

배치형과 연속흐름형에 의한 토양 중 RDX의 아임계 분해특성 비교연구

최재현^{1*} · 이 환¹ · 이철호¹ · 김주엽¹ · 박정훈² · 조영태²

¹대일이엔씨

²전남대학교 환경에너지공학과

Study on Subcritical Water Degradation of RDX Contaminated Soil in Batch and Dynamic Mode

Jae-Heon Choi^{1*} · Hwan Lee¹ · Cheol-Hyo Lee¹ · Ju-Yup Kim¹ · Jeong-Hun Park² · Young-Tae Jo²

¹Daeil Engineering and construction Co., Ltd.

²Department of Environmental and Energy Engineering, Chonnam National University

ABSTRACT

The purpose of this study is to compare the degradation characteristics by subcritical water of RDX contaminated soil using batch mode and dynamic mode devices. First, upon application of RDX contaminated soil, RDX treatment efficiency was increased with increasing the temperature in both modes. At 150°C, the treatment efficiency was 99.9%. RDX degradation efficiency got higher with lower ratio of solid to liquid. However, the treatment efficiency in the dynamic mode tended to be decreased at a certain ratio of solid to liquid or lower. The treatment efficiency was increased when it took longer time for the reactions in both modes. As the results of analysis on concentration of treated water after subcritical water degradation, the RDX recovery rate of dynamic and batch modes at 150°C was 10.5% and 1.5%, respectively. However, both modes showed very similar recovery rates at 175°C or higher. RDX degradation products were analyzed in treated water after it was treated with subcritical water. According to the results, RDX degradation mechanism was mostly oxidation reaction and reduction reaction was partially involved. Therefore, it suggested that most of RDX in soil was degraded by oxidation of subcritical water upon extraction. According to this result, it was found that both batch and dynamic modes were very effectively applied in the treatment of explosive contaminated soil.

Key words : RDX, Subcritical water, Soil remediation, Batch, Dynamic

1. 서 론

화약류는 군 사격장, 터널 등의 건설공사, 탄약제조창 등의 특수목적에 사용되는 물질로서 TNT(2,4,6-trinitrotoluene), RDX(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) 및 HMX(octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine)가 대표적인 고성능 화약으로 분류되고 있다. 이러한 고성능 화약은 지난 150년 동안 군부대에서만 전 세계적으로 수 백만 톤이 사용되어 온 것으로 추정되고 있다(Bradley et al., 1994). 이 중 RDX는 군부대에서 플라스틱 결합 화약으로서 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 화합물은 인체의 간에 유해한 영향을 미치며, 특히 TNT와 RDX는 잠재적

인 인체 발암물질로 분류되고 있다(USEPA, 2006).

미국 환경청(USEPA)에 따르면 토양에 오염된 화약류는 탈착, 휘발을 통해 대기로 배출되며, 용해, 침전의 과정을 거쳐 수질에 용출되어 오염된다. 그 중 일부는 태양의 자외선에 의해 분해되거나 미생물, 식물 등에 의해 섭취 또는 분해된다. 하지만 화약류는 난분해성 물질이기 때문에 토양 또는 수질에 오랫동안 잔류하며 생태계 및 인간에 영향을 미칠 수 있다.

화약류로 오염된 토양을 처리하기 위한 처리기술을 살펴보면 현재까지 소각기술이 폭 넓게 사용되고 있다. 소각은 화약류로 오염된 토양을 약 99.9%로서 효율적으로 제거하며, 토양 중 다른 화합물질 등에 의해 영향을 받지

*Corresponding author : jhchoi9982@hanmail.net

Received : 2015. 10. 1 Reviewed : 2015. 10. 22 Accepted : 2015. 11. 20

Discussion until : 2016. 1. 31

않는 장점을 가지고 있다. 그러나 이 기술은 비용이 많이 들며, 토양의 구조를 파괴하고, 배출되는 가스의 독성 부산물을 처리해야 하는 단점이 있다(USEPA, 1993).

화약류를 처리하는 다른 기술로서 퇴비화법(Composting)이나 슬러지상 생물반응조(Sludge phase biological treatment) 등과 같은 생물학적 정화기술이 있다. 이러한 기술은 상대적으로 환경 친화적이며 처리 비용이 적게 들지만, 분해속도가 느리며 pH, 온도 등 여러 가지 제한조건을 가지고 있다(Thompson et al., 1998). 또 다른 기술로서 영가철의 환원에 의한 정화방법이 있다. 이는 공정이 단순하고, 폐지원을 재활용한다는 장점이 있지만, 화약류 분해효율을 높이기 위해서는 다량의 영가철을 투입해야 하는 단점이 있다(Hundal et al., 1997).

