

Sulfur Mustard(HD)의 가수분해

이용한 · 이종철[†] · 최 수 · 홍대식

국방과학연구소
305-600 대전시 유성구 유성우체국 사서함 35호
(2006년 11월 13일 접수, 2007년 1월 11일 채택)

Hydrolysis of Sulfur Mustard(HD) in Water

Yong-Han Lee, Jong-Chol Lee[†], Soo Choi and Deasik Hong

Agency for Defense Development, P.O. Box 35, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 13 November 2006; accepted 11 January 2007)

요 약

수포작용제의 일종인 sulfur mustard(HD, bis 2-chloroethylsulfide)를 무해한 물질로 전환하기 위한 공정 운영조건을 찾기 위하여 물에 의한 HD 가수분해 반응을 연구하고 분석절차를 수립하였다. 반응은 2단계로 진행하였다. 먼저, HD 10~20 wt%를 90 °C 물에서 2시간 동안 가수분해 한 후 상온에서 가성소다 수용액(2.1 당량)을 주입하면서 반응시간에 따른 HD의 농도변화를 측정하였다. 이 실험조건에서 HD의 분해효율은 99.99% 이상이었으며 가수분해 후의 최종 분해물질은 thiodiglycol 68 wt%, 1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethane 8 wt% 및 bis(2-hydroxyethylthioethyl)ether 24 wt% 이었다.

Abstract – The hydrolysis reaction of sulfur mustard(HD, bis 2-chloroethylsulfide), one type of the blister agents was studied in water to find the operation conditions which can convert HD into less toxic compounds. The reaction was proceeded into two steps. First, 10~20 wt% of HD was hydrolyzed in water at 90 °C for 2 hr and aqueous sodium hydroxide solution(2.1 eq) was subsequently added to the reaction mixture at room temperature. The efficiency of HD hydrolysis at this experimental conditions was greater than 99.99% and the final degradation products of HD were 68 wt% of thiodiglycol, 8 wt% of 1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethane and 24 wt% of bis(2-hydroxyethylthioethyl)ether.

Key words: Sulfur Mustard, HD, Hydrolysis, Chemical Warfare Agent

1. 서 론

이 논문은 수포작용제의 대표적 물질인 bis 2-chloroethylsulfide(HD, sulfur mustard)를 안전하게 폐기하기 위하여 고농도의 HD를 물로 가수분해하기 위한 반응조건을 도출하고 분해물질의 정량분석 방법을 확립하는데 목적이 있다. Distilled mustard로도 알려진 HD는 순수한 액상상태에서는 무색이나 불순물에 노출되면 연한 황색에서 갈색의 색깔을 띠는 친유성 액상물질이다. HD는 14.4 °C 이상에서 액상으로 존재하며 215 °C에서 끓고, 이때 발생하는 증기는 마늘냄새가 나며, 토양에서는 적어도 3년간 활성으로 남아있을 수 있다. 이 물질에 노출되면 눈, 코, 목, 기관지 및 폐 조직에 염증을 유발하며 피부에 물집이 생기며 발암 유발물질로서 평균 치사량(LC₅₀)은 흡입 시 1,500 mg-min/m³로 인체에 매우 유해하다[1].

과거 미국은 비축 화학무기의 대량폐기 방법으로 소각을 기본기술로 채택하고 세계 최초로 하와이 주, 존스톤 섬에 화학무기 폐기

시설(johnston atoll chemical agent disposal system: JACADS)을 건설하여 이곳에 저장된 화학무기를 모두 폐기하고 본토 8개소 중 4곳의 화학무기 저장지역에 2세대 소각시설을 운영 중에 있으나 최근, 작용제의 직접소각 과정에서 유독물질의 누출로 인한 피해발생 가능성에 따라 주민의 반대 및 안전 문제를 고려하여 메릴랜드 및 인디애나 주의 벌크 작용제 저장지역은 중화기술을 그리고 탄약 및 로켓 등에 작용제가 충전된 화학무기를 저장하고 있는 켄터키 및 콜로라도 주에는 소각 대체기술을 이용한 폐기시설의 건설을 추진하고 있다[2,4].

이들 시설에서 처리해야 할 핵심물질은 인체에 매우 유해하며 난분해성 독성물질인 화학작용제(이하 “작용제”)로서 소각을 제외한 새로운 방법으로 안전하게 처리하기 위하여 2단계 폐기기술을 적용할 예정이다. 즉 1단계 공정에서 작용제를 물이나 가성소다 용액 등으로 가수분해 또는 중화한 후 분해된 물질을 초임계수 산화기술이나 미생물 처리공정을 이용하는 것이다.

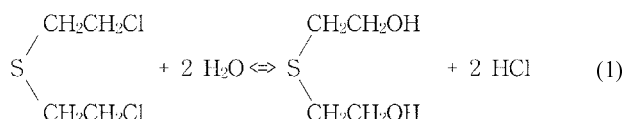
작용제 및 관련물질은 1997년 4월, 국제협약으로 발효된 화학무기금지협약(chemical weapons convention : CWC)에 목록 물질로 규제되어 있으며[5], 이들 독성물질의 안전폐기를 위하여 다양한 기

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jcleadd@hanafos.com

술이 활발히 논의된 바 있으나[6-8], 작용제의 제독 및 분해 메커니즘 연구는 주로 각국의 군 연구소를 중심으로 이루어져 왔다[9-10]. 특히 HD의 제독이나 폐기 방법으로는 가성소다 수용액이나 단순히 물을 이용하는 가수분해 연구가 1990년 초 시작되어 기초연구가 수행 되었으며[11, 12] 이를 토대로 미국의 대량 폐기공정은 최종 폐기효율을 고려하여 HD의 농도 8.6~10 wt%를 사용하여 90 °C 물에서 가수분해 하고 있다[4]. 또한 최근에는 decane, octane 등 불활성 용매에서 HD 관련물질과 나트륨을 반응시켜 2시간 내에 경제적으로 폐기하였다는 보고도 있으나[13] 이와 관련된 국내 연구결과는 극히 제한적이다[14-16].

