

화약제조 공정의 초임계 유체 응용

Application of Supercritical Fluid in Energetic Materials Processes

송은석* 김화용* 김현수** 이윤우*‡
Song, Eun-Seok Kim, Hwayong Kim, Hyounsoo Lee, Youn-Woo

ABSTRACT

Micro- or nano-size particles are required to improve the combustion efficiency and stability in the case of solid explosives and propellants. The micro-structural properties of an energetic material strongly influence the combustion and explosion behavior. However, the traditional size reduction techniques, including milling, are not suitable for production of ultra-fine size particles. As an alternative to the traditional techniques, various re-crystallization processes based on supercritical fluids have recently been proposed. Supercritical fluids are fluids at temperatures and pressures above their critical point. In principle, they do not give problems of solvent contamination as they are completely released from the solute when the decompression occurs. Rapid Expansion Supercritical Solutions(RESS) and Supercritical Anti-Solvent Process(GAS/SAS) are representatives of a nano-size particle formation process of energetic materials using supercritical fluids. In this work, various fine particle formation processes using supercritical fluids are discussed and the results are presented.

주요기술용어(주제어) : Supercritical Fluids(초임계유체), Energetic Materials(고에너지물질), Nano-Size Particle(나노입자), Rapid Expansion Supercritical Solutions(RESS), Supercritical Anti-Solvent Process(GAS/SAS)

1. 머리말

고폭화약이나 추진제의 경우 전체 조성의 85~95% 가량이 분체의 형태로 이용되고 있어 그림 1에 나타난 것처럼 최종 제품 생산 공정 이전에 합성된 폭

약 화합물로부터 입자를 제조하는 과정이 중간 공정으로 요구된다. 이들 입자의 물성은 입자의 크기, 분포도 및 형상에 의하여 결정되는데 제조 방법 또는 공정 조건을 변화시켜 각 응용 분야에 필요한 최종제품 생산에 적합하도록 물성을 제어할 수 있다^[1,2].

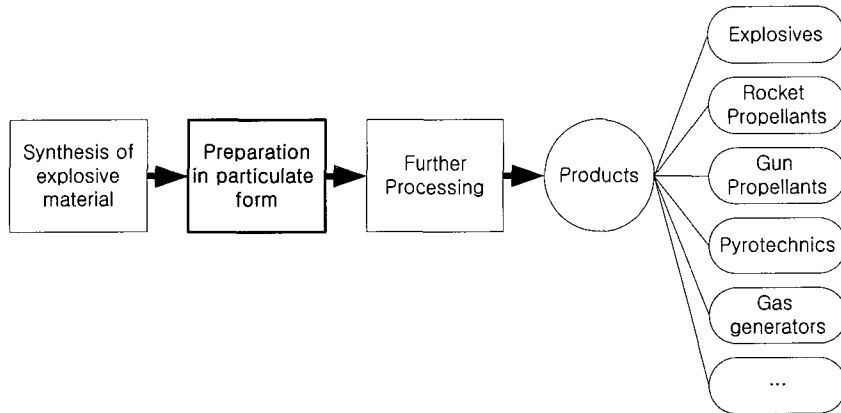
Yongxu 등^[3]은 화약 입자의 미세구조 특성은 연소 또는 폭발 거동에 있어 큰 영향을 미치는데 이는 열이나 물질 전달 속도들이 에너지 생성 속도를 지배하며 이들 전달 속도는 주로 입자의 크기나 최종 제품의 균질성 등에 의하여 결정된다고 하였다. 따라서 최종 제품을 구성하는 입자를 매우 작은 크기로 제조

† 2006년 4월 20일 접수~2006년 9월 7일 게재승인

* 서울대학교 화학생물공학부(Seoul National University, School of Chemical and Biological Engineering)

** 국방과학연구소(ADD)

‡ 연락처자 이메일 : ywlee@snu.ac.kr



[그림 1] Steps in the production of energetic materials^[1]

함으로써 전체 반응 속도를 지배하는 율속 단계를 열 또는 물질 전달 과정으로부터 화학반응 단계로 만들어 줄 수 있게 된다. 이러한 이유로 인하여 나노 크기의 화약 입자를 제조하려는 연구가 많이 진행되고 있으며, 기존의 큰 화약 입자들과 비교하여 훨씬 높은 연소 속도, 낮은 충격 감도, 그리고 최대 에너지를 발생시키는 온도 또한 낮은 것으로 보고되고 있다. 그러나 고폭화약이나 추진제 제조에 사용되는 화약은 열이나 충격에 약하기 때문에 습식 공정을 사용해야 하며 기존의 milling, recrystallization from solution, emulsion crystallization, spray crystallization, ultrasonics 등과 같은 방법으로는 최소 수 내지 수십 μm 크기의 입자를 생성할 뿐 나노 크기의 입자를 제조하기에는 적합하지 않은 것으로 알려져 있다^[1,4,5].

특히 나노 크기의 작은 입자를 제조할 경우에 기존 산업체에서 주로 사용되고 있는 분쇄나 용액결정화 공정으로는 입자 크기나 분포도를 제어하기가 어려운 것으로 알려져 있다. 한편 spray crystallization/drying의 경우에는 $5\mu\text{m}$ 이하의 입자도 제조가 가능한 것으로 알려져 있으나 용매를 제거하기 위하여 고온의 증발 공정이 요구되기 때문에 화약 입자의 제조에는 적절하지 않다. Liquid crystallization은 입자 결정상이 용매로 오염되는 것을 방지하기 어려우며 jet milling은 충격에 약한 화약 입자 제조에 적용하기에는 근본적인 단점을 지닌 공정이다^[6,7].