화약류 오염토양의 또 다른 화학적 처리기술로서 염기성 가수분해(Alkaline hydrolysis)에 의한 정화가 있으며, 이는 알칼리의 투입으로 생성된 수산화기에 의하여 TNT와 같은 니트로기 화합물의 친핵체 공격에 의하여 분해하는 기술이다. 이는 단순히 pH의 조절만으로도 높은 효율로 화약류를 정화할 수 있는 장점이 있다(Bajpai et al., 2004). 이밖에 고도산화기술(Advanced oxidation process)이 있으며, 이 중 Fenton 산화공정은 과산화수소와 2가 철의 공존상태에서 생성되는 OH 라디칼의 산화력을 이용하는 공법으로 다른 물리, 화학, 생물학적 처리방법 보다 처리효율이 높다. 하지만 이러한 화학적 처리기술은 다량의 약품이 투입되기 때문에 약품 사용을 감소하기 위한 온도, 첨가제 등의 연구가 활발히 진행되고 있다(Ayoub et al., 2010).

또 다른 연구에서는 초임계수를 이용한 오염토양으로부터의 화약류 처리기술이 개발되고 있다. 이러한 조건에서의 물의 특성은 다양하게 변화하며 물의 극성, 점성, 표면장력 등의 특성을 급격히 변화시켜, 기존의 화학용매를 사용하지 않고 토양내의 유기오염물질을 물을 이용하여 분해 제거가 가능하다는 장점을 가진다(Anitescu and Taylorides, 2000). 그러나 초임계수는 고온, 고압에서 처리를 하기 때문에 이러한 조건을 유지하기 위한 유지비와 장치 제작비가 많이 드는 단점이 있다. 최근의 문헌에서는 아임계수 조건에서도 TNT 및 RDX 등의 화약류 오염토양이 효율적으로 정화되는 것으로 보고하고 있으며, 초임계 보다 낮은 온도 및 압력조건을 유지하기 때문에 경제적인 운전이 가능하다(Hawthorne et al., 2000, Carr et al., 2011, Islam et al., 2015, Kalderis et al., 2008). 그러나 아임계수에 의한 난분해성 유기화합물 오염토에 대한 많은 연구가 진행되고 있음에도 불구하고, 아임계 분

해방식에 따른 분해특성에 대한 비교연구는 소수에 그치고 있는 실정이다.

본 연구에서 사용되는 아임계수는 임계점 (374, 221 bar)보다 낮은 온도(100~374°C)에서 기화되지 않고 액체 상태를 유지하기 위한 충분한 압력이 가해진 상태이며, 물리적인 상태변화를 통해 높은 침투력 및 액체와 기체의 특성을 동시에 가지고 있음으로써 일반적인 기술로 용출이 어려운 물질까지 높은 용출효율을 보일 수 있는 기술이다(Lopez and Castro, 2002). 또한 기존의 소각 및 화학적 처리방법에 비하여 2차 독성부산물이 거의 발생하지 않으며, 물외에 기타 화학약품을 첨가하지 않는 환경친화적인 공정이다.

본 연구에서는 화약류 오염토양을 정화하기 위하여 이와 같은 아임계수의 장점을 이용하여 환경친화적이며 고효율인 아임계수 처리공정을 개발하고자 하였다. 이를 위하여 중요한 공정인자 중의 하나인 배치형과 연속흐름형의 분해 방식에 따른 RDX의 분해 특성을 비교 분석하였으며, 이 물질을 처리하기 위한 적정 처리조건을 도출하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

Fig. 1과 2는 각각 본 연구에서 사용된 실험실규모의 배치형 반응기와 연속흐름형 반응기 모식도를 나타내고 있다. 배치형 반응용기는 약 100 mL의 용적을 가지고 있으며 재질은 SUS316으로 압력 1,850 psi(130 kg/cm²)까지 견딜 수 있다. 그리고 토양을 교반할 수 있는 임펠러, 반응기 주변을 감싸고 있는 전기가열자켓, 반응기 내부에 설치된 Thermocouple에 의해 조절되는 온도조절장치로 구성되어 있다. 연속흐름형 반응기는 약 12 mL의 용적을 가지고 있으며, 반응용기를 감싸고 있는 전기가열자켓, 반응기 투입 전 물을 예열하는 예열기, 물을 반응기에 가압하여 주입하는 고압펌프, 배출된 분해수를 냉각하는 열교환기, 반응기의 압력을 조절하는 후방 압력 조절기 등으로 구성되어 있다. 장치는 토양이 충전된 반응기에 아임계수가 연속적으로 흐르도록 설계되어 있으며 반응이 완료된 후 배출되는 분해수를 채취하는 밸브가 설치되어 있다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 오염토 제조방법

