

《原著》

Pulsed-UV 시스템을 이용한 염소계 유기화합물 및 화약류 제거에 관한 연구

이한욱¹ · 한종훈¹ · 윤여민² · 이종열³ · 허남국^{1*}

¹육군3사관학교 건설환경학과

²사우스캐롤라이나대학교 건설환경공학과

³아름다운환경건설

A Study on Remediation of Chlorinated Hydrocarbons and Explosives using Pulsed-UV System

Han-uk Lee¹ · Jonghun Han¹ · Yeomin Yoon² · Jongyeol Lee³ · Namguk Her^{1*}

¹Department of Chemistry and Environmental Sciences, Korea Army Academy

²Department of Civil and Environmental Engineering, University of South Carolina

³Beautiful Environmental Construction Co.

ABSTRACT

This study was conducted in order to evaluate the removal process for long-term contamination sources including chlorinated hydrocarbons (TCE and PCE) and explosive compounds (TNT, RDX, and HMX) in underground water using a pulsed-UV system. Crystallized cells containing the contaminants were placed 10, 20, and 40 cm away from a lamp that emits pulsed-UV rays in order to examine how the removal efficiency is influenced by the distance between the source of the light and the compounds. Chlorinated hydrocarbons were completely removed in 30 minutes with a distance of 10 cm, while PCE was completely removed even with a distance of 20 cm. In the case of explosive compounds, removal efficiencies slightly varied depending on the compounds. The majority of the compounds were perfectly removed with a contact time of 10 minutes. In particular, for RDX, the results showed that complete removal was obtained within one minute, regardless of the distance from the UV source. The amount of light energy is in inverse proportion to the distance, and thus the energy reaching the compounds severely diminishes as the distance increases. Therefore, the removal efficiency decreased with increasing distance in the system.

Keywords : Pulsed-UV, AOP, Water treatment, Chlorinated hydrocarbon, Explosive

1. 서 론

최근 상수 및 하수처리를 위해 막여과 공정(Membrane Process) 및 고도산화처리공정(Advanced oxidation process, AOP)의 도입이 증가하는 경향을 보이고 있다(Choi, 2010). 처리 유량에 따라 적용되는 공정은 다르나, Ozone 과 UV 공정을 적용한 AOP가 일반적으로 많이 적용되고 있으며, H₂O₂, 촉매 등을 첨가하여 그 효율을 증대시키는 공정이 적용되고 있다(Movahedyan et al., 2009; Stasinakis, 2008; Vogelpohl and Kim, 2004).

수처리에 적용되는 UV의 종류에는 저압수은 램프, 중압수은 램프, pulsed-UV 등이 있는데, 막여과, 오존공정과 비교하여 경제적이며, 부지면적을 최소화 할 수 있는 공정으로 평가되고 있다. 하지만 일반적인 저압 수은 램프를 이용한 공정의 경우 출력이 낮고 조사거리가 짧아 많은 수의 램프가 요구되며, 온도 변화에 민감하기 때문에 효율이 떨어지는 단점을 가지고 있다(Kazama et al., 1987; Jung et al., 2012). Pulsed-UV는 Xenon 또는 Krypton 기체가 충전되어 있는 램프를 사용함으로써 UV의 재흡수 현상이 없고, 수 μs의 짧은 시간동안 순간적으

*Corresponding author : namguk@daum.net

원고접수일 : 2012. 11. 30 심사일 : 2013. 1. 14 게재승인일 : 2013. 1. 14
질의 및 토의 : 2013. 4. 30 까지

로 고출력의 자외선을 방출하기 때문에 유효투과 거리가 증가하며, 높은 전력을 펄스형태로 공급하기 때문에 계속해서 높은 전력을 공급해야하는 연속방전 램프(저압수은 램프, 중압수은 램프 등)들에 비해 효율이 훨씬 높다(Fig. 1)(Park et al., 2012). 또한 인체에 무해한 Xenon 또는 Krypton 기체가 충전되어 있는 램프를 사용함으로써 기존 UV system에서 사용하고 있는 수은램프에 비해 친환경적인 공정이므로, 향후 미래형 수 처리 system을 구성하는데 주요한 역할을 할 것으로 기대된다(Ahn et al., 2009).