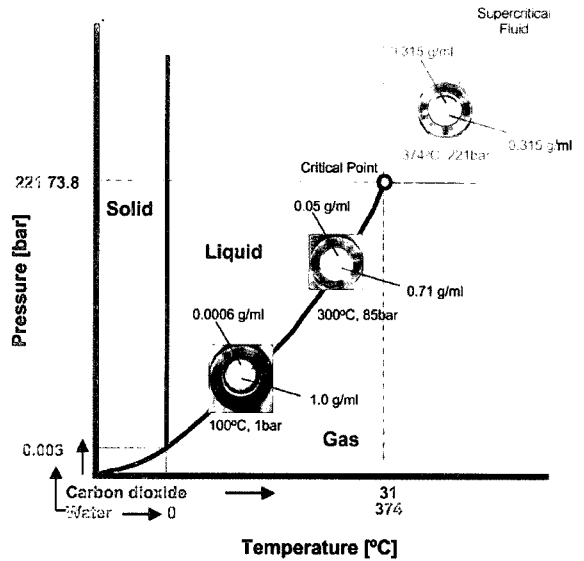
최근에 들어 기존 공정의 여러 가지 한계를 극복하기 위하여 초임계 유체를 이용한 입자 제조에 대한

[표 1] Supercritical fluids recrystallization techniques and conventional methods for some particle size redistribution ranges^[8]

Techniques	Particle size (μm)					
	500~1000	150~500	50~150	10~50	<10	<1
Cutting mills	Yes	Yes	No	No	No	No
Crusher	Yes	No	No	No	No	No
Universal and pin mills	Yes	Yes	Yes	Yes	No	No
Hammer mill	Yes	Yes	Yes	Yes	No	No
Mechanical mills with internal classifier	No	Yes	Yes	Yes	No	No
High-compression roller mills and table roller mills	No	No	No	Yes	Yes	No
Jet mills	No	No	No	Yes	Yes	No
Dry-media mills	No	No	No	Yes	Yes	No
Wet-media mills	No	No	No	No	Yes	Yes
Recrystallization from solutions	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Spray drying	-	-	-	-	Yes	Yes
Supercritical fluid techniques	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes

연구가 수행되어 왔다. 초임계 이산화탄소 공정의 특성상 잔존 용매에 의한 오염에 대한 우려가 거의 없고 무독성, 불연성 그리고 가격이 싸다는 장점을 갖는다. 또한 임계온도가 낮기 때문에 저온 공정이 가능하여 열에 취약한 화학 입자 제조에 적합하다. 무엇보다도 초임계 공정의 장점은 압력 또는 온도 등 공정 조건을 조절함에 따라 입자 크기, 분포도 및 형상 등을 제어할 수 있다는 것이다^[6,7]. 한편, 기존 공정과 초임계 유체 공정을 제조 가능한 입자 크기를 기준으로 비교하여 표 1에 나타내었다.

본고에서는 초임계 유체의 특성과 이를 이용한 입자 제조 공정을 소개하고 기존의 연구 동향과 전망을 기술하고자 한다.



[그림 2] Supercritical fluid region in pressure-temperature diagram

2. 초임계 유체의 특성

액체와 기체의 두 상태가 서로 분간 할 수 없게 되는 임계 상태에서의 온도와 이 때의 증기압을 임계점이라고 한다. 일반적으로 기체는 임계 온도 이하로 온도를 내리지 않는 한 아무리 압력을 가하여도 액화되지 않는다. 따라서 초임계 유체란 ‘임계 온도와 압력 이상에 있는 유체’로 정의되며(그림 2) 기존의 용매에서는 나타나지 않는 독특한 특징을 갖고 있다. 용매의 물성은 분자의 종류와 분자사이의 거리에 따라 결정되는 분자간 상호작용에 따라 결정된다. 따라서 액체 용매는 비압축성이기 때문에 분자간 거리는 거의 변하지 않아 단일 용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다. 초임계 유체는 밀도를 이상기체에 가까운 희박상태에서부터 액체 밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형물성(용해도, entrainer 효과), 전달물성(점도, 확산계수, 열전도도) 뿐만 아니라 용매화 및 분자 clustering 상태를 조절할 수 있다. 초임계 유체 공정은 초임계 유체의 뛰어난 열역학적 특성(높은 용해도, 선택성, 압축성 및 감압에 따른 자발적 분리)과 유동 특성(낮은 점도와 표준장력 및 높은 확산계수) 등을 이용하여 높은 물질전달 속도로 고순도, 고부가가치의 제품을 선택적으로 분리/생산하고, 추출용매의 재사용 및 제품 중 잔여 용매의 제거 등으로 추출,

분리 및 건조 과정에서의 에너지 사용효율을 극대화시키는 공정이다.

초임계 유체 기술로 가장 먼저 상업화된 공정은 초임계 상태의 이산화탄소를 용매로 사용하여 커피 원두로부터 카페인을 제거하는 공정이다^[9]. 초임계 상태의 이산화탄소는 카페인과 같이 낮은 분자량을 갖는 비극성 물질은 잘 용해하지만 커피 향과 관계있는 극성의 carbohydrates 또는 peptides 등은 제한적으로 용해되기 때문에 향을 그대로 커피에 남겨두고 카페인을 제거할 수 있게 한다. 현재 초임계 이산화탄소를 이용한 decaffeinated coffee가 전 세계적으로 연간 100,000톤 이상이 생산되고 있다. 최근에는 추출, 분획, 세정 등 분리 기술 분야 뿐 아니라 유기합성, 고분자 중합, 산화 반응을 포함하는 화학 기술 분야 그리고 도금, 코팅, 나노 입자 등과 같은 재료 분야에 걸쳐 전반적으로 기술이 발전하고 있다.

