

Persulfate에 의한 RDX 산화시 반응조건과 NOM의 영향

The Effects of Reaction Conditions and NOM on Persulfate Oxidation of RDX

무대박 · 배범한*

Dabo Wu · Bumhan Bae*

에이치플러스에코 환경사업부문 · *경원대학교 토목환경공학과

Environmental Business Division, H-Plus Eco Ltd.

*Department of Civil & Environmental Engineering, Kyungwon University

(2011년 6월 23일 접수, 2011년 10월 26일 채택)

Abstract : In this experiment, persulfate, a strong oxidant for ISCO (In-Situ Chemical Oxidation) was used to degraded RDX in artificial ground water at ambient temperature. Results of RDX degradation by persulfate in a batch reactor showed that the oxidation reaction was pseudo first order with estimated E_a (activation energy) of 1.14×10^2 kJ/mol and the rate was increased with the increase of reaction temperature. The oxidation of RDX by persulfate increased slightly with the increase of initial solution pH from 4 to 8. The RDX oxidation rate increased 13 times at pH 10 compared with that at pH 4, however, alkaline hydrolysis was found to be the main reaction of RDX degradation rather than oxidation. The study also showed that the oxidation rate of RDX by persulfate was linearly dependent upon the molar ratios of persulfate to RDX from 5 : 1 up to 100 : 1, with a proportion constant of 4×10^{-4} ($\text{min}^{-1}/\text{molar ratio}$) at 70°C . While NOM (Natural Organic Matter) exerted negative effects on the oxidation rate of RDX by persulfate, with a proportion constant of 1.21×10^{-4} ($\text{min}^{-1} \cdot \text{L}/\text{mg-NOM}$) at 70°C and persulfate/NOM molar ratio of 10/1. The decrease in RDX oxidation rate was linearly dependent upon the added NOM concentration. However, the estimated activation energy in the presence of 20 mg-NOM/L was within 3.3% error compared to that without NOM, which implies the addition of NOM does not alter intrinsic oxidation reaction.

Key Words : In-Situ Chemical Oxidation (ISCO), NOM (Natural Organic Matter), Sulfate Radical, Persulfate, RDX

요약 : 본 연구는 토양이나 지하수 원위치 화학적 산화법(In-Situ Chemical Oxidation, ISCO)에서 사용할 수 있는 산화제 Persulfate를 상온에서 활용할 수 있도록 RDX를 처리대상물질로 연구하였다. Persulfate로 RDX를 처리한 결과, 반응은 유사1차반응으로 나타났으며 온도가 증가함에 따라 분해속도도 증가하였고, 이 때 활성화에너지(Activation energy)는 1.14×10^2 kJ/mol으로 산정되었다. Persulfate에 의한 RDX의 분해반응속도는 pH에 비례하여 증가하였으며, pH값이 4, 6, 8일 때 반응속도의 변화가 크지 않았다. 그러나 pH 10에서는 13배 이상 증가하였는데, persulfate에 의한 산화가 아니라 alkaline hydrolysis로 나타났다. Persulfate에 의한 RDX의 분해반응속도는 persulfate/RDX의 몰 비율에 따라 선형적으로 증가하였으며, 70°C 에서 측정된 비례상수는 4×10^{-4} ($\text{min}^{-1}/\text{몰 비율}$)이었다. 용액 내 천연유기물(NOM) 농도가 증가함에 따라 persulfate에 의한 RDX 분해속도 선형 감소하였으며 70°C , persulfate/RDX 몰비 10/1에서 측정된 비례상수는 1.21×10^{-4} ($\text{min}^{-1} \cdot \text{L}/\text{mg-NOM}$)이었다. 반응속도의 감소는 NOM 첨가량에 선형적으로 비례하였다. NOM 20 mg/L을 첨가한 반응의 E_a 값은, 무첨가 반응에서 산정된 E_a 값과 3.3% 오차에 불과하였는데, 이는 NOM의 첨가가 본래의 산화반응을 변화시키지는 않음을 의미한다.

주제어 : 원위치 화학적 산화법(ISCO), NOM (Natural Organic Matter), 황산라디칼, Persulfate, RDX

1. 서론

경제와 산업의 발전에 따라 오염물질의 배출량이 증가하고, 이로 인한 환경오염의 범위 및 오염도가 날로 증가하고 있다. 과거에는 환경보전에 대한 인식 부족, 오염물질의 위해성에 대한 연구부족 및 법규의 미비 등으로 인하여 각종 오염물질들을 적절하게 처리하지 못했고, 그로 말미암아 토양과 지하수 오염이 지속적으로 일어나는 결과를 낳았다. 토양은 오염물질의 최종처분장이지만, 오염된 후에는 처리가 매우 어렵고 그 처리비용 역시 많이 들고, 오염된 토양은 인근의 지하수도 동시에 오염시키고 있다.¹⁾

군사격장에서서도 사격훈련과정에 사용된 포탄내 화약물질이 불완전 연소하거나 불발탄내 화약물질이 유출하여 토양을 오염시키고, 오염된 토양이 하천으로 유입되거나 용해된 상

태로 이동하여 인근 지하수가 RDX (Royal Demolition explosive)로 오염된 것이 보고되고 있다. 2002년 국방부에서 실시한 10개 사격장에 대한 개황조사에서, 포사격장 피탄지가 화약물질로 오염되었는데, 주된 화약물질은 RDX 및 TNT이며 HMX가 일부 지점에서 미량 검출되었고²⁾ 2002년 경기도 연천의 다락대 사격장 피탄지에 대한 토양정밀조사에서 RDX 오염총량은 1,008.54 kg, TNT는 590.66 kg으로 평가되었다.³⁾ 2005년 임진강 군남홍수조절지내 마방사격장(현 임진훈련장) 정밀조사에서는 화약물질로 오염된 토사가 인근 임진강으로 유출되는 것이 처음으로 확인되었다.⁴⁾ 포천시 군사격장 인근 지역 지하수에서도 RDX가 0.81~10.35 ug/L가 관측되었고, 군 사격장에 가까울수록 그 농도가 높게 검출되었다.⁵⁾