Pulsed-UV는 최근 소독공정과 관련하여 활발하게 연구되고 있으며, 타 소독공정에 비해 경제적이면서 효율은 극대화시킬 수 있는 공정으로 각광받고 있다. 하지만 유기화합물의 제거 공정에 있어서는 소독공정에 비해 아직 연구가 미미하고 또한 밝혀진 제거 기작 또한 없어 지속적인 관심과 연구가 필요하다.

한편 최근 미군기지 이전과 관련하여 염소계 유기화합물과 화약류로 오염된 토양 및 지하수가 사회적으로 큰 이슈화가 되었으며, 이들의 독성에 대한 우려의 목소리가 높아지고 있다. 이들 물질 중에는 미국 EPA에서 지정한 발암성 물질을 포함하고 있어, 인체 및 생태계에 악영향을 미칠 수 있다(Drijvers et al., 1999; Pruden and Ollis, 1983). 특히

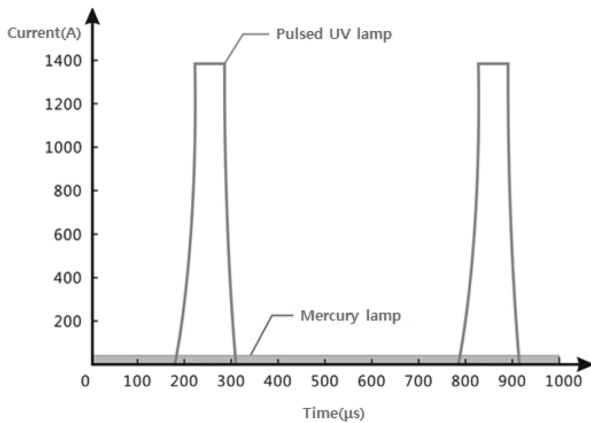


Fig. 1. Discharge property of Pulsed UV and Mercury lamp.

Table 1. Properties of chlorinated hydrocarbons and explosives

	Chlorinated hydrocarbons		Explosives		
	TCE	PCE	TNT	RDX	HMX
Molecular weight (g/mol)	131.39	165.84	227.13	222.12	296.15
Density (g/cm ³)	1.46	1.62	1.65	1.82	1.91
log K _{ow}	2.42	3.40	1.60	0.87	0.82
Water solubility (mg/L at 25°C)	1,000	150	130	42	5
Henry's constant (atm-m ³ /mol at 25°C)	0.010	0.018	1.44E-8	2.00E-11	8.70E-10
Vapor pressure (mmHg at 25°C)	74	18.47	7.21E-6	4.00E-9	1.70E-9

국내의 경우, 과거 전 국토에서 전쟁을 치른 역사적 배경과 현재까지의 군사적 대립으로 군사훈련 등의 특성상 전 국토에서 각종 화약류 및 염소계 유기화합물로 오염되어 있을 가능성이 높으며 오염지역이 확대되어지고 있는 실정이다. 따라서 국토의 효과적인 활용과 국민의 안전한 보건환경 보장을 위해 이들을 효과적으로 처리할 수 있는 기술의 개발이 시급하다(Fang et al., 2008; Shao et al., 2006).