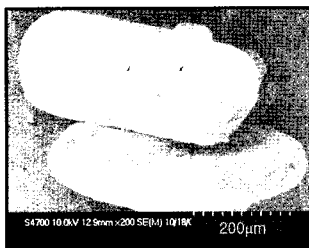
3. Rapid Expansion of Supercritical Solution(RESS)

RESS 공정(그림 3)은 나노 입자로 만들기 위한

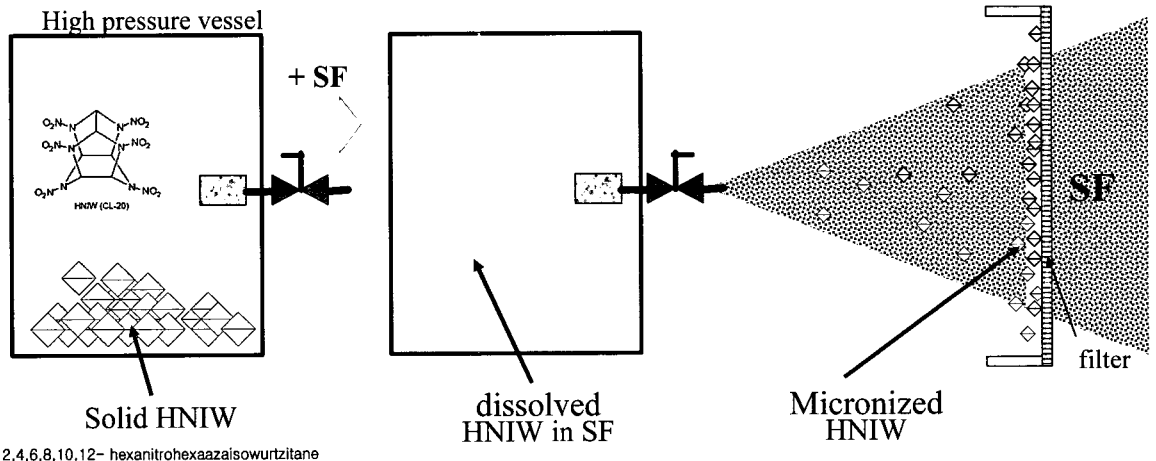
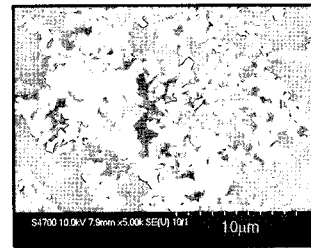
는 용질을 초임계유체에 용해시킨 후 미세한 노즐을 통하여 급속히 팽창시키면 초임계유체가 가스 상태로 되는 과정에서 용질이 용해력을 잃게 되고 빠른 시간 내에 과포화 되어 용해되어 있던 용질이 석출되는 현상을 이용한 것이다. 일반적으로 이러한 과포화상태는 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 초의 매우 짧은 시간에 달성된다. 고체가 생성되는 과정은 핵 생성과 결정 성장의 두 단계로 나누어지며 두 단계의 속도는 용질의 농도 또는 과포화도에서 의하여 결정된다. 일반적인 결정 성장 이론에 따르면 과포화도가 높을 경우 핵 생성이 결정 성장에 비하여 우세하기 때문에 입자의 크기가 작아 지지만 과포화도가 낮으면 결정 성장이 가속화되어 입자의 크기는 커지게 된다. RESS 공정으로 얻어진 입자의 형태는 팽창 노즐, 온도 그리고 압력 등에 따라서 달라지며 구형, 섬유상, 얇은 막 등과 같은 모양을 지닌다. RESS 공정은 근본적으로 초임계 유체만을 사용하기 때문에 잔존 유기 용매가 없는 입자를 제조할 수 있는 장점이 있다. RESS 공정에서 고분자

화합물이 많은 경우 섬유상 또는 얇은 막으로 생성된다. 초임계 용액이 팽창될 때 고분자는 액체 또는 고체로 석출되는데 섬유상의 고분자는 고분자가 액상으로 석출될 때 얻어진다. 섬유상 고분자의 직경은 대개 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 정도가 된다. 유기화합물의 초임계 용매로는 CO_2 , nitrous oxide, trifluoromethane, ethylene, pentane 등이 사용되며 용해도를 증대시키기 위해서 수 퍼센트 정도의 극성 용매인 메탄올, 에탄올, 아세톤 등을 사용하기도 한다.

RESS 공정의 장점은 비교적 입자경 분포가 좁고 평균 직경이 수 마이크로 수준의 입자를 매우 빠르게 얻을 수 있다는 것이다. 더욱이 결정화와 건조 공정이 동시에 일어나고 입자 내에는 용매가 존재하지 않게 된다. 입자를 수집하는 것이 비교적 단순하여 여과와 세척 공정에 필요한 시간도 절약된다. 그러나 RESS 공정은 초임계 유체에 용해되는 물질에만 적용이 가능하고 대부분 관심 대상 물질의 용해도가 낮기 때문에 작은 양의 입자를 만드는 데에도



RESS



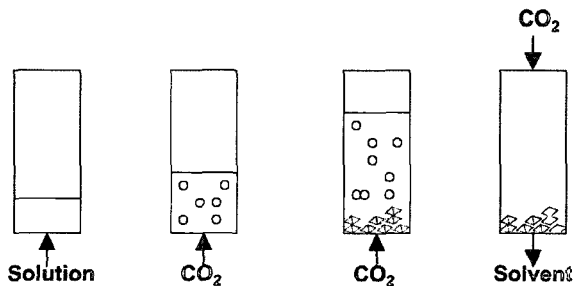
[그림 3] Rapid Expansion of Supercritical Solution Process

많은 양의 초임계 유체가 소요되는 단점을 가지고 있다^[10].

4. Supercritical Anti-Solvent(SAS)/Gas Anti-Solvent(GAS) 공정

SAS 공정은 입자를 제조할 용질이 초임계 유체에 대한 용해도가 매우 낮을 경우에는 용질을 적절한 용매에 녹인 후 이를 antisolvent인 초임계 유체와 혼합함으로써 용매의 용해력을 급격히 저하시켜 용액 중의 용질을 석출시키는 원리를 이용한 재결정의 공정이다^[11]. SAS 공정은 조작 방법에 따라서 GAS, ASES, SEDS 등으로 분류된다.