따라서 이 논문은 위 연구결과를 토대로 보다 고온에서 고농도의 HD를 물에서 가수분해하여 HD를 99.99% 이상 분해하는데 필요한 실험 조건을 찾기 위하여 HD의 농도, 반응시간 및 반응 후 필요 시 가성소다를 소량 주입하여 완전 처리할 경우 이에 따른 후처리 영향 등 각종인자를 체계적으로 분석하고 분해물질의 정량분석 방법을 수립하는데 연구목적이 있다.

HD는 물로 가수분해하면 일반적으로 식 (1)과 같이 반응하여 주 요 분해물질로서 thiodiglycol 및 HCl을 생성한다.



HD는 상온에서 물에 대한 용해도가 낮으나 뜨거운 물에 쉽게 반응하여 비교적 무해한 thiodiglycol을 생성한다. 순수한 작용제는 위 반응식에서와 같이 비록 소 반응 기구는 복잡하나 중성 또는 산성의 물과 반응한다. HD의 분해는 뜨거운 물을 이용하며 최종 가수분해 생성물은 sulfonium 이온(R_3S^+ ; 여기서 R은 유기성분)과 같이 원하지 않는 부산물의 생성을 최소화하기 위하여 저농도(10 wt% 이하)를 사용하여 왔다. 이 반응은 중성-산성영역에서 반응할 경우 HD 1 몰 당 약 15 Kcal를 발생하는 발열반응이다. 또한 염기성 조건에서는 원하지 않는 부산물이 발생하므로 가성소다는 가수분해 후 생성물에 존재하는 HCl을 중화하고 잔존하는 sulfonium 이온과 반응하기 위해 최종적으로 사용한다.

식 (1)과 같이 가수분해 반응은 비록 농도가 희박한 용액에서도 평형상태가 가수분해 생성물 쪽으로 존재하나 원칙적으로 가역적이다. 그러나 HD의 재생성은 가수분해 생성물에 가성소다를 가하여 염기성으로 유지하면 방지되고 미 반응된 HD가 더 반응하여 폐기효율이 다소 증가하였다[12]. 실제 군사적으로 이용하는 HD 작용제는 제조과정에서 불순물이 포함되며 순도는 80% 이하로 낮아 중화물질의 조성을 복잡하게 한다. 불순물인 dithiane(1,4-dithiacyclohexane) 및 염화에탄은 일반적인 가수분해 조건에서 물과 반응하지 않으며 가수분해 생성물에 남겨지게 된다.

가수분해 기술의 장점은 저온, 저압에서 작용제의 독성을 신속히 제거할 수 있다는 점이며 배치 또는 반-배치 공정을 이용하면 중화 후 작용제의 완전 폐기 여부를 확인할 수 있을 때까지 생성물을 보존할 수 있다. 미 육군은 1990년 대 중반 HD의 중화연구를 집중적으로 실시한 결과 뜨거운 물로 HD를 중화한 후 분해물질을 미생물로 처리하는 방법을 scale-up하고 pilot plant를 건설하여 콜로라도주, Pueblo 폐기시설에 이 기술을 적용할 예정이다[4].

일반적으로 작용제는 가성소다와 같은 염기성 물질을 사용하여

가수분해하면 독성이 크게 감소한다. HD를 뜨거운 물로 가수분해하는 방법이 가성소다를 사용하는 방법보다 선호되는 이유는 가성소다를 사용할 경우 유독성이며 후 처리가 곤란한 비닐 화합물이 생성되기 때문이다. 수용성 가수분해 생성물은 강산이며 pH를 조절하기 위하여 가성소다를 주입함으로써 최종 주입된 가성소다가 소량의 sulfonium 염과 반응하며 이 물질은 독성이 있다. 뿐만 아니라 작용제 가수분해 후 후처리 공정으로 초임계수 산화기술을 이용할 경우 가성소다는 반응기나 관내의 유로를 폐쇄시킬 수 있는 plugging의 주요인이 될 수 있다. 한편, 미생물을 이용하는 분해공정에서는 미생물로 처리하기 곤란한 소량의 ether가 생성되므로 가수분해 이후의 처리 공정에 지장을 줄 수 있다. 과거에는 저장된 액상 및 고상 작용제를 메탄올이나 가성소다 용액으로 가수분해 한 후 분해된 혼합용액을 소각 한 경우도 있으며 뜨거운 물이나 증기로 HD 저장용기를 세척하거나 제독하기도 하였다.

HD는 저온에서 물에 비교적 용해하지 않으므로 가수분해 반응은 계면에서 발생한다. 저온의 물에 대한 HD의 용해도는 매우 낮으나 고온(90 °C)에서 급속히 교반하면서 반응하면 반응속도가 매우 빠르다. 따라서 격렬한 교반과 함께 75~90 °C에서 반응하면 1시간 이내에 반응이 종료되었다. 미 육군은 벤치규모로 가수분해 반응을 실험한 결과 주요 생성물질은 thiodiglycol이었으며 부반응이 발생하였으나 낮은 농도를 사용하면 부반응을 최소화 할 수 있으며 독성은 크게 감소되었다[12].