본 연구에서의 오염토는 경기도 포천에 위치한 사격장

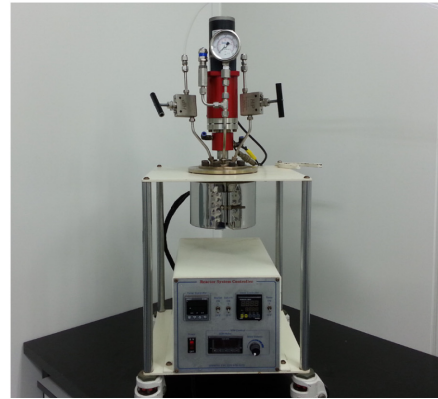
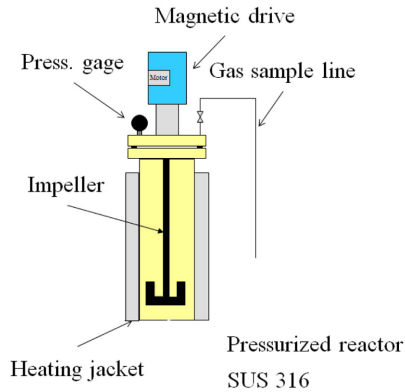


Fig. 1. Schematic diagram of Lab scale batch mode subcritical reactor.

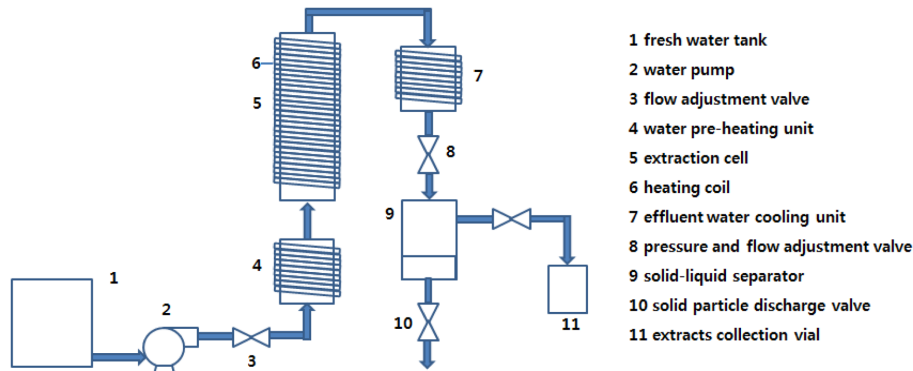


Fig. 2. Schematic diagram of Lab scale dynamic mode subcritical reactor.

오염토를 채취하여 사용하였다. 실제오염토의 RDX의 농도는 약 12 mg/kg이며, 고농도에서의 RDX 처리효율을 측정하기 위해 이 토양에 추가적으로 RDX를 spiking하여 실험하였다. 오염토 제조에 사용된 RDX는 1000 mg/L 농도의 RDX standard solution을 Accustandard사로부터 구입하여 사용하였다. 오염토는 아세톤에 RDX를 용해시킨 후 이것을 토양부피의 1/2 만큼 첨가하여 토양을 전체적으로 잠기게 한 후 교반기를 이용하여 교반한 다음 실온에서 24시간 건조하여 제조하였으며, 이때의 오염토의 최종 농도는 590~889 mg/kg 범위이었다. 교반에 의한 균질도를 확인하기 위하여 오염토를 상, 중, 하로 나누어 각 3점 씩 샘플링 하여 분석한 결과, ± 10 mg/kg 내에서 균질화 되었음을 확인하였다. 제조된 토양의 물리 화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.2.2. 배치형 아임계 실험

아임계 조건은 물의 상변화에서 끓는점(100°C, 1 atm)부터 액체와 기체가 공존하는 임계점(Critical point : 374.2°C, 218.3 atm) 이하의 온도와 압력범위를 말한다. 물은

Table 1. Physical and Chemical characterization of RDX contaminated soil

Specification	Results
Particle size distribution (%)	
Sand	90.2
Silt	7.3
Clay	2.5
Water content (%)	7.5
Organic content (%)	0.6
pH	5.0
RDX concentration in soil (mg/kg)	889.8

1~150 atm 압력과 100~300°C 온도의 아임계수 조건에서 임계점 근처까지 도달하는 동안 분자간 수소결합이 끊어지면서 본래의 극성을 잃게 되어 유전상수의 감소가 일어나기 시작한다. 이러한 유전상수의 감소는 물에 친유기성을 갖게 하는데 본 연구에서는 이러한 아임계수의 성질을 이용하여 RDX 오염토양의 처리에 적용하였다.