따라서 본 연구에서는 염소계 유기화합물(TCE, PCE)과 화약류(TNT, RDX, HMX)의 제거에 강력한 에너지의 자외선을 방출하는 pulsed-UV를 적용함으로써 향후 유기화합물의 제거 공정에 적용 가능성 판단에 중점을 두고 연구를 진행하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 재료 및 시약

제거 대상물질 중 TCE와 PCE는 sigma-aldrich사(U.S.A.)의 순도 99% 이상의 제품을, Explosives(TNT, RDX, HMX)는 국방과학연구소에서 순도 99% 이상의 제품을 제공받아 사용하였으며 각 물질에 대한 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 시료 전처리 및 분석용매로 사용된 Acetonitrile과 Methanol은 B&J사와 J.T Baker사의 HPLC grade 제품을 사용하였으며, 실험에 사용된 초순수는 Milli-Q water를 사용하였다.

2.2. Pulsed-UV system

효율적인 실험과 반응에 영향을 주는 외부 요인을 최소화하기 위하여 반응기를 주문·제작하였다. 제작한 Lab-scale 반응기의 규격은 1800[W] × 200[L] × 200[H]이며, UV light의 외부유출방지와 부식방지를 위하여 stainless steel 재질을 사용하였고, 거리에 따른 효율을 평가하기 위해 5 cm 간격으로 석영셀을 장착할 수 있는 홈을 적용하여 제작하였다. 램프는 친환경적인 Xenon 가스가 충전된 pulsed-UV

Table 2. Operating conditions of purge&trap-GC/MS and HPLC-DAD

GC/MS		HPLC-DAD	
Column	DB-5 column (30 m × 0.32 mm, 1 μm film thickness)	Column	C18 reverse column (15 cm × 4.6 mm, 5 μm, Agilent)
Carrier gas (N ₂) flow rate	1.5 mL/min	Mobile phase	MeOH : Water (1 : 1)
Temperature program	35°C, hold for 2 min 4°C/min to 50°C, 10°C/min to 220°C, 220°C, hold	Detector	Diode array detector (Agilent)
Split ratio	100 : 1	Wavelength	254 nm
Selected ion mode	Tetrachloroethene (m/z = 164, 129, 131, 166) Trichloroethene (m/z = 95, 97, 130, 132)		

램프를 사용하였으며, 고효율의 자외선을 공급하기 위해 순간적으로 고전압을 공급해줄 수 있는 고성능 전원 공급 장치(최대전압 : 2400 V, 최대전류 1200 A)를 사용하였다.

2.3. 실험 절차

반응조에 시료가 담긴 석영셀을 장착하여 출력 4000 W, 주파수 20 Hz, pulse width 200 μs으로 설정하여 펄스 자외선을 조사하였으며, 반응기의 온도가 상승하는 것을 방지하기 위해 냉각시스템을 가동시켜 일정하게 20°C로 온도를 유지하여 실험을 진행하였다. 실험은 pulsed-UV가 조사되는 광원으로부터 각각 10, 20, 40 cm 거리에 각 시료를 담은 석영셀을 위치시킨 후 pulsed-UV를 조사시켰다. 시료를 채취할 시에는 화약류의 경우 2 mL vial에 바로 샘플링 하였으며, 화약류와 달리 염소계 유기화합물의 경우 시료분석시간이 길고 증기압이 높기 때문에 최대한 손실이 일어나지 않도록 10 mL vial에 head space가 없도록 샘플링을 한 후 septa와 teflon tape을 이용하여 밀봉하였고, 분석 시에 syringe를 이용해 시료의 일정량을 분석기기에 주입하였다. 염소계 유기화합물, 화약류 그리고 Chloride ion은 각각 Purge&Trap-GC/MS(Agilent 7890/Agilent 6410), HPLC-DAD(Agilent 1200) 그리고 IC (Dionex 2100)를 이용하여 분석하였으며 GC/MS와 HPLC의 분석조건은 Table 2와 같다.

