

## 회수 Cyclotol의 비군사화를 위한 소각공정

이시황<sup>1)</sup> · 백승원<sup>1)</sup> · 문 일<sup>2)</sup> · 박정수<sup>3)</sup> · 김현수<sup>3)</sup> · 오 민<sup>\*1)</sup>

<sup>1)</sup> 국립한밭대학교 화학생명공학과

<sup>2)</sup> 연세대학교 화학생명공학과

<sup>3)</sup> 국방과학연구소 제4기술연구본부

## Incineration for Demilitarization of Waste Cyclotol

Si-Hwang Lee<sup>1)</sup> · Seung-Won Baek<sup>1)</sup> · Il Moon<sup>2)</sup> · Jung-Su Park<sup>3)</sup> · Hyoun-Soo Kim<sup>3)</sup> · Min Oh<sup>\*1)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Korea

<sup>2)</sup> Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Yonsei University, Korea

<sup>3)</sup> The 4th Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Korea

(Received 2 February 2016 / Revised 31 March 2016 / Accepted 22 July 2016)

### ABSTRACT

Demilitarization involves the disposal and recovery of obsolete explosives or ammunition. Cyclotol has been used as a military explosive along with RDX and HMX. A limited number of processes exist for safe disposal due to their sensitivity to thermal shock. Rotary kilns are widely used for thermal decomposition in many countries due to cost effectiveness and simplicity compared with supercritical oxidation. Phase change as well as condensed phase reactions(CPRs) and gas phase reactions(GPRs) with rates described by the Arrhenius equation of cyclotol has been considered in this work. Changes in gas fraction, reaction rate and mass of explosives were predicted at 490, 505 and 575 K. A maximum temperature of 2062 K has been predicted within the reactor at an initial temperature of 575 K due to GPRs. From this research, Thermal decomposition in the rotary kiln is plausible for demilitarization.

Key Words : Cyclotol, Demilitarization, Thermal decomposition, Dynamic simulation, gPROMS

### 1. 서 론

Cyclotol은 75 wt% RDX와 25 wt% TNT가 혼합된 복합화약 물질로써 군사용으로 폭넓게 사용되는 화약 중이다<sup>1,2)</sup>. 분말형태의 TNT는 낮은 온도(80 °C)로 가열

하여 녹일 수 있고, 점도가 낮아 흐름성이 좋으며, 이를 다시 냉각시키면 결정성 고체로 변하는 성질을 지닌다. Cyclotol은 이러한 TNT의 특성을 이용하여 제조되는 복합화약으로써 RDX와 같은 고성능 폭약 분말과 혼합하고, 가열시켜 녹인 후 탄체에 충전하는 방식으로 생산된다. 이러한 cyclotol은 가격이 저렴하며 대규모 생산이 용이하다는 장점이 있는 반면, 물리적 견고성이 취약하고 장기간 보관 시 균열이 생성될 가능

\* Corresponding author, E-mail: minoh@hanbat.ac.kr  
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

성이 있으며, 화재 노출 시 폭발반응을 유발할 수 있는 단점들을 가지고 있다<sup>[3]</sup>. 지속적인 평화 정책으로 인한 화약 사용 감소 및 급격히 발전하는 화약 제조 기술로 인한 구식 화약의 미사용은 폐화약의 양을 매년 증가 시켰다. 또한 폐화약 처리과정의 환경문제가 대두 되면서 친환경적으로 폐탄약을 처리하는 비군사화 기술에 관한 연구가 세계적으로 관심을 받고 있다. 현재 우리나라에서 운용하는 탄약 비군사화 시설로는 추진제 비군사화 시설, 소각시설, 섬광소각 시설, 용융 시설, 탄약 분해 시설이 있으며, 각각의 시설은 탄약의 크기 및 화약 종류의 특성에 따라 적합한 형태의 처리과정을 통해 해체된다. 폐기과정 중 로타리킬른 소각공정은 경사진 회전원통이며, 연소 온도는 일반적으로 850~1600 °C로 발열량 550~8300 kcal/kg 정도의 액체 및 고체 폐기물을 소각 처리할 수 있다. 이와 같은 소각공정은 연소효율이 높고 설계가 간단하며, 후처리 공정(가스세정장치) 이용 및 고온의 2차 연소실을 추가 설치하여 일부 유해 물질의 완전 분해를 가능하게 한다. 이러한 로타리킬른 공정은 신호탄, 추진제, 폭약, 특수 군수품 및 반응성 폐기물 등 광범위한 유해 폐기물을 처리할 수 있는 시스템으로 내열형과 내폭형으로 구분되어 미국과 독일에서 사용되고 있다<sup>[4,5]</sup>.