먼저 RDX로 오염된 토양시료 10~20 g을 100 mL의

Table 2. The analytical condition of GC-ECD for explosives

Instrument	Agilent 6890 GC
Column	DB-1 (1.5 μ m \times 0.53 mm \times 6 m)
Oven temp.	100°C (2 min)->10°C/min->200°C (0 min)->20°C/min->250°C (5 min)
Detector	ECD
Inlet temp.	250°C
Detector temp.	300°C
Injection vol.	1 μ l
Carrier gas, velocity	N ₂ , 80 cm/s

반응용기에 주입한 후 고액비(w/w)가 1 : 0.5~1 : 3이 되도록 증류수를 주입하였다. 그 후 반응용기를 밀폐하고 가열자켓으로 용기 주위를 감싼 후 100~300°C의 온도조건으로 고정하여 온도를 상승시켰다. 이 때 목표 온도에 도달한 시점을 0시간으로 하였으며, 반응시간을 0~2시간 유지하면서 밀폐된 상태에서 자력 교반기에 의하여 300 rpm으로 교반하였다. 반응이 진행되는 동안 압력은 포화증기압인 0~88 atm을 유지하였으며, 이는 물의 포화증기압과 거의 일치하는 값으로써 가스의 손실에 의한 압력 감소는 없어 모든 반응은 반응기 내에서 일어나는 것으로 판단되었다. 반응 완료 후 반응기 내부 온도가 50°C 이하로 냉각된 후 반응기를 열어 물과 토양을 채취하였다. 토양 및 물은 EPA method 8095에 따라 GC-ECD(6890, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였으며, 이때의 GC 분석조건은 Table 2와 같다.

2.2.3. 연속흐름형 아임계 실험

RDX로 오염된 토양시료 15 g을 반응용기에 주입한 후 반응기의 양 끝에 0.7 μ m 공극의 필터를 장착하였다. 0.7 μ m 는 실험을 통하여 미세토양입자의 반응기 외부 배출을 최소화하면서 필터 막힘 현상이 확인되지 않은 최소 공극이다. 그 후 고압펌프를 이용하여 증류수를 0.5~1.5 ml/min의 유속으로 예열기를 거쳐서 반응기의 하부에서 상부 방향으로 통과시켰다. 반응기 내 압력은 후방압력조절기를 이용하여 15 atm으로 유지하였다. 반응기의 압력이 평형을 이루면 예열기와 반응기의 온도를 승온시켜서 분해반응 중 반응기내 온도를 100~175°C로 유지하였다. 반응시간은 배치형과 마찬가지로 반응기의 온도가 목표온도에 도달한 시점을 0시간으로 하였으며, 반응시간은 0~40분 동안 유지하였다. 반응이 진행되는 동안 연속적으로 배출되는 분해액은 추출용기에 채우고, 반응이 완료된 후에 채취하여 분석하였다. 반응 완료 후 반응기 내부 온

Table 3. The analytical condition of HPLC for explosives

Instrument	Younglin M730D HPLC
Primary Column	C-18 (25 cm \times 4.6 mm \times 10 μ m)
Mobile phase	Methanol/Water 1 : 1 mixture
Flow rate	1.2 mL/min
UV detector	245 nm

도를 상온으로 냉각한 후 반응기를 열어 토양을 채취하였다. 토양 및 물은 EPA method 8330B에 따라 C-18 HPLC 컬럼이 장착된 HPLC(M730D, Younglin, Korea)를 이용하여 분석하였다. 이때의 HPLC 분석조건은 Table 3과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도에 따른 RDX 오염토 정화효율

온도는 아임계 분해효율에 영향을 미치는 중요한 공정요인 중의 하나이다(Khajenoori et al., 2009). 아임계 분해방식의 온도에 따른 영향을 측정하기 위한 실험에서 배치형의 경우 토양 : 물의 중량비율은 1 : 1.3이 되도록 하였다. 이와 유사한 조건이 되도록 하기위해 연속흐름형의 물의 유량조건은 1 ml/min으로 아임계수를 컬럼 내부에 공급함으로써 토양과 물의 접촉비율을 1 : 1.3으로 하였다. 또한 반응온도와 반응시간은 각각 150°C, 20분으로서 동일한 조건에서 측정하였다. 압력은 연속흐름형의 경우 온도에 따른 실험에서 100~175°C 범위에서 15 atm으로 일정하게 유지하였으며, 배치형은 100~175°C 범위에서 포화증기압에 의해 0~8.2 atm으로 변화하였다. 연속흐름형과 배치형 분해방식에서의 온도에 따른 아임계수에 의한 RDX 오염토 처리 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험결과 두 분해방식 모두 온도가 상승함에 따라 토양 중 RDX 농도가 감소하였다. 배치형의 경우 100, 125, 150°C에서 각각 54, 87, 99.9%의 제거효율을 나타냈으며, 연속흐름형의 경우 100, 125, 150°C에서 각각 58, 85, 99.9%의 제거효율을 나타냈다. 이는 두 가지 방식의 온도에 따른 아임계 분해 결과가 거의 유사함을 나타냈으며, 특히 온도가 150°C에 도달했을 때는 두 분해방식 모두 99.9%의 제거효율을 나타냈다. 이는 교반이 없는 배치형 아임계 분해방식에서 150°C, 15분간 반응했을 때 약 90%의 RDX 제거율을 보고한 Hawthorne et al.(2000)의 연구결과 보다는 약 10% 포인트 높은 효율이었다. 이는 본 연구에서의 배치형 분해방식에서 사용된 마그네틱 교반에 의해 토양으로부터 오염물질의 탈착을 향상시켜 수상(Water