GAS(Gas AntiSolvent) 공정(그림 4)은 용질이 녹아 있는 용매를 고압 결정기 내에 부분적으로 채운 다음 초임계 유체를 주입하여 용매를 팽창시키는 방법으로 용해력을 감소시키는 것을 이용한 결정화 공정이다. GAS 공정은 1989년 Gallagher 등^[12]에 의하여 처음으로 nitroguanidine 화약 등과 같은 물질을 초임계 이산화탄소를 사용하여 재결정화 하는 방법으로 소개되었다. GAS 공정에서 결정화 속도는 antisolvent의 도입 속도 즉 압력 증가 속도에 의해서 조절된다. 압력 증가 방식은 핵 생성과 결정 성장에 영향을 미치는 과포화도의 변화와 연결된다. 압력을 빠르게 상승시키면 빠른 과포화를 유도하게 되고 결국은 빠른 핵 생성 때문에 미세한 입자를 얻게 된다. 초임계 유체는 용매와의 효과적인 혼합을 유도하기 위하여 용액의 하층부로 도입한다. GAS 공정은 주로 회분식으로 조업을 하기 때문에 시료 장착, 용



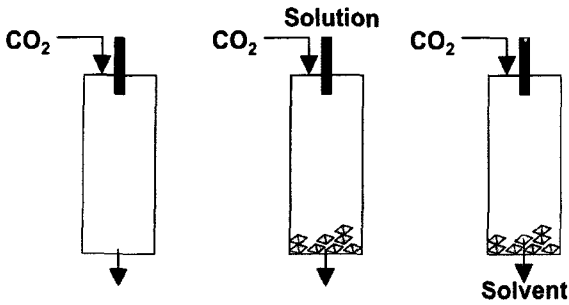
[그림 4] SAS/GAS process diagram

매의 가압 및 감압, 입자 회수에 상당한 시간이 소요되는 결점을 가지고 있다. 이 공정은 에너지가 많이 들기도 하지만 자주 압력을 변환하기 때문에 장치가 쉽게 마멸될 수 있다.

5. Aerosol Solvent Extraction System(ASES) 공정

ASES 공정(그림 5)은 고압의 결정화기 내부에서 연속적으로 흐르는 초임계 유체 속으로 노즐을 통하여 용액을 분산시키는 방법으로 반연속적인 이 공정에서는 GAS 공정에서 보다도 더 높은 과포화도를 순간적으로 얻을 수 있기 때문에 생성된 입자의 크기가 매우 작고 입자 분포도 좁게 나타난다. ASES 공정에서는 두 가지 메커니즘이 입자의 크기와 형태에 매우 중요한 역할을 하게 된다. 고체가 용해되어 있는 용액이 노즐을 통하여 작게 부서져 미세한 액적으로 만들어지면 용매와 초임계 유체 사이에 매우 넓은 계면이 생성되어 물질전달에 매우 커다란 도움이 된다. 같은 양의 용매를 미세한 액적으로 만들어 주면 용매와 초임계 유체 사이의 계면의 면적이 늘어나기 때문에 물질 전달의 효과는 커진다. 한편 작은 액적이 형성된 후에는 용적 내의 용매는 초임계 유체가 있는 바깥쪽으로 확산을 하고 초임계 이산화탄소는 액적 내부로 확산하면서 용액에 녹아있던 고체는 과포화 상태가 되어 석출하게 된다. 과포화속도가 빠르면 빠를수록 입자의 크기가 작아지기 때문에 초임계 상태의 조건은 미세입자를 만드는 데 유리한 입장이 된다. 초임계 유체 내에서의 물질의 확산속도는 일반적인 액상 내에서의 확산속도보다는 약 100배 정도 빠르기 때문에 초임계유체 공정을 이용하면 빠른 과포화 속도를 유도할 수 있게 된다.

일반적으로 용액의 농도가 낮을 경우에는 포화되고 석출되는 것이 액적이 팽창하는 동안에 매우 느리게 일어난다. 이러한 경우에는 핵 생성이 입자 생성에 주도적인 역할을 하게 되고 입자경 분포가 매우 작은 미세입자가 얻어지게 된다. 용액의 농도가 커지면 액적 팽창 기간의 초기에 입자의 석출이 이루어지게 되고 핵 생성보다는 입자의 성장이 주도적인 역할을 하



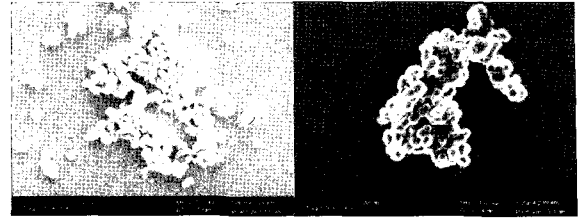
[그림 5] ASES process diagram

게 되어 입자경이 크고 입자경 분포도 큰 입자가 얻어지게 된다. 여러 가지 다른 주장과 결과가 존재하지만 대체적으로 GAS 공정보다 ASES 공정이 더 미세한 입자를 얻을 수 있는 것으로 되어 있다^[13].