소각공정의 안전한 운전을 위해 고려할 주요 사항은 (1) 유입공기의 온도와 유량, (2) 폐화약의 성분 및 양, (3) 배출 가스의 유량 및 압력, (4) 초기운전조건 등을 들 수 있다. 이에 따라 본 연구에서는 복합화약 cyclotol를 소각했을 때 내부에서 일어나는 물리적, 화학적 변화와 적절한 운전 조건을 예측하는데 목적이 있으며, 이를 위해 운전 적정온도(Case\_1,2)와 폭발을 야기할 수 있는 운전온도(Case\_3)를 설정하여 사례 연구를 진행하였다. 복합화약의 열분해 반응을 예측하기 위해 응축상 반응(Condensed Phase Reactions, CPRs)과 기체상 반응(Gas Phase Reactions, GPRs)으로 구분된 TNT, RDX 메커니즘을 사용하여 각 물질의 열분해 반응 모델링을 완성하였다. 이후, 두 열분해 반응 모델링의 통합을 이루어 복합화약의 열분해 반응 모사를 위한 메커니즘을 설립하였다. 해당 연구의 시뮬레이션을 위해 동적모사가 가능한 범용모사기인 gPROMS가 사용되었다<sup>[6]</sup>.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 열분해 반응 메커니즘

대상탄약의 반응 메커니즘을 3가지 반응으로 분류하면 (1) 상변화, (2) 응축상 반응, (3) 기체상 반응으로 구분된다<sup>[7]</sup>. 화학반응 측면에서 보면 응축상 반응과 기체상 반응을 주요 반응으로 구분할 수 있다. 응축상 반응은 액상에서 일어나는 반응으로 외부 열원으로부터 생성된 액체상의 반응물이 기체상의 화합물을 생성하는 과정이며, 기체상 반응의 경우 응축상 반응에 의해 생성된 기체상 화합물을 반응물로 사용하는 반응으로 정의된다. 원통형 반응기 내부에서 cyclotol의 열분해 반응 메커니즘을 Fig. 1에 정리하였다.

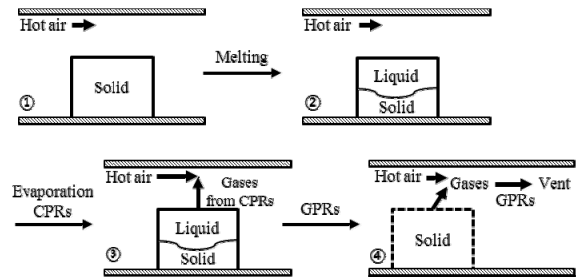


Fig. 1. Thermal decomposition procedure in the flow system

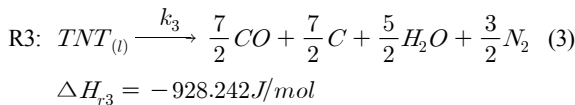
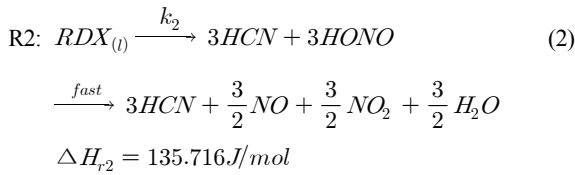
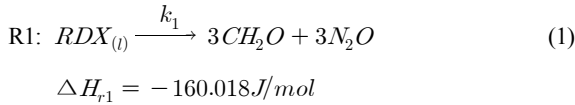
본 연구에 논의될 cyclotol의 열분해 과정을 총 4단계로 구분하였다. 초기 고체상태로 존재하는 대상탄약은 반응기 앞단으로 유입되는 고온의 열원에 의해 부분적인 액화가 진행된다. 이러한 액상의 화합물은 증발과 응축상 반응에 의해 가스 화합물로 전환되며, 외부로부터 유입된 공기와 혼합된다. 이후 263가지의 반응으로 구성된 기체상 반응에 의해 다양한 가스 화합물을 생성하는 동시에 반응기 내부 온도를 향상시키는 요인으로 작용한다<sup>[8]</sup>. RDX와 TNT의 혼합물인 composition B와 cyclotol은 배합비율과 유입되는 열원의 온도에 따라 소각되는 속도, 소각로 내에서의 온도 분포, 배출가스의 농도가 변하게 된다. 이에 따라 본 연구에서는 유입공기의 온도 변화에 따른 소각로 내에서의 영향에 대한 모사를 3가지 온도에 대한 사례 연구를 통하여 수행하였고, 이를 기반으로 폭핑(detonation)을 피할 수 있는 운전 온도범위를 도출하였다.