위와 같이 HD의 가수분해에 관련된 선행기술 분석결과 HD는 저농도의 경우 고온의 물에서 짧은 시간 내에 용이하게 분해되어 무해한 물질로 변환시킬 수 있다고 판단됨에 따라 고온의 물을 이용하여 고농도의 HD 분해실험을 실시하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 분석장비

HD($\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$, CAS 505-60-2) 및 HD의 가수분해 생성물인 1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethane($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$, CAS 5244-34-8)과 bis(2-hydroxyethylthioethyl)ether($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2$, CAS 7426-02-0)는 순도 99% 이상의 합성품을 사용하였으며 반응 후 용액에 남아있는 HD의 분석을 위하여 추출용매로써 ethyl acetate와 methylene chloride를 사용하였다. 모든 시약은 국산제품을 정제하지 않고 그대로 사용하고 정성 및 정량 분석은 GC/MSD 및 LCQ(ion trap)를 이용 하였다. 사용한 분석 장비 및 장비의 운영조건은 Table 1과 같다.

2-2. HD 및 분해물질의 정량 및 검정선 작성

가수분해 후 수용액에 남아있는 HD의 정량은 GC/MSD(SIM)로 $m/z=109$ (base peak)를 이용하여 분석하고 분해물질인 thiodiglycol (TDG) 등의 정량은 LCQ(IT)를 이용하여 검량선을 작성하였다.

2-3. 실험장치 및 방법

HD의 가수분해는 온도를 90 °C로 일정하게 유지하기 위하여 자켓이 부착된 소형 반응기를 circulator에 연결하여 사용하였다. 실험은 먼저 제독용액을 후드 내에 준비한 다음 circulator 온도를 90 °C로 조절한 후 증류수를 반응기에 넣고 1.0 ml gas-tight syringe에 10 cm needle을 연결한 다음 HD($d=1.27 \text{ g/ml}$)를 반응기에 넣었다. 이때 HD가 반응용기의 벽면이나 주입구에 묻지 않도록 needle 표면을 휴

Table 1. Analytical equipments and their operating conditions

Analytical equipments	Operating conditions	
GC/MSD: Agilent 5973N MSD with 6890 GC	Injector temp	250 °C
	Oven temp	40 °C (1 min), 10 °C/min, 280 °C (5 min)
	Detector temp	280 °C
	Column	SE54 (HP5), 5% diphenyl 95% dimethylsiloxane (10 m × 0.530 mm i.d., 2.65 µm film thickness)
	Ionization mode	Electron impact(EI)
	Electron energy	70 eV
LCQ(Ion Trap): Finnigan LCQ-Max	Extracted ion	m/z 109
	Infusion sample flow	Split mode, 10 µl/min
	LC Solvent A	0.5% formic acid/water (90%)
	LC Solvent B	0.5% formic acid/ MeOH(10%)
	Ionization	ESI(electrospray ionization) mode

Table 2. HD concentration used in the hydrolysis reaction

HD (wt%)	HD (ml)	Distilled water (ml)
10	0.7	8.0
15	1.0	7.2
20	1.4	7.1

지로 닦은 후 주의하여 넣었다. HD의 농도는 Table 2와 같이 10, 15 및 20 wt%로 변화시키고 가수분해 반응에 따른 HD의 분해효율을 계산하고 분해 생성물을 분석하였다.

교반은 Corning 사 제품의 자석식 교반기로서 3 mm 일자형 교반 막대를 이용하여 최대속도에서 실험하였고, 가수분해 진행상태는 일정시간별로 gas-tight syringe로 시료를 250 µl 씩 채취하여 20 ml vial에 넣었다. 이어서 추출용매인 ethyl acetate 10 ml를 넣고 30초 간 흔든 후 1분간 정치하였다. 용액의 층이 분리되면 ethyl acetate 층을 다른 vial에 옮기고 magnesium sulfate를 넣어 수분을 제거한 후 ethyl acetate 층을 GC/MSD로 분석하였다.

반응은 최대 2시간 동안 90 °C의 물로 가수분해 한 다음 circulator를 정지시켜 내부의 뜨거운 물을 제거한 후 수돗물을 연결하여 반응기 온도를 20 °C로 낮추었다. 곧이어 HD 2.1 당량에 해당하는 20 wt% 가성소다 수용액을 condenser를 통해 주입하고 시간별로 시료를 채취하여 가성소다에 의한 HD의 2차 반응상태를 분석하였다.

2-4. 가수분해 물질의 확인

HD 가수분해 물질은 GC/MSD와 LCQ로 확인하였다. 분해되지 않고 남아있는 극미량의 HD는 GC/MSD의 SIM 방법으로 정량하고 분해물질은 대부분 극성 화합물로 존재하므로 LCQ로 정량 분석하였다.

2-4-1. GC/MSD에 의한 확인

가수분해 용액 중에 남아있는 HD의 확인은 가수분해 용액 약 1.0 ml를 취하여 20 ml 유리병에 넣고 유기용매 10 ml를 넣은 후 약 30초간 흔든다. 추출용 유기용매는 ethyl acetate 및 methylene chloride를 사용하고 전술한 바와 같이 유기층을 다른 vial로 옮긴 후 수분을 제거하고 GC/MSD로 미반응의 HD를 정량하였다.

가수분해 반응결과 생성된 극성의 분해물질은 유도체화 과정을 거쳐 분석 하였다. 즉, 반응용액 약 1.0 ml를 취하여 0.1 N HCl로

pH를 중성으로 맞춘 후 약 0.1 ml를 V-형 vial에 넣었다. 다음 vial을 약 50 °C로 유지되는 sand bath에 넣고 질소가스로 물을 증발시킨 후 tetra hydrofuran(THF) 500 µl를 넣고 앰플 상태의 bis(trimethyl)-trifluoroacetamide(BSTFA) 100 µl를 넣은 후 60 °C 오븐에서 1시간 반응시켜 시료를 유도체화 하였다. 시료는 다시 원심분리기로 반응액을 깨끗이 분리시킨 다음 GC/MSD로 정성분석 하였다. GC/MSD는 solvent delay time을 7.5분으로 조정하여 BSTFA에 의한 MSD의 오염을 방지하였다.

