

Comparison of explosive compounds (HMX, RDX, and TNT) reduction by micro and nano zero valent iron

배 범 한

경원대학교 공과대학 토목환경공학과
bhbae@kyungwon.ac.kr

요 약 문

Reduction kinetics and intermediates behaviour of three high explosives (HMX, RDX, and TNT) were studied in batch reactors using either nano or micro size zero valent iron(ZVI) as reducing agent. The kinetics constants normalized to the mass of iron(k_M) or to the surface area (k_{SA}) were measured and compared along with the changes of intermediate concentrations of each explosive. Results showed that k_M and k_{SA} values neither correlated each other nor explained the behaviour of intermediates of each high explosive in the batch reactor, in which initial intermediates decreased rapidly with nano ZVI treatment whereas the intermediates accumulated and stayed longer in the micro ZVI treated reactor.

key word : HMX, RDX, TNT, ZVI, Reduction, Micro vs Nano

1. 서 론

Nano 크기의 영가철(Zero Valent Iron, ZVI)는 입자의 표면적이 크고 반응성이 높으며, 마이크로 크기의 ZVI에 의하여 쉽게 환원되지 않는 오염물과도 반응하는 특성을 가지고 있다.⁽¹⁾ 그러나 나노 ZVI의 빠른 반응속도를 계산할 때, 마이크로 크기의 ZVI의 해석에 사용되는 표면적에 표준화한 반응속도 계산으로는 나노 ZVI가 보이는 빠른 반응과 분해경로를 설명하지는 못하고 있다. 이에 본 연구에서는 3종의 고폭물질(High Explosives)인 HMX, RDX 및 TNT의 분해에 나노 및 마이크로 ZVI를 적용하여 겉보기 반응속도를 산정하고, 분해산물의 거동을 비교분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법 및 분석방법

마이크로 ZVI(Fisher Co., Electrolytic 100mesh)는 구매 후 별도의 처리없이 사용하거나, 1N 염산을 이용하여 산세척한 뒤 사용하였다. 나노 ZVI (Toda Kyoyo Corp.)는 아세톤으로 Flash dry하여 건조한 후, 글러브박스(95% 질소, 5% 수소)내 밀봉용기에 보관하여 사용하였다. 회분식 반응조(60mL amber vial)는 글러브박스 내에서 탈산소한 탈이온수 50mL과 일정량의 ZVI를 넣고 teflon septa와 알루미늄 cap으로 밀봉한 뒤, 메탄올에 용해시킨 일정량의 화약류 stock용액을 주사기로 주입하여 반응을 시작하였다. 회분식 반응조는 상온($20\pm 1^\circ\text{C}$)의 상온에서 60RPM의 roll mixer로 교반하였다. 시료는 0.2mL의 질소가스를 주사기로 serum bottle에 주입하고, 동량의 액체 시료를 채취하여 공기의 혼입을 방지하였고, 채취된 시료는 syringe 필터로 여과하며 HPLC에 주입하여 곧바로 분석하였다. 화약류의 분석방법은 이미 보고된 방법을 변형하여 적용하였다.⁽²⁾

2.2 동역학적 고찰

$$k_{obs} = - \frac{dC_{explosive}}{dt} / C_{explosive} \quad (1)$$

여기서, k_{obs} = 겉보기 유사 1차 반응상수 (min^{-1})

$C_{explosive}$ = 용액중 화약류의 농도 (mg/L)

그러나 철의 중량 및 철의 표면적에 대하여 표준화(normalize)한 반응속도는 다음의 식 (2) 및 (3)과 같다.⁽³⁾

$$k_{obs} = k_{SA} \times \rho_{SA} \quad (2)$$

여기서, k_{SA} = 표면적 비반응상수 (surface area normalized reaction rate constant)

ρ_{SA} = 용액중 철표면적의 농도 (m^2/L)

$$k_{obs} = k_M \times \rho_M \quad (3)$$

여기서, k_M = 중량 비반응상수 (mass normalized reaction rate constant)

ρ_M = 용액중 철중량의 농도 (g/L)

(2) 및 (3) 식에서 다음의 식이 유도된다.

$$k_{SA} = \frac{1}{SA} k_M \quad (4)$$

여기서, SA 는 단위중량당 표면적 (m^2/g)

그러므로 식(4)에 의하면 입자의 크기가 다르더라도 중량 비반응속도와 표면적비 반응속도 상수는 단위중량당 표면적의 역수로 비례하여야 한다.