Table 1. Physical property of RDX and TNT<sup>[9,10]</sup>

	RDX	TNT	Unit
Molecular weight	0.222	0.227	kg/mol
Heat capacity	1282.58	1077.89	J/kg·K
Density	1802	1654	kg/m <sup>3</sup>
Melting point	478	353	K
Evaporation point	507	-	K
Latent heat of melting	36000	22295	J/mol
Latent heat of evaporation	94000	-	J/mol

2.2 응축상 반응(Condensed phase reaction)

응축상 반응은 액상 상태에서 나타나는 반응으로써 용융점에서 일어나며 가스 상태의 화합물을 생성한다. 반응열의 경우 흡열반응과 발열반응 동시에 일어나며 응축상 반응에 의해 생성된 반응열과 상변화에 의해 소모된 열에너지를 모두 고려하였다. 응축상 반응을 모사하기 위해 사용된 반응식은 (1) ~ (3)와 같이 정리되었다. 반응속도를 결정하기 위해 Arrhenius equation 형태의 식 (4)를 사용하였다. TNT의 경우 Kistiakowsky - Wilson 법칙으로 만들어진 반응식을 활용하였으며, RDX의 경우 Brill의 연구결과를 이용하였다<sup>[2,11]</sup>.



$$k_k = A_k \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) \quad (4)$$

2.3 기체상 반응(Gas phase reaction)

본 연구에서 가스반응 모델링은 총 44개의 화합물 (O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, OH, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, N, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, HNO, NH<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H, NH, HCN, NCO, CN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HCO, C, CO, CO<sub>2</sub>, HOCN, HNCO, HNO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, HCNO, CNO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CN, RDX, H<sub>2</sub>CNNO<sub>2</sub>, RDXRO, RDXR, H<sub>2</sub>CNNO, H<sub>2</sub>CNO, H<sub>2</sub>CNH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HNC, NCN)과 263 개의 가스반응으로 구성되어 있고 Ermolin과 Zarko의 연구결과에 나타나있다. 모든 가스반응 속도는 아래의 식 (5)과 같이 Arrhenius equation 형태로 정리된다<sup>[12]</sup>.

$$k_g = A_g T^{n_g} \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \quad (5)$$

2.4 반응기의 수학적 모델

동적모사를 위해 편미분 방정식을 시간에 관한 상미분 방정식으로 변환하는 method of lines을 사용했다. 고체상과 가스상이 공존하는 불균질계의 수학적 모델은 식 (6) ~ (8)에 정리하였다<sup>[7]</sup>.

- Mass conservation

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial c_i u}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + S_{m,i}^{gas} + S_{m,i}^{comp} \quad (6)$$

- Energy conservation

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho C_p u \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S_e^{gas} + S_e^{comp} - \frac{\sum q_j}{V} \quad (7)$$

- Momentum conservation

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\rho u \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial z} \quad (8)$$

3. Cyclotol 열분해 반응 모사

로타리킬른 내부에서의 복합화약 열분해 공정 모사를 위해 지름 1 m, 길이 6 m의 원통형 반응기를 사용하였으며 대상 탄약의 위치를 반응기 입구 1 m 거리에 위치 시켰다. 다양한 온도 범위에서 대상 탄약의 열분해 거동을 확인하기 위해 3가지 운전온도(490 K, 505 K, 575 K)에서 사례 연구를 진행하였으며, 유입속도는 3 m/s로 고정하였다. Cyclotol의 초기 질량은 1 kg으로 설정하여 공정모사를 진행하였다.