2-4-2. LCQ(IT) 방법에 의한 확인

가수분해 반응용액 약 1.0 ml를 취하여 0.1 N HCl로 pH를 중성으로 맞춘 후 0.25 µl membrane filter를 통과시켜 물에 녹지 않는 고형물을 제거 한 후 LCQ로 정성/정량 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. GC/MSD(SIM)에 의한 HD 검정선 측정 결과

실험에 사용한 HD 농도는 10~20 wt% 범위로서 매우 진한 농도를 사용하였으며 가수분해 후 용액에 소량 존재하는 HD를 정량할 때 가수분해 생성물의 피크(peak)와 인접하였으며 HD 피크가 매우 작아 정확한 정량분석이 곤란하였다. 이 문제를 해결하기 위하여 HD의 EI mass spectrum으로부터 HD의 특성피크인 m/z=109를 선택하여 SIM으로 분석한 결과 깨끗한 피크를 얻을 수 있었다.

HD의 정량 및 분해효율을 측정하기 위해서는 먼저 GC/MSD(SIM)에 의한 HD의 분석한계를 측정하고 검정선을 작성하는 것이 매우 중요하였다. 이러한 방법으로 HD를 정량할 경우 직선성을 갖는 농도구간을 설정할 수 있을 뿐만 아니라 반응의 진행정도와 분해효율을 산출할 수 있다. 분석 검출한계를 측정하기 위하여 먼저 HD를 ethyl acetate에 녹여 농도를 1.0 ppm으로부터 낮추면서 실험한 결과 11.5 ppb 까지도 분석 가능하였으므로 HD 검출한계는 약 10 ppb 부근임을 알 수 있었다.

위에서 얻은 HD의 검출한계를 토대로 검정선 작성 시 38 ppb~1.2 ppm의 농도영역을 이용하였다. HD 농도에 따른 GC/MSD(SIM)의 검정선은 Fig. 1과 같이 직선성을 보이거나 300 ppb 이하에서는 휘어지는 현상이 나타났다. 따라서 신뢰적인 정량분석을 위하여 검정선을 300 ppb 이하 및 이상의 두 농도영역으로 나누어 작성한 결과 매우 좋은 직선성을 보여주었다.

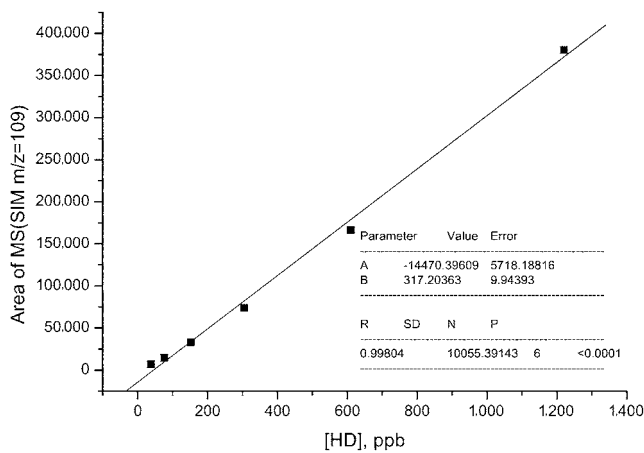


Fig. 1. Calibration curve of HD (GC/MSD, SIM, m/z=109).

3-2. HD 가수분해 반응

3-2-1. HD의 가수분해 특성

HD는 물에 대한 용해도(~0.8 g/L)가 매우 낮으므로 HD를 물에 넣으면 물의 아래층으로 분리된다. 따라서 가수분해 반응을 촉진하기 위해서는 물에 대한 용해도를 증가시키는 것이 매우 중요하며 이 방법으로는 반응온도를 증가시키거나 물과 혼합이 잘되는 유기 용매를 사용하는 방법이 알려져 있다. HD의 가수분해 속도는 80~90 °C에서 반응촉진이 어려울 정도로 빠르다[12]. 또한, HD는 뜨거운 물에서 용해도가 증가함에 따라 반응이 촉진될 수 있으나 이때 생성하는 HCl 농도가 전해질에 따라 역반응에 의해 HD가 일부 생성되어 반응이 더 이상 진행되지 않을 수 있으므로 반응을 비가역적으로 진행시키기 위하여 Fig. 2와 같이 가성소다를 2.1 당량 주입하였다. 따라서 실험은 반응온도를 90 °C로 고정하고 HD의 농도, 반응 시간 및 1차 가수분해 후 분해용액에 가성소다 용액을 첨가 할 경우 이에 따른 영향을 분석함으로써 효율적인 HD의 분해조건을 설정 하고자 하였다.

90 °C에서 HD는 반응초기 물의 아래층에 묻혀 있었으나 시간이 경과함에 따라 보다 작은 방울로 나누어지며 1시간 후에는 HD의 방울이 육안으로는 관찰하기 불가능 할 정도로 물에 잘 용해되었다. 고농도의 HD 가수분해 실험결과는 별로 보고된 바 없으나 Harvey 등[12]은 약 40~50년간 야외저장 된 용기에서 채취한 시료를 그대로 사용하여 15 wt%의 HD를 뜨거운 물에서 가수분해 하였다. HD

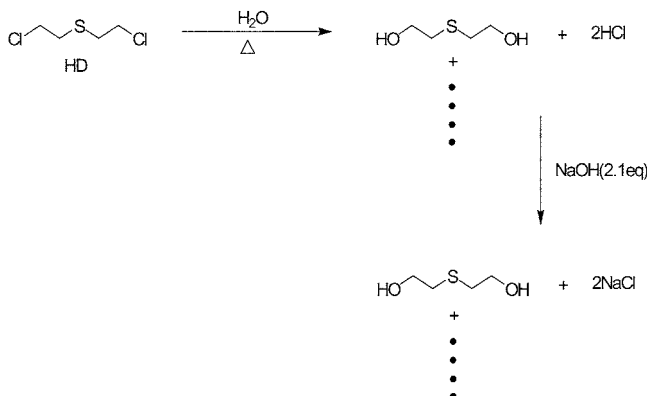


Fig. 2. Experimental procedure for the HD hydrolysis.

