

TNT 처리에 관한 연구동향

박재현¹⁾ · 신원모²⁾ · 이재우^{*,1)}

¹⁾ 한국과학기술원, 생명화학공학과

²⁾ (주)풍산 방산기술연구원, 연구2실 5팀

Review on TNT Disposal

Jae Hyun Park¹⁾ · Won Mo Shin²⁾ · Jae W. Lee^{*,1)}

¹⁾ Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea

²⁾ 2nd Research Division Team 5, Defense R&D Institute, Poongsan Corporation, Korea

(Received 16 October 2015 / Revised 7 January 2016 / Accepted 15 January 2016)

ABSTRACT

Over the decades, TNT has been produced indiscriminately to be utilized in many fields owing to its ability to manipulate the explosion. Yet, the proper technique for disposal of TNT and the waste residues had not been developed so that the large amount of TNT waste was being piled up. Upon the agreement to demilitarization of old weapon, a study on the disposal methods for TNT and the waste treatment have been raised for their dangerous nature. Since then, from burying in landfill to utilizing supercritical fluid-based oxidation, a lot of research is actively ongoing, but little progress has been made in Korea compared to developed countries. This review paper covers all the technologies developed for TNT and its waste disposal including the concept, advantage, and disadvantage of those technologies. Also, suggested here are the future research directions.

Key Words : 2,4,6-Trinitrotoluene(2,4,6-트라이니트로톨루엔), Disposal(분해), Treatment(처리)

1. 서론

근대 이후 과학과 산업 기술이 발달함과 동시에 산업 및 가정 폐기물들도 함께 과생되어 왔다. 이러한 폐기물은 산업 발달 초기 당시에는 아무런 규제와 위험 의식 없이 처리 되어 왔으며, 단순 매립이나 방류 등으로 처리되었다. 하지만 무분별한 폐기물의 투기는

환경오염을 가속화 시켜왔으며, 현대 사회에 이르러 지구 온난화, 사막화, 생태계 파괴와 같은 문제를 야기하고 있는 실정이다. 이러한 환경문제 때문에 현대 사회로 넘어오면서, 각종 산업 폐기물과 쓰레기의 처리의 중요성이 대두되었다. 특히 여러 종류의 폐기물 중에서도 군수 폐기물에 대한 처리 방안이 촉구되고 있는데, 이는 냉전 시대를 마지막으로, 시리아를 포함한 중동의 일부 국가를 제외하면 세계적으로 관련 군수 폐기물의 비군사회가 가속되고 있기 때문이다. 따라서 각국은 저장하고 있는 무기 중에서도 특히 보유

* Corresponding author, jaewlee@kaist.ac.kr

Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

연환이 지난 화약류에 대한 시급한 처리가 요구되고 있다¹⁻⁶⁾.

여러 가지 무기류 중에서도 특히 2, 4, 6-트리나이트로톨루엔(TNT: 2, 4, 6-trinitrotoluene, 이하 TNT)의 경우에는 군에서 사용 하는 폭약의 일종으로 재래식 포탄을 포함하여 산업용 폭발물 등에 사용되어 왔다. 이러한 TNT는 사용하거나 처리하는 과정에서 부산물로 TNT를 포함한 수용액을 발생시키는데, 이 수용액은 상온에서 붉은 색을 띠기 때문에 통칭 Red Water라고 불린다. Red Water는 수중에서 32,000 ppm의 높은 COD (Chemical Oxygen Demand) 수치를 가지기 때문에 생물학적으로 거의 분해가 불가능한 난분해성 물질로 알려져 있으며, 미국 EPA(Environmental Protection Agency)에서는 Group C(possible carcinogen)발암 물질로 분류했을 정도로 생태계에도 악영향을 끼친다. 특히 인체에는 피부염, 시력장애, 결막염, 두통 등을 일으키는 데다가, 만성 노출 시 신경계 포함, 간, 혈액 생성 시스템에도 악영향을 끼치며, 발진, 빈혈 또한 유발하는 것으로 보고되고 있다. 이러한 TNT와 Red Water의 위험성에도 불구하고, 그 처리 및 회수 방법이 체계화되어 있지 않다. 더불어 학계에서는 TNT의 보유연환을 최대 20년 내외로 추정하고 있는 상황이라, 이 기간이 지난 TNT에 대해 확실한 처리 및 회수가 요구된다⁷⁻¹⁵⁾.

현재 우리나라의 경우 TNT를 포함한 탄약에 대해서 저장탄약 신뢰성평가(ASRP: Ammunition Stockpiles Reliability Program)를 시행하고 있다. 저장탄약 신뢰성평가란 군사 목적으로 사용되는 탄약에 대해서 총 수명 기간 동안의 저장 신뢰성을 측정하는 평가로써 국방기술품질원을 통해 시행되고 있다. 위 평가에서 정비 불가 판정을 받은 탄약의 경우 소각 처리를 시키고 있는데, 이러한 소각 처리의 경우 대량으로 처리할 시 환경적으로 문제를 일으킬 요소가 있으며, 탄약 내부의 화약을 회수 할 수 없다는 점에서 경제성이 떨어진다는 평가를 받고 있다. 현재 보유연환이 지나가는 탄약의 양이 증가하고 있는 추세이므로 앞서 말한 소각처리를 대체할 친환경 기술의 개발이 촉구된다²⁾.

이 논문에서 저자는 과거의 매립법부터 최신기술인 초임계 유체 산화법까지, 실제 사용되어온 TNT 처리의 기술을 소개하고 각각의 장단점을 분석하고자 한다. 우리나라의 경우 TNT가 포함된 탄약 처리에 관한 구체적인 사례가 없었기 때문에 무기 처리에 대해 가장 많은 기술과 사례를 보유한 미국의 처리 기술 동

향을 참고하여 소개하고자 한다. 동시에 앞으로 우리나라가 개발해야 할 TNT 처리 기술의 방향성을 제시하고자 한다.

2. 본 론

2.1 매립법

군사 무기를 처음으로 폐기 처분하기 시작한 것은 1970년대 중반 미국으로 거슬러 올라간다. 냉전시대가 닥은 독트린 정책으로 사실상 종결되면서 군수 창고에 있는 무기에 대한 처분이 중요한 이슈로 떠올랐다. 당시 미군이 소유한 무기중 화학무기의 양은 총 31,500 톤 이상으로 추정되며, 그 종류에는 신경 작용제나 혈액 작용제등의 화학무기를 포함하여, 폭발물, 로켓과 연료의 추진제 등이 있었다. 이 당시에는 아직 화학무기의 처리에 대한 위험성이 대두되지 않은 상태였기 때문에 TNT를 포함한 화약류와 상기한 화학무기들을 단순히 매립하여 처리하였다¹¹⁾. 그러나 단순 매립법의 경우에는 TNT를 포함한 화약 무기의 독성이 그대로 토지나 지하수로 스며들어 주변 생태계로 여과 없이 광범위하게 전파된다. 미국의 경우, 1947년 후커 케미컬(Hooker Chemical Company)이라는 회사가 러브 운하(Love Canal)에 중금속 산업 폐기물, 벤젠과 같은 방향족 화합물을 포함한 240여 종, 21,000톤의 유독성 화학 폐기물을 매립했다. 이후 매립지 주변 일대에 신도시가 건설 되었고, 매립된 유해 폐기물이 지하수 등을 통해 주민들에게 그대로 유입되었다. 그 결과, 미국 환경 보호청에 의하면 주민의 33 %가 염색체 손상을 포함한 백혈병 증세를 보였고, 4배가 넘는 유산율과 56 %의 기형아 발생률을 보였다고 조사되었다. 특히 이러한 오염 정도는 과거 TNT 생산에 이용되었던 공장 근처 부지의 경우에 그 오염 정도가 매우 심각한데, 밀라노의 육군탄약 공장의 경우 인근 지하수에서 2196.7 µg/L 농도의 TNT가 검출된 바 있고^{11),12)}, 독일과 미국 아이오와의 경우에도 비슷한 TNT 오염 사례가 보고되었다^{13),14)}.

이러한 매립법의 위험 사례가 있었기에 따로 그 방법에 대해 연구한 사례가 없었으며, 이후 화학무기를 포함해 독성을 가지는 화약 물질에 대해서는 매립법을 일체 금지하고 대체기술을 장려하였다. 따라서 관련 논문들의 경우 매립의 방법보다는 매립의 위험성에 대해 분석하거나⁷⁻¹⁵⁾, 매립된 TNT를 검출하는 방법을 개

발하거나¹⁶⁾, 혹은 매립된 TNT가 어떤 식으로 토양에서 반응하는지에 대한 연구가 주를 이루고 있다¹⁷⁾.

2.2 재래식 소각법

소각법의 경우에는 1960년대에는 야외에서 무기를 단순 소각하거나 기폭하는 방법을 지나지 않았다. 이때까지의 탄약 처리는 탄약에서 화약을 분리하여 처리하는 것이 아니라, 화약이 포함된 탄을 그대로 처리하는 방법이었다. 1972년 해양보호법이 통과된 이후에는 화학기술을 통해 무기류를 유효하게 폐기하는 기술을 일컫게 되었다. 본격적으로 소각법을 상용화한 것은 1982년으로, 당시 미군은 태평양에 있는 Johnston Atoll 섬에 소각 시설을 설치하고 화학무기를 처리하기 시작했다¹¹⁾.

새로운 소각법이 시행되면서 기존의 처리법에 비해 가장 크게 달라진 것은 탄체에서 화약을 분리하고자 하는 시도가 선행되었다는 것이다. 기본적으로 탄약은 크게 화약, 탄체, 신관과 같은 3가지로 이루어지는데 처리하고자 하는 대상은 화약부분이다. 그 전의 방법들이 화약뿐만 아니라 탄체와 신관을 한 번에 처리했다면, 새로운 소각법은 탄에서 화약을 추출하여 화약부분만을 처리하고자 했다. 이러한 방법은 크게 4단계로 구성되며, (1) 탄 분해 공정, (2) 회수공정, (3) 재활용 및 재사용 공정, (4) 폐기 공정이다. 앞의 두 과정은 탄약으로부터 화약을 추출해내는 과정이며, 뒤의 두 단계는 분리한 화약을 처리하는 과정으로 앞으로 소개할 TNT 처리법이 이 부분에 해당된다. 앞서 소개한 매립법과 1960년대까지의 소각법, 기폭법은 이러한 분해과정 없이 탄 그대로 처리했기에 화약부분을 제외한 금속부분이 재활용 되지 못하였고, 이러한 부분을 보완하고자 이후의 처리법은 추출법이 선행되었다. TNT의 경우에는 일반적으로 신관을 물리적으로 제거한 뒤 녹는점 이상의 온도조건으로 가열하여 내부의 TNT를 녹여서 탄체 외부로 추출하는 용융추출법을 사용하고 있으며, 이외에 고압의 유체를 이용하여 탄체를 절단하는 방법 등이 있다¹⁸⁾.