6. RESS 공정을 이용한 화약 입자 제조

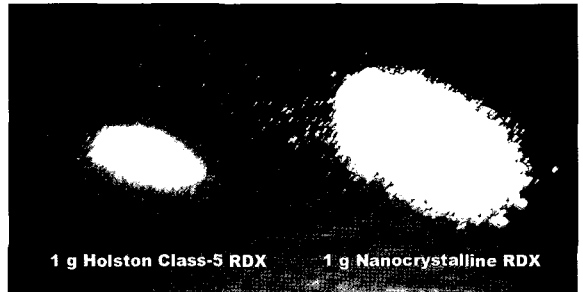
Stepanov 등^[5]은 RESS 공정을 이용하여 RDX (Cyclotrimethylenetrinitramine) 나노 결정을 제조하였으며 110~220nm의 좁은 입자 크기 분포를 갖는 입자를 얻어내었다. 압력이 높아질수록 이산화탄소에 대한 RDX의 용해도가 증가함에 따라 과포화도가 증가하게 되어 작은 크기의 입자가 형성되는 것을 관찰하였으며 23MPa 이상에서는 압력의 영향이 적은 것으로 나타났다. 한편, 그림 6에는 분사 노즐의 직경이 100 μ m에서 150 μ m로 증가하였을 때 생성되는 입자의 SEM image를 비교하여 나타내었으며 온도는 363K, 압력은 15MPa에서 입자를 제조하였을 때 평균 입자경은 115 \pm 35nm에서 140 \pm 30nm로 증가하였다. 기존 precursor와 비교하여 벌크밀도가 뚜렷이 감소하였음에도 불구하고 XRD 분석 결과 결정성이 거의 유사하였다.

그림 7에는 Stepanov 등^[14]에 의하여 제조된 RDX 나노 입자와 raw material 1g의 벌크 부피를 비교하여 나타내었으며 가공 전에 비하여 입자 크기의 감소와 표면적 증가 등으로 인하여 벌크 부피가 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 이전의 연구^[5]와 거의 유사한 형태의 입자를 제조하였으며 온도가 증가함에 따라 입자 크기가 감소하는 것을 알아내었다. 또한 DSC



(a) nozzle ID=100 μ m (b) nozzle ID=150 μ m

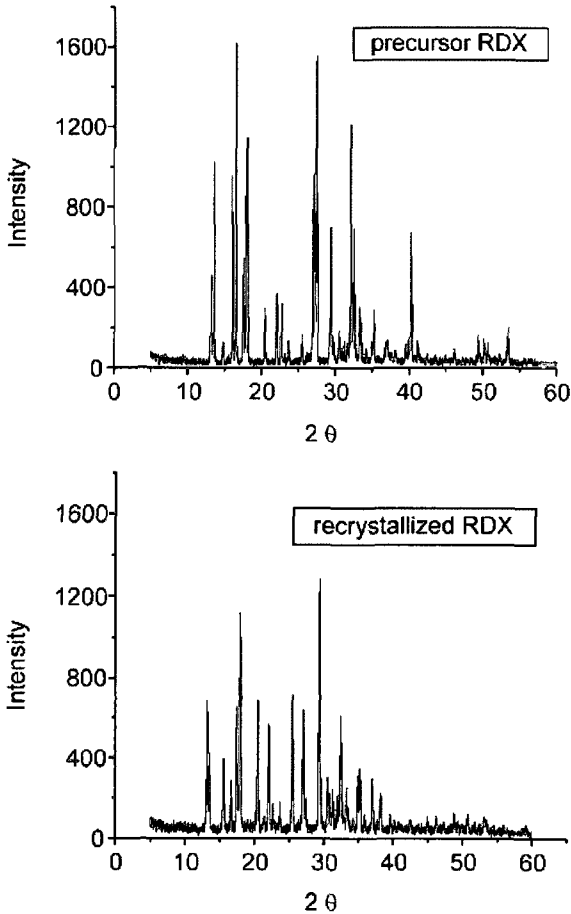
[그림 6] Sample SEM images of RDX particles produced at 363K and pressure 15.0MPa using heatable nozzle. The particle sizes are 115 \pm 35nm(a) and 140 \pm 30nm(b)^[5]



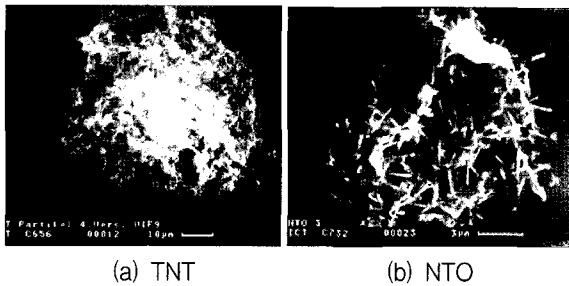
[그림 7] Comparison of bulk volume of Nanocrystalline RDX with Class-5 RDX^[14]

(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 끓는점을 측정한 결과 기존의 class 5 RDX 입자의 경우 204.3 $^{\circ}$ C, 제조된 나노 입자의 경우 204.5 $^{\circ}$ C로써 거의 동일한 값을 가지는 것으로 나타났다. 이러한 것은 그림 8에 나타낸 XRD 분석 결과^[5]와도 잘 일치하는 것으로 입자경, 분포도 등이 변화하였을 뿐 RDX로서의 기본적인 물성은 유지되는 결과를 얻었다.

Teipel 등^[6]은 TNT(Trinitrotoluene)와 NTO(1,2,4-Triazole-5-one) 입자를 RESS 공정을 이용하여 제조하였으며 NTO의 경우 이산화탄소에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 modifier로서 아세톤을 사용하였다. TNT는 노즐 직경 변화에 따라 각각 14, 10 μ m 크기의 입자를 얻었으며 응집된 형상을 나타내었다. NTO의 경우에는 바늘 모양의 입자가 뭉친 응집체를 얻을 수 있었으며 laser light diffraction을 이용하여 측정한 평균 입자 크기는 540nm인 것으로 나타났다. (그림 9)



[그림 8] X-ray diffraction spectra for the precursor RDX and recrystallized RDX^[5]



[그림 9] SEM pictures of particles from RESS process^[6]

Marioth 등^[15]은 HNIW(CL-20 or hexanitro-hexaazaisowurzitane) 입자를 제조하였으며 이산화탄

소에 비하여 용해력이 큰 trifluoromethane(CHF₃)을 초임계 유체로 사용하였다. 약 15MPa, 80℃ 조건에서 얻을 수 있었던 입자의 크기는 1~10μm의 범위를 가지는 것으로 보고하였다.