의 색깔은 검정색으로 변화하였으며 이는 철과 다른 불순물에 기인하였다. 실험은 1 L vessel에서 hotplate를 이용하고 2" 자성 회전막대로 격렬히 교반하면서 90 °C 물에서 수행하였다. 시료는 38분 동안에 걸쳐 채취하고 HD를 분석하기 위하여 즉시 methylene chloride로 추출하였다. 총 2시간 동안 반응 한 후 냉각하고 NaOH 2.1 molar 상당량을 가하여 pH를 염기로 유지하였다. 처음에는 HD가 물에 잘 분산되지 않아 채취한 시료는 가수분해 물질을 대표하지 못하였으나 반응물을 교반함에 따라 잘 분산되었다. 반응 시작 후 처음 18 분간에 걸쳐 HD 농도는 2,600배 이상 급격히 하락하였으나 그 이후에는 완만히 감소하였으며, 30~50 mg/ml에서 평형에 도달한 것으로 보인다. 2시간 반응 후 가성소다(2.1 mole/mole HD)를 최종 생성물에 주입한 다음 분석한 결과 검출범위(20 ppb) 내에서 HD는 발견되지 않았다. 따라서 HD를 완전히 제거하기 위해서는 NaOH의 주입이 필수적이었으며 최종 생성물의 주요물질은 NMR 및 GC/MS 분석결과 TDG 이었다.

3-2-2. 가수분해 반응시간에 따른 HD의 분해효율 비교

실험은 90 °C에서 HD의 농도 15 wt%를 사용하여 일정한 교반 속도로 반응시간의 영향을 분석하면서 농도 범위를 증감 하였다. 실험결과 HD는 Fig. 3과 같이 반응 1시간 후 99.9% 까지 분해되었고, 2시간 이상 반응시켜도 분해효율은 크게 증가하지 않았으며 90 °C의 물에서 1시간 이상 교반하면 육안관측이 곤란할 정도로 물에 잘 용해되었다. 이 반응은 물에 대한 용해도에 크게 의존하므로 농도에 대한 영향을 판단하기 위하여 HD 농도를 변화(10, 15 및 20 wt%)하여 실험한 결과 이들 농도 범위에서 1시간 반응 한 후 분해효율은 큰 차이가 없었다. 이는 위 실험조건에서 물에 대한 HD 용해속도의 차이가 없기 때문으로 판단됨에 따라 HD의 가수분해 속도는 물에 대한 HD의 용해속도에 크게 의존함을 알 수 있었다. HD의 용해도는 물의 온도뿐만 아니라 교반기 형태 및 교반속도에 크게 영향을 받을 수 있다. 실험에서 사용한 stirring bar는 크기가 작은(3 cm) 것이므로 교반방법을 개선하면 HD의 용해시간을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

물에 대한 HD의 용해 및 가수분해는 동시에 이루어지므로 가수

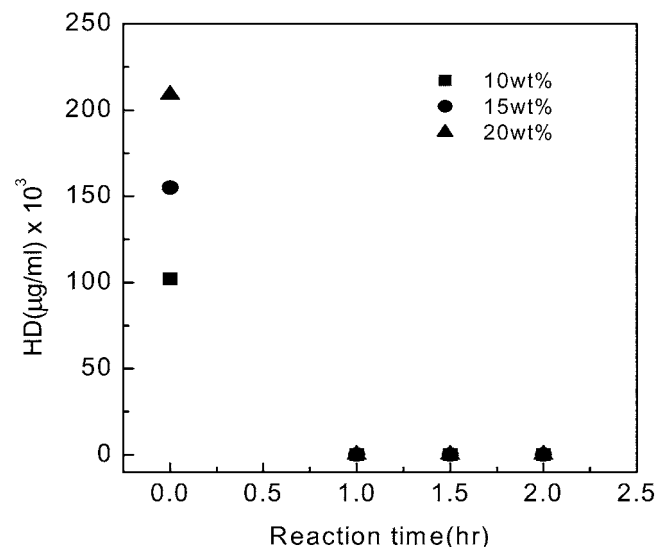


Fig. 3. Degradation of HD depending on the reaction times at 90 °C in water (initial concentration of HD was 10~20 wt%).

분해 속도는 교반에 의존한다. 여기서 절대 가수분해 속도는 측정할 수 없으나 전 반응시간에 걸친 HD의 소멸은 용해 및 가수분해 속도의 함수이다. 따라서 교반속도가 제어되고 온도가 변화하면 상대적인 가수분해 속도는 전 시간에 대한 HD의 소멸속도를 모니터링 함으로써 얻어질 수 있다. 더욱이 HD의 농도가 증가하면 가수분해 속도는 질량전달에 더욱 의존할 것으로 판단되었다. 그 이유는 HD는 수용성 용액에서 용해되지 않기 때문이며 용해와 반응이 동시에 일어나기 때문이다. HD는 경계층에서 가수분해 된 다음 물에 용해하게 되므로 교반이 매우 중요한 인자이며 어떠한 가수분해 속도를 측정하더라도 이 조건이 고려되어야 한다. 이 실험에서 교반속도는 일정하게 유지하였으며 교반에 따른 분해실험은 다양하게 실시하지 못하였으나 향후 큰 규모의 실험에서는 질량전달과 가수분해에 의한 상승효과를 연구하여 실제 규모의 반응기에 적용할 수 있도록 확장할 것이다.