따라서 1970년대부터 시행된 소각법의 경우 탄약을 우선적으로 분리하여 화학물질을 추출한 뒤 소각하였으며, 더불어 화약 물질이 내포한 독성을 최소화하기 위한 노력도 진행되었다. 일부 장치에서는 소각 이후 배기가스를 정제하여 대기로 내보내는 장치를 따로 추가하였다¹⁹⁾. 당시의 전체 공정을 간단히 살펴보면 우선 탄체에서 화학물질이 충전된 부분을 절개하여

분리하는 추출공정이 선행된 뒤, 에너지 물질은 600 ℃와 1100 ℃에서 2번에 걸쳐 소각처리를 진행하고, 화학작용제의 경우에는 1480 ℃, 1100 ℃에서 차례로 소각한다. 빈 탄체는 800 ℃ 내외의 온도에서 제독한 뒤 재련과정을 통하여 재활용하고, 소각처리 시 발생하는 배출가스의 경우에는 공해 저감 장치를 사용하여 내포된 유해가스를 제거했다²⁾. 하지만 이러한 소각법의 경우 공해 저감 장치를 사용하더라도, 미세하지만 다이옥신이나 중금속 유해물질과 같은 성분이 배출가스에 포함될 여지가 있기에 민간인들의 불신이 가장 큰 걸림돌로 작용한다. 특히 처리시 발생하는 PICs (Products of Incomplete Combustion: 미연소 생성물)나 PRs(Products of Recombination: PCDD/Fs, 다이옥신/퓨란류)등은 양이 대단히 미미하긴 하나, 분해 처리가 어렵기 때문에, 처리 이후 생태계로 배출된 것은 사실이다¹⁹⁾. 이러한 단점 때문에 소각법의 경우에도, 그 소각 방법에 대해 구체적으로 분석한 연구는 거의 없다.

2.3 대체 소각 기술

소각법에 대한 민간인의 불신 때문에 미국 환경 보호청에서는 기존의 소각법과 그 생성물에 대한 재평가가 이루어 졌으며 이후 새로운 규정을 통해 그 배출가스의 기준을 더욱 강화했다. 당시의 소각로에서는 새로운 기준을 만족시키기 위해서는 추가적인 정화 장치가 필요했는데 이 과정에서 적자가 발생하여 수많은 소각로가 가동 중지되었으며, 다이옥신의 허용기준인 0.1 ng/m³을 소각로를 이용하여 충족시키기에는 재래식 소각 기술의 한계에 부딪히고 말았다²⁰⁻²³⁾. 이에 따라 미국에서는 1995년부터 다이옥신류를 포함한 유해물질을 원천적으로 생성하지 않는 소각법인 소각 대체 기술(AOTs: Alternative Oxidation Technologies)을 지원해 왔으며, 이후 2004년에는 잔류성 유기 오염 물질(POPs: persistent organic pollutants)의 근절에 관한 스톡홀름 협약을 통해 국제적으로 그 도입의 필요성이 대두되었다. 이 협약은 재래식 소각로의 다이옥신류와 중금속 배출, 다이옥신류와 중금속의 위험성, 후처리 공정의 비경제성, 배기가스 규제 강화에 따른 장치개선 필요성, 상기 협약 준수에 관한 필요성을 제시하면서 대체 소각 기술의 필요성을 언급하고 있다²⁴⁾.

이러한 소각 대체 기술은 기존의 소각법과는 달리, 유기물에 화염을 직접적으로 사용하지 않으면서 분해하는 기술이다. 대체 소각 기술의 경우 재래식 소각법과는 달리 자유산소와 유기물이 결합하는 형태의 산화

가 아니기 때문에 비교적 배기가스로 나오는 오염물질의 양이 매우 적다. 특히, 그 중에서도 독성을 띠는 퓨란이나 다이옥신 계열의 생성물이 근본적으로 차단된다. 또한 화염을 직접적으로 사용하지 않으므로 운전 온도 또한 낮기 때문에 폐수에 함유된 기타 중금속들이 휘발되지 않게끔 처리가 가능하다^[25].

산화 대체 기술은 다음과 같이 크게 열처리 공정(thermal treatment process)과 비열처리 공정(non-thermal treatment process)으로 나뉜다. 추가적으로 분류하면 좀더 세분화 되지만 워낙 그 기술 종류가 다양하여 특별히 분류하는 기준은 존재하지 않는다. 다만 공정의 특성상 한번에 소각시켜버리는 재래식 소각 공정과는 달리, 분해하고자 하는 물질에 따라 해당 처리 기술을 선정하여 처리하는데, 이는 폐기물이 가진 특성에 따라 그 속에 내포된 유해물질을 처리하는 방법이 달라지기 때문이다^[26].

2.3.1 DETOX 공정

TNT를 처리하는 방법에는 DETOX 공정, 직접화학적산화 공정 등을 포함하여 여러 가지가 있다. 우선 DETOX 공정은 미국의 Albuquerque사가 처음으로 개발한 공정으로 일종의 촉매를 이용한 공정이다. 특징 중의 하나는 공정에 사용되는 촉매가 산화제를 생성하는 반응에 관여하게 되고, 이렇게 생성된 산화제가 지속적으로 유기물을 분해하는 공정이다. 150~250 °C 정도의 저온과 저압에서 공정이 진행되기에 휘발가스에 중금속이 포함되지 않을뿐더러, 유해 배기가스가 근본적으로 차단된다. 이러한 중금속들은 공정에서 사용되는 시약 용액 내에서 지속적으로 축적된다. TNT의 경우 99 % 이상이 분해되는 것으로 보고되고 있다. 하지만 이 같은 DETOX 공정의 경우 처리해야 할 TNT 폐수가 정량적으로만 공급되어야 하며, 공정에 사용되는 시약용액이 폐수가 가진 물에 의해 희석되지 않기 위해 물을 휘발시키는 공정이 추가되어야 한다. 이러한 단점 때문에 많은 양의 폐수를 처리하기에는 무리가 있으며, 소량의 농축 폐수나, 슬러지 등을 처리하는데 사용된다^[27,28].

2.3.2 직접 산화 공정

그 외에는 직접화학적산화 공정(DCO: Direct Chemical Oxidation)이 있다. 이는 과산화 이황산(S₂O₈²⁻)의 산화력을 이용하는 공정으로 상온, 저압의 조건에서 진행되며, 반응식의 경우 Table 1과 같다^[29]. 과산화 이황산

의 산화 퍼텐셜은 2.10 V로써 불소나 수산화 라디칼에는 비할 바가 못 되지만 오존의 산화력과 거의 비슷하며, TNT를 포함한 거의 대부분의 유기물을 분해할 수 있는 것으로 알려져 있다.

Table 1. Reaction formula of direct chemical oxidation

반응명	반응식
직접화학적 산화공정	$S_2O_8^{2-} \leftrightarrow 2SO_4^{\cdot-}$ (황산 라디칼 음이온: sulfate radical anion)
	$S_2O_8^{2-} + \text{유기물} \rightarrow 2HSO_4^- + CO_2 + H_2O + \text{그 외 잔재}$

과산화 이황산이 분해되어 생성되는 황산 라디칼 음이온의 경우 분해 반응에 직접적인 영향을 주지는 않지만 반응을 시작하게 하는 개시제(initiator) 역할을 한다. 본 반응의 경우 그 효율을 높이기 위해 UV나 방사성 분해 처리가 가능하기도 하며, 촉매를 사용하는 경우, 전이금속 혹은 귀금속이 촉매로 사용된다. 이렇게 촉매를 사용한 반응의 메커니즘은 House와 Minisci, Gary Peyton에 의해 밝혀졌다^[30-32]. 과산화 이황산은 산화제로 사용되고 난 뒤, 전해 작용에 의해 다시 산화되어 재사용된다. 분해반응의 과산화 이황산에 대한 1차 반응으로 진행되며, 과산화 이황산의 농도와 반응기의 온도에 따라 그 수율이 결정된다. 일반적으로는 80~100 °C에서 진행되며 그 이상으로 올릴 경우 열가소성 플라스틱까지도 분해가 가능하다고 알려져 있다. TNT를 처리하는 경우에는 0.06 min⁻¹의 반응상수를 가지는 1차 반응으로 진행되며, 95 °C에서 99 % 이상의 TNT가 분해됨을 확인하였다^[33].

이러한 직접 산화법의 가장 큰 장점이라면 타 대체 소각법과는 달리 폐기물의 종류를 가리지 않기에, TNT 폐수 속에 다른 유기물이나 흙 플라스틱 등이 섞여있더라도 크게 문제가 되지 않는다는 것이다. 또한 과산화 이황산의 전구체로 사용되는 과산화 이황산 암모늄의 경우 상온에서 사용하는데 제약이 없으며, 쉽게 보충해서 사용 가능하다. 마지막으로 유해폐기물 처리 시설이 크게 드러나지 않기에, 전체 공정 규모를 쉽게 변경 가능하다^[34-42].

2.3.3 용융염 산화

마찬가지로 유해물질의 산화를 이용하는 방법 중에

는 용융염 산화 공정(molten salt oxidation)이 있다. 용융염 산화 공정은 고온에서 탄산염을 용융시킨 뒤 그 내부에서 산화를 진행하는 방법이다. 운전 조건은 700~950 ℃으로 유지되며, 유해물질은 대부분 이산화탄소와 물, 그리고 질소로 분해된다. 탄소와 질소, 산소, 수소 이외의 원소를 포함하는 유해물질의 경우 산가스의 형태로 생성되지만 용융조 내부에서 다시 용융염과 반응하여 최종적으로는 나트륨과 결합된 형태가 된다. 다음 Table 2는 용융염 산화 공정의 유해 물질 종류에 따른 반응식을 나타낸 것이다¹⁹⁾.