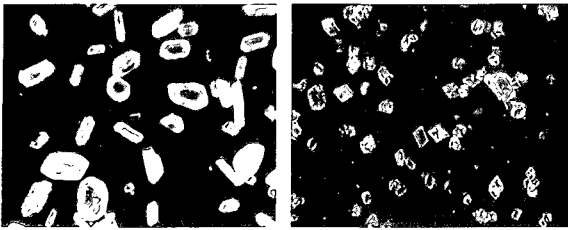
7. GAS 공정을 이용한 화약 입자 제조

Gallagher 등^[11]은 GAS 공정을 이용하여 nitroguanidine 마이크로 입자를 제조함으로써 최초로 supercritical antisolvent(SAS) 공정을 이용한 입자 제조를 시도하였다. 이산화탄소와 NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)를 역용매로 사용하였으며 과포화도가 NQ 결정의 크기나 모양에 큰 영향을 미치는 것을 발견하였다. 역용매의 주입 속도가 증가함에 따라 입자 크기가 수 μm까지 감소하였으며 좀더 균일한 분포를 나타내었으며 용액의 팽창 경로, 농도 등의 조업조건을 변화시킴에 따라 sphere, large crystal, snowball, starburst 등 여러 가지 형태 및 구조(morphology)가 형성되는 것을 관찰하였다.

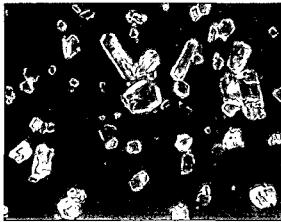
Gallagher 등^[16]은 입자 크기를 증가시키는 대신 최종 제품 생산에 적합한 공극이 없는 형태의 RDX 입자를 제조하였다. RDX의 성능을 저하시키는 HMX(cyclotetramethylene-tetranitramine)가 GAS 공정을 거치면서 제거되어 HMX가 잔존하지 않는 RDX 입자를 얻을 수 있었다. 역용매의 주입 속도에 따라 입자 크기나 형태가 결정되는 것으로 나타났으며 아세톤 보다는 cyclohexanone을 용매로 사용하였을 경우 입자 분포가 더 균일하고 크기도 감소하였다.

Krukonic 등^[17]은 GAS 재결정화(gas antisolvent recrystallization) 공정을 이용하여 입자경 및 분포도가 제어된 RDX, NQ 입자를 제조하였다. GAS 공정의 주요 조절 변수인 이산화탄소의 주입속도와 용매를 변화시켜 입자 크기에 미치는 영향을 관찰하였으며 주입속도가 증가할수록 형성되는 입자의 크기는 감소하였다.

Cai 등^[18]은 초임계 이산화탄소를 역용매로 사용하여 아세톤 용액으로부터 HMX의 마이크로 입자의 형성 속도나 결정화 속도를 관찰하였다. 40℃ 부근에서 β-HMX 입자를 제조하였다. Cai 등은 이후의 연구



(a) raw β -HMX (b) from acetone



(c) from γ -butyrolactone

[그림 10] Light-optical microscopies of β -HMX before and after GAS process^[20]

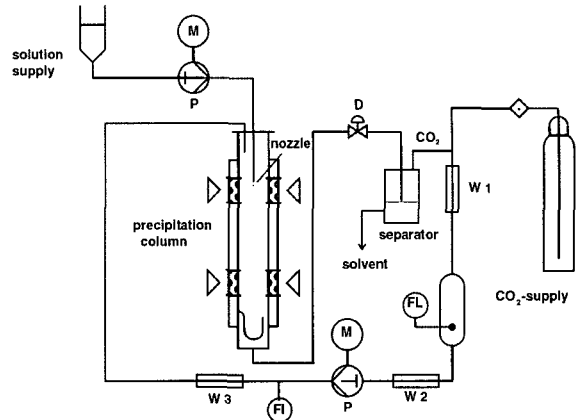
[19]에서 60°C에서 조업할 경우 α -HMX가 형성되는 것을 확인하였으며 HMX 제조시에는 morphology 변화를 방지하기 위하여 온도 제어가 중요하다는 결론을 얻었다.

그림 10에는 Teipel 등^[20]이 β -HMX 미세 입자를 제조한 결과를 나타내었다. 최초의 200 μ m 크기의 입자로부터 아세톤을 antisolvent로 사용하였을 때 65 μ m로, γ -butyrolactone을 사용한 경우 90 μ m로 입자 경이 감소하였다.

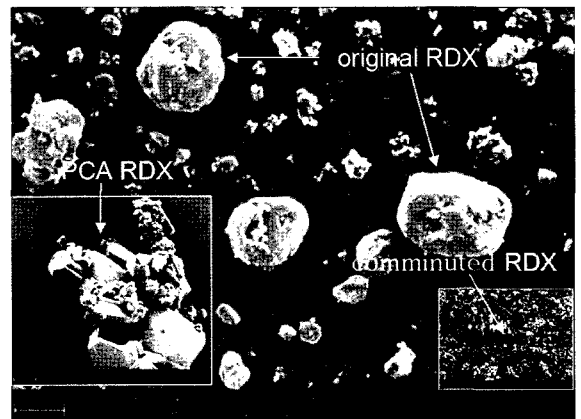
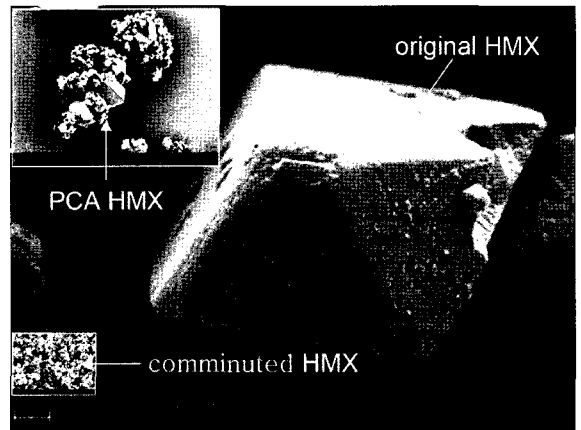
8. ASES 공정을 이용한 화학 입자 제조