3-2-3. 가수분해 후 가성소다 주입에 의한 미반응 HD의 분해효율 비교

HD는 90 °C 물에서 1시간 반응하면 Fig. 3과 같이 99.9% 이상 분해되었으나 가수분해 과정에서 생성되는 HCl에 의한 역반응에 의하여 HD의 재생성 가능성을 방지하고 분해효율을 더욱 높이기 위하여 가수분해 물질을 상온으로 냉각한 다음 가성소다 수용액을 초기 HD 량의 2.1 당량 주입한 후 HD의 농도변화를 분석한 결과, 가성소다 용액에 의한 추가적인 분해 효과는 매우 적었으며 18시간 이상 추가 반응시켜도 HD 농도는 Fig. 4와 같이 큰 변화가 없으므로 HD는 초기반응에서 대부분 물에 의해 분해되었음을 알 수 있었다. 90 °C 물에서 2시간 반응 한 후 분해용액에 존재하는 HD 잔류농도는 평형상태의 농도(HD 초기농도가 각각 10, 15 및 20 wt%의 경우 7.6, 15.2 및 30.5 µg/ml)로서 가수 분해효율은 99.99% 이상이었으며 더 이상 가수분해의 의미가 없었다. 따라서 반응용액을 냉각 한 후 상온에서 가성소다 용액을 주입하고 1시간 반응 후 HD 농도를 측정 한 결과 잔류농도는 Fig. 4에서와 같이 10 µg/ml 내외 (HD 농도가 각각 10, 15 및 20 wt%의 경우 7.6, 9.9 및 13.8 µg/ml)로서 저농도의 경우에는 큰 효과가 없었으나 고농도의 경우에는 가성소다를 주입함으로써 가수분해 시 분해되지 않은 잔류 HD를 약

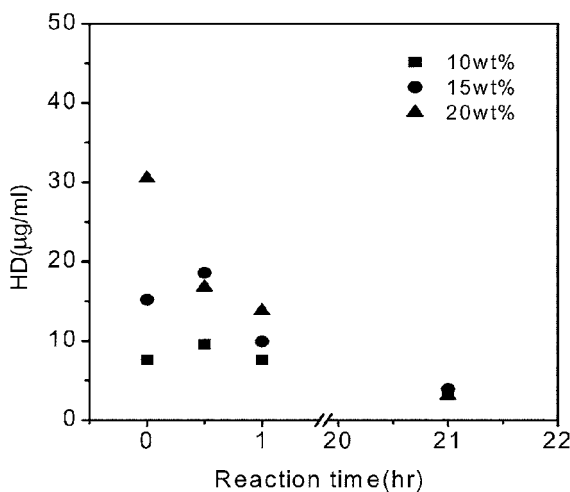


Fig. 4. Degradation of HD depending on the reaction times at 20 °C with NaOH solution. NaOH solution was added after hydrolysis of HD at 90 °C for 2 h.

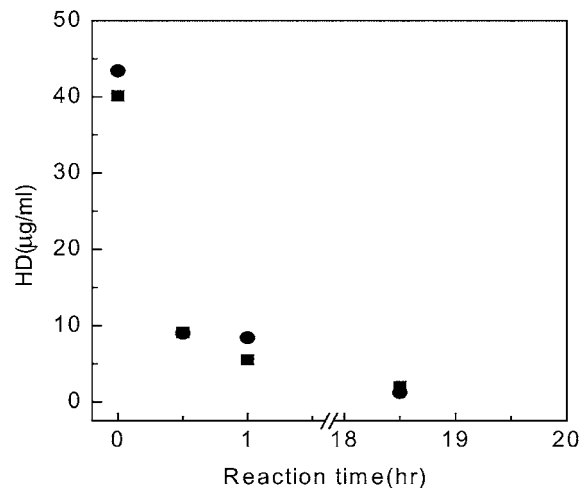


Fig. 5. Further degradation of the HD hydrolysate with NaOH solution. NaOH solution was added after hydrolysis of 20 wt% HD at 90 °C for 1 h (●) and 1.5 h (■) respectively.

50%까지 추가 분해되었다.

위 실험과는 별도로 고 농도에서 최대 가수분해 효과를 얻는데 소요되는 최소 시간을 판단하기 위하여 HD 농도와 온도를 각각 20 wt% 및 90 °C로 고정 한 후 가수 분해시간을 2시간에서 1~1.5시간으로 단축하여 가수분해한 결과 HD 잔류농도는 Fig. 5와 같이 각각 40.1 µg/ml(1.5시간 가수분해) 및 43.4 µg/ml(1시간 가수분해)로서 초기농도의 99.98%가 분해되었다. HD 분해효율을 더욱 높이기 위하여 위와 동일한 방법으로 분해용액의 온도를 20 °C로 낮춘 후 가성소다 수용액을 주입하고 30분간 교반 후 HD의 농도를 측정한 결과 9.0 µg/ml로 감소함에 따라 99.996%의 분해효율을 얻었다. 이 실험을 확장하여 같은 시료를 1~1.5시간 가수분해 한 후 가성소다 용액을 주입하고 18.5시간 후 HD 잔류농도를 측정한 결과 1.2~2.0 µg/ml 수준으로서 분해효율은 99.999%에 달하였다.

위 실험결과 종합하면 HD를 90 °C 물에서 1~2시간 가수분해 한 후 상온에서 가성소다 용액으로 중화하면 1시간 내에 99.99%이상 분해되고 18.5시간 후에는 HD가 99.999% 이상 분해됨을 알 수 있었다.

3-3. HD 가수분해 물질의 평가

HD 및 HD 분해물질은 다양한 방법으로 분석하고 있으나[18-20] 이 논문은 여러 방법 중 가장 신뢰적인 아래 방법을 이용하였다.