Table 2. Reaction formula of molten salt oxidation for each reactants

반응물	반응식
탄화수소	$2C_aH_b + (2a+b/2)O_2 \rightarrow 2aCO_2 + bH_2O$
질소가 포함된 탄화수소	$C_aH_bN_c + (a+b/4)O_2 \rightarrow aCO_2 + (b/2)H_2O + (c/2)N_2$
할로젠 원소가 포함된 탄화수소	$C_aH_bX_c + c/2Na_2CO_3 + (a+(b-c)/4)O_2 \rightarrow (a+c/2)CO_2 + (b/2)H_2O + cNaX$
황이 포함된 탄화수소	$C_aH_bS_c + cNa_2CO_3 + (a+b/4+3c/2)O_2 \rightarrow (a+c)CO_2 + (b/2)H_2O + cNa_2SO_4$

이러한 용융염 산화 공정은 미국의 Rockwell사에서 가장 먼저 사용한 기술이다. 당시에는 석탄을 가스화하기 위한 목적으로 사용되었으나, 이후 여러 연구에 의해 유해물질 분해 기술로 발전되어 왔으며, 최근에는 다양한 규모에서 연구가 진행되고 있다⁴³⁻⁴⁵⁾. 이는 용융염 산화 공정이 가지는 많은 장점 때문인데, 우선 모든 소각대상에 대해 95 % 이상의 처리율을 가진다. TNT 역시 Peter. C와 Cesar O. Pruneda에 의해 용융염 산화 공정으로 분해 가능성이 밝혀졌으며⁴⁶⁻⁴⁸⁾, 앞으로 더욱 상용화 될 것으로 기대되고 있다. 또한 기상으로 배출되는 생성물 외의 유해물을 물질들은 용융염 내에 체류시킬 수 있으며, 용융염 자체가 비열이 큰 열전달 물질로 작용하여, 반응기를 안정화 시킨다. 또한 산화 이후 추가적인 연소 장비가 불필요하며, 따라서 전체적인 에너지 사용량이나 배기가스 발생량이 적다. 단점으로는 공정의 핵심인 용융염을 재순환 시키는데 비용이 많이 들며, 이 과정에서 위에서 언급한 나트륨과의 결합물을 처리해야 하는 단점이 존재한다는 것이다. 하지만 이 단점 역시 다른 소각대체 공정에 비해

서는 적은 편이라, 현재 대체 소각 공정 중에서 가장 각광받고 있는 기술이다⁴⁹⁻⁵¹⁾. 이외에도 산화를 이용하는 공정에는 산소화(acid digestion) 반응과 증기 개질(steam reforming) 공정이 있지만 TNT를 분해하는데 적용된 사례는 없었기 때문에 생략하고자 한다.

2.3.4 기상 환원 반응

기상 환원 반응(Gas Phase Reduction)의 경우 타 공정과는 달리 유해물질을 산화시키는 반응이 아니라 환원시키는 반응으로, 유해물질을 증기화 한 후 850~950 ℃의 조건에서 수소와 반응시켜 환원시킨다. 이 반응을 수소분해반응(hydrogenolysis)이라고 하며, 주로 물과 이산화탄소, 일산화탄소, 할로겐화 가스를 포함하여 메탄과 에틸렌이 생성물로 배출된다⁵²⁾. 이 반응의 경우 수소를 이용하여 환원시키는 형태이기에 다량의 수소가 필요하며, 이 수소는 다음 Table 3과 같이 이동반응(water-gas shift reaction)과 역 메탄화 반응(reverse methanation reaction)에 의해 생성된다.

Table 3. Hydrogen generation reaction formula of gas phase reduction

반응명	반응식
Water-gas Shift Reaction	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Reverse Methanation Reaction	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$

이후 생성된 가스에서 일산화탄소는 제거되고 이산화탄소는 MEA(monoethanolamine)에 의해 흡수되어 위 반응을 진행하기 위한 열 공급원으로 재활용된다. 수소에 의한 환원이 끝나면 주로 수소와 가벼운 탄화수소, 이산화탄소 등이 생성물의 대부분을 차지한다. 이러한 기상환원 반응은 모든 물질이 기체 상태에서 진행되며 제어가 가능하기 때문에 closed loop operation이 가능하며, 환원을 통해 유해물질을 분해하기에 다이옥신과 퓨란류의 생성이 일체 차단된다. 그러나 많은 양의 수소가스를 사용하기에 생성물에 다량의 연소성 가스가 생성되며, 반응자체의 환원력이 강한 편이 아니기에 방향족 물질이 생성물로 나온다는 점이다. 또한 정량적으로 공급해 줄 수 있는 폐수와는 달리 유해물질을 기체상으로 전환할 경우 정량적으로 계산하기가 힘들다는 한계가 있다¹⁴⁾. 이러한 한계 때문에 이

를 이용하여 TNT를 완전히 분해한 연구 결과는 없으며 TNT를 부분적으로 산화하여 특정 방향족 화합물로 전환하는데 사용되고 있다. Hao Chen의 경우 TNT를 기체상에서 반응시켜 Arylnitrenium ions을 얻는데 성공했으며^[53], M. Krausa는 이러한 기상반응을 이용하여 기체상의 TNT를 검출하는데 성공했다^[54].

2.3.5 생물학적 방법

생물학적 방법이란 상기 언급한 타 방법들처럼 인위적으로 반응을 일으켜 분해하는 것이 아니라, 생명체가 가지는 대사 반응을 이용하여 유해물질을 분해하는 방법이다. 즉 자연고유의 자정작용을 극대화 시킨 기술이라고 할 수 있다. 생물학적 처리 방법은 사용하는 생물에 따라 크게 두 종류로 나뉘는데 미생물이나 균류를 이용하는 식물상 처리방법(Phytoremediation)과 식물을 이용하는 생물학적 처리방법(Bioremediation)으로 분류된다^[55].

우선 식물상 처리방법은 주로 중금속을 포함한 유해물질 보다는 중금속이 없는 유기성 유해물질에 많이 사용되는데, 이는 중금속은 식물의 자정작용에 의해 분해가 불가능하기 때문이다. 더불어 친환경적이며, 처리비용이 낮다는 점에서 가장 큰 장점을 지니며 이로 인해 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히 가격적인 측면의 경우 타 공정에 비해 절반 정도이며, 수치로 따지면 토양 1톤당 25~100달러, 물 1,000리터당 0.16~1.6달러가 소모된다^[56].

다만 문제점은 아무래도 자연적인 자정작용을 이용하는 방법이기때 그 처리 능력이 높지 않은 편이라는 것이다. 특히 방향족과 같은 난분해성 물질을 처리할 시 이러한 단점이 두드러진다. TNT의 경우 기존 연구에 의하면 500 mg/L로 오염된 토양에 대해서 식물상 처리 공정을 진행한 결과 95 % 이상의 TNT가 전환되었지만 대부분 일차 산화물질인 ADNTs(Aminonitrotoluenes)까지 밖에 전환되지 못했다^[57-58]. 이러한 식물상 처리 방법은 우리나라에서도 활발히 연구 되고 있다. 특히 우리나라의 벼 과 식물이 타 종에 비해 정화 능력이 뛰어난 것으로 밝혀졌으며^[59], 이후 어저귀와 자귀풀에 대해서도 연구가 진행된바 있다^[55]. 더불어 해외에서도 연구가 활발히 진행되고 있는데, Burken의 연구결과에 의하면, 식물상 처리방법의 효율은 식물의 고유 흡수 능력과 상대 습도, 토양 습도, 온도 바람조건 등에 의해 결정된다고 밝혀졌으며^[60], Schnoor는 식물내의 효소인 Nitroreductase와 laccase에 의해 TNT가 처리된다

고 밝힌 바 있다^[61]. 메커니즘의 경우에는 aerobic 조건과 anaerobic 조건에 따라 달라지는데 Hawari에 의해 밝혀졌다^[62-63].

생물학적 처리방법은 위의 식물상 처리방법에서 식물대신 균류를 쓴 방법이라 장단점이 거의 비슷하다. TNT 처리율은 99 % 이상으로 오히려 식물상 처리방법보다 높았으며, 폐수처리보다는 토양처리에 좀 더 용이한 것으로 보고되었다^[63]. 이 역시 aerobic 조건과 anaerobic 조건에 따라 메커니즘이 달라지는데 aerobic 조건의 경우 무기탄소화는 가능하나 완전히 진행되지는 않고 나이트로기에 대한 환원이 느리게 진행되었다^[64-66]. 반면 anaerobic 조건의 경우 TNT분해 감소가 호기성 보다 빠르게 일어나며, 호기성 조건과 달리 중간생성물인 triaminotoluene을 생물학적으로 전환이 가능하나, 빠르게 전환된 아미노기가 독성을 지니고 보고되었다^[67-69]. 생물학적 처리방법 역시 국내에서도 활발히 연구되고 있다. 동물 탈질균(G.8)을 이용하여 90 % 이상의 TNT를 분해하는데 성공했다는 연구가 있었으며^[70], 최근에는 형광미생물을 이용하여 처리율을 97 % 이상으로 끌어올린 연구도 보고된 바 있다^[71].

2.4 고도 산화 공정

고도 산화 공정은 강한 산화제를 이용하며 물질을 산화 분해시키는 방법으로 가정 처음 발견 된 것은 1947년 Rook, Bellar에 의해서이다^[2]. 이들은 기존의 산화제로는 처리하기 힘든 물질을 산화시키고자 노력하던 도중에 오존의 분해 과정에서 수산화 라디칼을 생성하였고, 이 수산화 라디칼이 매우 강한 산화제임을 발견하였다. 이러한 수산화 라디칼은 높은 활동성과 동시에 Table 4에 나타낸 것처럼 타 산화제와 비교했을 때 강한 산화 퍼텐셜을 지니고 있기 때문에, 세균을 비롯한 여러 유기 물질들에 대하여 높은 산화력을 지닌다. 또한 반응을 2차 반응이라고 가정했을 경우 거의 모든 유기물질에 대하여 $10^6 \sim 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{sec})^{-1}$ 의 매우 큰 반응속도 상수를 가진다^[72]. 이러한 수산화 라디칼을 공정 중에 생성시킴으로써 물질을 완전히 산화 시키는 공정을 고도 산화 공정(AOP: Advanced Oxidation Process)이라고 한다. 고도 산화공정은 부분적으로는 1970년대부터 연구가 진행되었으나 본격적인 연구는 1980년부터 진행되었고, 이후 재래식 소각법의 한계점이 부각되고 난 이후 대체 기술로써 주목 받았으며, 다이옥신류의 유해물질을 원천적으로 생산하지 않는 대체 소각 기술과는 대조적으로, 유해물질까지

완전히 산화시키는 기술로 평가받았다^[73]. 더불어 높은 처리효율과 운전의 용이성, 친환경적 처리가 가능하다는 점에서 많은 기대를 받고 있으며, 최근에는 굳이 수산화 라디칼을 생성하지 않더라도 다른 강산화제를 사용하는 산화를 진행하는 방법도 연구되고 있다. 수산화 라디칼을 사용하는 고도 산화 공정의 경우에는 얼마나 많은 수산화 라디칼이 공정 중에 생기는가가 관건인데, 이 때문에 수산화 라디칼을 생성시키는 방법에 따라 펜톤 산화법, 오존 산화법, Peroxone 공정, UV 광분해법, TiO₂/광촉매 분해법으로 분류한다.

