

감마선 조사에 의한 TNT와 RDX의 분해

Decomposition of TNT and RDX by Gamma Ray Irradiation

이병진, 이재광, 유대현, 박치균, 이면주  
 한국원자력 연구소 방사선이용연구부  
 대전광역시 유성구 덕진동 150

1. 서론

2,4,6-Trinitrotoluene(TNT)와 hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine(RDX)는 니트로기(-NO<sub>2</sub>)를 포함하는 고폭발성 화학물질로 폭발물의 원료로 널리 사용되고 있으며, 이들의 제조공장 또는 무기제조공장에서 발생하는 폐수에 다량 함유되었다. TNT와 RDX는 매우 안정하여 자연환경에서의 분해도가 낮으며, 특히 TNT는 피부를 통하여 인체에 쉽게 흡수되며, 인간과 동물에게 심각할 정도의 독성 및 돌연변이를 유발시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 미국환경보호청에서는 이들 물질을 Class C의 발암가능성 물질로 규정하고 있다<sup>1)</sup>.

TNT와 RDX를 함유한 폐수와 이들에 오염된 토양 및 지하수의 처리는 아직까지 생물학적 처리법, 활성탄 흡착법 그리고 고온소각법에 의존하고 있으나, 이들 처리방법들의 비경제성 및 처리의 불확실성이 문제점으로 지적되고 있다. 따라서 현재 적용되고 있는 처리방법들의 대안으로 펜톤산화법, 광촉매산화법 등의 고급산화법을 이용하여 고폭발성물질을 보다 친환경적이고 효율적인 방법으로 분해하고자 하는 연구들이 최근에 많은 관심을 모으고 있다.

본 연구에서는 고급산화법 중의 하나인 감마선 조사법을 이용하여 수용액 상태에서 TNT 및 RDX의 분해가능성을 타진하고자 하였다. 이에 시료내 용존산소 농도 변화에 따른 이들 물질의 분해효율을 조사하였고, 반응부산물로서 유기산 및 질소성분 등의 성성을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

실험에 사용한 TNT와 RDX는 A 연구소에서 제공하였으며, 각각 100 mg/L, 40 mg/L 제조하여 제조하여 사용하였다. 감마선원은 한국원자력연구소에서 보유하고 있는 Cobalt-60(방사능 : 200,000 Ci, Paranomic, UK)을 이용하였으며, 조사시간은 TNT와 RDX에 대하여 각각 16시간, 2시간으로 고정하였다. 시료의 용존산소 농도는 순산소와 질소가스를 이용하여 조정하였고, 감마선 조사는 125ml glass vial을 이용하여 head space 없이 시료를

채운 후 수행하였다. 또한 감마선 조사전 시료의 pH는 중성(pH≈7)이었고, 조사량은 TNT와 RDX에 대하여 각각 10~100 kGy, 1~10 kGy로 달리 적용하였다.

TNT와 RDX 그리고 분해산물로 생성되는 유기산의 분석은 HPLC(HP 1050 series)에 의하여 수행되었고, TOC는 TOC analyzer(5000A, SHIMAZU Co.)를 이용하여 분석하였다. CODCr 및 총질소는 standard methods<sup>2)</sup>에 의하여 측정하였으며, 용존산소는 Orion Auto-Stir probe를 장착한 용존산소측정기(Orion Model 862)를 이용하여 측정하였다. 또한 조사된 시료를 대상으로 *Daphnia Magna*에 대한 급성독성<sup>3)</sup>을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초기 농도변화에 따른 폭발물질의 분해

감마선 조사에 의한 폭발물질의 분해시 초기 농도변화에 따른 초기 농도의 영향을 파악하기 위하여 TNT 초기 농도는 각각 25, 50, 75, 100 mg/L로, RDX 초기 농도는 각각 10, 20, 30, 40 mg/L로 각각 달리 적용한 후 감마선을 조사하였다.

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

Compounds	Concentration (mg/L)	Dose Constant (kGy <sup>-1</sup> )
TNT	25	0.1924
	50	0.1055
	75	0.0756
	100	0.0592
RDX	10	0.9021
	20	0.7018
	30	0.5726
	40	0.4703

Table 1에 조사량 증가에 따른 TNT 및 RDX의 분해속도를 dose constant로 나타내었다. 이에 의하면 TNT 보다는 RDX가

매우 빠른 속도로 분해되는 것으로 나타났으며, 대상 물질의 초기 농도가 낮을수록 빠르게 제거되는 것으로 나타났다. 또한 대상물질의 초기 농도와 dose constant 의 관계는 power function 으로 표현되는 것으로 나타났다.