3-3-1. GC/MSD에 의한 확인

가수분해 물질의 확인은 Fig. 6과 같이 유기용매인 ethyl acetate로 추출한 용액 중에 존재하는 화합물과 중화 후 질소가스로 물을 증발시킨 후 유도체화하여 GC/MS로 분석하는 두 가지 방법을 사용하였으며 최종 가수분해 물질의 분석결과 Fig. 7과 같이 thiodiglycol, 1,2-bis(2-hydroxy ethylthio)ethane 및 bis(2-hydroxyethylthioethyl)ether의 3종으로 확인되었다.

3-3-2. LCQ(ion trap)에 의한 확인

GC/MSD에 의한 가수분해 물질의 확인은 가수분해 수용액을 pH 7로 중화 한 후 물을 제거하고 유도체화시켜 분석하였으나 LC/

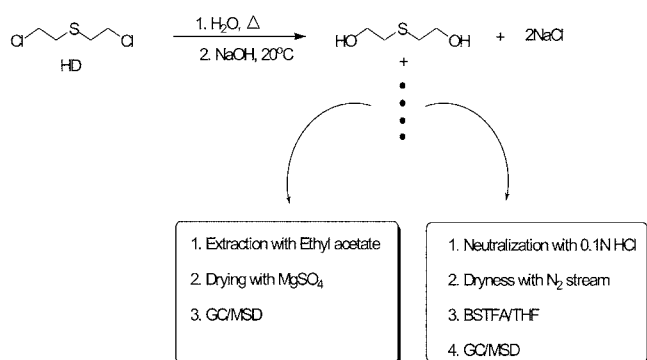


Fig. 6. Analytical procedure for the HD hydrolysates by GC/MSD.

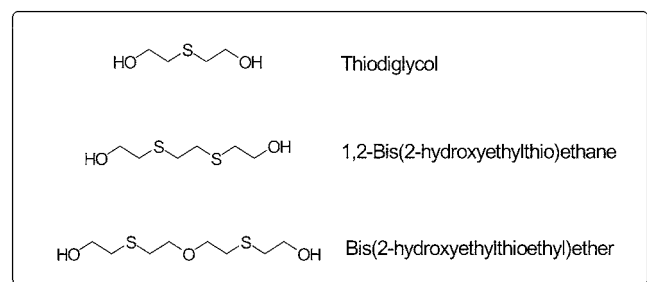


Fig. 7. Final degradation products of HD analyzed by GC/MS.

MS(IT)는 단지 반응용액의 pH를 중성으로 조절하고 희석하여 분석하므로 시간이 단축되고 정량이 편리할 것으로 판단되어 이 방법을 정성 및 정량분석에 이용하였다.

가수분해 물질의 확인(Infusion 방법)은 가수분해 용액을 약 10 ppm 까지 희석한 후 Infusion 방법으로 분석한 결과 TDG의 특성피크인 $m/z=105$ 를 발견하였으며 이를 MS^2 시킨 결과 물이 빠진 $m/z=87$ 로 진행되어 TDG에서 생성된 피크임을 확인하였다. 다른 피크에 대해서도 MS^n 을 실시한 결과 1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethane과 bis(2-hydroxyethylthioethyl)ether의 존재가 확인되었다. 이 결과는 HD 가수분해 용액을 유도체화한 GC/MSD 결과와 일치하였다.

1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethane의 경우 M+1 피크인 $m/z=183$ 의 피크를 MS^2 시키면 물이 빠진 $m/z=165$ 피크임을 알 수 있으며, MS^3

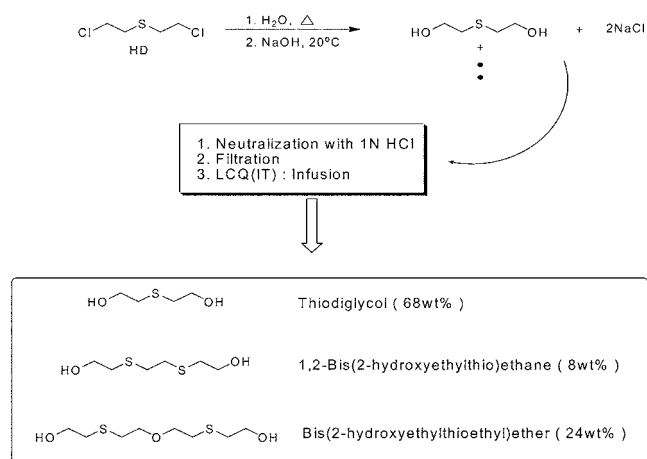


Fig. 8. Analytical procedure and the final degradation products of HD by LCQ (Ion trap).

및 MS^4 를 표준물질과 비교, 분석한 결과 $m/z=183$ 은 1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethane의 M+1 피크임을 확인하였고 같은 방법으로 bis(2-hydroxyethylthioethyl)ether의 피크도 확인할 수 있었다.

LCQ(SIM)에 의한 HD의 주요 가수분해 물질은 TDG($m/z=105$), 1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethane($m/z=183$) 및 bis(2-hydroxyethylthioethyl)ether($m/z=227$)로 확인됨에 따라 이들 화합물을 정량하기 위하여 각 화합물의 특성 피크 및 M+1 피크에 대하여 농도변화에 따른 피크 높이를 도기한 결과 양호한 직선성을 보여주었다. 따라서 HD 가수분해 용액에 존재하는 위 3종 분해물질의 농도가 검정선 범위에 포함되도록 적절히 희석하여 농도를 정량분석 방법과 결과를 Fig. 8에 수록하였다.