Table 4. Oxidation potential of each oxidizer

산화제	Oxidation Potential (V)
F	2.87
OH radical(고도 산화 공정)	2.80
과산화 이황산(직접 산화 공정)	2.10
오존	2.07
과산화 수소	1.77
MnO ₄ ²⁻ (Permanganate)	1.68
염소	1.36
O ₂	1.23

2.4.1 펜톤 산화법

우선 펜톤이란 Fe²⁺과 과산화수소의 혼합물로써 두 가지의 반응물이 반응하면 수산화 라디칼이 생성되며 그 반응식은 Table 5에 기재하였다. 우선 Fe²⁺이 과산화수소랑 반응하여 수산화 라디칼을 생성하고^[74], 이후 부산물인 Fe³⁺이 낮은 pH에서 Fe²⁺로 다시 환원되면서 수산화 라디칼 생성 반응에 다시 재활용된다^[75]. 이러한 생성 과정에서 수산화 라디칼의 생성률을 좀 더 높이기 위해 UV를 가해주는 광-펜톤 공정이 있다. 이는 앞서 말한 Fe³⁺의 재활용 공정이 UV 하에서 더욱 원활하게 진행되기 때문이다^[76]. 이렇게 생성된 수산화 라디칼을 유기물과 반응시키는 것이 펜톤 산화법으로, 염기성 조건에서는 과산화수소와 수산화 이온이 반응할 여지가 있기 때문에 산성 조건에서 더 높은 수산화 라디칼 생성률을 보여준다.

이렇게 펜톤 산화법은 산성조건에서 우수한 성능을 보이지만, 기본적으로 금속 이온을 사용하기 때문에

생성물로 슬러지가 동반된다는 것과 pH에 민감하여 정밀한 pH조절이 필요하다는 것이 단점으로 지적되고 있다. 더불어 수산화 라디칼의 생성량을 높이기 위해서는 더더욱 많은 슬러지와 운전비용이 동반되기에 대량생산이 불가능하며, 철염이 일정 수준이상 투입되면 철염이 생성된 수산화 라디칼과 반응하여 오히려 수산화 라디칼 생성률을 감소시키는 Scavenging Effect가 발생한다. 또한 분해시키고자 하는 물질에 환원성 물질이 포함되어 있을 경우 과산화수소가 환원성 물질과 먼저 반응한다는 단점이 있다. 따라서 최근에는 수산화 라디칼과 과산화수소가 원하는 물질과 선택적으로 반응하지는 않는다는 문제점을 해결하고자 하는 연구가 진행되고 있는 추세이다. 한 예로는 슬러지를 재활용하여 촉매로 사용하는 기술이 제시되고 있지만, 이 경우 역시 재사용 될 시 촉매의 효율이 점차 감소한다는 점이 지적 받고 있다. 따라서 이를 이용하여 TNT를 처리 연구는 대규모 공장 보다는 실험실 규모에서 진행되고 있으며, 현재 96 % 이상의 처리율을 가지는 것으로 보고되고 있다^[77,78].

Table 5. Hydroxyl radical generation mechanism of fenton oxidation

산화법 이름	반응식
펜톤 산화법의 수산화 라디칼 생성 반응	Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + OH ⁻ + OH [·]
Fe ³⁺ 재활용 반응	Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ → H ⁺ + Fe(HO ₂) ²⁺ Fe(HO ₂) ²⁺ → HO ₂ [·] + Fe ²⁺
광-펜톤 공정의 수산화 라디칼 생성 반응	Fe(OH) ²⁺ + hv → Fe ²⁺ + OH [·]

2.4.2 오존 산화법

오존 산화법은 오존과 수산화 이온을 통해 수산화 라디칼을 생성시키는 반응으로, 반응식은 아래 Table 6에 기재되어 있다. 펜톤 산화법과는 대조적으로 염기성 조건을 선호하는데 그 이유는 산성조건에서는 오존과 반응하는 수산화 이온이 생성되기 힘들기 때문이다. 반응물에 수산화 이온이 포함되기 때문에, pH농도가 높아지면 르 샤틀리에 원리에 의해 자연스레 수산화 라디칼의 생성률도 높아져야 하지만, 실제로는 어

는 정도 이상의 pH에서는 오히려 생성물이 감소하는 경향이 나타났다. 이는 pH가 증가할수록 수산화 이온과 함께 탄산염과 중탄산염도 같이 증가하기 때문이다. 이러한 탄산염과 중탄산염은 펜톤 산화법의 철염처럼 반응으로 생성된 수산화 라디칼과 우선적으로 반응하는 Scavenging Effect를 유발한다. 따라서 높은 pH에서는 Scavenging Effect가 오존과 수산화 이온의 반응에 비해 지배적이므로 오히려 생성물이 감소하는 것이다. 이러한 단점 때문에 오존 산화법은 분해하고자 하는 물질에 따라 적정 pH를 찾는 연구가 진행되고 있다⁷⁹⁾. 추가적으로 이러한 단점을 보완하기 위해 제시된 공정 중에 Mn²⁺/옥살산 공정이 있다. Mn²⁺는 주변의 옥살산과 반응하여 Mn(III)-trioxalate 혹은 Mn(III)-dioxalate를 생성하며 이후 다음 반응 식을 통해 Mn²⁺으로 환원되면서 수산화 라디칼을 생성하게 된다⁸⁰⁾. 이러한 계는 오존 산화법의 산화력을 한층 끌어올려 주며 Pyrazine 및 Pyridine 난분해성 물질을 분해하는데도 적용할 수 있음이 보고된바 있다⁸¹⁻⁸²⁾. 오존 산화법 역시 TNT를 분해하는 연구에 많이 적용되고 있으며, 최근에는 단순히 수산화 라디칼만 사용하기 보다는 Electrohydraulic Discharge Reactor를 사용하거나 Ultrasound 처리를 병행하면서 그 효율을 높이는 연구가 진행되고 있다⁸³⁻⁸⁶⁾.

Table 6. Hydroxyl radical generation mechanism of ozone oxidation and Mn²⁺/oxalic acid process

산화법 이름	반응식
오존 산화법의 수산화 라디칼 생성 반응	$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^- + HO_2^-$ $HO_2^- \rightarrow O_2^- + H^+$ $O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$ $O_3^- + H^+ \rightarrow HO_3^-$ $HO_3^- \rightarrow OH^- + O_2$
Mn ²⁺ /옥살산 공정 수산화 라디칼 생성 반응	$Mn(III)(C_2O_4^2)_n + O_3 + H^+ \rightarrow Mn(II) + (n-1)(C_2O_4^2) + 2CO_2 + O_2 + OH^-$

2.4.3 Peroxone 산화법

Peroxone 공정의 Peroxone란 과산화수소를 지칭하는 peroxide와 오존을 지칭하는 ozone을 합친 합성어로서 두 가지 물질이 동시에 사용되기에 Peroxone 공정이라

고 불린다. Peroxone 공정의 경우 총 세 단계의 반응을 통해 수산화 라디칼을 생성 하는데 그 반응은 다음 Table 7에 있다. 이 반응을 종합하면 두 개의 오존과 하나의 과산화수소가 반응하여 두 개의 수산화 라디칼과 세 개의 산소를 생성하는 반응으로 과산화수소와 오존의 농도비가 전체 반응에 영향을 미치는 요소로 작용한다. 과산화수소가 높을 경우에는 앞서 두 반응처럼 과산화수소가 오히려 수산화 라디칼과 반응하는 Scavenging Effect가 일어나게 된다. 반대로 오존의 농도가 높을 경우에는 오존의 분해속도가 느려지면서 전체적인 반응이 원활히 일어나지 못하게 된다. 따라서 Peroxone 공정의 경우 분해하고자 하는 물질에 따라 오존과 과산화수소의 투입비율을 적절히 조절하는 것이 관건이다^{87,88)}. TNT를 분해하는 공정의 경우, pH7~9의 조건에서 진행되며, 오존의 경우에는 기체상태로 0.0177 L/sec로 주입되었으며, 과산화수소는 10 ppm으로 유지한 뒤 진행하였다. 이러한 조건에서 TNT는 18 min 전후로 하여 99 % 이상 산화되었다⁸⁹⁾.

Table 7. Hydroxyl radical generation mechanism of peroxone process

산화법 이름	반응식
Peroxone 공정	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-$ $HO_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + HO_2^-$ $HO_2^- \rightarrow H^+ + O_2^-$ $O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$ $O_3^- + H^+ \rightarrow HO_3^-$ $HO_3^- \rightarrow OH^- + O_2$

2.4.4 UV 광분해법

UV 광분해법의 경우에는 과산화수소에 자외선을 쬐어서 두 개의 수산화 라디칼을 생성시키는 반응이다. 이 경우 과산화수소에 직접적으로 자외선을 쬐어 수산화 라디칼을 발생시키는 방법과 오존과 물에 자외선을 쬐어 간접적으로 생성시키는 방법이 있으며, 각각 UV/H₂O₂UV/O₃라는 이름으로 일컫는다⁹⁰⁾. 후자의 경우 오존과 물이 자외선에 의해 과산화수소로 먼저 전환되고 그 과산화수소가 기존의 오존과 Peroxone 공정을 통해 수산화 라디칼로 분해되며, 두 공정의 자세한 메커니즘은 아래 Table 8에 기재되어 있다. UV 광분해법의 경우 반응에 참가하는 물질들이 얼마나 자외선을

잘 흡수하는지가 관건이기 때문에, 폐수 중에서 색소나 재 등이 섞여 분해하고자 하는 물질의 탁도가 높을 경우 분해 효율이 급격히 낮아진다는 단점이 있다. 특히 오존의 자외선에 대한 물 흡광도가 3300 M¹cm⁻¹에 달하는 것에 비해, 수산화 라디칼 생성에 직접적인 영향을 주는 과산화수소의 경우 자외선에 대한 물 흡광도가 19.6 M¹cm⁻¹에 불과하여 UV/H₂O₂공정의 경우에는 효율이 떨어진다. 반면 UV/O₃공정의 경우에는 효율은 높으나 비용이 많이 들고 반응이 여러 단계로 조절하기 힘들다는 단점이 존재한다. UV/H₂O₂공정의 보완하고자 UV/Ferrioxalate(Fe(C₂O₄)₃³⁻)/H₂O₂라는 공정이 등장했는데 이는 광-펜톤 공정을 한 번 더 발전시킨 것으로 Ferrioxalate가 지속적으로 펜톤의 공급원이 되면서 펜톤 산화법과 유사하게 수산화 라디칼을 생성한다. 이 공정은 Ferrioxalate이 흡수 할 수 있는 빛의 파장이 넓기 때문에 UV를 사용하는 타 공정에 비해 20% 정도의 에너지만 사용되며^[91], 특히 유기물 분해에 효율적인 것으로 보고되었다^[92].