각 물질의 초기 농도는 TCE와 PCE는 1 ppm, 화약류는 5 ppm으로 하여 실험을 진행하였으며, 측정은 오차를 최소화하기 위해 반응 후 일정한 시간에 동일한 지점에서 sampling을 실시하였으며, 모든 실험은 duplicate로 진행하여 결과의 신뢰도를 높이고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 거리에 따른 염소계 유기화합물의 제거 동향

Fig. 2는 거리에 따른 염소계 유기화합물의 제거 동향

을 알아보기 위해 pulsed-UV가 조사되는 광원으로부터 각각 10, 20, 40 cm가 떨어진 거리에 시료를 넣은 석영셀을 위치시켜 pulsed-UV를 조사에 따른 염소계 유기화합물의 제거 효율 변화와 염소계 유기화합물이 제거됨에 따라 생성되는 chloride ion 농도 변화에 대한 결과이다. TCE의 경우 pulsed-UV를 조사한지 30 min이 경과하였을 때, 10 cm 지점에서 완전히 제거되었으며 20 cm 지점에서는 90 min이 경과하였을 때 완전히 제거되었으며, 이를 통해 광원으로부터 거리가 멀어짐에 따라 TCE가 완전히 제거 되는 시간이 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 거리가 늘어남에 따라 시료에 도달하는 pulsed-UV가 빛과 거리의 제곱에 반비례하여 급격히 감소하기 때문이라 판단되며, 따라서 효과적인 TCE 제거를 위해서는 pulsed-UV가 거리에 따라 도달하는 에너지와 TCE가 제거되는데 걸리는 시간 등을 고려하여 최적 조건에서 설정하는 것이 가장 경제적인 것이라 판단된다. PCE의 경우도 TCE와 마찬가지로 pulsed-UV를 조사한지 30 min이 경과하였을 때 10 cm 지점에서 완전히 제거된 것을 확인할 수 있었으며, 특히 20, 30 cm에서의 제거효율이 TCE의 경우보다 훨씬 효율적인 것을 확인할 수 있었다. 이는 TCE와 PCE의 물리화학적 특성에 기인하는데, 즉 TCE에서 Cl⁻ 이온을 떼어내는 것 보다 PCE에서 Cl⁻ 이온을 떼어내는 것이 더 적은 에너지가 들고 또한 PCE가 TCE보다 hydrogen bonding energy가 55% 더 적기 때문에 TCE 보다 PCE가 더 쉽게 제거되는 경향을 보이는 것이라 판단된다(Mullen and Carron, 1994; Shirayama et al., 2001). 따라서 지하수가 염소계 유기화합물로 오염된 경우 TCE와 PCE가 동시에 오염되어 있을 확률이 높기 때문에 이와 같은 지하수를 정화할 때는 TCE를 기준으로 정화 시간 및 용량 등을 고려해야 할 것으로 판단된다.

또한 pulsed-UV를 조사함에 따라 염소계 화합물의 최종 생성물을 확인하기 위하여 광원으로부터 거리가 40 cm 인 지점에서 TCE와 PCE 제거에 따른 chloride ion의