RDX는 Fig. 1과 같은 구조를 가진 화약물질로, IUPAC (In-

† Corresponding author E-mail: bhbae@kyungwon.ac.kr Tel: 031-750-5429 Fax: 031-750-5344

ternational Union of Pure and Applied Chemistry)명은 hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine이며 세계적으로 널리 사용되는 고성능 폭약이다. RDX는 운송과 폭발 발사 과정 중에 토양 및 지하수로 유출되는데, 매우 안정하여 미생물에 의한 분해가 어렵다. RDX의 물리화학적 특성은 Table 1과 같이 휘발성이 낮으며(무차원 헨리상수, $H^* = 2 \times 10^{-11}$), 중간 정도의 용해도(42 mg/L)와 낮은 K_{ow} ($\log K_{ow} = 0.86$)로 인해 함수층에서 쉽게 이동하여 광범위한 지하수 오염을 야기한다.⁶⁾ 그러므로 RDX에 오염된 토양 및 지하수에서 RDX를 처리하기가 매우 어렵다. 또한 RDX는 수생태계 생물에 기형을 야기하며, 다양한 급·만성 독성을 갖고 있기 때문에 미국 EPA는 1998년에 RDX를 C급 발암물질로 지정하였다.^{7,8)}

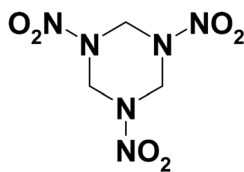
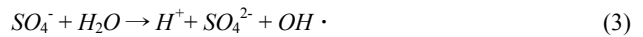
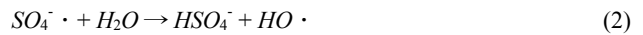


Fig. 1. Chemical structure of RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine).

토양과 지하수내 RDX를 처리하기 위한 생물학적처리법 및 원위치 반응벽체와 같은 다양한 공법이 개발되었지만 아직 완성기술로 적용되지 못하고 있어, 현장적용이 용이하고 효과적인 방법의 개발이 필요하다. ISCO (In situ chemical oxidation)는 오염된 토양 또는 오염물질을 굴착하지 않고 처리하며 산화제(예를 들어 O_3 , $S_2O_8^{2-}$, MnO_4^- , Fenton reagent 등)를 지중에 직접 주입하여 주요오염물질(contaminants of concern, COCs)을 화학적으로 전환하여 농도, 이동성 및 독성을 낮추는 방법이다.⁹⁾ ISCO는 단독으로 사용하거나 다른 처리 방법(예를 들어 생물학적 처리)과 같이 사용할 수 있다. ISCO에 사용되는 산화제는 산화력이 강하고 빠른 속도로 오염물질을 분해할 수 있기 때문에 ISCO법이 비교적 고농도의 토양과 지하수 오염에 사용된다. ISCO가 적합한 산화제로는 Fenton reagent ($H_2O_2 + Fe$), ozone (O_3), 과망간산염(MnO_4^-) 및 persulfate ($S_2O_8^{2-}$) 등이 있다.¹⁰⁾ 그중에서 persulfate ($S_2O_8^{2-}$)는 가장 최근에 연구되는 산화제로, 지중에서 H_2O_2 및 O_3 보다 안정하여 반감기가 긴 장점이 있어 오염토양과 지하수를 동시에 처리할 수 있는 장점이 있다. 또한, persulfate에 의해 발생하는 황산라디칼($SO_4^{\cdot -}$, 산화환원전위 $E^0 = 2.5 \sim 2.6$ V)은 수산라디칼(산화환원전위 $E^0 = 2.76$ V)과 비슷하지만, 안정하므로 지중에서 산화제 이송 및 전달이 용이하다.¹⁰⁾

ISCO에 사용되는 산화제들은 모두 라디칼을 생성하여 오염물질을 산화한다. Persulfate 또한 자체 산화력이 있으나 persulfate와 유기물 오염의 반응속도가 매우 느리기 때문에 공학적으로 이용하기 위해서는 촉매작용으로 활성화시켜 황

산라디칼($SO_4^{\cdot -}$)을 생성하는데, 이에 사용되는 방법으로는 빛, 열, 촉매(2가 금속 및 토양내 광물 포함) 혹은 극초단파 등이 있다.¹¹⁻¹⁵⁾ Persulfate가 열에 의해 활성화되면 $SO_4^{\cdot -}$ 을 생산하고(식 (1)), 생성된 $SO_4^{\cdot -}$ 과 물이 반응하여 OH^{\cdot} 가 발생한다(식 (2) 및 (3)).



이와 같은 반응에 의해 생성된 라디칼은 용액 내에 존재하는 많은 오염물질을 산화할 수 있다. 그러나 황산라디칼이 염기성 상태에서는 염소이온과 결합하고, 지하수 중의 탄산이온, NOM 등과 반응하여 소모되므로 오염물질 제거량은 감소한다.^{15,16)} 반면에 고분자물질의 산화가 어려운 경우에는 반응온도를 높이거나 산화제(persulfate) 농도를 증가시켜 라디칼 생성량 및 속도를 증가시킴으로써 대상 오염물질과 산화반응속도를 촉진할 수 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 이에 본 연구에서는 persulfate를 이용하여 지하수중의 난분해성 RDX를 제거하기 위해 회분식 반응조에서 온도, pH, RDX/persulfate 몰비율 및 NOM 농도 등의 제반 환경조건이 RDX 분해에 미치는 영향을 RDX 분해 동역학 상수를 측정하여 비교하였다.

2. 실험 방법 및 분석방법

2.1. 회분식 반응조 실험방법

실험에 사용한 RDX는 40 mg/L로 일정하게 하였다. 메탄올 혹은 Acetonitrile 등과 같은 용매에 RDX를 용해하여 stock 용액을 만든 다음 희석하여 사용할 경우, RDX 이외의 용매 산화에 persulfate가 소모되어 정확한 RDX 분해속도측정을 할 수 없었다. 이에 RDX 결정을 초순수에 넣고 갈색병에서 약 2일 이상 교반하여 용해한 다음 HPLC로 농도를 확인한 후 실험에 사용하였다. 또한, persulfate 용액은 $Na_2S_2O_8$ 을 초순수에 용해하여 사용하였는데, 시간경과에 따라 산화력이 감소하는 것이 확인되어(data not shown) 실험직전에 준비하였다.