Table 8. Hydroxyl radical generation mechanism of UV photolysis method

산화법 이름		반응식
UV 광분해법	UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + hv → 2OH·
	UV/O ₃	O ₃ + H ₂ O + hv → O ₂ + H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ + O ₃ → 2OH· + 3/2 O ₂

2.4.5 TiO₂/ 광촉매 분해법

마지막으로 TiO₂/ 광촉매 분해법의 경우 반도체 금속에 UV를 조사하여 금속산화물 표면에 존재하는 전자의 전이를 유도하는 방법이다. Table 9의 반응식과 같이 전자는 가전자대(Valence band)에서 전도대(Conduction band)로 전이되며 원래 전자가 존재하던 가전자대에는 구멍(Hole)이 생기게 된다. 이러한 상태에서 외부의 물과 반응하면서 다음과 같은 반응을 통해 수산화 라디칼이 생성된다^[93]. 이론적으로는 TiO₂ 이외의 다른 금속산화물도 사용가능하나, 안정성과 반응성 등을 고려할 때 TiO₂가 가장 각광받고 있다^[94]. 최근에는 직접 UV를 조사하지 않고 태양광을 이용하

여 산화시키고자 하는 공정이 TNT 분해에 적용되었으나 분해율이 아직까지는 낮은 상태이다^[95]. 이외에 메탄올을 반응 중간 과정에서 유기성 환원제로 사용하여 처리율을 끌어올리는 등^[96] 국내외적으로 다양한 방법의 연구가 진행되었다^[97-98].

Table 9. Hydroxyl radical generation mechanism with TiO₂ Photocatalyst

산화법 이름	반응식
TiO ₂ / 광촉매 분해법	TiO ₂ + hv → e + TiO ₂ (h ⁺) TiO ₂ (h ⁺) + H ₂ O → TiO ₂ + OH· + H ⁺ TiO ₂ (h ⁺) + OH → TiO ₂ + OH·

2.4.6 기타 고도 산화 공정

이러한 수산화 라디칼을 생성하는 산화법의 경우 산화력이 강하여 대부분의 유해물질을 분해할 수 있는 장점이 있지만, 강한 산화력과 더불어 비선택적으로 산화 시킨다는 점이 단점으로 작용하여 산화되지 않는 재료로 처리시설을 구성해야 한다. 이러한 과정에서 경제성이 떨어지며, 설비의 음극과 양극이 쉽게 부식된다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하고자 수산화 라디칼처럼 비선택적인 산화제가 아닌 특정 유기물만을 산화시키면서 강한 산화력을 가지는 산화제를 만드는 연구가 진행되고 있다^[99,100]. 혹은 일부에서는 TNT를 고도산화 공정을 이용하여 처리 할 경우 정확한 메커니즘을 밝히려는 연구 또한 진행되고 있다^[101].

2.5 초임계 유체 산화법

초임계 유체 산화법은 1993년 1월에 조인되어 1997년에 비준된 화학무기 금지협정(Cheical Weapons Convention)이 이후 본격적으로 연구되었다. 화학무기 금지 협정에서 2007년까지 화학무기의 재고를 처리한다는 조항이 포함되면서, 새로운 화학약 및 화학무기 처리방안에 대한 필요성이 대두되었다. 1998년 미군은 알칸사스 주의 Pine Bluff 군수창고의 폭발 물질을 처리하기 위해 처음으로 초임계 유체 산화법을 적용했으며, 이후 Blue Grass 육군 보급창에 보관된 탄약처리에 사용되어 왔다^[1].

초임계 유체 산화법은 고도산화 공정에서 한 단계

더 발전한 기술로써 기술명과 같이 초임계 유체상에서 산화를 진행시키는 기술이다. 여기서 말하는 초임계 유체는 상평형 곡선에서 나타나는 임계점 이상의 온도와 압력을 가지는 상태로써 Fig. 1과 같이 기체와 액체의 구별이 없어지는 특징을 지닌다. 상의 경계가 사라진다는 특성 때문에 기존의 상과는 달리 매우 높은 용해력과 침투성, 낮은 점도를 가지며, 이 때문에 흡착, 추출, 건조를 포함한 다양한 공정에서 주목받고 있는 기술이다. 특히 이 중에서도 임계수가 가지는 높은 반응 활성도를 이용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있는데, 초임계 유체 산화법도 이를 이용한 기술 중 하나이다. 초임계 영역이 아닌 아임계 영역에서의 반응물은 서로가 외부 상에 대한 경계면을 가진다. 두 물질의 반응이 일어나기 위해서는 서로가 가지고 있는 경계면을 뚫고 반응이 일어나야 하는데 이 과정에서 높은 활성화 에너지가 요구된다. 하지만 초임계 상에서는 반응물이 가지고 있는 외부와의 경계면이 사라지기 때문에 상대적으로 낮은 활성화 에너지가 요구된다. 이 같은 경우 반응물끼리 혼합력이 기존의 아임계 영역에서보다 매우 커지게 되며, 반응의 속도나 전환률 자체가 아임계 영역에 비해 크게 증가한다. 이러한 조건에서 물질의 산화를 진행시키면 유해 유기물을 완전히 산화시킬 수 있다는 것이 초임계 유체 산화법의 핵심이다^[2].

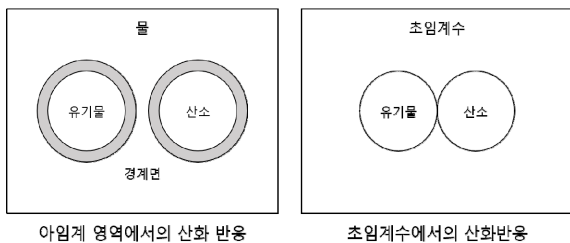


Fig. 1. Theoretical background of supercritical water oxidation^[2]

일반적으로 초임계 영역의 물을 사용하는 경우 운전조건은 400~600 °C의 온도와 200~350 bar의 압력에서 진행되며, 채 5분이 안 되는 시간 내에 99.9%의 산화하는 전환률을 얻을 수 있다. 하지만 이러한 초임계수 산화 공정의 경우 기본적으로 초임계라는 극단적인 조건과 더불어 반응이 비선택적으로 진행되기 때문에, 일부 반응의 경우 원하는 방향으로 반응이 진행되지 않거나 반응기 내부의 부식이 진행된다. 특히

염소와 같이 할로겐 원소를 포함하는 유기물을 분해할 경우 산화가 진행되면 최종생성물로 할로겐 원소와 수소가 결합된 형태의 강산이 생성되는데 이러한 강산은 반응기 내부를 부식시키는 원인으로 작용한다. 또한 최종적으로 생성된 무기염이 반응기 내부의 마모를 유발한다. 따라서 초임계 유체 산화법의 연구 방향은 부식을 견딜 수 있는 재료의 개발과 반응기 내부의 마모를 방지할 수 있는 공정의 개발로 연결된다. 초임계 유체를 이용한 TNT 분해연구는 여러 방향으로 진행되어 있다. 하나 전체적인 공정 단계는 거의 비슷한데, 우선적으로는 탄약을 화학 작용제와 에너지 물질로 분리한 뒤 가성소다를 이용하여 중화시키고, 중화된 물질을 초임계 영역에서 산화시키는 것이다. 생성된 가스는 대기로 배출하고 물의 경우에는 회수하여 재활용한다. 공정이 끝나면 99% 이상의 TNT가 산화처리되며 그 산화 메커니즘의 Fig. 2와 같다^[102]. 우리나라의 경우 이를 TNT 처리에 접목한 사례는 없으며 남해화학에서 초임계수 산화 플랜트를 이용하여 MNT/DNT 공정 폐수처리에 사용하고 있다. 또한 기술의 내용에 대한 리뷰와 전망 등에 관한 논문은 있었지만^[103], 지속적으로 연구되고 있지는 않았다. 중국을 포함한 해외에서는 이미 TNT처리에 응용한 논문들이 있으며^[104,105], 미국의 경우에는 ARDEC, DOD사에서 TNT를 포함한 군화약무기 폐기에 이미 적용하고 있는 상황이다. 독일의 경우 제약회사에서 주로 적용하고 있으며 일본의 경우 산업 폐기물에 사용되고 있다^[1]. 그 현황에 대해서는 Table 10에 자세히 서술하였다.

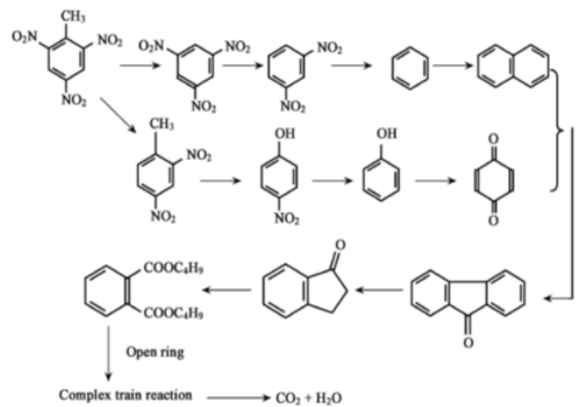


Fig. 2. Decompose mechanism of TNT using supercritical water oxidation^[102]

Table 10. Present commercialization situation of supercritical water oxidation process^[2]

지역	회사	폐수	용량 (ton/day)
한국	남해화학	MNT/DNT 공정 폐수	50
미국	ARDEC	군화학무기 & 화약류	9
	DOD	군화학무기 & 화약류 / 방사능 폐기물	5
독일	독일제약회사	제약사 생화학 폐기물	30
일본	Organo Corp.	염소 폐기물	40
	Shinko Pantec	산업폐수	30

2.6 기타 분리 공정

최근에는 위와 같이 폐 화약 무기의 처리법이 발전함과 동시에 그 처리시설의 운용규모와 비용도 커져가면서 일부에서는 경제적인 측면에서 너무 손해가 아니냐는 지적이 나오게 되었고, 그로 인해 떠오른 것이 폐 화약무기 회수 기술이다. 회수 기술이란 기존의 방법들처럼 화약에 들어있는 화학 성분을 산화시키는 것이 아니라 그대로 분리하여 회수하는 기술이다. 이러한 기술은 화학 물질을 성분 별로 분리한 뒤 재활용을 목적으로 두고 있기 때문에 혼합된 성분이 많을수록 분리하기 힘들다는 단점이 있다. 하지만 폐수나 단순한 조합을 가지는 화약의 경우 산화 처리하는 것에 비해 상당히 간단한 공정으로 분리가 가능하며 극단적인 조건에서 분해하는 것이 아닐뿐더러 회수한 물질을 재활용 할 수 있다는 점에서 훨씬 경제적이다.