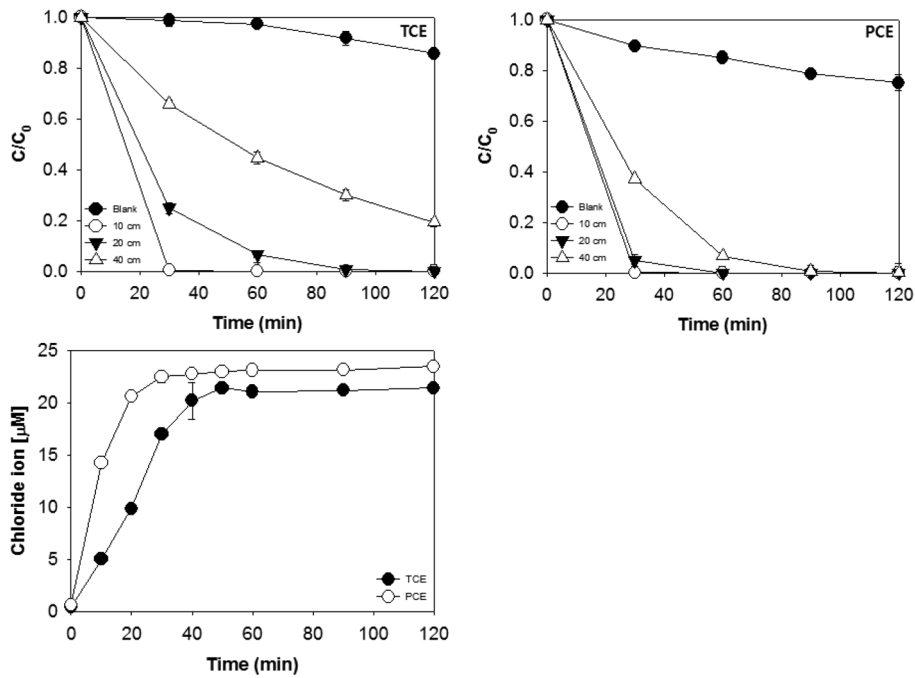


Fig. 2. Degradation of chlorinated hydrocarbons and production of chloride ion depending on distance.

Table 3. Irradiation energy depending on distance and time (unit : J)

Time (min)	10 cm	20 cm	40 cm
1	263,160	65,790	16,448
2	526,320	131,580	32,895
3	789,480	197,370	49,343
4	1,052,640	263,160	65,790
5	1,315,800	328,950	82,238
10	2,631,600	657,900	164,475
20	5,263,200	1,315,800	328,950
30	7,894,800	1,973,700	493,425
60	15,789,600	3,947,400	986,850
90	23,684,400	5,921,100	1,480,275
120	31,579,200	7,894,800	1,973,700

생성 농도를 분석하였다. 초기 농도가 1 ppm인 경우 TCE와 PCE의 몰농도가 각각 7.61 µM 6.02 µM이며, 완전히 제거되었을 경우 chloride ion의 몰농도는 각각 3배, 4배가 생성되어야한다. Pulsed-UV를 조사한지 120 min이 경과하였을 때 chloride ion의 몰농도가 각각 21.41 µM, 23.46 µM로 나타났는데 이는 초기 몰농도의 약 2.8배, 약 3.9배의 값이며 이를 통해 대부분의 TCE와 PCE가 완전히 분해되어 대부분 무기물 형태의 최종 생성물을 보인다는 것을 확인하였다. 하지만 정확한 분해 메커니즘을 확인하기 위해서는 부산물에 대한 분석이 추가적으로 필요하다고 판단된다.

한편 모든 빛은 거리가 멀어짐에 따라 그 세기가 감소하는데 거리의 제곱에 반비례하는 경향을 보인다. Pulsed-UV의 경우에도 매 pulse 마다 공급하는 순간적인 에너지는 약 2.2 MJ로 매우 큰 에너지가 조사되나 거리가 멀어짐에 따라 거리의 제곱에 반비례하여 감소하는 경향을 보이게 된다. Table 3은 반응시간동안 pulsed-UV를 조사하여 각 시료 채취 시점에서 시료에 누적된 에너지를 이론적으로 계산하여 나타낸 것이다. Table 3에서 계산된 에너지를 기준으로 TCE 및 PCE가 완전히 제거되는데 필요한 에너지는 각각 약 7.89 MJ, 1.97 MJ이며, 따라서 PCE가 TCE보다 더 적은 에너지를 필요로 함을 알 수 있다. 이는 Fig. 2에서 나타난 동일한 조건에서 PCE가 TCE보다 더 빠르게 제거되는 경향과 일치한다.