Teipel 등^[6]은 이산화탄소에 대한 용해도가 낮은 RDX, HMX, HNS(hexanitrostilben)를 각각 아세톤, cyclohexane, N,N,-dimethylformamide에 용해시켜 PCA(Precipitation with a Compressed fluid Antisolvent) 공정을 이용하여 입자를 제조함으로써 이산화탄소에 대한 용해도가 낮은 경우에도 modifier를 사용한 RESS 공정과 PCA 공정을 사용하여 입자를 제조할 수 있음을 보였다.

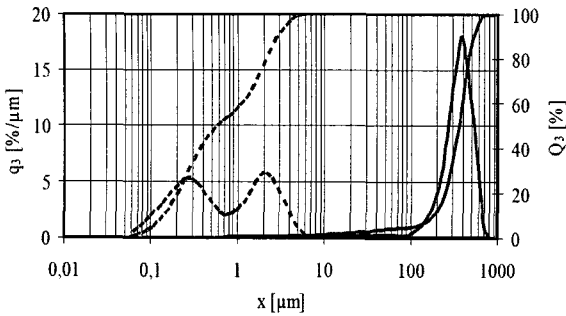
Kröber 등^[21]은 PCA 공정을 이용하여 tartaric acid



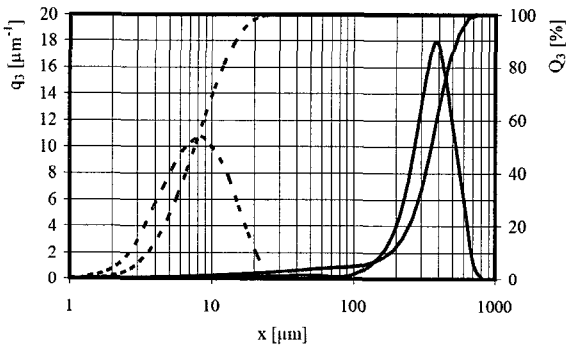
[그림 11] Schematic of the PCA process(W: heat exchanger, FL: liquid storage, P: pump, FI: mass flowmeter, D: pressure regulator)^[21]



[그림 12] SEM pictures of HMX and RDX particles by PCA process^[22]



(a) comminuted by ball mill



(b) recrystallized from PCA process

[그림 13] Particle size distributions of the original and reduced HMX particles

입자를 제조한 바 있으며 그림 11에 PCA 공정의 개략도를 나타내었다.

그림 12에는 각각 annular gap ball mill과 PCA 공정으로부터 제조한 HMX와 RDX 입자를 원료 물질과 비교하여 나타내었다. 입자 크기는 볼밀의 경우 $1\mu\text{m}$ 이하의 입자를 얻었으며, PCA 공정의 경우 약 $10\mu\text{m}$ 정도 크기의 입자를 얻을 수 있었다. HMX와 RDX 두 종류의 입자 모두 입자크기분포는 그림 13에 나타난 것처럼 볼밀의 경우 bimodal 형태인 반면 PCA 공정의 경우 unimodal한 분포를 나타낸다. 그러나, Kröber 등^[21]의 결과와 달리 볼밀의 경우에도 좁은 입자크기 분포를 unimodal 하게 갖는 미세입자 제조가 가능하다고 알려져 있으며 PCA 공정을 사용할 경우 RESS 공정과 같이 용매의 제한을 받지 않고 회분식인 GAS 공정에 비하여 연속적인 입자 제조가 가능한 장점을 갖고 있으나 입자 크기를 좀더

감소시켜야 하는 해결과제를 갖고 있는 것으로 사료된다.

9. 맺음말

최근 들어 폭발성 및 안전성이 기존의 화약보다 우수한 HNIW, NTO 등과 같은 신 에너지 물질이 개발됨에 따라 이 물질들의 입도 및 형상을 제어할 수 있는 기술 개발이 크게 요구되고 있다. 따라서 이와 같이 재결정이 어려운 화약의 입자 제조 공정으로써 초입계 유체를 이용한 재결정화 공정에 대한 관심이 증대되고 있다. 특히 이산화탄소는 불연성, 무독성이면서도 가격이 저렴하며 상온에 가까운 낮은 온도에서도 조업이 가능하다는 장점을 가지고 있어 미세 입자의 용매 또는 역용매로서 널리 사용되어 왔다. 화약 입자가 이산화탄소에 잘 녹는 경우 사용되는 RESS 공정과 그 반대의 경우 적용되는 GAS 공정 또는 ASES 공정을 이용한 연구 결과들을 살펴보았다.

기존의 연구 결과에 따르면 RDX, TNT, HMX, NTO, HNIW 등 대부분의 화약들은 수 μm 크기의 입자로 만들 수 있으며 RESS 공정을 이용한 일부 연구 결과에 따르면 수백 nm 크기의 초미세 입자도 제조가 가능한 것으로 나타났다. 하지만 RESS 공정은 이산화탄소에 대한 용해도가 높아야 한다는 제약이 있어 여러 가지 종류의 화약에 적용하기에는 한계가 있는 문제점을 가지고 있으며 GAS 공정의 경우에는 크기가 작은 입자를 생성하려면 결정기 내부를 과포화 상태로 급격히 변화시켜 이산화탄소의 주입 속도를 크게 증가시켜야 하는데 이와 관련된 기술적인 한계가 존재한다. 연속식으로 운전되는 ASES 공정의 경우 용매 선택의 제한을 받지 않으면서 반회분식인 GAS 공정에 비하여 과포화 상태에 빨리 도달시킬 수 있으므로 입자 크기 분포가 좁으면서도 작은 크기의 입자를 제조할 수 있는 공정으로 사용될 수 있다. 그러나 현재까지 이와 관련된 연구는 아직 초보적인 수준에 머무르고 있어 해당 분야에 대한 연구의 필요성이 증대되고 있으며 그 전망이 매우 밝은 것으로 사료된다.

