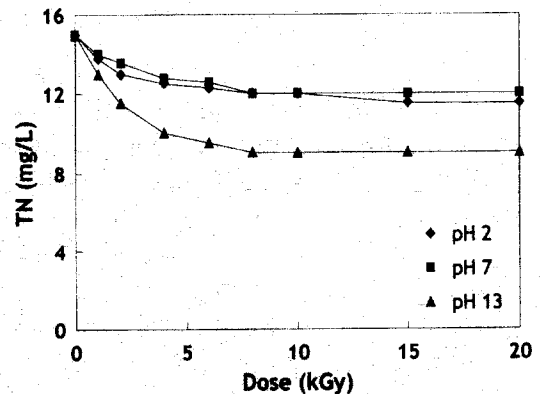


Fig. 9. The removal of the total nitrogen by an increment of the irradiation dose at ( $[RDX]_0 = 40\text{mg/L}$ ,  $DO = 4.4\text{mg/L}$ ).



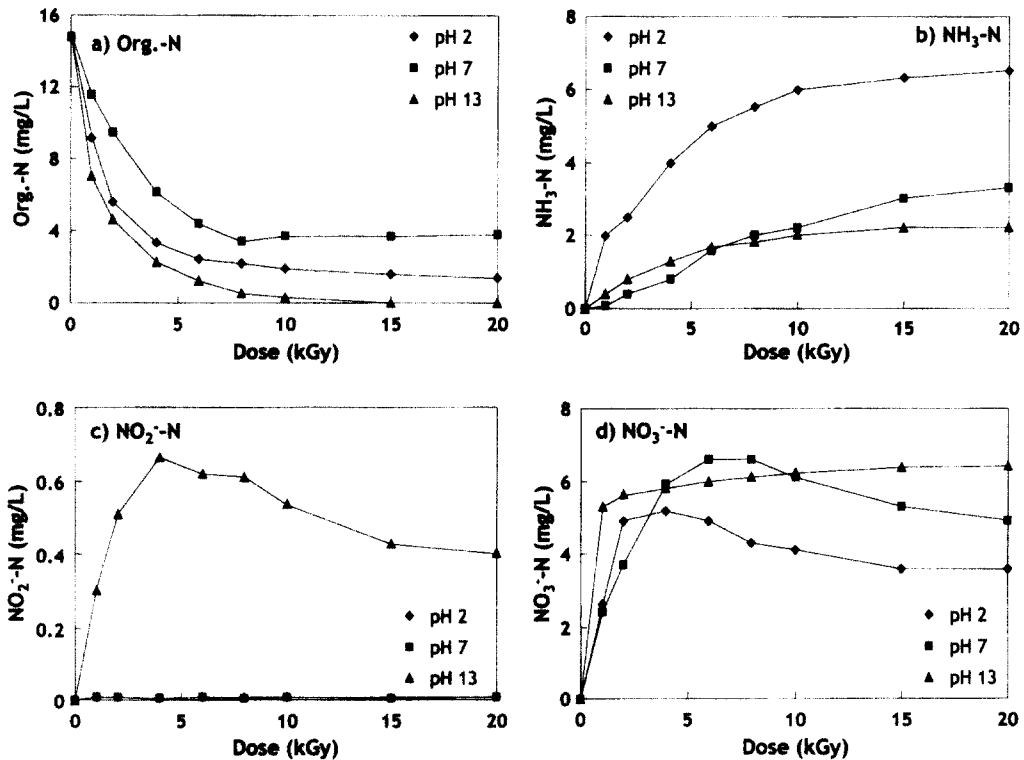


Fig. 10. The removal of organic nitrogen and the formation of NH<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N by an increment of the irradiation dose at pH 2, 7 and 13 ([RDX]<sub>0</sub> = 40mg/L, DO = 4.4mg/L).

총질소의 제거는 pH 13을 적용하였을 때 가장 효과적인 것으로 나타났다. 그러나 pH 2, 7, 13의 조건에서 20 kGy를 조사하여도 총질소는 각각 77, 80, 60%가 잔류하는 것으로 나타났다. 총질소의 제거는 RDX에 함유된 질소성분이 분해과정 중에 질소가스로 전환된 후 공기중으로 방출되어 제거된 것으로 사료되며, pH 13을 적용하였을 때 총질소의 제거가 가장 효과적인 것은 감마선 조사에 의한 효과와 강염기성 조건에서의 가수분해 효과가 동시에 발생하여 -N=N- 결합을 포함하고 있는 azo-dye의 가수분해(Zollinger, 1991)와 -N-N- 결합을 포함하고 있는 RDX의 가수분해(Heilmann et al., 1996)에 관한 연구에서도 보고된 바와 같이 질소성분이 질소가스 뿐만 아니라 아산화질소(N<sub>2</sub>O)가스로도 전환되어 제거되었기 때문인 것으로 사료되었다.