최초의 이러한 개념을 처음으로 적용한 공정은 활성탄 흡착 공정이다. 활성탄 흡착공정이란 활성탄을 이용하여 폐수 속의 TNT만 분리하는 기술이다. 이러한 활성탄 흡착공정의 경우 당시 타 공정에 비해 운전이 간단하고 다이옥신이나 퓨란류를 생성하지 않아 주목을 받았지만, 상대적으로 높은 운전 비용에, 흡착된 활성탄을 재활용하기 어렵고, 그 자체로 독성을 띠고 있었다^[106]. 또한 햇빛에 노출 될 시 TNT에 의해 유발되는 연분홍색 폐수의 유해성과 2차오염의 위험성도

보고된 바도 있다^[107,108].

활성탄 흡착공정의 연장선으로 최근에는 분리공정을 이용하여 TNT가 포함된 폐수에서 TNT와 물을 따로 분리하려는 공정이 연구되고 있다. 이러한 방법은 대개 TNT가 포함된 폐수에서 정제된 물을 분리해내고자 하며, 그 외의 농축된 폐수는 순환 시켜 공정에 다시 재활용되는 방식을 사용하고 있다. 우리나라의 경우 냉동결정화 공법을 통해 TNT를 포함한 폐수에서 물만을 분리하는 방법이 특허로 나와 있다^[109,110]. 그 방법의 경우 공정의 전체적인 단계는 Fig. 3과 같으며 이러한 방법의 경우 냉각 속도와 가열 속도가 물의 회수율을 결정하게 된다. 이러한 방법의 경우 경제적이며 에너지 적인 측면에서도 큰 이점을 가지고 있으나, 공정의 완성도가 큰 난관으로 작용한다. 기본적으로 TNT 폐수의 경우 그 용해도가 0.1~0.2 g/L에 불과하기 때문에 분해나 산화의 방법이 아닌 분리의 방법을 사용 할 경우 극 미량의 TNT를 완전히 분리할 수 있는지가 관건으로 작용한다.

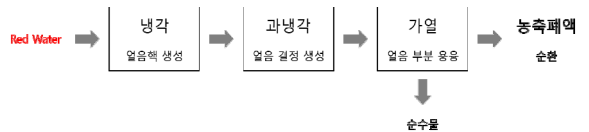


Fig. 3. Mimetic diagram of freezing concentration process^[109]

3. 결론

TNT를 포함한 화약무기의 처리는 과거에는 매립과 소각에 의해 대부분 처리되어 왔다. 이러한 방법들의 경우, 전자는 TNT가 가진 독성이 그대로 생태계로 노출되며, 후자의 경우 TNT가 완전히 산화되지 못하면서 다이옥신 / 퓨란류의 유해물질이 발생하게 된다. 이후 연구와 잘못된 처리 사례로 인해 그 위험성이 대중들과 국가차원에서 인지하게 된 후 새로운 TNT 처리법에 대한 필요성이 촉구되었다.

이후 기존의 처리법을 대체하여 다양한 방법이 등장하게 되었다. 이러한 방법들은 대부분 TNT를 산화 혹은 환원시켜 분해하는 방법 무해한 무기물로 전환하는 것이 주를 이루었고, 소각 대체 공정, 고도 산화 공정, 초임계 유체 산화법 등이 그 예가 되겠다. 초임계 유체 산화법에 이르러서는 강한 산화력을 통해 거

의 대부분의 물질을 분해 할 수 있게 되었으며, TNT의 경우에도 무기물의 형태로 완전히 분해가 가능하게 되었다. 세계적으로 미국, 일본, 독일에서 이러한 초임계수 산화 방법을 적극적으로 사용하고 있는 추세이며, 응용범위 또한 제약 기술에서부터 대규모 군사 폐수처리까지 광범위 하게 이용되고 있다.

그러나 이렇게 기술이 고도화 되어감에 따라 그에 상응하는 처리비용과 강하지만 비선택적인 산화력으로 인한 기기의 부식 등이 단점으로 떠올랐고, TNT를 분해하기 보다는 폐수로부터 분리하고자 하는 방법이 떠올랐다. 하지만 이러한 방법 역시 폐수 내에 포함된 극 미량의 TNT만을 따로 분리해내야 하기에 매우 정밀한 공정이 요구되며, 전체적으로 아직 실험 단계라 실제 폐수 처리에 정착된 사례는 없다.

결론적으로 TNT를 포함한 화학무기의 처리 분야에서 아직 우리나라의 경우 미국, 일본에 비하면 그 기술적인 부분에서 뒤처지고 있는 것이 사실이며, 더 큰 문제는 현재 이러한 폐무기 처리 분야에 대한 연구 방향마저 수립되어 있지 않다는 것이다. 따라서 현재 우리나라가 보유하고 있는 노후 폐기 탄약에 대한 처리 기술의 방향을 하루 빨리 정하는 것이 시급하고, 이후 수립된 기술에 대한 기초 연구를 강화하여 외국의 선형된 TNT 처리 기술과 접목시켜야 할 것이다. 이후 현재 우리나라 상황에 맞는 폐기기술에 대한 투자와 더불어 그에 맞는 인재 및 연구기관을 육성해야 할 것이다.

References

- [1] S. Song, "Chemical Weapon Disposal and Trend of Disposal Technology," *Defense & Technology*, No. 417, pp. 114-123, 2013.
- [2] J. Lee, "Demilitarization of Chemical Weapon using SCWT," *Defense Quality*, No. 27, pp. 97-100, 2004.
- [3] W. Jung, "Chemical Weapon Investigation and Disposal Plan, When North Korea Abandon Them," *Report of Korea Research Institute for Strategy*, Vol. 4, No. 9, pp. 2-108, 2004.
- [4] J. Lee, "Chemical Agent Disposal Technology by a 2-step Process(I) (Agent Hydrolysis followed by Incineration)," *Journal of the Korea Institute of Military Science and Technology*, Vol. 10, No. 1, pp. 116-122, 2007.
- [5] J. Lee, "Chemical Agent Disposal Technology by a 2-step Process(II) (Agent Hydrolysis followed by Supercritical Water Oxidation)," *Journal of the Korea Institute of Military Science and Technology*, Vol. 10 No. 1, pp. 123-129, 2007.
- [6] J. Lee, "Budget Decrease of Conventional Weapon Demilitarization and Present Situation of Chemical Weapon Disposal," *Defense & Technology*, No. 284, pp. 34-41, 2002.
- [7] L. A. Smock, D. L. Stoneburger, and J. R. Clark, "The Toxic Effects of Trinitrotoluene(TNT) and its Primary Degradation Products on Two Species of Algae and the Fathead Minnow," *Water Research*, Vol. 10, No. 6, pp. 537-543, 1976.
- [8] R. Schiifer, R. K. Achazi, "The Toxicity of Soil Samples Containing TNT and Other Ammunition Derived Compounds in the Enchytraeid and Collembola-Biotest," *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, Vol. 6, No. 4, pp. 213-219, 1999.
- [9] H. M. Roberts, "The TNT Health Hazard," *British Medical Journal*, Vol. 2, No. 4218, pp. 647-649, 1941.
- [10] B. S. Levine, E. M. Furedi, D. E. Gordon, J. J. Barkley, P. M. Lish, "Toxic Interactions of the Munitions Compounds TNT and RDX in F344 Rats," *Fundamental and Applied Toxicology*, Vol. 15, No. 2, pp. 373-380, 1990.
- [11] E. P. Best, S. L. Sprecher, H. L. Fredrickson, M. E. Zappi, S. L. Larson, "Screening Submerged Plant Species for Phytoremediation of Explosive Contaminated Ground Water from Milan Army Ammunition Plant," *U.S. Army Environmental Center, Vicksburg*, pp. 1-60, 1997.
- [12] E. P. Best, S. L. Sprecher, S. L. Larson, H. L. Fredrickson, D. F. Bader, "Environmental Behavior of Explosives in Groundwater from the Milan Army Ammunition Plant in Aquatic and Wetland Plant Treatments. Removal, Mass Balances and Fate in Groundwater of TNT and RDX," *Chemosphere*, Vol. 39, No. 12, pp. 2057-2072, 1999.
- [13] J. C. Spain, J. B. Hughes, Hans-Joachim Knackmuss, "Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and