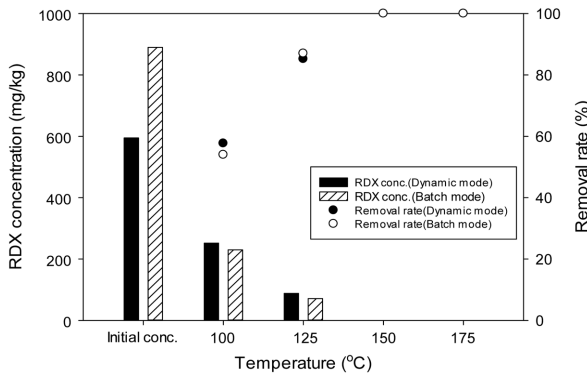


Fig. 3. Effect of water temperature on the removal of RDX from soil (Dynamic mode : Soil 15 g, DIW 1 mL/min, 15 atm, 150°C, 20 min, Batch mode : Soil 20 g, DIW 26 g, 0~8.2 atm, 150°C, 20 min).

phase)으로의 용존 능력을 향상시켰기 때문에 판단된다. 연속흐름 분해방식에서도 마찬가지로 아임계수의 연속적인 흐름으로 인하여 이류가 발생되며, 토양으로부터 오염 물질의 물질이동저항이 감소하여 교반이 없는 배치형 연구결과 보다는 처리효율이 상승한 것으로 판단된다(Islam et al., 2015, Ghoreishi and Shahrestani, 2009). 그러나 175°C 이상에서는 기존 연구결과를 포함하여 모든 분해방식에서 99% 이상의 제거효율을 나타내어, 175°C 이상의 온도에서는 분해방식에 의한 아임계수 처리효율의 영향은 미미한 것으로 나타났다.

3.2. 고액비와 반응시간에 따른 RDX 오염토 정화효율

오염토와 물의 고액비(w/w)에 따른 RDX 오염토 정화 효율 측정결과를 Fig. 4에 나타냈다. 고액비는 연속흐름형과 배치형 모두 각각 1 : 0.6, 1.3, 2의 비율로 하였으며, 반응온도 100°C, 반응시간 20분에서 아임계수에 의한 분해효율을 측정하였다. 고액비 1 : 0.6, 1.3, 2는 연속흐름의 경우 각각 0.5, 1, 1.5 ml/min의 유속에 해당하며, 컬럼에 충전된 토양 중량과 이 컬럼을 20분간 통과한 물의 중량 비율을 나타낸다. 측정결과 연속흐름형의 경우 제거율은 고액비 1 : 0.6, 1.3, 2에서 각각 55.8, 57.6, 35.4%를 나타냈으며 1 : 1.3까지는 고액비가 감소할수록 제거효율이 높아지는 경향을 나타냈다. 이는 아임계수의 유량이 증가할수록 유속이 증가하며, 토양 입자 주변의 물질이동저항을 감소시키기 때문이다(Islam et al., 2015). 한편 1 : 2 까지 고액비가 감소하는 경우 제거효율은 오히려 고액비 1 : 1.3 대비 약 22% 포인트 감소하였다. 그 이유로서 Ghoreishi and Shahrestani(2009)은 아임계수의 어느 한계점 이상의 높은 유량은 탈착과 용존 효과를 오히려 감소

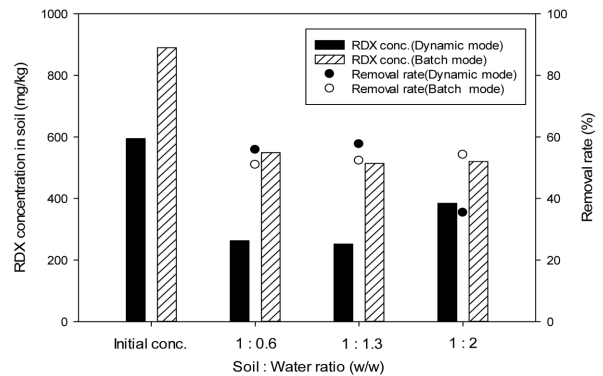


Fig. 4. Effect of Soil : Water ratio (w/w) on the removal of RDX from soil (Dynamic mode : Soil 15 g, DIW 0.5~1.5 mL/min, 15 atm, 100°C, 20 min, Batch mode : Soil 20 g, DIW 12~40 g, 0.1 atm, 100°C, 20 min).