3.2. 거리에 따른 화약류의 제거 동향

Fig. 3은 거리에 따른 화약류의 제거 동향을 알아보기 위해 염소계 화합물과 동일한 조건에서 실험한 결과이다. TNT의 경우 pulsed-UV를 조사한지 3 min이 경과하였을 때 10 cm 지점에서 완전히 제거된 것을 확인할 수 있었으며, 20 cm 지점의 경우에는 10 min이 경과하였을 때 완전히 제거되었다. RDX의 경우 거리에 상관없이 pulsed-UV를 조사한지 1 min이 경과하였을 때 완전히 제거된 것을 확인할 수 있었으며, HMX의 경우 pulsed-UV를 조사한지 3 min이 경과하였을 때 거리에 상관없이 완

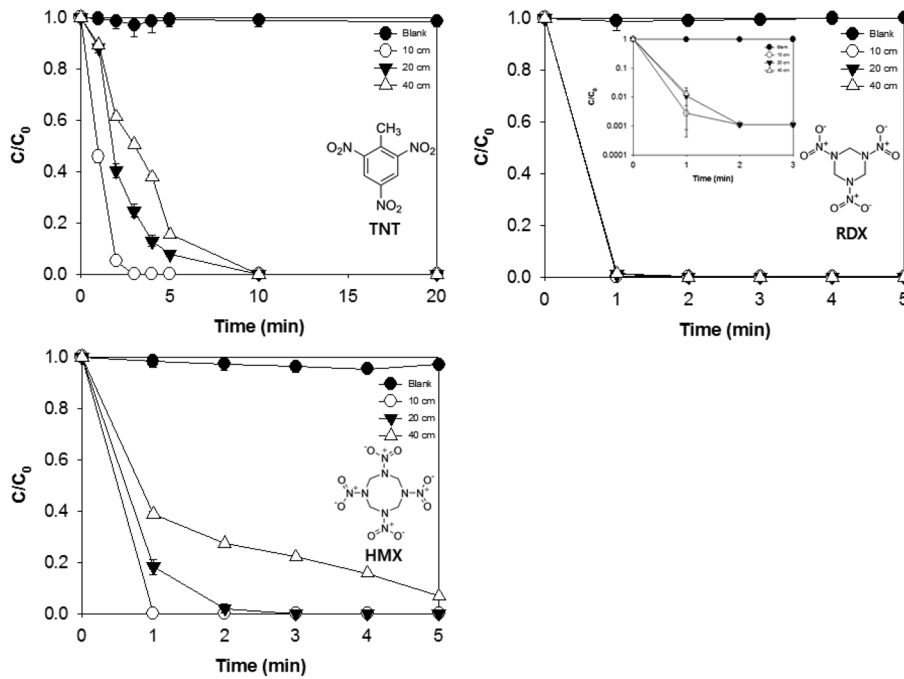


Fig. 3. Degradation of explosives depending on distance.

Table 4. Bond Dissociation Energies (BDE) of the weakest bond for explosives

Compound	TNT	RDX	HMX
BDE (kJ/mol)	255.22	139.86	145.25

전혀 제거된 것을 확인할 수 있었다. 각 종류별 화약류가 완전히 분해되는데 소요되는 시간은 상이한데 이는 각 화합물의 Bond Dissociation Energies(BDE)와 밀접한 상관관계가 있다고 판단된다. Table 4는 각 화약류 물질 중 가장 약한 결합이 끊어지는데 필요한 에너지를 나타낸 것인데 TNT의 BDE가 255.22 kJ/mol로 가장 크고 RDX가 139.86 kJ/mol로 가장 작은 것을 알 수 있다(Zhao and Lu, 2012; Michal and Zdeněk, 2010). 같은 에너지를 조사한다면 BDE가 가장 작은 RDX가 더 빠른 시간에 높은 제거효율을 보일 것이라 예측할 수 있으며, 이는 Fig. 3의 각 물질별 제거 경향과 일치한다. 따라서 화약류가 복합적으로 존재하는 지하수를 정화할 경우 TNT를 기준으로 정화 시간과 용량 등을 고려해야한다고 판단된다.