회분식 반응조는 60 mL 갈색 serum bottle를 사용하였고, RDX 용액 48.0 mL을 넣고 PTFE liner가 장착된 마개와 알루미늄 cap으로 밀봉한 다음, 실험시작 최소 30분 전에 항온수조에 넣어 반응조 용액온도가 평형을 이루게 하였다. 실험은 조건에 따라 실험직전에 준비한 persulfate 용액 2 mL을 주사기로 주입하여 시작하고, 일정한 시간 간격에 따라

Table 1. Physico-chemical properties of RDX(Walsh et al., 1995)

material name	molecular weight	m.p (°C)	b.p (°C)	Solubility (mg/L)	vapor pressure @ 20°C (torr)	Log Kow	Henry's Law constant (torr M-1)
RDX	222,26	204,1	(decomposes)	42 @ 20°C	4.1×10^{-9}	0,86	2×10^{-5}

시료 0.5 mL을 주사기로 채취하여 냉각된 vial에 넣고 4°C 이하의 얼음물로 온도를 내린 다음 곧바로 HPLC에 주입하여 RDX 농도를 측정하였다. 모든 실험은 3반복하였다.

2.2. RDX 분석방법

RDX의 분석은 영린기기의 HPLC를 사용하여 분석하였다. 칼럼은 Shiseido사 CAPCELL PAK MG (30 cm × 0.5 cm, 5 μm)을 사용하였고, HPLC 분석조건은 유량 0.8 ml/min, methanol : 20 mM phosphate buffer (pH 6.5) = 60 : 40이었으며, UV 230 nm에서 검량하였다. 총유기탄소(TOC)는 Sievers Co.의 800 series on-line TOC (Total Organic Carbon) 분석기로 측정하였다.

2.3. 화학약품

실험에 사용한 RDX(순도 > 99%)는 (주)한화연구소에서 제공하였으며 RDX 표준용액과 Persulfate는 각각 Accustandard Inc.와 Sigma-Aldrich Co.에서 구매하였다. 기타 화학약품은 모두 ACS급을 사용하였다. NOM (natural organic matter)는 Dr. Paul Tratnyek (Oregon Health & Science University)에서 받은 GT (Georgetown)-NOM을 사용하였다.²⁷⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도영향

반응조에서 시료를 채취하고 ice bath에 넣은 후에도 용액 내 잔류 persulfate에 의해 RDX가 지속적으로 분해되었다(data not shown). 따라서 시료를 채취한 다음 냉각 즉시 HPLC에 주입하여 분석하였으며, RDX가 HPLC에서 용리되는 시간인 10분 간격에 맞는 적절한 실험온도를 결정하는 것은 실험의 정확성과 재현성을 확보하는데 매우 중요한 요인이 되었다. 실험온도 30°C에서는 반응속도가 매우 낮았다. RDX

를 persulfate로 산화시키는데 15일 이상 소요되었는데, 반응조에서 채취된 시료를 매일 분석할 수 없어 동결보관한 다음 일괄분석할 경우, 해동과정에서 RDX 농도가 감소하는 것이 확인되었다. 반면, 70°C 이상에서는 persulfate에 의한 RDX 산화반응이 너무 빨라 분석시간에 맞게 시료를 채취할 수 없었다. 따라서 persulfate와 RDX의 몰비를 10 : 1로 하고 온도가 미치는 영향을 조사함에 있어 적절한 온도를 40°C, 60°C 및 70°C로 하였다.

Fig. 2는 persulfate와 40 mg/L의 RDX의 몰비가 10 : 1일 때, 온도변화(40°C, 60°C, 70°C)에 따른 RDX 농도감소를 보여주고 있다. 반응조 pH는 초기 약 5.8에서 최종 반응후 약 2.1로 낮아져 persulfate 산화과정에서 생성된 H⁺에 의해 용액의 pH가 감소하였다. RDX 제거 반응속도는 다른 많은 연구에서와 같이 식 (3)과 같이 유사1차반응(pseudo-first order) 이었고 온도가 증가할수록 RDX 제거속도도 증가하였다.¹⁹⁻²¹⁾ 겉보기 반응속도(k_{obs})는 70°C에서 $8.461 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 60°C에서의 $2.935 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 보다 2.88배, 40°C에서의 $1.91 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 보다 44.15배 더 높았다(Table 3).

$$\frac{d[RDX]}{dt} = -k_{obs}[RDX] \quad (3)$$

$$\ln k = -(E_a / RT) + \ln A \quad (4)$$

k_{obs} : 반응속도상수(min^{-1})

R : $8.31432 \times 10^{-3} \text{ (kJ}^0\text{K} \cdot \text{mol)}$

E_a : Activation energy (kJ/mol)

T : 반응온도(^0K)

Arrhenius식 (4)에 의해 활성화에너지를 Fig. 3과 같이 산정하면, E_a 는 $1.14 \times 10^2 \text{ (kJ/mol)}$ 혹은 27.2 (kcal/mol) 이다. Persulfate는 MnO_4^- 에 비해 benzene 등을 효과적으로 분해할 수 있으나, 화약물질분해에는 효과가 감소한다.¹¹⁾ 그 원인은 RDX

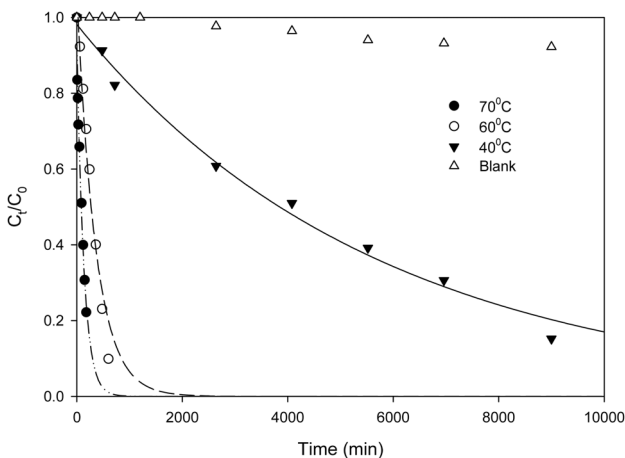


Fig. 2. Effect of temperature on the rate of RDX degradation by persulfate (initial RDX concentration 40 mg/L and persulfate/RDX molar ratio of 10:1).