- Explosives,” Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 1-978, 2000.
- [14] E. P. Best, M. E. Zappi, H. L. Fredrickson, S. L. Sprecher, S. L. Larson, M. Ochman, “Screening of Aquatic and Wetland Plant Species for Phytoremediation of Explosives-Contaminated Groundwater from the Iowa Army Ammunition Plant,” *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 829, No. 1, pp. 179-194, 1997.
- [15] J. L. Schnoor, L. A. Light, S. C. McCutcheon, N. L. Wolfe, L. H. Carreira, “Phytoremediation of Organic and Nutrient Contaminants,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, No. 7, pp. 318-323, 1995.
- [16] J. Park, J. Oh, S. Jeong, Y. Choi, N. Her, “Development of Analytical Methods for Micro Levels of Naphthalene and TNT in Groundwater by HPLC-FLD and MSD,” *Journal of Soil and Groundwater Environment*, Vol. 14, No. 6, pp. 35-44, 2009.
- [17] T. F. Jenkins, D. C. Leggett, P. H. Miyares, M. E. Walsh, T. A. Ranney, J. H. Cragin, V. George, “Chemical Signatures of TNT-Filled Land Mines,” *Talanta*, Vol. 54, No. 3, pp. 501-513, 2001.
- [18] H. Kim, “Review : Basic Technologies for the Development of High Explosives,” *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 44, No. 5, pp. 435-443, 2006.
- [19] H. Yang, Y. Cho, H. Eun, E. Kim, “On the Alternative Incineration Technologies for the Treatment of Hazardous Waste,” *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 45, No. 4, pp. 319-327, 2007.
- [20] D. B. McGregor, C. Partensky, J. Wilbourn, J. M. Rice, “An IARC Evaluation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans as Risk Factors in Human Carcinogenesis,” *Environ. Health Perspect*, Vol. 106, No. 2, pp. 755-760, 1998.
- [21] G. M. Egeland, M. H. Sweeney, M. A. Fingerhut, K. K. Wille, T. M. Schnoor, W. E. Halperin, “Total Serum Testosterone and Gonadotropins in Workers Exposed to Dioxin,” *American Journal of Epidemiology*, Vol. 139, No. 3, pp. 272-281, 1994.
- [22] N. Weisglas-Kuperus, “Neurodevelopmental, Immunological and Endocrinological Indices of Perinatal Human Exposure to PCBs and Dioxins,” *Chemosphere*, Vol. 37, No. 9, pp. 1845-1853, 1998.
- [23] L. S. Birnbaum, “Developmental Effects of Dioxins,” *Environ. Health Perspectives*, Vol. 103, No. 7, pp. 89-94, 1995.
- [24] C. V. Howard, “Particulate Aerosols, Incinerators and Health,” Hippocrates Foundation, Kos, Greece, pp. 155-174 2000.
- [25] Office of Environmental Management, Office of Science and Technology, “Summary of Comparative Results, Integrated Non thermal Treatment and Integrated Thermal Treatment Systems Studies,” U. S. Department of Energy, Washington, pp. 1-73, 1996.
- [26] W. E. Schwinkendorf, J. McFee, M. Devarakonda, L. L. Nenninger, F. S. Fadullon, T. L. Donaldson, K. Dickerson, “Alternatives to Incineration Technical Area Status Report,” U. S. Department of Energy, Washington, pp. 1-475, 1995.
- [27] S. Goldblat, D. Patrick, “Engineering Development and Demonstration of DETOX Wet Oxidation for Mixed Waste Treatment,” CONF-9703128, Vol. 30, No. 21, pp. 1-11, December, 1995.
- [28] K. D. Elsberry, P. M. Dhooge, “Treating Contaminated Organics Using the DETOX Process,” CONF-930873, Vol. 26, No. 2, pp. 1-6, August 1993.
- [29] J. F. Cooper, F. Wang, J. Farmer “Direct Chemical Oxidation of Hazardous and Mixed Wastes,” CONF-950877-17, pp.1-11, March, 1995.
- [30] D. A. House, “Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate,” *Chem. Rev.*, Vol. 62, No. 3, pp. 185-203, 1962.
- [31] F. Minisci, A. Citterio, C. Giordano, “Electron-Transfer Processes: Peroxydisulfate, a Useful and Versatile Reagent in Organic Chemistry,” *Acc. Chem. Res.*, Vol. 16, No. 1, pp. 27-32, 1983.
- [32] G. Peyton, “The Free-Radical Chemistry of Persulfate-Based Total Organic-Carbon Analyzers,” *Marine Chemistry*, Vol. 41, No. 1, pp. 91-103, 1993.
- [33] J. F. Cooper, F. Wang, T. Shell, K. King, “Destruction of 2, 4, 6-Trinitrotoluene using Ammonium Peroxydisulfate,” U. S. Department of

- Energy, Washington, pp. 1-3, 1996.
- [34] J. F. Cooper, F. Wang, J. Farmer, M. Adamson, K. King, "Direct Chemical Oxidation: Peroxydisulfate Destruction of Organic Wastes," Proc. World Environmental Congress, International Conference and Trade Fair, p. 219, September, 1995.
- [35] J. F. Cooper, F. Wang, J. Farmer, "Direct Chemical Oxidation of Hazardous and Mixed Wastes," CONF-950877-17, pp. 1-11, March, 1995.
- [36] F. Wang, J. F. Cooper, J. Farmer, M. Adamson, T. Shell, "Destruction of ion Exchange Resins by wet Oxidation and by Direct Chemical Oxidation-a Comparison Study," Proceedings World Environmental Congress, International Conference and Trade Fair, p. 206, 1995.
- [37] J. F. Cooper, F. Wang, R. Krueger, K. King, T. Shell, J. C. Farmer, M. Adamson, "Demonstration of Omnivorous Nonthermal Mixed Waste Treatment: Direct Chemical Oxidation Using Peroxydisulfate," Lawrence Livermore National Laboratory Livermore, California, pp. 1-22, 1995.
- [38] J. F. Cooper, J. F. Wang, R. Krueger, K. King, "Destruction of Organic Wastes by Ammonium Peroxydisulfate with Electrolytic Regeneration of the Oxidant," CONF-971040, pp. 1-8, October, 1997.
- [39] "Direct Chemical Oxidation," Lawrence Livermore National Laboratory Livermore, California, pp. 1-22, 1998.
- [40] J. F. Cooper, G. B. Balazs, P. Lewis, J. C. Farmer, "Direct Chemical Oxidation of Mixed or Toxic Wastes," Environmental Aspects of Converting CW Facilities to Peaceful Purposes, Springer Netherlands, pp. 187-202, 2002.
- [41] J. F. Cooper, G. B. Balazs, P. Lewis, "Direct Chemical Oxidation: Applications to Hazardous Waste Treatment in Demilitarization," Lawrence Livermore National Laboratory Livermore, California, pp. 1-26, 1999.
- [42] G. B. Balazs, J. F. Cooper, P. R. Lewis, M. G. Adamson, "Direct Chemical Oxidation: A Non-Thermal Technology for the Destruction of Organic Wastes," Lawrence Livermore National Laboratory Livermore, California, pp. 1-24, 1998.
- [43] L. Abbey, M. McDowell, A. Darnell, R. Gay, K. Knudsen, C. Newman, "Final Report for Molten Salt Oxidation of RMDf Mixed Wastes," Rockwell International, California, 1993.
- [44] M. G. Adamson, Z. Chiba, E. H. von Holtz, R. D. Streit, "Development of Advanced Waste Treatment Technologies for Demonstration in the Mixed Waste Treatment Facility," CONF-950877-5, pp. 7-10, August, 1995.
- [45] J. C. Rudolph, P. A. Haas, J. T. Bell, S. M. Crosley, C. L. Calhoun, Jr, A. H. Gorin, L. E. Nulf, "Molten Salt Oxidation of Chloro-organic Compounds: Experimental Results for Product Gas Compositions and Final Forms Studies," Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, pp. 1-66, 1995.
- [46] P. C. Hsu, D. L. Hipple, K. G. Foster, T. D. Ford, M. G. Adamson, "Molten Salt Oxidation for Treating Low-Level Mixed Wastes," Lawrence Livermore National Laboratory, California, pp. 1-30, 1999.
- [47] P. C. Hsu, B. Watkins, C. Pruneda, S. Kwak, "Molten Salt Oxidation: A Thermal Technology for Waste Treatment and Demilitarization," 19th JANNAF Safety and Environmental Protection Subcommittee Meeting, pp. 1-15, August, 2001.
- [48] C. O. Pruneda, "Recent Advances in the Molten Salt Destruction of Energetic Materials," CONF-9610402, pp. 1-10, September, 1996.
- [49] H. Yang, Y. Cho, H. Eun, E. Kim, "Destruction of Chlorobenzene and Carbon Tetrachloride in a Two-Stage Molten Salt Oxidation Reactor System," Chemosphere, Vol. 73, No. 1, pp. 311-315, 2008.
- [50] S. Pandeti, S. G. Buckley, "Molten Salt Oxidation of Chlorobenzene," Combustion Science and Technology, Vol. 176, No. 2, pp. 257-276, 2004.
- [51] P. C. Hsu, K. G. Foster, T. D. Ford, P. H. Wallman, B. E. Watkins, C. O. Pruneda, M. G. Adamson, "Treatment of Solid Wastes with Molten Salt Oxidation," Waste Management, Vol. 20, No. 5, pp. 363-368, 2000.
- [52] G. Sudell, "Eco Logic International Gas Phase Chemical Reduction," Edison, New Jersey, pp. 1-44, 1994.
- [53] H. Chen, H. Chen, R. G. Cooks, H. Bagheri,

- “Generation of Arylnitrenium Ions by Nitro-Reduction and Gas-Phase Synthesis of N-Heterocycles,” *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, Vol. 15, No. 11, pp. 1675-1688, 2004.
- [54] M. Krausa, K. Schorb, “Trace detection of 2, 4, 6-Trinitrotoluene in the Gaseous Phase by Cyclic Voltammetry,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 461, No. 1, pp. 10-13, 1999.
- [55] S. Kim, K. Back, I. Lee, B. Bae, Y. Jang, “A Column Study on Phytoremediation of 2,4,6-Trinitrotoluene(TNT) Contaminated Soil,” *Journal of the Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 24, No. 11, pp. 2039-2046, 2002.
- [56] B. D. Ensley, I. Raskin, “Phytoremediation of Toxic Metals: using Plants to Clean up the Environment,” Wiley & Sons, New York, 2000.
- [57] P. Scheidemann, A. Klunk, C. Sens, D. Werner, “Species Dependent Uptake and Tolerance of Nitroaromatic Compounds by Higher Plants,” *Journal of Plant Physiology*, Vol. 152, No. 2, pp. 242-247, 1998.
- [58] S. G. Pavlostathis, K. K. Comstock, M. E. Jacobson, F. M. Saunders, “Transformation of 2, 4, 6-Trinitrotoluene by the Aquatic Plant *Myriophyllum Spicatum*,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 17, No. 11, pp. 2266-2273, 1998.
- [59] B. Bae, S. Kim, I. Lee, Y. Jang, “A Study on the Screening of 2,4,6-Trinitrotoluene Tolerant Indigenous Herbaceous Plants,” *Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, Vol. 6, No. 4, pp. 3-11, 2001.
- [60] J. G. Burken, J. L. Schnoor, “Uptake and Metabolism of Atrazine by Poplar Trees,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, No. 5, pp. 1399-1406, 1997.
- [61] J. L. Schnoor, L. A. Light, S. C. McCutcheon, N. L. Wolfe, L. H. Carreira, “Phytoremediation of Organic and Nutrients Contaminants,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, No. 7, pp. 318-323, 1995.
- [62] J. Hawari, A. Halasz, L. Paquet, E. Zhou, B. Spencer, G. Ampleman, S. Thiboutot, “Characterization of Metabolites in the Biotransformation of 2, 4, 6-TNT with Anaerobic Sludge: Role of Triaminotoluene,” *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 64, No. 6, pp. 2200-2206, 1998.
- [63] C. A. Myler, W. Sisk, “Bioremediation of Explosives Contaminated Soils,” *Environmental Biotechnology for Waste Treatment*, Springer, pp. 137-146, 1991.
- [64] B. Lachance, P. Y. Robidoux, J. Hawari, G. Ampleman, S. Thiboutot, G. I. Sunahara, “Cytotoxic and Genotoxic Effects of Energetic Compounds on Bacterial and Mammalian Cells in Vitro,” *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, Vol. 444, No. 1, pp. 25-39, 1999.
- [65] P. M. Bradley, F. H. Chapelle, “Factors Affecting Microbial 2, 4, 6-Trinitrotoluene Mineralization in Contaminated Soil,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, No. 3, pp. 802-806, 1995.
- [66] T. Lee, H. Ga, “A Study of 2, 4, 6-Trinitrotoluene Transformation under Denitrification Conditions,” *Journal of the Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 22, No. 2, pp. 303-312, 2000.
- [67] G. I. Sunahara, S. Dodard, M. Sarrazin, L. Paquet, G. Ampleman, S. Thiboutot, J. Hawari, A. Y. Renoux, “Development of Soil Extraction Procedure for Ecotoxicity Characterization of Energetic Compounds,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 39, No. 3, pp. 185-194, 1998.
- [68] T. Lee, “Trinitrotoluene(TNT) Biotransformation Pathway under Aerobic and Anaerobic Condition,” *Environmental Engineering Research*, Vol. 1, No. 2, pp. 81-87, 1996.
- [69] S. L. Collie, K. C. Donnelly, B. H. Bae, R. L. Autenrieth, J. S. Bonner, “Degradation of 2, 4, 6-Trinitrotoluene(TNT) in an Aerobic Reactor,” *Chemosphere*, Vol. 31, No. 4, pp. 3025-3032, 1995.
- [70] T. Lee, “Trinitrotoluene(TNT) Transformation Mechanisms under Denitrification Conditions by Ruminant Microorganism G.8,” *Journal of the Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 19, No. 9, pp. 1175-1183, 1997.
- [71] J. Park, B. In, W. Namkoong, “Evaluation of *Vibrio Fischeri* Toxicity for Biological Treatment of TNT-Contaminated Soil,” *The Korean Oil Chemists’ Society*, Vol. 30, No. 2, pp. 204-214, 2013.
- [72] J. Hoigné, H. Bader, “Rate Constants of Reactions