Table 2. Operating parameters and values

Operation conditions		Value	Unit
Inlet temperature	Case_1	490	K
	Case_2	505	K
	Case_3	575	K
General condition	Inlet velocity	3	m/s
	Outlet pressure	1	atm
	Mass of explosives	1	kg
	Temperature of explosives	350	K

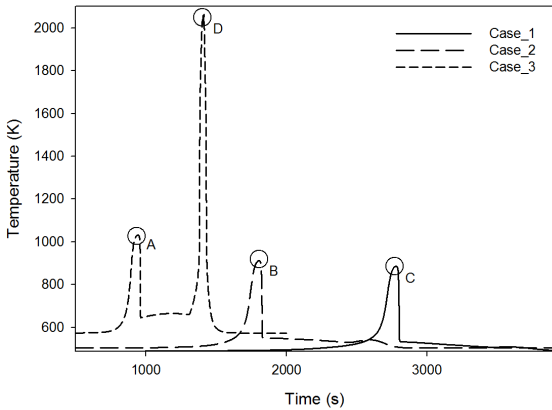


Fig. 2. Variation in temperature at the end of reactor (A, B, C: peak temperature of Case\_3, Case\_2 and Case\_1 due to CPR, D: peak temperature of Case\_3 due to GPR)

본 연구는 대상 폭약의 열분해 반응을 3가지 운전조건으로 사례 연구를 진행하였으며, 기체상 반응이 일어나지 않는 운전조건(Case\_1,2)과 기체상 반응에 의해 폭발이 관찰되는 운전조건(Case\_3)으로 나누어 진행하였다. Case\_1, 2를 적정 공정조건, Case\_3를 한계 공정조건으로 설정하여 대상물질의 물리적 변화와 화학적 변화를 모사하였으며, 반응기 내부의 온도 변화 및 열분해 반응의 개시점, 종료점 및 반응기 내부의 최고온도를 Table 3에 나타내었다. Case\_1, 2의 경우 공정온도 증가함에 따라 전체적 반응기 온도가 886 K, 913 K로 상승하며, 열분해 공정 시간 또한 감소하는 것을 확인 할 수 있다. Case\_3 경우 온도 상승곡선에서 두 개의 꼭짓점(Point A: 1030 K, B: 2060 K)을

확인할 수 있다.

Point A, B, C는 응축상 반응, Point D는 기체상 반응의 반응열로 인한 반응기 내부 기체의 온도 상승 결과이다. Case\_1, 2의 경우 Point D가 나타나지 않는 것으로 보아 낮은 공정온도로 인해 기체상 반응이 활성화되지 않은 것으로 판단되며, Case\_3의 Point D와 같은 고온의 반응기 내부 온도는 대상탄약의 폭발 및 시스템 구조의 안전성을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다.

Table 3. Simulation result database of case study

	Case_1	Case_2	Case_3	Unit
Maximum temperature	886	913	2062	K
Start point of reaction	2000	1448	803	s
End point of reaction	3882	2751	1517	s

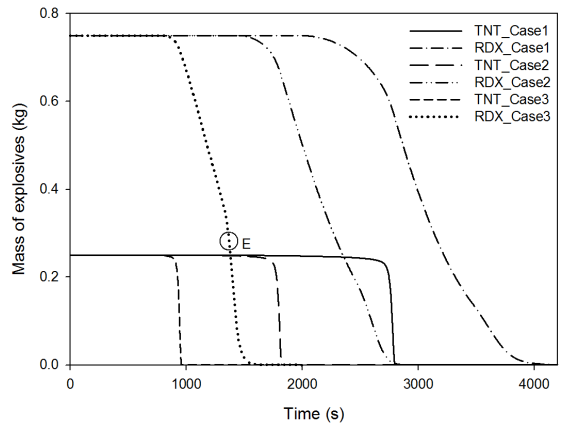


Fig. 3. Variation in mass of cyclotol

Cyclotol에 존재하는 RDX와 TNT의 질량 변화와 각 화합물의 응축상 반응의 변화를 Fig. 3, 4에 나타내었다. 상대적으로 녹는점과 반응성이 높은 TNT가 우선적으로 열분해 되어 질량감소를 보인 후 RDX 질량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 폭약의 질량이 급격히 감소하는 구간은 응축상 반응(R1, R2, R3)속도가 증가하는 구간과 정확히 일치하는 것을 확인할 수 있다. Case\_3의 경우 약 1400 s(Point E)에서 RDX의 질량이 급격히 감소하는 경향을 보인다. 이는 Case\_1,2 대비 높은 CPRs 값에 의한 결과로 Fig. 4의 Point D에서 확인할 수 있다. 결과적으로 공정 온도 증가에 따라 전

체 반응이 약 2000 s 이상 촉진되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 cyclotol를 구성하고 있는 RDX와 TNT의 응축상 반응 변화를 나타낸 것으로 TNT의 응축상 반응 속도 및 변화율이 RDX 대비 빠르게 일어나는 것을 확인할 수 있으며, Fig. 2의 반응기 내부 온도와 비교한 결과, 각 Case의 초기 온도 상승(Point A, B, C)은 TNT의 응축상 반응에 의한 것으로 해석된다.