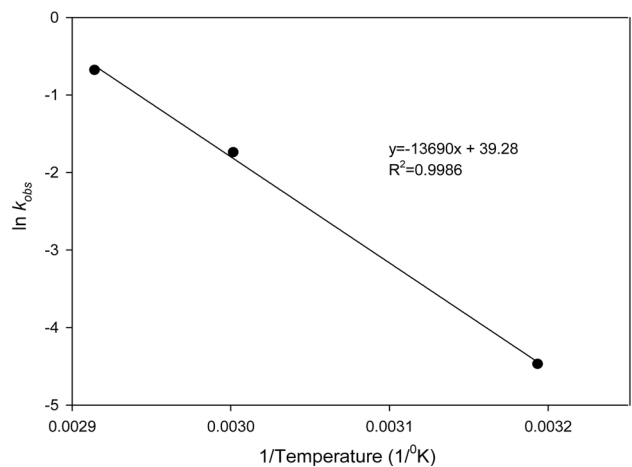


Fig. 3. Arrhenius plot for the estimation of activation energy constant in the persulfate- RDX degradation reaction in batch reactors.

가 고도로 산화된 물질이기 때문이며, E_a 를 비교하여도 Huang et al 등이 산정한 benzene에 대한 E_a 17.9 (kcal/mol)에 비해 매우 높음을 알 수 있다.²⁰⁾ 다른 산화시스템인 Fenton oxidation에서 RDX의 E_a 는 0.76 (kJ/mol)로 보고되어²¹⁾ persulfate에 비해 RDX를 쉽게 산화할 수 있다. 그러나 토양 Fenton 산화는 철산화물이 침전하여 토양공극이 폐색되는 단점도 동시에 가지고 있음을 주지하여야 한다.¹⁰⁾

이상의 결과는 기존문헌에서와 같이 persulfate에 의한 RDX 분해를 공학적으로 응용하기 위해서는 온도 상승에 의한 활성화가 필요함을 보이고 있다. 그러나 Johnson et al.은 열활성화 persulfate는 토양에 있는 자연산화물질요구량(NOD, Natural Oxidant Demand)에 의해 소모된 후에도 지속적으로 감소하며, 특히 $> 50^\circ\text{C}$ 이상에서 더욱 빠른 속도로 분해되어 오래 잔류하지 못한다고 하였다.²²⁾ 그러므로 persulfate에 의한 원위치 RDX 제거는 활성화된 persulfate의 소모와 지하수로 확산하는 속도에 의해 전체 공정이 제한된다. 다만 온도가 낮은 환경에서는(예를 들어 $10\sim 30^\circ\text{C}$) $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 의 생산과 persulfate 소모도 느리게 발생한다. Sra et al.에 의하면 활성화되지 않은 persulfate의 반감기는 지하수내 물질에 따라 2~600일로 크게 변화하였다.²³⁾ 따라서 원위치에서 오염처리에 persulfate를 적용할 때 온도를 경제성이 있는 적절한 상태로 유지하여 persulfate 소모율과 에너지 비용을 줄이고 RDX 제거율을 최적화하면 오염물질 처리범위와 경제성도 증가할 수 있는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3.2. Persulfate/RDX 몰비의 영향

70°C 의 온도에서 persulfate와 RDX의 몰비(5 : 1, 10 : 1, 50 : 1, 100 : 1)를 변화하면서, k_{obs} 를 측정하였다(Table 2 and Fig. 4). 예상한 바와 같이 persulfate/RDX 몰비가 증가할수록 k_{obs} 는 증가하였다. Persulfate와 RDX의 몰비가 100 : 1일 때, 반응속도가 가장 빠르고, 30분 동안 80%의 RDX가 분해되었다. Persulfate와 RDX의 몰비가 내려갈수록 반응속도가 점점 느려졌다. 실험결과와 같이 persulfate/RDX 몰비의 변화에 의해 나타난 차이는 고농도의 persulfate가 비교적 높은 라디칼을 생산하여 반응속도가 높아진 것으로 판단된다.

Persulfate와 RDX의 몰비가 5 : 1일 때 반응속도가 가장 느리며 30분 동안 약 7%의 RDX가 분해되었다. 동역학 상수를 비교하면 몰비가 5 : 1인 경우 k_{obs} 는 $2.205 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 이었으

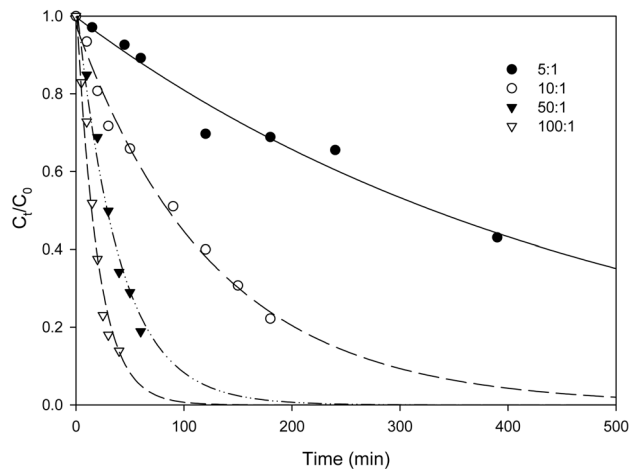


Fig. 4. The influence of different persulfate and RDX molar ratios on RDX degradation at 70°C (RDX initial concentration 40 mg/L).