유기성 질소의 제거는 TOC 제거 경향과 유사한 경향을 나타내었으며, pH 13을 적용하였을 때에는 약 10kGy 이상의 조사량에서 완전히 제거되는 것

로 나타났다. 그러나 pH 2와 7을 적용하였을 때에는 20kGy를 적용하여도 각각 10, 25%의 유기성 질소가 잔류하는 것으로 나타났다. 암모니아성 질소는 pH 2를 적용하였을 때 가장 높게 검출되는 것으로 조사되었는데, 이는 암모니아성 질소가 RDX 구조상의 -C-N- 결합과 ·OH/H·의 반응에 의하여 생성되었으며, ·OH/H·의 생성량이 pH 2에서 최대이기 때문인 것으로 사료되었다. 질산성 질소는 pH 13의 조건에서 1kGy를 조사하였을 때 급격히 증가한 후 그 이상의 조사량에서는 매우 서서히 증가하는 것으로 나타났다. 또한 pH 2와 7의 조건에서는 각각 0~4 kGy, 0~6kGy의 범위에서 크게 증가한 후 그 이상의 조사량에서는 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 질산성 질소의 생성은 RDX로부터 탈리된 nitro group이 ·OH와 반응하여 생성된 것으로 사료되었다. 아질산성 질소는 pH 2와 7을 적용하였을 경우에는 거의 검출되지 않았으며, pH 13을 적용하였을 경우에만 0.30~0.66mg/L의 범위로 검출되었다. 이는 RDX

로부터 탈리된 아질산성 질소가  $\cdot\text{OH}$ 과 반응에 의하여 질산성 질소로 전환되는데, pH 13의 조건에서는 pH 2와 pH 7 조건에서보다  $\cdot\text{OH}$  생성량이 월등히 낮기 때문(Getoff, 1999)인 것으로 해석할 수 있었다.

### 3.3.3. 유기성 분해산물의 생성

조사한 시료를 대상으로 HPLC를 이용하여 감마선 조사에 의한 RDX 분해과정에서 생성될 수 있는 유기산을 측정하였다. 검출된 유기산은 formic acid (HCOOH)이었으며, 이는 페톤산화에 의한 RDX의 분해 그리고 강염기 가수분해에 의한 RDX 분해 등의 연구에서도 RDX의 분해산물로 보고된 바 있다. 그러나 본 연구에서의 formic acid 생성은 적용된 pH 및 조사량에 관계없이 일부 시료에서 0.1mg/L 이하의 매우 낮은 농도로 검출되었다(Figure 생략).

Formic acid 외의 RDX의 분해과정에서 생성될 수 있는 또 다른 유기물질을 규명하기 위하여 LLE 방법에 의하여 시료 내 유기물질을 추출하였고, 이를 GC/MS/EI로 분석하였다. 그러나 분석에 의하여 얻어진 blank 및 시료의 chromatogram 비교 결과, 모든 시료에서 검출된 오염물질은 blank에서 검출된 오염물질 외에 다른 유기물질은 검출되지 않는 것으로 나타났다(Figure 생략).

## 4. 결론

연구 결과, 감마선 조사는 수용액상의 RDX 분해에 매우 효과적이었으며, 실험에 의하여 도출된 결론은 다음과 같다.

1. RDX는 감마선 조사에 의하여 매우 쉽게 분해되었으며, RDX 분해반응은 유사일차반응속도식을 따르는 것으로 나타났다. 반응속도를 나타내는 dose constant는 RDX의 초기 농도에 강한 의존성을 나타냈으며, 이들의 관계는 power function으로 나타낼 수 있었다.

2. 강염기성 조건에서 시간이 경과됨에 따라 RDX는 가수분해가 진행되었고, 시료 내 아질산성 질소와 질산성 질소가 생성되었으며, UV 흡광도 특성이 달라지는 것으로 나타났다. 또한 pH 13의 조건에서

RDX는 120분 내에 완전히 제거되었으나 TOC 변화는 없는 것으로 나타났다.

3. 감마선 조사에 의한 RDX의 분해는 pH 3 이하의 강산성 조건과 pH 11 이상의 강염기성 조건에서 효과적이었다. 그러나 시료의 pH를 낮출 때 염산을 사용할 경우, RDX 분해에 소비되어야 할  $\text{OH}/\text{H}\cdot$  이 pH 조정제로 주입된 염산의  $\text{Cl}^-$ 와 반응하기 때문에 RDX의 분해가 매우 효과적이지 못하였다.

4. RDX를 99% 제거하기 위하여 요구되는 조사량은 pH 2, 7, 13을 적용하였을 경우에 각각 4, 8, 1 kGy이었으며, pH 2와 13을 적용하였을 때의 dose constant는 pH 7을 적용하였을 때의 dose constant보다 각각 2.2배, 12.9배 이상 증가하는 것으로 나타났다. 또한 pH 2, 7, 13의 조건에서 20kGy를 조사하였을 때 TOC의 제거율은 각각 80, 57, 91%인 것으로 나타났다.

5. 감마선 조사에 의한 RDX의 분해과정에서 생성되는 무기성 분해산물로는 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소 등이 검출되었으며, 유기성 분해산물로는 formic acid가 검출되었다.