2.3 실험결과 및 분석

그림 1에서와 같이 유사한 k_{obs} 를 나타내는 경우(a와 b, c와 d)에도 중간산물의 거동은 매우 상이하였다. 마이크로 ZVI와 반응한 TNT 혹은 RDX는 다량의 초기 중간산물이 반응조내 잔류하거나 축적되었지만, 나노 ZVI와 반응한 경우는 초기산물이 1시간 이내로 모두 감소하였다. 특히 TNT 반응조에서는 최종환원물질인 TAT가 반응조에 축적되었으며, RDX의 경우에도 3종의 nitroso-RDX의 농도가 낮게 검출되었고 빨리 감소하는 추이를 보였다.

HMX에 대한 실험에서도 RDX 및 TNT의 실험에서와 동일한 결과가 나타났다. 그림 2에와 같이 유사한 k_{obs} 를 가지는 두 반응조에서 HMX의 중간 환원물질을 2종류로 나누어 도식하였다. 그림 2의 (a)와 (c)에는 HMX와 5종의 nitroso- 중간산물을 도식하였고⁽⁴⁾, (b)와 (d)에는 크로마토그램상에서 검출된 7종의 극성물질의 면적을 나타냈었다. 그림 2에서와 같이 마이크로 ZVI로 처리된 반응조에서는 나노 ZVI로 처리된 반응조에 비하여 HMX의 초기 중간 환원물질이 다량 축적되었고 그 잔류시간도 길었다. 이에 반하여, 환원이 많이 진행된 극성물질의 농도는 나노 ZVI로 처리된 반응조에서 더 높게 나타났으며, 더욱 빨리 감소하고 있다.