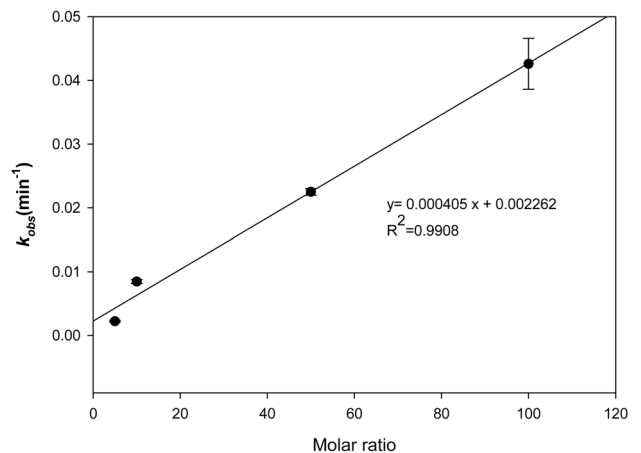


Fig. 5. Correlation between persulfate/RDX molar ratio and observed RDX degradation rate (RDX initial concentration 40 mg/L, temperature 70°C).

Table 2. Kinetic data on the degradation of RDX by persulfate at persulfate/RDX molar ratio at constant temperature of 70°C

Molar Ratio	$k_{obs}(\text{min}^{-1})$	R^2	average $k_{obs}(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{h})$
5:1	0.002450	0.9663	0.002205	5.24
	0.002063	0.9802		
	0.002102	0.9653		
10:1	0.009243	0.9784	0.008461	1.37
	0.008071	0.9789		
	0.008068	0.9836		
50:1	0.023532	0.9600	0.02250	0.51
	0.022524	0.9869		
	0.02145	0.9864		
100:1	0.051761	0.9668	0.04259	0.27
	0.038816	0.9680		
	0.037213	0.9866		

나 persulfate 농도가 10배 증가하면 k_{obs} 는 $2.25 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로 10.2배 증가하였고, persulfate 농도를 20배 증가하면 k_{obs} 는 $4.26 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로 5 : 1에 비해 19.3배 증가하였다. 이상과 같이 persulfate: RDX 몰비와 k_{obs} 의 상관관계를 구하면 Fig. 5에서와 같이 $k_{obs} = 4.05 \times 10^{-4} \times \text{Persulfate/RDX molar ratio} + 2.26 \times 10^{-3}$ 과 같은 일차방정식($r^2 = 0.99$)으로 표현되었다.

3.3. pH의 영향

상기한 바와 같이 persulfate에 의한 RDX 산화과정에서 반응조 용액의 pH가 변화하는 현상이 발생하였기 때문에, 용액의 pH를 일정하게 하면서 70°C에서 persulfate와 RDX의 몰비를 10 : 1로 하여 용액 초기 pH값(4, 6, 8, 10)이 RDX 분해속도에 미치는 영향을 실험하였다. 이때 용액의 pH는 100 mM phosphate buffer로 조절하였다.

Fig. 6은 일정 pH에서 RDX가 persulfate를 산화될 때, 반응시간에 따른 반응조내 RDX 농도를 측정된 결과이다. 실험결과, 용액 pH 값이 증가할수록 RDX 분해속도도 증가하였다. 용액의 초기 pH가 4, 6 및 8일 때 k_{obs} 는 각각 3.428, 3.747, $4.483 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 pH에 비례하여 점진적으로 증가하였다(Table 3). 용액 pH 증가에 따라 RDX 분해속도가 증가하는 이유는 생성되는 radical이 변화하기 때문이다. Liang et al.은 라디칼제거실험을 통해 산성조건에서는 황산라디칼($\text{SO}_4 \cdot^-$)이 염기성 조건에서는 수산화라디칼($\text{OH} \cdot$)이 지배

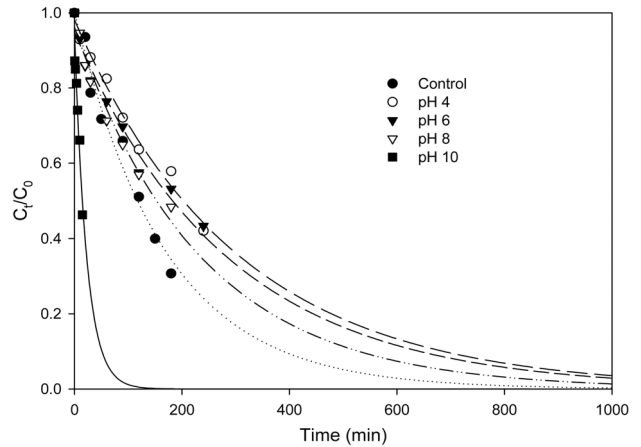
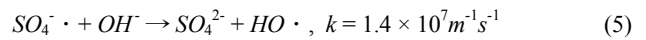


Fig. 6. Effect of pH on persulfate oxidation of RDX at 70°C (RDX initial concentration 40 mg/L, Persulfate/RDX molar ratio of 10:1) Any pH adjustment was not performed in the Control.

적인 것을 확인하였다(식 (5)). 황산라디칼의 표준산화전위는 2.8 V로 수산화라디칼의 2.5 V에 비해 크기 때문에 활성화에너지 값이 커 산화가 어려운 RDX 분해에 더욱 효율적일 수 있다.



그러나 Fig. 7에서와 같이 pH 10에서는 k_{obs} 가 5.03×10^{-2}

Table 3. Kinetic data on the degradation of RDX by persulfate at different temperature (persulfate/RDX molar ratio of 10:1)

temperature (°C)	$k_{obs}(\text{min}^{-1})$	R^2	average $k_{obs}(\text{hr}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{h})$	$E_a(\text{kJ/mol})$
40	0.000194	0.9633	0.000191	57.76	1.14×10^2
	0.000188	0.9615			
60	0.003190	0.9782	0.002935	3.93	
	0.002713	0.9494			
	0.002903	0.9803			
70	0.009243	0.9784	0.008461	1.37	
	0.008071	0.9789			
	0.008068	0.9836			

Table 4. Kinetic data on the degradation of RDX by persulfate under different initial pH at 70°C and persulfate/RDX ratio of 10:1

pH	$k_{obs}(\text{min}^{-1})$	R^2	average $k_{obs}(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{h})$
4	0.003742	0.9459	0.003428	3.37
	0.003475	0.9417		
	0.003467	0.9816		
6	0.003672	0.9705	0.003747	3.08
	0.003827	0.9508		
	0.003743	0.9366		
8	0.004463	0.9500	0.004483	2.58
	0.004542	0.9343		
	0.004443	0.9390		
10	0.055868	0.9406	0.050262	0.23
	0.045710	0.9034		
	0.049207	0.9492		