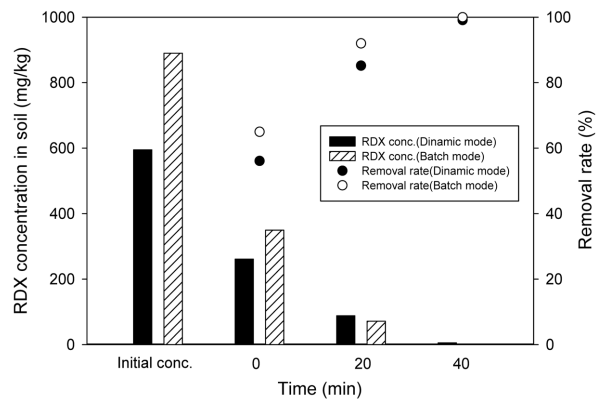


Fig. 5. Effect of Reaction time on the removal of RDX from soil (Dynamic mode : Soil 15 g, DIW 1.5 mL/min, 15 atm, 125°C, 0~40 min, Batch mode : Soil 20 g, DIW 26 g, 1.4 atm, 125°C, 0~40 min).

시키는 것으로 보고하고 있으며, 또 다른 문헌에서는 유량이 증가하는 경우 아임계수에 용존된 RDX가 분해되기 위한 체류시간이 짧아지기 때문에 보고되고 있다(Islam et al., 2015). 배치형의 경우에는 고액비를 1 : 0.6에서 2 까지 감소하는 경우 제거효율이 고액비 1 : 0.6 대비 3.2% 포인트까지 증가하였으며 고액비의 감소에 따른 제거효율 감소는 관찰되지 않았다. 이는 배치형은 연속흐름형과 달리 밀폐된 반응기에서 분해되기 때문에 유속이나 체류시간에 의한 영향은 없기 때문에 판단된다. 배치형의 경우 고액비 1 : 0.6~2 범위에서 고액비가 증가하는 경우 처리효율은 감소하였다. Oh and Shin(2015)의 연구에 의하면 배치형 아임계 분해에 의한 RDX 처리실험에서 고액비가 증가할수록 제거율이 낮아지는 것으로 나타났다. 이에 대한 이유로 Kalderis et al.(2008)은 높은 고액비에 서는 토양 매질 내부의 화약류가 토양표면으로까지의 이

동속도가 느려지게 되며, 이는 아임계수에 의한 오염토에서의 화약류 제거율 감소를 초래하기 때문으로 보고하고 있다.

125°C, 고액비 1 : 1.3 조건에서의 두 분해방식에서의 반응시간에 따른 RDX 오염토 분해효율을 Fig. 5에 나타냈다. 반응시간을 0~40분까지 증가시켰을 때 두 분해방식 모두 반응시간이 증가함에 따라 RDX 제거율이 증가하였으며, 반응시간 40분에서 99% 이상의 RDX 제거효율을 나타냈다. 온도를 150°C로 증가시키는 경우 두 분해방식 모두 반응시간이 20분에서 제거효율이 99.9% 이상으로 나타났으며, 온도를 증가시키고 반응시간을 단축시킴으로써 유사한 제거효율을 얻을 수 있었다.

3.3. 아임계수에서의 RDX의 분해 특성

온도에 따른 토양 내 RDX 제거율과 이 때 발생하는 분해수 내 RDX 회수율을 분해방식에 따라 Fig. 6에 비교하여 나타냈다. RDX 회수율은 반응 전 오염토의 RDX 양과 분해수 중의 RDX의 양의 비율을 백분율로 나타낸 값이다. 그 결과 연속흐름형과 배치형 모두 온도가 증가함에 따라 토양 중의 RDX 제거율이 증가하였고, 분해수에서의 RDX 회수율은 감소하였다. 연속흐름형에서는 150°C에서 토양 중의 RDX 제거율이 99.9%인 반면, 분해수에서는 10.5%의 RDX 회수율을 나타내어 RDX 총 분해율은 89.5%였다. 이는 연속흐름식의 아임계수 체류시간이 반응기 내에서 분해되는 시간보다 빨라 분해수 중에 RDX가 검출된 것으로 판단된다. 반면 배치형에서는 150°C에서 토양 내 제거율이 약 99.9%였으며, 분해수 내에서 1.5%의 RDX가 검출되어 RDX의 분해율은 98.5%로 나타났다. 하지만 175°C로 온도를 증가시켰을 때 두 분해방식 모두 분해수 내 RDX 회수율이 투입량 대비 1.5% 이하로 더욱 낮아져 RDX 총 분해율은 98.5% 이상을 나타내 유사한 분해율을 나타냈다.

한편 배치형의 화약류 분해는 화학평형상수와 오염물질의 용해도에 의해 영향을 많이 받는다. 즉 밀폐된 반응기 내에서 한정된 고액비에서 반응되기 때문에 고농도나 용해도가 낮은 오염물질의 경우 분해효율이 감소할 수 있다. 그러나 연속흐름형은 연속적으로 새로운 아임계수가 공급되기 때문에 고농도나 용해도가 낮은 오염물질에 충분히 적용이 가능하다(Teo et al., 2010). 그러나 이상의 실험 결과에서 볼 때 본 연구에서 적용한 RDX 약 900 mg/kg까지의 오염토에서는 배치형의 반응기에서 화학평형상수와 용해도에 의하여 분해효율이 제한받지 않았음을 확인하였다.