Table 3에서 계산된 에너지를 기준으로 TNT, RDX, HMX가 완전히 제거되는데 필요한 에너지는 각각 약 657 kJ, 131 kJ, 197 kJ이며, 따라서 RDX, HMX, TNT 순으로 더 적은 에너지를 필요로 함을 알 수 있다. 이는 Fig. 3에 나타난 동일한 조건에서 RDX, HMX, TNT 순으로 제거되는 경향과 일치한다.

3.3. 염소계 유기화합물과 화약류의 제거 동향 비교

광원으로부터 20 cm가 떨어진 지점을 기준으로 보았을 때 염소계 유기화합물이 완전히 제거되는데 각각 TCE 90 min, PCE 60 min의 반응시간이 소모된 것에 비해, 화약류의 경우에는 각각 TNT 10 min, RDX 1 min, HMX 3 min의 반응시간이 소요되었다. 이러한 제거 효율의 차이를 보이는 이유는 염소계 유기화합물의 BDE가 화약류의 BDE보다 크기 때문에 더 많은 에너지가 필요로 하며 (C-Cl의 BDE : 331 kJ/mol), 염소계 유기화합물은 solvent와 hydrogen bonding이 존재하여 이를 끊기 위한 추가적인 에너지가 필요하다고 판단된다. 즉 기본적으로 각 화합물의 BDE가 다르고 solvent와의 hydrogen bonding에 의한 추가적인 결합 등이 복합적으로 작용하기 때문에 동일한 조건에서의 각 화합물의 제거 효율이 차이를 보인다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 강력한 에너지의 자외선을 방출하는 pulsed-UV를 이용한 염소계 유기화합물(TCE, PCE)과 화약류(TNT, RDX, HMX)의 제거 동향을 통해 향후 유기화합물의 제거 공정에 적용이 가능한지 판단하였으며, 이에 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. TCE의 경우 pulsed-UV를 조사한지 30 min이 경과

하였을 때 10 cm 지점에서 완전히 제거되었으며, PCE의 경우에는 10, 20 cm 지점에서 완전히 제거되었다. TCE와 PCE 모두 광원으로 부터의 거리가 멀어짐에 따라 제거 효율이 감소하였는데, 이는 빛 에너지가 거리의 제곱에 반 비례함에 따라 시료에 도달하는 에너지가 감소하기 때문이라 판단된다. 또한 PCE가 TCE보다 동일한 조건에서 더 좋은 제거 효율을 보였는데 이는 TCE의 BDE가 PCE보다 더 크고, hydrogen bonding이 더 강하기 때문이라 판단된다.

2. 화약류의 경우 대부분의 경우 10 min 안에 완전히 제거되었으며, 물질에 따라 완전히 제거되는데 소요되는 시간이 큰 차이를 보였는데 이는 각 물질의 구조에 따라 각 bond간 작용하는 energy가 다르기 때문이라 판단된다. 각 물질별로 가장 약한 bond가 끊어지는데 필요한 에너지가 각각 TNT 255.22 kJ/mol, RDX 145.25 kJ/mol, HMX 139.86 kJ/mol로서 동일한 조건에서의 각 물질 제거 효율과 반비례하는 경향을 보이는 것으로 판단된다.

3. 염소계 유기화합물과 화약류의 제거 동향을 통해 유기화합물의 제거 공정에 pulsed-UV를 사용한 공정이 충분히 경쟁력이 있다고 판단되나, 물질에 따른 제거 효율에 차이가 존재하므로 이에 대한 background data를 우선 확보하여 물질별로 조건을 달리하여 공정을 운영할 필요가 있다고 판단된다. 또한 추가적으로 pulsed-UV를 사용한 공정의 효율을 향상시킬 수 있는 촉매 또는 보조제에 대한 연구가 진행된다면 앞으로 난분해성 물질 및 미량 오염물질 처리를 위한 공정으로 개발될 수 있을 것이라 판단된다.