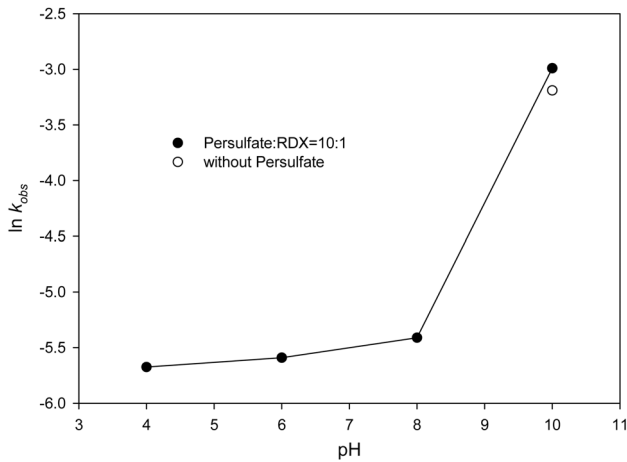


Fig. 7. The relationship between initial solution pH and $\ln k_{obs}$ at 70°C (RDX initial concentration 40 mg/L, persulfate/RDX molar ratio of 10:1).

min^{-1} 로 pH 4에 비해 약 12배 이상 큰 폭으로 증가하였다. RDX는 고온과 높은 pH에서는 가수분해로 인해 활발히 분해된다.²⁴⁾ 이에 persulfate를 주입하지 않고 동일한 조건(70°C, pH 10)에서 RDX 분해속도를 측정된 결과, persulfate를 주입한 경우와 큰 차이를 보이지 않아, pH 10에서의 RDX 분해는 염기성 가수분해에 의한 것임을 확인하였다(Fig. 7). 그러나 보다 명확한 기작을 확인하기 위해서는 nitrate와 같은 부산물 분석을 통한 확인이 필요할 것이다.

이상의 결과에서와 같이 pH를 염기성으로 조정할 경우 persulfate에 의한 RDX 분해속도가 증가되었지만, 현장에서 pH를 조절하기가 쉽지 않고, pH 10 이상에서 염기성 가수분해에 의해 RDX가 빠르게 분해될 수 있으나, 지하수를 원위치 처리할 경우 pH를 다시 중성화해야 하는 어려움이 있다.

3.4. NOM의 영향

지하수내에는 persulfate를 소모하는 탄산염 및 염소이온 등의 다양한 물질이 존재한다.¹⁶⁾ NOM은 자연적으로 발생하는 유기물로 지하수내 탄소농도로 약 1 mg/L가 용해되어 있다.²⁵⁾ NOM내 C의 평균함량을 약 37%로 계산하면²⁶⁾ 약 4 mg/L의 NOM이 지하수에 용해된 상태로 존재하며, 유기물 이므로 persulfate를 소모할 수 있다. 그러므로 현장의 실제

조건에 가까운 실험조건을 사용하기 위해서 NOM은 반드시 고려해야 하는 중요한 변수이다. 이에 일정 온도(70°C)와 일정 몰비(persulfate: RDX = 10 : 1)조건에서, NOM의 농도(1, 10 및 20 mg/L)변화가 RDX 분해속도에 미치는 영향을 실험하였다.

NOM을 첨가한 반응실험결과, Table 5 및 Fig. 8에서와 같이 유사1차반응에 의해 RDX가 분해되었지만, NOM 농도가 높아질수록 RDX 분해속도는 감소하였다. 반응조에 NOM이 없는 경우 k_{obs} 는 $8.461 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 이며(Table 2, 3), 1 mg-NOM/L이면 $6.177 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 대조군에 비해 73%, 20 mg-NOM/L이면 $3.851 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 대조군의 45.5%로 k_{obs} 가 감소하였다. 이상과 같이 NOM 농도와 겔보기 제거상수 k_{obs} 와의 상관관계를 도식하면, Fig. 9와 같이 거의 완벽한 비례관계를 보이고 있다.

상기의 실험결과에서 알 수 있듯이 일정온도 및 일정 persulfate/RDX 몰비에서 RDX 분해속도는 반응조에 첨가한 NOM의 농도가 증가함에 따라 감소한다. NOM의 첨가가 persulfate에 의한 RDX 분해반응을 전반적으로 변화시키는 지 확인하는 것은 매우 중요하다. 이에 NOM 농도를 20 mg/L, persulfate와 RDX의 몰비 10 : 1로 하는 일정조건에서, 반응온도가 RDX 분해 속도에 미치는 영향을 파악하고, 활성화

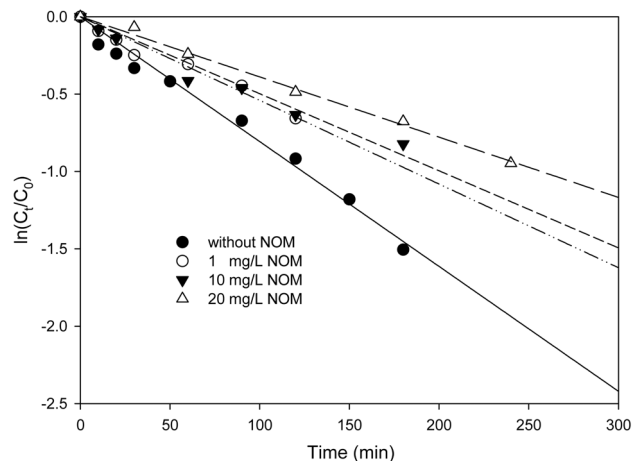


Fig. 8. The influence of different NOM concentration on RDX degradation at 70°C (RDX initial concentration 40 mg/L, Persulfate/RDX molar ratio of 10/1).