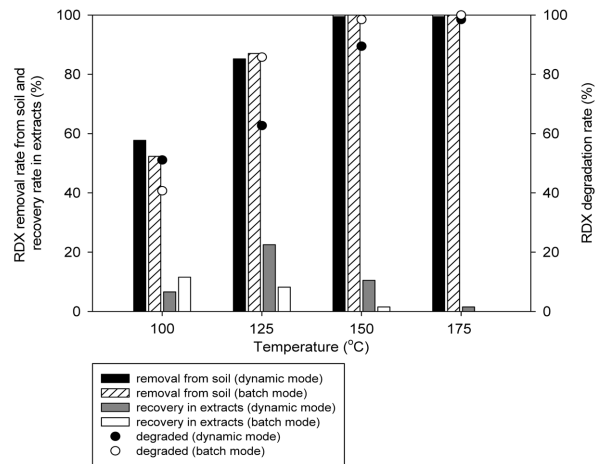


Fig. 6. Removal and degradation rate of RDX from soil at different temperature (Dynamic mode : Soil 15 g, DIW 1.5 mL/min, 15 atm, 150°C, 20 min, Batch mode : Soil 20 g, DIW 26 g, 0~8.2 atm, 150°C, 20 min).

3.4. 아임계수에 의한 RDX 분해 산물

아임계수에 의한 난분해성 유기화합물 분해 기작은 아직까지 명확하게 밝혀진 바 없지만, 일부 문헌에서는 아임계 조건에서 형성된 히드록시이온, 수산화 이온 등의 증가로 인한 환개구(ring cleavage), 가수분해(hydrolysis), 산 염기 촉매반응, 산화 등에 의해 분해되는 것으로 알려져 있다(Hawthorne et al., 2000, Chang and Lui, 2007). 두 분해방식에 대한 분해 메커니즘을 예측하기 위하여 분해 부산물에 대한 정성 분석을 수행하였다. GC-MS 분석 결과 배치형에서는 주 생성물이 Phenol, 2-methoxyphenol, Vanilin 등이 검출되었으며, 정량분석결과 각각 0.0139 mg/kg, 0.084 mg/kg, 0.0873 mg/kg이 검출되었다. 이는 TNT, RDX의 일부 벤젠링이 산화되었음을 나타내며, 아임계수 산화반응이 일어난 것으로 판단된다. 이와 유사한 배치형 반응기의 아임계수에 의한 난분해성 유기물질의 분해 실험에서도 분해기작의 대부분은 아임계수 산화 반응인 것으로 보고되고 있다(Choi et al., 2015). 이는 밀폐된 반응기 내부의 헤드스페이스가 존재함으로써 환원반응보다는 산화반응에 의한 분해가 우세하게 나타난 것으로 판단된다(Choi et al., 2015). 한편 연속흐름형에서는 GC-MS 분석결과 별다른 분해산물이 검출되지 않았으며, 이는 분해산물이 보다 극성을 가진 물질들인 것으로 판단된다. 0.5L 테들러 백을 이용하여 분해가스를 포집하여 이를 분석하였을 때 CO, CO₂, NO₂ 등이 검출되었으며, 정량분석결과 CO 50 ppm 미만, CO₂ 50 ppm 미만, NO₂ 5~10 ppm이 검출되었다. 이는 물에 용해되어 있는 산소에 의하여 산화반응에 의하여 생성된 것으로 예측된다. 하지

만 암모니아 가스도 미량 함께 검출되어 일부 환원반응도 함께 진행된 것으로 판단된다(Islam et al., 2015).

4. 결 론

아임계수에 의한 RDX 오염토양을 정화하기 위해 연속 흐름형과 배치형의 분해방식에 따른 RDX 분해특성을 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 반응온도에 따른 RDX 분해효율의 영향에서는 100~175°C 범위에서 두 분해방식 모두 온도증가에 따라 토양 중 제거효율이 증가하였으며, 150°C에서 99.9%의 제거효율을 나타냈다.
- 2) 고액비에 따른 영향에서는 고액비 1 : 0.6~2의 범위에서 연속흐름형의 경우 1 : 1.3까지는 고액비가 감소함에 따라 제거효율이 증가하였으나, 1 : 2에서는 제거효율이 감소하였다. 배치형은 1 : 0.6~2의 범위에서 고액비 감소로 인한 제거효율의 감소는 관찰되지 않았다.
- 3) 반응시간에 따른 영향에서는 두 분해방식 모두 반응시간이 증가함에 따라 제거효율이 증가하였으며, 125°C, 고액비 1 : 1.3 조건에서 반응시간 40분까지 증가시켰을 때 99%이상의 제거효율을 나타냈다.
- 4) 온도에 따라 발생하는 분해수의 농도를 분석한 결과 150°C에서 연속흐름형과 배치형의 총 분해율은 각각 89.5%, 98.5%를 나타냈다. 하지만 175°C 이상에서는 두 방식 모두 거의 유사한 값을 나타냈다.
- 5) 아임계수에 의한 RDX 분해산물을 분석한 결과 아임계수 산화 부산물이 생성되었으며, 두 방식 모두 아임계수에 의한 RDX 분해기작은 대부분 산화반응이며 연속흐름형의 경우 일부 환원반응도 함께 진행된 것으로 판단된다.
- 6) 향후 본 연구를 상용화 규모로 적용하기 위해서는 파일럿 규모의 연구와 경제성의 비교 고찰이 필요할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양·지하수오염방지기술개발사업”으로 지원받은 과제입니다. 이에 감사드립니다.