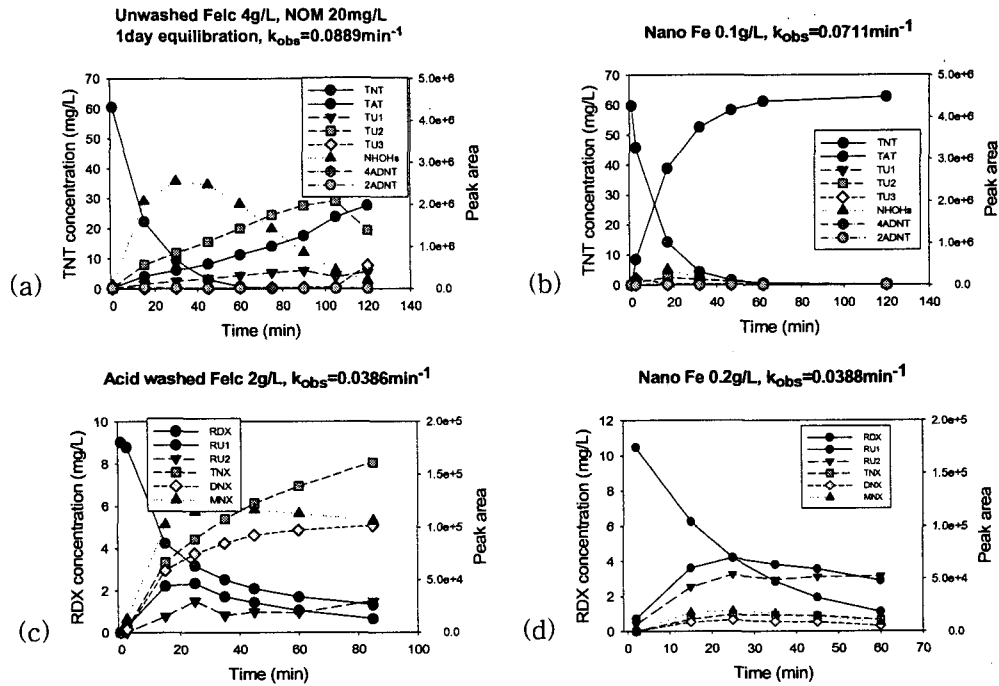


그림 1. 마이크로 및 나노 ZVI에 의한 TNT와 RDX의 분해속도 및 중간산물의 거동

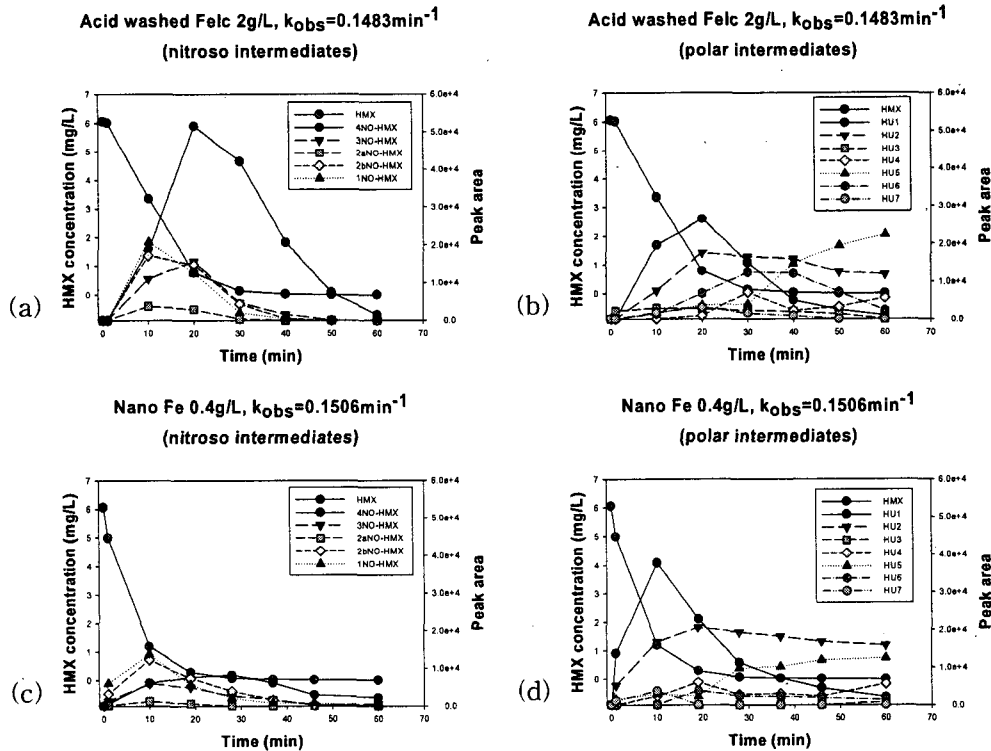


그림 2. 마이크로 및 나노 ZVI에 의한 HMX의 분해속도와 nitro 및 극성산물의 거동

그림 3에는 상기의 실험에서 측정된 k_{obs} 값과 두 종류의 ZVI 중량당 면적으로 산정한 k_{SA} 와 k_M 을 도식하였다. 그림에서와 같이 마이크로 및 나노 ZVI에서의 k_{SA} 와 k_M 은 식(4)와는 다른

두 개의 그룹으로 나뉘는 양상을 보였다. 마이크로 ZVI는 $1/SA$ 값이 높게, 나노 ZVI는 그 반대로 나타났고, 두 종류의 값이 일치한다고 하더라도 중간산물의 거동이 상이한 원인을 설명할 수는 없다.

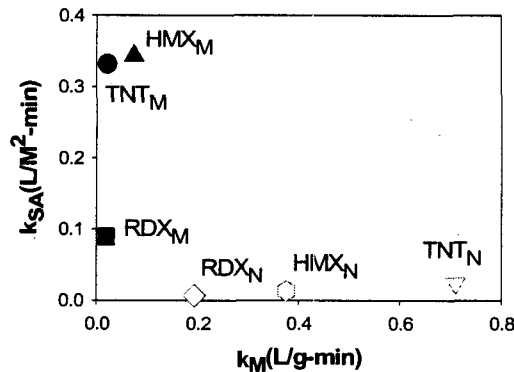


그림 3. 세 가지 화약류에 대한 마이크로 및 나노 ZVI의 k_{SA} 와 k_M 비교

3. Summary

화약물질의 환원처리에 마이크로 및 나노 ZVI를 적용하여 두 종류의 반응상수(k_{SA} 와 k_M)를 측정·비교한 결과, 지금까지 마이크로 ZVI에 적용되던 면적 혹은 중량 비반응상수로는 나노 ZVI의 빠른 반응성을 설명할 수 없었다. 그러므로 보다 실질적인 반응속도 측정방법의 제시가 필요할 것으로 판단된다.

ACKNOWLEDGMENTS

본 연구는 경원대학교 연구년 지원에 의하여 수행되었으며, 실험을 지원한 Oregon Health & Science University의 Dr. Paul G. Tratnyek에 감사드립니다.

4. 참고문헌

- (1) Nurmi, et al., "Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics", *Environmental Science & Technology*, 39(5), pp. 1221-1230 (2005).
- (2) 배범한, "금속 철을 이용한 TNT 환원시의 동역학 산정", 한국토양학회지, 4, pp.97-108, (1999)
- (3) Agrawal, A., and Tratnyek, P. G. "Reduction of Nitroaromatic Compounds by Zero-valent Iron Metal" *Environmental Science & Technology*, 30(1), pp.153-160 (1996).
- (4) Fanny Monteil-Rivera et al., "Reduction of Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine by Zero valent Iron: Product Distribution, *Environmental Science & Technology*, 39(24), pp.9725-9731 (2005).