Table 5. Effects of NOM concentrations on RDX degradation rate by persulfate

NOM concentration (mg/L)	k_{obs} (min^{-1})	R^2	average k_{obs} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (h)
1	0,007415	0,9867	0,006177	1,87
	0,005408	0,9588		
	0,005708	0,9813		
10	0,005256	0,9869	0,005039	2,29
	0,004963	0,9615		
	0,004899	0,9778		
20	0,003898	0,9905	0,003851	3,00
	0,003761	0,9444		
	0,003895	0,9947		

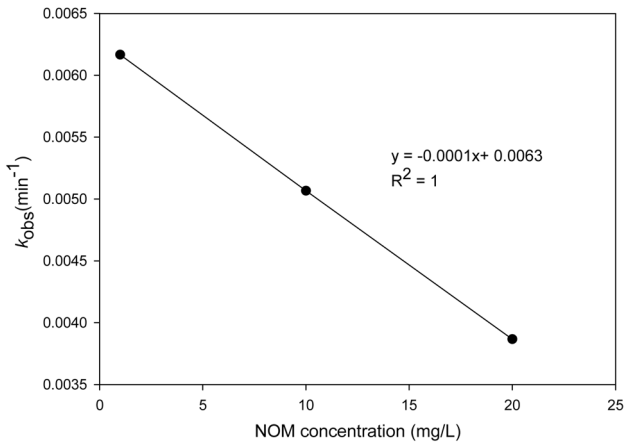


Fig. 9. Correlation between observed RDX degradation rate and NOM concentration at 70°C.

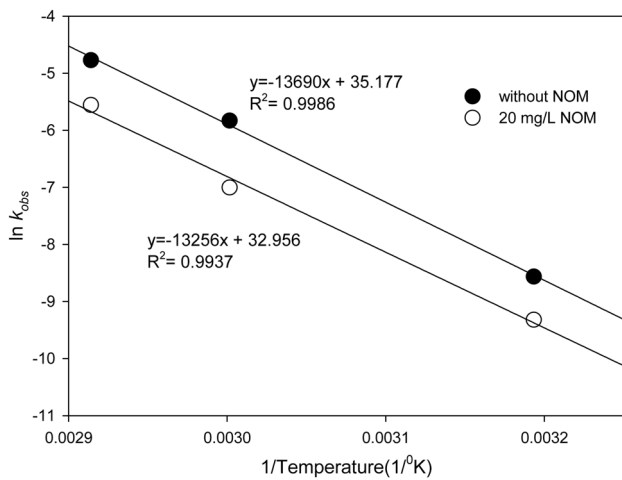


Fig. 10. Estimation of activation energy, E_a , with and without 20 mg-NOM/L in RDX degradation by persulfate at 40°C, 60°C, and 70°C (RDX initial concentration 40 mg/L, persulfate/RDX molar ratio of 10/1).

에너지 E_a 를 산정하였다. 실험 결과에 의하면 Fig. 10에서와 같이 모든 실험온도에서 측정된 k_{obs} 값은 20 mg/L NOM을 첨가할 경우 무첨가군에 비하여 약 1.6배 느리게 진행되었다. 그러나 활성화에너지 E_a 값을 산정하면, NOM을 첨가한 경우는 1.10×10^2 kJ/mol로 무첨가군 E_a 값 1.14×10^2 kJ/mol과 비교하여 약 3.3%의 오차 밖에 없었다. 즉, NOM은 산화물질요구량(oxidant demand)과 같이 첨가시 persulfate를 소모하며, 반응을 촉진하거나 지연시키는 작용을 하지는 않는 것으로 나타났다. 따라서 NOM의 첨가에 의해 persulfate에 의한 RDX 산화반응의 본질은 변화하지는 않는다는 것을 보이고 있다.

3.5. TOC 측정 결과

RDX 분해산물은 어미물질보다 독성이 증가할 수 있으므로, persulfate에 의한 RDX 분해반응 결과 완전분해가 발생하는지의 여부도 중요하다. 이에 70°C에서 persulfate/RDX 몰비를 10/1로 하고, 초기 RDX 농도를 40 mg/L로 하여 반

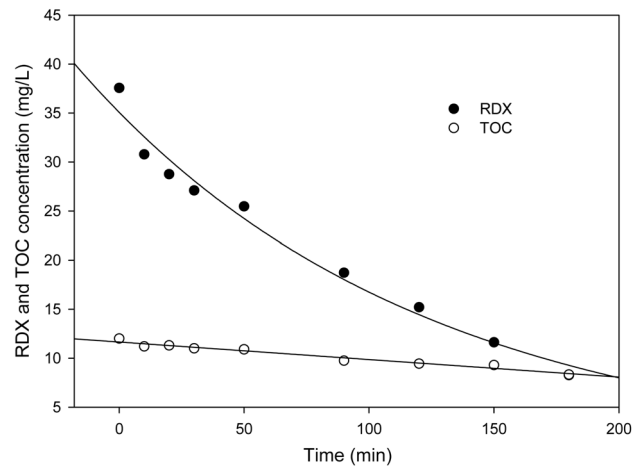


Fig. 11. Temporal changes in RDX and TOC concentrations during RDX degradation by persulfate (RDX initial concentration 40 mg/L, Persulfate/RDX molar ratio of 10/1).

응을 시작하고, 시간 변화에 따른 RDX와 TOC (Total Organic Carbon, 총유기탄소) 농도를 측정하였다. 그 결과 Fig. 11에서와 같이 RDX는 유사1차반응으로 빠르게 감소하였지만, TOC는 0차반응으로 훨씬 천천히 감소하였다. 또한 초기에는 RDX 농도(40 mg/L)의 이론적 TOC값인 8.8 mg/L에 가까운 12.0 mg/L로 이론적 TOC/RDX 비율인 22%에 근접하였으나, 시간이 경과할수록 이 비율은 점차 증가하여 반응시간 180분 후에는 TOC/RDX 농도비가 100%로 증가하였다. 이 결과는 반응과정 중에서 RDX가 CO_2 로 산화되는 것이 아니라 중간산물로 일부분만 산화되는 사실을 증명하는 것이다. 그러므로 향후 연구에서 persulfate에 의한 RDX 산화시 생성되는 중간산물(Intermediate) 정성과 독성에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