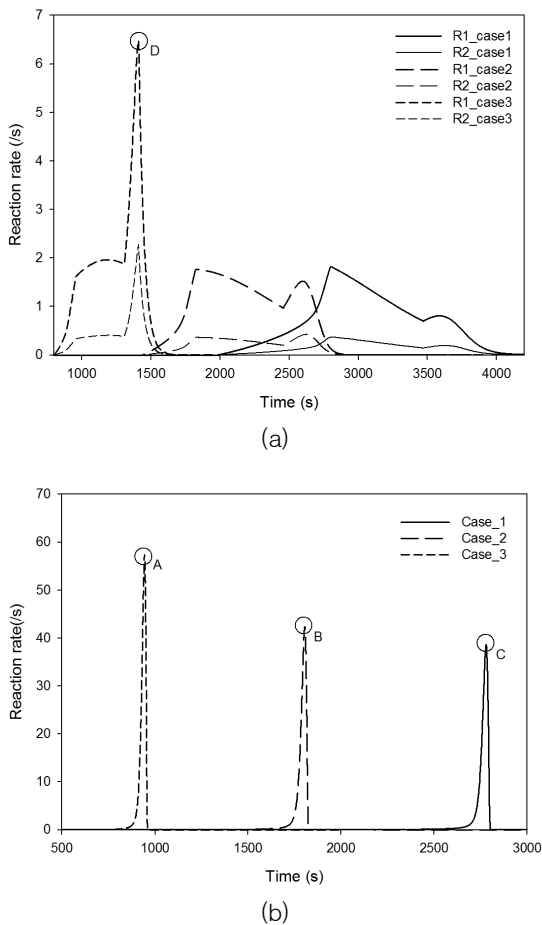


Fig. 4. Variation in CPR rate and temperature of cyclotol: (a) CPR of RDX component, (b) CPR of TNT component

Fig. 5는 기체상 반응이 가장 활발하게 나타나는 시점에서 반응기 내부 위치 변화에 따른 주요화합물의 몰분율 변화를 보여주는 결과로, 안전범위에서 실행된 공정(Case\_1,2)과 폭발이 관찰되는 공정(Case\_3)을 비교

분석하였다. 응축상 반응으로 생성된 화합물은 모두 기체상으로 존재하게 되며 기체상 반응의 반응물로 사용된다. 이러한 기체상 반응을 2차 산화반응과 동일한 관점으로 해석할 수 있으며, 본 자료를 통해 2차 반응의 존재유무와 폭약의 폭발의 원인을 추론할 수 있다. 반응 초기 cyclotol의 응축상 반응결과, Case\_2, 3 모두 H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, HCN, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO의 몰분율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. Case\_2의 경우 준비단계로 몰 농도 변화가 관찰되지 않으며, 가스화 반응이 나타나지 않는 것으로 판단된다. Case\_3의 경우 높은 공정 온도로 인해 기체상 반응을 확인할 수 있으며, 이러한 발열반응은 전체 시스템 온도를 증가시키는 요인으로 작용하여 대상폭약의 폭발을 유도하는 것을 확인할 수 있다.

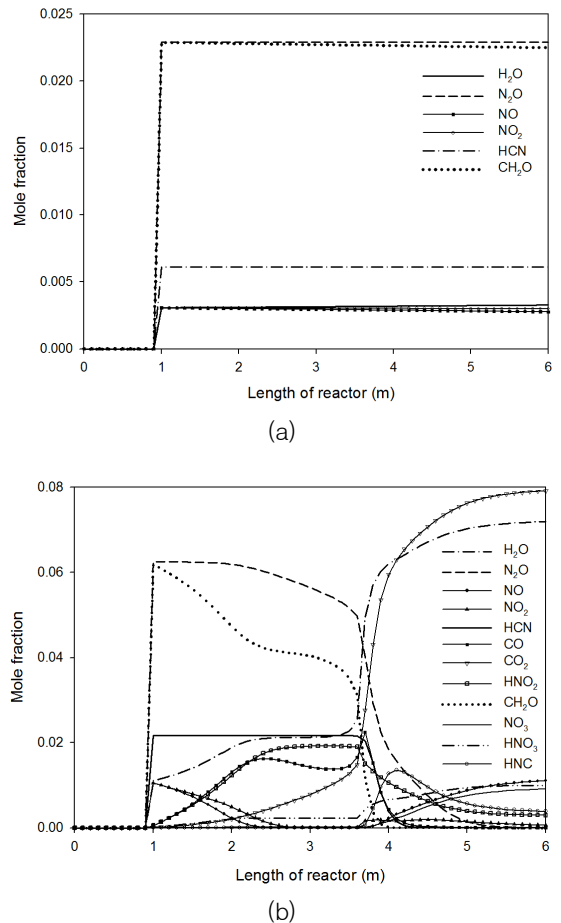


Fig. 5. Mole fraction of gas components: (a) is Case\_1 at 2593 s, (b) is Case\_3 at 1409 s