4. 결 론

Sulfur mustard(HD) 10~20 wt%를 90 °C 물에서 1~1.5 시간 가수분해 한 후 분해용액을 냉각하여 상온(20 °C)에서 2.1 당량의 20 wt% 가성소다 용액을 넣고 약 30분 추가로 반응시킨 결과 HD의 초기농도가 99.99% 이상 분해되었다. 가수분해 후 존재하는 미량의 HD 정량은 GC/MSD(SIM)에 의한 분석방법이 가장 효과적이었으며 $m/z=109$ 를 이용하여 분석한 결과 HD의 검출은 10 ppb 까지 가능하였다. HD의 가수분해 물질은 GC/MSD와 LCQ를 이용하여 분석한 결과 thiodiglycol; 68 wt%, 1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethane; 8 wt% 및 bis(2-hydroxyethylthioethyl)ether; 24 wt% 이었다.

가수분해 속도는 물에 대한 HD의 용해속도에 크게 의존하므로 이 실험보다 더 온화한 반응조건에서 가수분해하기 위해서는 물과 쉽게 혼합하는 용매나 첨가제를 사용하여 분해속도를 촉진할 수 있는 연구가 필요하다. 특히 HD의 분해효율을 높이기 위하여 HD를 고온(90 °C)에서 물로 가수분해한 후 다시 상온에서 가성소다 용액으로 중화할 경우 NaCl 등의 염이 생성되므로 후처리 공정에 지장을 주지 않도록 염의 제거방안도 함께 고려하여야 한다.

참고문헌

- Somani, S. M., Chemical Warfare Agents, CRC Press, Boca Raton(2001).
- Fact Sheets, The U.S. Army Chemical Materials Agency(CMA), <http://www.cma.army.mil>.
- U. S. National Research Council, "Review and Evaluation of Alternative Technologies for Demilitarization of Assembled Chemical Weapons, Appendix D," National Academic Press, Washington D.C., USA(1999).
- National Research Council, "Interim Design Assessment for the Blue Grass Chemical Agent Destruction Pilot Plant," National Academic Press, Washington D.C.,(2005).
- Chemical Weapons Convention, Organization for the Prohibition of Chemical Weapons. <http://www.opcw.nl>
- NATO Advanced Research Workshop, Destruction of Chemical Weapons: Report of the NATO Advanced Research Workshop on Destruction of Military Toxic Waste, Naaldwijik, Netherlands, May(1994). <http://www.opcw.nl/chemhaz/arwnaal1.htm>
- Workshop on Advances in the Alternative Demilitarization Technologies, Reston, Virginia, U.S.A.,(1995).
- Lee, J.-C., "Chemical Weapons Destruction Technology(II)," J.

- Kor. Soc. Wast. Man.*, **16**(3), 217-231(1999).
9. Yang, Y.-C. Baker, J.A. and Ward, J. R., "Decontamination of Chemical Warfare Agents," *Chem Rev.*, **92**, 1729-1743(1992).
10. Yang, Y.-C., Szafraniec, L. L., Beaudry, W. T. and Ward, J. R., "Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of 2-Chloroethyl Sulfides," *J. Org. Chem.*, **53**, 3293-3297(1988).
11. Harvey, S. P., Beaudry, W. T., Bossell, P. C., Kolakowski, J. E., Procell, L. R., Rohrbaugh, D. L., Sorrick, D. C., Stroup, A. N., Szafraniec, L. L., Yang, Y.-C. and Wagner, G. W., "Caustic Hydrolysis of Sulfur Mustard," ERDEC-TR-385, Chemical Research, Development and Engineering Center, APG, U.S.A.,(1997).
12. Harvey, S. P., Kolakowski, J. E., Sumpter, K. B., Szafraniec, L. L., Harley, M. V. and Rohrbaugh, D. K., "Hydrolysis of 15 wt% HD in Water," ECBC-TR-121, Chemical Biological Center, APG, U.S.A.,(2000).
13. Gupta, A. K., Dubey, D. L. and Kaushik, M. P., "A Simple and Economical Chemical Neutralization Method for the Destruction of Sulfur Mustard and Its Analogues," *J. Hazard. Mater.*, **B 139**, 154-159(2007).
14. Lee, J.-C., Lee, Y.-H., Park, H. and Choi, S.-J., "Hydrolysis of Methylphosphonic Difluoride and HF Recovery from the Hydrolysate," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(4), 464-470(2003).
15. Yoon, Y., Choi, H. H., Chung, S.-T. and Choe, S., "The Resolving Effect of Hydroxides, Oxides and Chelate Cu(t min) Compounds on Toxic Chemicals," *Kor. Ind. Eng. Chem.* **14**(8), 1051-1057(2003).
16. Lee, Y.-H., Lee, J.-C. and Hong, D., "Hydrolysis of Sarin(GB) in Aqueous NaOH Solution," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **45**(2), 172-179(2007).
17. Irvine, D. A., Early, J. P., Cassidy, D. P. and Harvey, S. P., "Biodegradation of Sulfur Mustard Hydrolysate in the Sequencing Batch Reactor," *Water Sci. Tech.*, **35**(1), 67-74(1997).
18. Creasy, W. R., Stuff, J. R., Williams, B., Morrissey, K., Mays, J., Duevel, R. and Durst, H. D., "Identification of Chemical-weapons-related Compounds in Decontamination Solutions and Other Matrices by Multiple Chromatographic Techniques," *J. Chromatogr A*, **774**, 253-263(1997).
19. D'Agostino, P. A., Hancock, J. R. and Chenier, C. L., "Packed Capillary Liquid Chromatography-electrospray Ionization (tandem) Mass Spectrometry of Mustard Hydrolysis Products in Soil," *J. Chromatogr A*, **1058**, 97-105(2004).
20. Hanaoka, S., Nomura, K. and Wada, T., "Determination of Mustard and Lewisite Related Compounds in Abandoned Chemical Weapons (yellow shells) from Sources in China and Japan," *J. Chromatogr A*, **1101**, 268-277(2006).