Persulfate에 의한 RDX 산화반응을 회분식반응조에서 실시하며 반응 온도, persulfate/RDX 몰 비율, 반응용액의 초기 pH, NOM 농도를 변화하면서 동역학 상수를 측정하였다. 그 결과 persulfate에 의한 RDX 산화는 1차반응이며, 반응속도는 온도에 선형적으로 비례하여 증가하였다. 또한 Persulfate에 의한 RDX의 산화 속도는 Persulfate와 RDX의 몰비의 상승에 따라 증가하였고, 몰비율과 RDX분해속도는 선형적 관계에 있었다. 그러므로 현장 적용을 위한 설계시 반응온도를 높이기 위해서 고온을 유지하기 위해서는 에너지 비용도 동시에 높아지기 때문에 경제성을 검토하여 적절한 온도를 선정하고, persulfate 투입량을 증가시키는 것이 더욱 적절한 방법이라 할 수 있다. 반응 용액의 초기 pH는 반응속도를 크게 증가시키지 않는 것으로 나타나 현장 적용시 자연적인 pH를 특별히 변화시킬 필요는 없을 것이라 판단된다.

활성화에너지 E_a 를 측정한 결과, NOM 첨가 여부가 E_a 를

크게 변화시키지 않았고, 용액 내 NOM의 농도에 비례하여 반응속도가 감소하는 것으로 보아 NOM은 산화물질요구량과 같은 역할을 하는 것으로 판단된다. 그러므로 RDX로 오염된 지하수를 처리할 경우, NOM 농도를 분석하여 상응하는 persulfate량을 증가하는 것이 필요하다.

사사

이 연구는 경원대학교 연구비 지원으로 수행되었습니다.

KSEE

참고문헌

1. LaGrega, M. D., Buckingham, P. L. and Evans, J.C., Hazardous Waste Management, 2nd Editon, McGraw-Hill Science (2000).
2. 국방부, 사격장 토양오염조사 및 오염확산 방지대책 연구 (2002).
3. 한국수자원공사, 다락대 사격장내 토양오염 정밀조사를 통한 한탄강댐 수질예측 및 복원공법 연구(2002).
4. 박석호, 배범한, 김민경, 장운영, “국내 소규모 군사격장 복합오염물질(화약물질 및 중금속)의 분포 및 거동,” 수질보전, **24**(5), 523~532(2008).
5. 포천시, 군부대 사격장 주변지역 피해 사례집(2009).
6. McGrath, C. J., Review of Formulations for Processes Affecting the Subsurface Transport of Explosives, U. S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Technical Report, IRRP-95-2(1995).
7. Mukhi, S., Pan, X., Cobb, G. P., and Patino, R., “Toxicity of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine to larval zebra fish (*Danio rerio*),” *Chemosphere*, **61**, 178~185(2005).
8. U.S. EPA, Drinking Water Standards and Health Advisories, EPA 822-B-00-001(2000).
9. Siegrist, R. L., “Fundamentals of in-situ chemical oxidation (ISCO),” in In Situ Treatment of Groundwater Contaminated With Non-Aqueous Phase Liquid Contamination: Fundamentals and Case Studies, U. S. Technology Innovation Office, Dec. 10~11(2002).
10. ITRC, Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, 2nd Eds.(2005).
11. Huling, S. G. and Pivetz, B. E., In-Situ Chemical Oxidation, U. S. EPA Engineering Issue, EPA/600/R-06/072(2006).
12. House, D. A., “Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate,” *Chem. Rev.*, **62**, 185~203(1962).
13. Ahmed, M, Teel, A. L., and Watts, R. J., “Persulfate activation by subsurface minerals,” *J. Contam. Hydrol.*, **115**, 34~45(2010).
14. Yand, S., Wang, P., Yang, X., Wei Guang, Zhang W., and Shan L., “A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation,” *J. Environ. Sci.(China)*, **21**, 1175~1180(2009).
15. Liang, C., Wang, Z. S., and Mohanty, N., “Influences of carbonate and chloride on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20°C,” *Sci. Total Environ.*, **370**, 271~277(2006).
16. Brown, R. A. and Robinson, D., “Response to naturally occurring organic matter: Permanganate versus persulfate,” in Proceeding of the Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Gavaskar, A. R. and Chen, A. S. C. Eds. Battelle Press, Columbus, OH, Paper 2A~06(2004).
17. Huang K. C., Couttenye R. A., and Hoag Ge., “Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE),” *Chemosphere*, **49**, 413~420(2002).
18. Liang C. J., Bruell, C. J., Marley M. C., and Sperry. K. L., “Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries,” *Soil Sedim. Contam.*, **12**, 207~228(2003).
19. Liang, C. J., Lin, Y.-T., and Shih, W.-H., “Treatment of trichloroethylene by adsorption and persulfate oxidation in batch studies,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 8373~8380(2009).
20. Huang, K. C., Zhao, Z., Hoag, G. E., Dahmani, A., and Block, P. A., “Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation,” *Chemosphere*, **61**, 551~560(2005).
21. Zoh, K.-D., Stenstrom, M. K., “Fenton oxidation of hexahydro 1,3,5-trinitro-1,4,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-trtrazocine (HMX),” *Water Res.*, **36**, 1331~1341(2002).
22. Johnson, R. L., Tratnyek, P. G., and Johnson, R. O., “Persulfate persistence under thermal activation conditions,” *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 9350~9356(2008).
23. Sra, K. S., Thomson, N. R., and Barker, J. F., “Persistence of persulfate in uncontaminated aquifer materials,” *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 3098~3104(2008).
24. Heilmann, H. M., Wiesmann, U., and Stenstrom, M. K., “Kinetics of the alkaline hydrolysis of high explosives RDX and HMX in aqueous solution and adsorbed to activated carbon,” *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1485~1492(1996).
25. McCarty, J. F., “Colloid-facilitated transport of contaminants in groundwater: Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter,” *Phys. Chem. Earth*, **23**(2), 171~178(1998).
26. USGS, Characterization of dissolved and particulate natural organic matter(NOM) in Neversink Reservoir, New York, Scientific Investigations Report 5108(2005).
27. Johnson, R. L., Johnson, G. O., Nurmi, J. T., and Tratnyek, P. G., “Natural organic matter enhanced mobility of nano zero-valent Iron,” *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5455~5460(2009).