고폭화약이나 추진제 제조에 사용되는 화약은 초임계 유체 공정에 의해서 제조될 수 있는 대표적인 물질이며 이러한 고에너지 물질을 미세 입자로 제조함으로써 응용 분야에 적합한 물성을 갖도록 하여 성능 및 안전성을 향상시킬 수 있다. 따라서 화약의 물성 제어에 필요한 입자 크기 및 형상 조절이 가능한 기술을 개발하는 것이 차세대 고폭화약/추진제 개발을 위한 기반기술 확보에 매우 중요한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] Teipel, U, "Production of Particles of Explosives", *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 24, pp.134~139, 1999.
- [2] Ivanov, Y. F., Oxmonliev, M. N., Sedoi, V. S., Arkhipov, V. A., Bondarchuk, S. S., Vorozhtosov, A. B., Korotkikh, A. G. and Kuznetsov, V. T., "Productions of Ultra-Fine Powders and Their Use in High Energetic Compositions", *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 28(6), pp.319~333, 2003.
- [3] Yongxu, Z., Dabin, L. and Chunxu, L., "Preparation and Characterization of Reticular Nano-HMX", *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 30(6), pp.438~441, 2005.
- [4] Teipel, U and Mikonsaari, I, "Size Reduction of Particulate Energetic Material", *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 27, pp.168~174, 2002.
- [5] Stepanov, V., Krasnoperov, L. N., Elkina, I. B. and Zhang, X., "Production of Nanocrystalline RDX by Rapid Expansion of Supercritical Solutions", *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 30(3), pp.178~183, 2005.
- [6] Teipel, U., Kröber, H. and Krause, H. H., "Formation of Energetic Materials Using Supercritical Fluids", *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 26, pp.168~173, 2001.
- [7] Pourmortazavi, S. M. and Hajimirsadeghi, S. S., "Application of Supercritical Carbon Dioxide in Energetic Materials Process: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, pp.6523~6533, 2005.
- [8] Miranda, S., Yaeger, S., "Homing in on the Best Size Reduction Method", *Chemical Engineering*, 105, pp.102~110, 1998.
- [9] McHugh, M. A. and Krukoni, V. J., *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 1994.
- [10] Jung, J. and Perrut, M., "Particle Design Using Supercritical Fluids: Literature and Patent Survey", *J. Supercrit. Fluids*, 20, pp.179~219, 2001.
- [11] Gallagher, P. M., Coffey, M. P., Krukoni, V. J. and Klasutis, N., "Gas Anti-Solvent Recrystallization: New Process to Recrystallize Compounds Insoluble in Supercritical Fluids" in "Supercritical Fluid Science and Technology", Johnston, K. P. and Penninger, J. M. L., (Eds), *ACS Symposium Series 406*, ACS, Washington DC, pp.334~354, 1989.
- [12] Gallagher, P. M., Krukoni, V. J. and Botsaris, G. D., "Gas Anti-Solvent(GAS) Recrystallization: Application to Particle Design", *AIChE Symp. Ser.*, 82(284), pp.96~103, 1989.
- [13] Thiering, R., Dehghani, F. and Foster, N. R., "Current Issues Relating to Anti-Solvent Micronisation Techniques and Their Extension to Industrial Scales", *J. Supercrit. Fluids*, 21(2), pp.159~177, 2001.
- [14] Stepanov, V., Samuels, P., Elkina, I. B. and Zhang, X., Lavrik, N. L. and Krasnoperov, L. N., "Recrystallization of RDX by Rapid Expansion of Supercritical Solutions(RESS)", *Proceedings for the 36th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, p.189, 2005.
- [15] Marioth, E., Lobbecke, S. and Krause, H., "Screening units for particle formation of explosives using supercritical fluids",

- Proceedings for the 31st International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, p.119, 2000.
- [16] Gallagher, P. M., Coffey, M. P., Krukoni, V. J. and Hillstrom, W. W., "Gas Anti-Solvent Recrystallization of RDX: Formation of Ultra-fine Particles of a Difficult-to-comminute Explosive", *J. Supercritical Fluid*, 5, pp.130~142, 1992.
- [17] Krukoni, V. J., Gallagher, P. M. and Coffey, M. P., "Gas antisolvent recrystallization process", U.S. Patent 5,360,478, 1994.
- [18] Cai, J. G., Liao, X. C. and Zhou, Z. Y., "Microparticle formation and crystallization rate of HMX using supercritical carbon dioxide anti-solvent recrystallisation", *Proceedings of the 4th International Symposium on Supercritical Fluids*, Sendai, Japan, pp.11~14, pp.23~26, May 1997.
- [19] Cai, J., Zhou, Z. and Deng, X., "Microparticle formation and crystallization rate of HMX with supercritical CO₂ antisolvent recrystallization", *Chin. J. Chem. Eng.*, 9, p. 258, 2001.
- [20] Teipel, U., Förter-Barth, U. and Krause, H. H., "Crystallization of HMX-Particles by Using the Gas Anti-Solvent-Process", *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 24, pp.195~198, 1999.
- [21] Kröber, H. and Teipel, U., "Micronization of organic substances by supercritical processes", *Chem. Eng. Technol.*, 27(5), pp.510~514, 2004.
- [22] Mikonsaari, I., Kröber, H. Leisinger, K., Hartlieb, K., and Teipel, U., "Submicron Energetic Materials by Communion and Supercritical Fluid Technology", *Proceedings for the 36th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, p.166, 2005.