#### 4. 결 론

본 연구는 비군사화 회수화약의 소각공정 연구 일환으로 RDX와 TNT의 혼합형 복합화약인 cyclotol을 대상물질로 선정하여 모델링 및 모사를 수행하였다. 다양한 공정 운전조건에서 물리적·화학적 변화와 대상화약의 폭발조건을 예측하기 위해 응축상 반응(R1~3)과 263개의 기체상 반응으로 구분하여 총 44개의 화학종이 반응에 참여하는 공정을 서로 다른 운전 조건에서 모사를 진행하였다. 반응기 내부 온도, 폭약의 질량 등의 물리적 변화와 반응속도 및 화합물의 물분을 변화 등의 화학적 변화를 확인하였다. 사례 연구 결과 공정 최고온도는 2062K로 나타났으며, 공정 운전온도가 증가할수록 열분해 반응은 급격히 빨라지는 현상과 폭약의 폭발을 모사하였다. 결론적으로, 본 연구를 활용하여 소각공정의 운전 기준을 예측할 수 있으며, 전체 시스템의 안정성과 효율성을 향상 시킬 것으로 판단한다.

#### 후 기

본 연구는 차세대에너지물질특화센터와 국방과학연구소의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

#### References

- [1] T. C. Castorina, J. W. McCahill, A. C. Forsyth, "Compatibility of Flocculating Agents with RDX/TNT/COMP B," J. Hazard. Mater, Vol. 2, No. 2, pp. 137-142, 1977-1978.
- [2] J. Akhavan, "The Chemistry of Explosives," Royal Military College of Science, 2004.
- [3] H. S. Kim, "Basic Technologies for the Development of High Explosives," Korean Chem. Eng. Res., Vol. 44, No. 5, pp. 435-443, 2006.
- [4] Small Arms Survey Research Notes, "Industrial Demilitarization of Conventional Ammunition," Available at: [http://www.smallarmssurvey.org/fileadm-in/docs/H-Research\\_Notes/SAS-Research-Note-37.pdf](http://www.smallarmssurvey.org/fileadm-in/docs/H-Research_Notes/SAS-Research-Note-37.pdf).
- [5] J. S. Park, "A Study on the Detonation Behavior of Insensitive Explosive by Experiments and Computational Simulations," KAIST, 2011.
- [6] Process Systems Enterprise, "gPROMS Process Builder Documentation," Available at: <http://www.psenderpri-se.com/modelbuilder.html>.
- [7] S. H. Kim, G. H. Yeom, I. Moon, J. S. Chae, H. S. Kim, M. Oh, "An Analysis of Dynamic Characteristics of RDX Combustion using Rigorous Modeling," Clean Technology, Vol. 20, No. 4, pp. 398-405, 2014.
- [8] S. H. Kim, W. N. Baggie, H. S. Kim, J. S. Park, W. J. Lee, M. Oh, "Numerical Analysis of Thermal Decomposition for RDX, TNT and Composition B," J. Hazard. Mater, Available online, 2016.
- [9] J. A. Zukas, W. P. Walters, "Explosive Effects and Applications," Springer, 1998.
- [10] M. W. Beckstead, K. Puduppakkam, P. Thakre, V. Yang, "Modeling of Combustion and Ignition of Solid-Propellant Ingredients," Prog. Energ. Combust, Vol. 33, No. 6, pp. 497-551, 2007.
- [11] Y. C. Liao, E. S. Kim, V. Yang, "A Comprehensive Analysis of Laser-Induced Ignition of RDX Monopropellant," Combust. Flame, Vol. 126, No. 3, pp. 1680-1698, 2001.
- [12] N. E. Ermolin, V. E. Zarko, "Investigation of the Properties of a Kinetic Mechanism Describing the Chemical Structure of RDX Flames. I. Role of Individual Reactions and Species," Comust. Explo. Shock, Vol. 37, No. 2, pp. 123-147, 2001.