References

Anitescu, G. and Taylarides, L.L., 2000, Oxidation of Aroclor

1248 in supercritical water: A global kinetic study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 583-591.

Ayoub, K., Hullebusch, E.D., Cassir, M., and Bermond, A., 2010, Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review, *J. Hazard. Mater.*, **178**, 10-28.

Bajpai, R., Parekh, D., Herrmann, S., Popovic, M., Paca, J., and Qasim, M., 2004, A kinetic model of aqueous-phase alkali hydrolysis of 2,4,6-trinitrotoluene, *J. Hazard. Mater.*, **106B**(1), 37-44.

Bradley, P.M., Chapelle, F.G., Landmyer, J.E., and Schumacher, J.G., 1994, Microbial transformation of nitroaromatics in surface soils and aquifer materials, *App. Environ. Microbiol.*, **60**, 2170-2175.

Carr, A.G., Mammucari, R., and Foster, N.R., 2011, A review of subcritical water as a solvent and its utilisation for the processing of hydrophobic organic compounds, *Chem. Eng. J.*, **172**(1), 1-17.

Chang, S.J. and Lui, Y.C., 2007, Degradation mechanism of 2,4,6-trinitrotoluene in supercritical water oxidation, *J. Environ. Sci.*, **19**, 1430-1435.

Choi, J.H., Lee, H., Lee, C.H., Kim, J.Y., and Oh, S.Y., 2015, Remediation of soil contaminated with persistent organic pollutants through subcritical water degradation, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(2), 113-119.

EPA, 1993, Approaches for the remediation of federal facility sites contaminated with explosive or radioactive wastes, EPA-624/R-93/013, Office of research and development, USA, 2 p.

Ghoreishi, S.M. and Shahrestani, R.G., 2009, Subcritical water extraction of mannitol from olive leaves, *J. Food Eng.*, **93**, 474-481.

Hawthorne, S.B., Lagadec, A.J.M., Kalderis, D., Lilke, A.V., and Miller, D.J., 2000, Pilot-scale destruction of TNT, RDX and HMX on contaminated soils using subcritical water, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3224-3228.

Hundal, L.S., Singh, J., Bier, E.L., Shea, P.J., Comfort, S.D., and Powers, W.L., 1997, Removal TNT and RDX from water and soil using iron metal, *Environ. Pollut.*, **97**(1-2), 55-64.

Islam, M.N., Shin, M.S., Jo, Y.T., and Park, J.H., 2015, TNT and RDX degradation and extraction from contaminated soil using subcritical water, *Chemosphere*, **119**, 1148-1152.

Kalderis, D., Hawthorne, S.B., Clifford, A.A., and Gidaracos, E., 2008, Interacion of soil, water and TNT during degradation of TNT on contaminated soil using subcritical water, *J. Hazard. Mater.*, **159**, 329-334.

Khajenoori, M., Asl, A.H., and Horimozi, F., 2009, Proposed models for subcritical water extraction of essential oils, *Chin. J. Chem. Eng.*, **17**, 359-365.

Lopez, E.P. and Castro, L.D., 2002, Demetalisaion of soils by continuos acidified subcritical water extraction, *Talanta*, **58**(2), 377-385.

Oh, S.Y. and Shin, D.S., 2015, Remediation of explosive-contaminated soils: Alkaline hydrolysis and subcritical water degradation, *Soil. Sediment. Contam.*, **24**, 1-15.

USEPA, 2006, Drinking water health advisories ([http://](http://www.epa.gov/action/advisories/drinking/dwstandards.cfm)

www.epa.gov/action/advisories/drinking/dwstandards.cfm).

Thompson, P.L., Ramer, L.A., and Schnoor, J.L., 1998, Uptake and transformation of TNT by hybrid polar trees, *Environ. Sci. Technol.*, **32**(7), 975-980.

Teo, C.C., Tan, S.N., Yong, J.W.H., Hew, C.S., and Ong, E.S., 2010, Pressurized hot water extraction (PHWE), *J. Chromatogr. A*, **1217**, 2484-2494.