향후 연구과제로는 감마선에 의한 RDX의 분해효율을 극대화시키기 위한 방안으로 감마선 조사 시 용존산소, 오존 그리고 기타 첨가제의 주입에 의한 영향을 조사하고, 감마선 조사공정과 생물학적 처리공정을 연계하여 처리하는 방안에 대하여 검토할 예정이다.

## 사사

본 연구는 2002년도 민군겸용기술개발사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

## 참고문헌

- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Washington, DC.
- Bier, E. L., Singh, J., Comfort, S. D. and Shea, P. J. (1999) Remediating hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine-

- contaminated water and soil by Fenton oxidation. *Environmental Toxicology Chemistry*, **18**(6), pp. 1078-1084.
- Bose, P., Glaze, W. H. and Maddox, D. S. (1998) Degradation of RDX by various advanced oxidation processes; II. Organic by-products. *Water Research*, **32**(4), pp. 1005-1018.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B. (1983) Critical review of Rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ ) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**(2), pp. 533-886.
- Byrd, J. and Humphreys, J. (1993) *Proceedings of the 12th International Incineration Conference* Knoxville, TN, May 3-7, pp. 621-624.
- Coleman, N. V., Nelson, D. R. and Duxbury, T. (1998) Aerobic biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) as a nitrogen source by a *Rhodococcus* sp., strain DN22. *Soil Biology Biochemistry*, **30**(8-9), pp. 1159-1167.
- Curry, R. D. and Micher, B. J. (1999) The status of PCB radiation chemistry research; prospects for waste treatment in nonpolar solvents and soils. *Radiation Physics and Chemistry*, **56**(4), pp. 493-502.
- Etnier, E. L. and Hartley, W. R. (1990) Comparison of water quality criterion and lifetime health advisory for Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine (RDX). *Regulatory Toxicology Pharmacology*, **11**, pp. 118-122.
- Freedman, D. L. and Sutherland, K. W. (1998) Biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) under nitrate reducing conditions. *Water Science and Technology*, **38**(7), pp. 33-40.
- Getoff, N. (1999) Radiation-induced degradation of water pollutants-State of the art. *Radiation Physics and Chemistry*, **47**(4), pp. 581-593.
- Gorontzy, T., Drzyzga, O., Kahl, M. W., Bruns-Nagel, D., Breitung, J., von Loew, E. and Blotvogel, K. H. (1994) Microbial degradation of explosives and related compounds. *Critical Reviews in Microbiology*, **20**, pp. 2171-2177.
- Heilmann, H. M., Wiesmann, U. and Stenstrom, M. K. (1996) Kinetics of the alkaline hydrolysis of high explosives RDX and HMX in aqueous solution and adsorbed to activated carbon. *Environmental Science and Technology*, **30**(5), pp. 1485-1492.
- Kurucz, C. N., Waite, T. D., Otano, S. E., Cooper, W. J. and Nickelson, M. G. (2002) A comparison of large-scale electron beam and bench-scale  $^{60}\text{Co}$  irradiations of simulated aqueous waste streams. *Radiation Physics and Chemistry*, **65**(4-5), pp. 367-378.
- LaGrena, M. D., Buckingham, P. L. and Evans, J. C. (1994) *Hazardous Waste Management*. McGraw Hill, Inc., New York, NY.
- Li, Z. M., Comport, S. D. and Shea, P. J. (1997) Destruction of 2,4,6-Trinitrotoluene by Fenton oxidation. *Journal of Environmental Quality*, **26**, pp. 480-487.
- McLellan, W. R., Hartley, M. E. and Brower, M. E. (1998) *Health Advisory for Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine*, Technical Report No. PB90-273533; Office of Drinking Water, US Environmental Protection Agency: Washington, DC.
- Mincher, B. J. and Curry, R. D. (2000) Considerations for choice of a kinetic fig. of merit in process radiation chemistry for waste treatment. *Applied Radiation and Isotopes*, **52**(2), pp. 189-193.
- Mincher, B. J., Arbon, R. E. and Meikrantz, D. H. (1993) *High Energy Decomposition of Halogenated Hydrocarbons*; Report No. EGG-NRP-10991; Idaho National Engineering Laboratory EG&G Idaho, INC; Idaho Falls, Idaho.
- Paterson, J., Shapira, N. I., Brown, J. and Duckert, W. (1976) Polson J. *State of the Art Military Explosives and Propellants Industry Volume III*. Wastewater Treatment; Technical Report PB-265042; US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Ronen, Z., Brenner, A. and Abeliovich, A. (1998) Biodegradation of RDX-contaminated waste in a nitrogen-deficient environment. *Water Science and Technology*, **38**(4-5), pp. 219-224.
- Spalding, R. F. and Fulton, J. W. (1988) Groundwater munitions residues and nitrate near Grand Island, Nebraska, USA. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2**, pp. 139-153.
- Sweert, D. V. (1987) Registry of toxic effects of chemical substances. 1985-86 edition, National Institute for Occupational Safety and Health, Washington, DC.
- Yinon, J. (1990) *Toxicity and metabolism of explosives*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Zoh, K. D. and Stenstrom, M. K. (2002) Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX). *Water Research*, **36**(5), pp. 1331-1341.
- Zollinger, H. (1991) *Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. New York, Wiley.