- of Ozone with Organic and Inorganic-Compounds in Water - 2. Dissociating Organic-Compounds," *Water Research*, Vol. 17, No. 2, pp. 185-194, 1983.
- [73] W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin, "The Chemistry of Water-Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen-Peroxide and Ultraviolet-Radiation," *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 9, No. 4, pp. 335-352, 1987.
- [74] D. Lee, "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment," *Research Report the Institute of Industrial Technology*, Vol. 16, pp. 113-121, 2002.
- [75] J. J. Pignatello, "Dark and Photoassisted Fe_3^{+} -Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen-Peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 5, pp. 944-951, 1992.
- [76] J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, M. Grätzel, "Beneficial-Effects of Homogeneous Photo-Fenton Pretreatment upon the Biodegradation of Anthraquinone Sulfonate in Waste-Water Treatment," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 3, No. 1, pp. 85-99, 1993.
- [77] M. J. Liou, M. C. Lu, J. N. Chen, "Oxidation of TNT by Photo-Fenton Process," *Chemosphere*, Vol. 57, No. 9, pp. 1107-1114, 2004.
- [78] K. Ayoub, S. Nélieu, E. D. Van Hullebusch, A. Maia-Grondard, M. Cassir, A. Bermond, "TNT Oxidation by Fenton Reaction: Reagent Ratio Effect on Kinetics and Early Stage Degradation Pathways," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 172, No. 21, pp. 309-317, 2011.
- [79] A. K. Biń, P. Machniewski, R. Sakowicz, J. Ostrowska, J. Zieliński, "Degradation of Nitroaromatics(MNT, DNT AND TNT) by AOPs," *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 23, No. 5, pp. 343-349, 2001.
- [80] R. Andreozzi, A. Insola, V. Caprio, M. G. D'Amore, "The Kinetics of Mn(II)-Catalyzed Ozonation of Oxalic-Acid in Aqueous-Solution," *Water Research*, Vol. 26, No. 7, pp. 917-921, 1992.
- [81] R. Andreozzi, V. Caprio, M. G. D'Amore, A. Insola, "Manganese Catalysis in Water Pollutants Abatement by Ozone," *Environmental Technology*, Vol. 16, No. 9, pp. 885-891, 1995.
- [82] K. Kang, D. Lim, H. Shin, "Removal of TNT Reduction Products via Oxidative-Coupling Reaction Using Manganese Oxide," *Journal of the Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 27, No. 5, pp. 476-485, 2005.
- [83] P. S. Lang, W. K. Ching, D. M. Willberg, M. R. Hoffmann, "Oxidative Degradation of 2, 4, 6-Trinitrotoluene by Ozone in an Electrohydraulic Discharge Reactor," *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, No. 20, pp. 3142-3148, 1998.
- [84] Y. Liu, J. Diao, H. Wang, P. Li, R. Kang, W. Jiao, "Experimental Research on High-Gravity Ozone Oxidative Treatment of TNT Red-Water," *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, Vol. 29, No. 6, pp. 41, 2006.
- [85] R. A. Sierka, Ph. D., P. E. Professor, "The High Temperature Treatment of Trinitrotoluene(TNT) and Cyclotrimethylene-Trinitramine(RDX) with Ozone and Ultrasound," *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 6, No. 4, pp. 275-290, 1984.
- [86] J. Jun, T. Kwon, I. Moon, "Treatment of TNT Red Water by the Ozone-based Advanced Oxidation Processes," *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 45, No. 3, pp. 298-303, 2007.
- [87] W. H. Glaze, J. W. Kang, "Advanced Oxidation Processes-Test of a Kinetic-Model for the Oxidation of Organic-Compounds with Ozone and Hydrogen-Peroxide in a Semibatch Reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 28, No. 11, pp. 1580-1587, 1989.
- [88] W. H. Glaze, J. W. Kang, "Advanced Oxidation Processes-Description of a Kinetic-Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous-Media with Ozone and Hydrogen-Peroxide in a Semibatch Reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 28, No. 11, pp. 1573-1580, 1989.
- [89] C. H. Kuo, M. E. Zappi, S. M. Chen, "Peroxon Oxidation of Toluene and 2, 4, 6-Trinitrotoluene," *Ozone: science & engineering*, Vol. 22, No. 5, pp. 519-534, 2000.
- [90] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water-Treatment," *Chemical Reviews*, Vol. 93, No. 2, pp. 671-698, 1993.

- [91] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater, "Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Water," *Water Research*, Vol. 31, No. 4, pp. 787-798, 1997.
- [92] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater, "Ferrioxalate-Mediated Solar Degradation of Organic Contaminants in Water," *Solar Energy*, Vol. 56, No. 5, pp. 439-443, 1996.
- [93] W. Choe, "Invited Studies on TiO₂ Photocatalytic Reactions," *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 14, No. 8, pp. 1011-1022, 2003.
- [94] H. A. Al-Ekabi, D. Ollis, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier Science Ltd, Netherlands, 1993.
- [95] J. Choi, S. Kim, K. Cho, "A Study on the Degradation of TNT(2, 4, 6 Trinitrotoluene) using Solar Light/TiO₂ System," *Journal of the Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 2003, pp. 517-518, 2003.
- [96] G. Shin, Y. Kim, "Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene(TNT) in a TiO₂ Thin Film Reactor," *Environmental Research*, Vol. 19, pp. 51-58, 2002.
- [97] D. C. Schmelling, K. A. Gray, "Photocatalytic Transformation and Mineralization of 2, 4, 6-Trinitrotoluene(TNT) in TiO₂ Slurries," *Water Research*, Vol. 29, No. 12, pp. 2651-2662, 1995.
- [98] D. C. Schmelling, K. A. Gray, P. V. Kamat, "The Influence of Solution Matrix on the Photocatalytic Degradation of TNT in TiO₂ Slurries," *Water Research*, Vol. 31, No. 6, pp. 1439-1447, 1997.
- [99] B. Kwon, J. Kim, "2, 4, 6-Trinitrotoluene(TNT) Treatment by the Alkaline Hydrolysis," *Journal of Korean Geo-Environmental Society*, Vol. 13, No. 9, pp. 69-74, 2012.
- [100] J. Cho, I. Woo, "Abatement Study of TNT Wastes by Porphyrin-Metal Complexes," *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 8, No. 4, pp. 127-132, 1993.
- [101] B. Kwon, W. Choi, J. Yoon, "Photo-decomposition Characteristics of 2,4,6-Trinitrotoluene in a UV/H₂O₂ Process," *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, Vol. 24, No. 6, pp. 775-788, 2010.
- [102] S. Chang, Y. Liu, "Degradation Mechanism of 2, 4, 6-trinitrotoluene in Supercritical Water Oxidation," *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 19, No. 12, pp. 1430-1435, 2007.
- [103] S. Yoon, H. Byun, "Application of Separation Technology and Supercritical Fluids Process," *Clean Technology*, Vol. 18, No. 2, pp. 123-143, 2012.
- [104] S. Chang, Y. Liu, "Treatment of TNT Wastewater by Supercritical Water Oxidation," *Chinese Journal of Energetic Materials*, Vol. 3, p. 25, 2007.
- [105] S. Chang, Y. Liu, "Degradation of TNT by Supercritical Water Oxidation," *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, Vol. 30, No. 3, p. 34, 2007.
- [106] J. T. Walsh, R. C. Chalk, C. Merritt, Jr, "Application of Liquid Chromatography to Pollution Abatement Studies of Munition Wastes," *Analytical Chemistry*, Vol. 45, No. 7, pp. 1215-1220, 1973.
- [107] R. Alnaizy, A. Akgerman, "Oxidative Treatment of High Explosives Contaminated Wastewater," *Water Research*, Vol. 33, No. 9, pp. 2021-2030, 1999.
- [108] S. Hwang, E. J. Bouwer, S. L. Larson, J. L. Davis, "Decolorization of Alkaline TNT Hydrolysis Effluents using UV/H₂O₂," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 108, No. 1, pp. 61-67, 2004.
- [109] Agency for Defense Development, "Method for Treating Red Water," No. 10-1421126, 2014.07.14.
- [110] Hanbat National University Industry-University Cooperation Foundation Dean, "Method for the Treatment of Wastewater using Freezeconcentration," No. 10-0783356, 2007.12.03.