본 연구를 시작으로 아직 정확하게 밝혀지지 않은 pulsed-UV의 오염물질별 제거 메커니즘에 대한 연구가 향후 부산물 분석 등을 통해 활발하게 진행될 필요가 있다고 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 토양·지하수오염방지기술개발사업(GAIA project)의 일환으로 수행되었으며(과제번호 2012000550022), 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Ahn, Y.S., Yang, D.J., Chae, S.H., Lim, J.L., and Lee, K.H., 2009, Characteristics of Disinfection and Removal of 2-MIB Using Pulse UV Lamp, *Korean society of water and wastewa-*

ter, **23**(1), 69-75.

Brill, T.B. and Kenneth, J.J., 1993, Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Nitroaromatic Explosives, *Chem. Rev.*, **93**, 2567-2592.

Choi, K.S., 2010, Assessment of natural organic matter (NOM), chlorine residual, and disinfection by-products formation in pulsed UV treatment, *Master's Thesis*, Graduate School of Kookmin University, Seoul, Korea.

Drijvers, D., Langenhove, V.H., and Beckers M., 1999, Decomposition of phenol and trichloroethylene by the ultrasound/H₂O₂/CuO process, *Water Res.*, **33**(5), 1187-1194.

Fang, M., Li, Z., and Fu, Y., 2008, Substituent Effect of the C-NO₂ and N-NO₂ Bond Dissociation Energies of Nitroaromatic Molecules, *Chinese Journal of Chemistry*, **26**, 1112-1128.

Jung, E.T., Sohn, J.S., Park, S.H., and Kyung, K.S., 2012, Removal of taste and odor causing compounds in drinking water using Pulse UV System, *Proceedings of Korean Water Congress 2012*, Korean Society on Water Environment, KINTEX, Korea, 741-742.

Kazama, M., Ohno, S., and Kenmoku, Y., 1987, Treatment technology of organic waste water using low-pressure ultraviolet method, *PPM*, **18**(2), 1-15.

Michal, P. and Zdeněk, F., 2010, Characterization of C-NO₂ Bonds in Nitroaromatic Compounds: A Bond Disproportionation Approach, *Central European Journal of Energetic Materials*, **7**(2), 131-144.

Movahedian, H., Seid Mohammadi, A.M., and Assadi, A., 2009, Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, **6**(3), 153-160.

Mullen, K. and Carron, K., 1994, Adsorption of Chlorinated Ethylenes at 1-Octadecanethiol-Modified Silver Surfaces, *Analytical chemistry*, **66**(4), 478-483.

Park, J.S., Sung, C.D., and Park, S.H., 2012, Removal Characteristics of Non-biodegradable Organics in RO Brine by Pulse UV System, *Proceedings of Korean Water Congress 2012*, Korean Society on Water Environment, KINTEX, Korea, 840-841.

Pruden, L.A. and Ollis, F.D., 1983, Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water, *J. Catal.*, **82**, 404-417.

Shirayama, H., Tohezo, Y., and Taguchi, S., 2001, Photodegradation of chlorinated hydrocarbons in the presence and absence of dissolved oxygen in water, *Water Res.*, **35**(8), 1941-1950.

Shao, J., Cheng, X., and Yang, X., 2006, The C-NO₂ bond dissociation energies of some nitroaromatic compounds: DFT study, *Struct. Chem.*, **17**(5), 547-550.

Stasinakis, A.S., 2008, Use of selected advanced oxidation pro-

cesses (AOPs) for wastewater treatment - a mini review, *Global NEST Journal*, **10**(3), 376-385.

Vogelpohl, A. and Kim, S.M., 2004, Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment, *Ind. Eng. Chem.*, **10**(1),

33-40.

Zhao, G.Z. and Lu, M., 2012, Theoretical Studies on Nitramine Explosives with -NH₂ and -F Groups, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**(6), 1913-198.