3.2 용존산소 농도변화에 따른 대상물질의 분해  
 감마선 조사에 의한 TNT 및 RDX 의 분해시 용존산소에 대한 영향을 파악하기 위하여 TNT 농도 100 mg/L 시료의 용존산소농도범위를 0.8-39.2 mg/L 로, RDX 40mg/L 시료의 용존산소농도 범위를 0.8-38.8 mg/L 로 각각 조정 한 후 이를 대상으로 감마선을 조사하였다. Fig. 1 과 Fig. 2 는 감마선 조사에 의한 TNT 및 RDX 의 분해시 용존산소의 농도변화에 의한 영향을 각각 보여준다. 이에 의하면 TNT 는 조사량이 증가함에 따라 급격하게 감소하였는데 용존산소의 농도가 높을수록 더 빠른 속도로 제거되는 것으로 나타났다. 이는 감마선 조사에 의한 물의 수화학적 분해시 생성되는 hydrogen radical ( $\cdot H$ )과 hydrated electron ( $e_{aq}^-$ )이 산소와 반응하여 TNT 분해를 개시할 수 있는 perhydroxyl radical ( $HO_2 \cdot$ )과 perhydroxyde radical anion ( $O_2^{\cdot -}$ )로 전환<sup>4)</sup>되어 TNT 분해가 촉진되었기 때문으로 사료되었다.

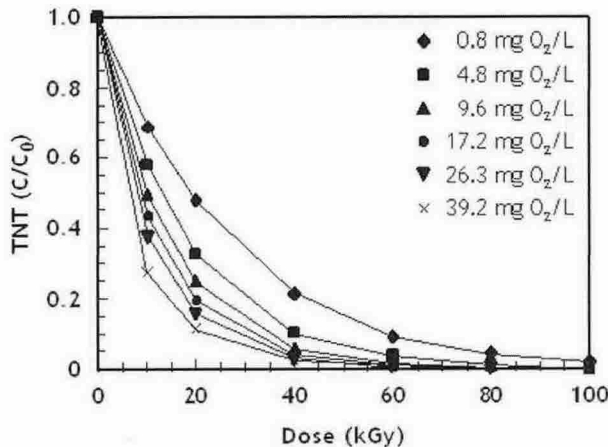


Fig. 1. TNT removal with an irradiation dose increase at the different initial concentrations of the dissolved oxygen in the solution (Initial conditions; pH≈7, TNT=100 mg/L).

그러나 RDX 의 경우에는 조사량이 증가함에 따라 RDX 농도가 급격하게 감소하였으나, 용존산소의 농도가 낮을수록 더 빠른 속도로 제거되는 것으로 나타났다. 이는 RDX 의 분해반응이 hydroxyl radical(OH $\cdot$ ) 또는  $HO_2 \cdot / O_2^{\cdot -}$ 에 의하여 개시되지 않으며, 용존산소와 매우 빠르게 반응하여  $HO_2 \cdot / O_2^{\cdot -}$ 를

생성시키는  $\cdot H$  과  $e_{aq}^-$ 에 의하여 개시되기 때문인 것으로 사료되었다.

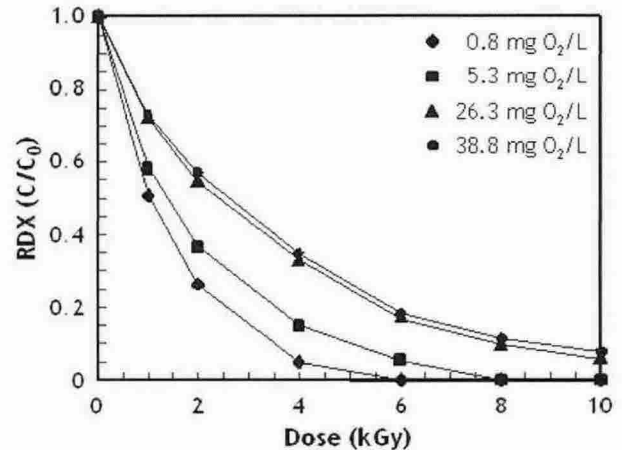


Fig. 2. RDX removal with an irradiation dose increase at the different initial concentrations of the dissolved oxygen in the solution (Initial conditions; pH≈7, RDX=40 mg/L).

TNT 및 RDX 의 분해과정에서 생성되는 무기성 분해산물들은 주로 암모니아성 질소와 질산성 질소인 것으로 조사되었으며, 유기성 분해산물들은 TNT 의 경우 oxalic acid 와 glyoxalic acid 가 검출되었고, RDX 의 경우에는 formic acid 가 검출되었다. *Daphnia Magna* 에 대한 급성독성은 RDX 에 대해서는 검출되지 않았으며, TNT 의 경우에는 조사량이 증가함에 따라 감소하였고, 100 kGy 이상의 조사량을 적용하였을 때에는 *Daphnia Magna* 에 대한 급성독성이 완전히 제거되는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Alnaizy, R. and Akgerman, A., Oxidative treatment of high explosives contaminated wastewater, *Wat Res*, 33(9), 2021-2030 (1999).
2. Finnish Standard SFS 5062: Water quality, Determination of the acute toxicity with water flea, *Daphnia Magna* Straus (1984).
3. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environmental Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., Washington, DC (1998).
4. Getoff, N., Radiation-induced degradation of water pollutants-state of the art, *Radiat Phys Chem*, 47(4), 581-593 (1996).