

SMB 공정을 이용한 폐기 TNT와 RDX 혼합 용액의 분리

오동훈¹, 김선희¹, 이근득², 안익성¹, 이창하^{1,*}

¹연세대학교 화학생명공학과
서울특별시 서대문구 연세로 50
²국방과학연구소 제 4기술연구본부
대전광역시 유성구 조치원길 462

(2017년 3월 14일 접수; 2017년 5월 15일 수정본 접수; 2017년 5월 15일 채택)

Separation of Waste TNT and RDX Mixture Using SMB Process

Donghoon Oh¹, Sunhee Kim¹, Keundeuk Lee², Iksung Ahn¹, and Chang-Ha Lee^{1,*}

¹Department of Chemical & Biomolecular Engineering Yonsei National University
50 Yeonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea
²Agency for Defense Development
462 Jochiwon-gil, Yuseong-gu, Daejeon 305-150, Korea

(Received for review March 14, 2017; Revision received May 15, 2017; Accepted May 15, 2017)

요 약

최근 폐 탄약의 회수를 통한 고에너지 물질의 재활용 및 재사용에 대한 연구가 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 재활용 기술응용의 일환으로, 폐 탄약 처리 중 나오는 TNT와 RDX 혼합물을 모사이동층(SMB) 공정을 통해 효율적으로 분리하는 실험과 이에 대한 동적 모사를 수행하였다. SMB 공정의 운전 영역을 설정하기 위하여 혼합용액의 유속 변화에 따른 각 물질의 체류시간을 HPLC로 측정하였으며, 모멘트 모델을 이용하여 흡착 컬럼에서 각 물질의 흡착평형을 분석하였다. 흡착 평형과 SMB 운전 삼각법을 통하여 4개의 운전 영역을 결정하였다. 결정된 운전 영역에서 아세토나이트릴과 물이 6:4와 1:1로 구성된 2가지 용매에 대해 SMB 공정을 이용한 분리 실험을 수행하였다. SMB 공정의 운전 조건 변화에 따른 순도, 회수율, 생산성, 용매소비량 등의 4가지 성능 지수를 평가하였다. 또한 SMB 공정에 대한 수학적 모델을 통하여 공정의 동적 모사를 수행하여 실험의 결과와 비교하였다. SMB 공정을 통해 100% 순도의 TNT와 RDX를 얻을 수 있었으며, 동적 모사 결과는 실험 결과와 잘 일치하여 공정 동적 거동 예측과 공정 설계에 적용할 수 있음을 확인하였다.

주제어 : 흡착성 분리, Simulated Moving Bed, TNT, RDX, 동적 모사

Abstract : Currently, researches on recycling and reuse of waste energetic materials have recently gained a great attention from advanced countries due to ever tightening environmental regulations. In this study, as a part of a recycling technology, the experiments and dynamic simulation of simulated moving bed (SMB) process were performed to efficiently separate TNT and RDX from their mixture, which are main components of ammunition. In order to determine the operation zone of SMB process, the retention times of TNT and RDX were measured using HPLC at different flow rates and the adsorption equilibrium of each component was obtained by using a moment method. According to the adsorption equilibrium and the triangle theory of SMB process, four operation points were determined and separation experiments were carried out by the SMB process using the solvent consisting of acetonitrile and water. Two different mixing ratios (6:4 and 1:1) of acetonitrile and water were chosen for the experiment due to the great impact of mixing ratio of the solvent on separation. The performance of SMB process was evaluated by purity, recovery, productivity and solvent consumption. Pure TNT and RDX were successfully obtained from the SMB process and the dynamic simulation for the SMB process agreed well with the experimental results. Therefore, the dynamic model could be applied for predicting the dynamic behavior of the SMB process and designing a large scale SMB process.

Keywords : Adsorptive separation, Simulated moving bed, TNT, RDX, Dynamic Simulation

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leech@yonsei.ac.kr; Tel: +82-2-2123-2762; Fax: +82-10-6278-0184

doi: 10.7464/ksct.2017.23.2.163 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

한국군이 보유하고 있는 탄약은 크게 재래식 탄약과 복합 화약 및 복합 추진제를 사용하는 유도탄으로 분류할 수 있다 [1]. 탄약은 시간이 지남에 따라 수명을 다하여 주어진 용도에 맞게 사용할 수 없게 되며, 저장 및 안전사고의 위험을 야기할 수 있으므로 폐기처리 되어야 한다. 캐나다의 경우 2006년 기준으로 15,000 ton의 폐 탄약/추진제를 보유하고 있으며, 미국의 경우 2009년 기준 450,000,000 ton 이상의 폐 탄약/추진제가 처리되어야 할 것으로 보고되고 있다[2]. 한국의 경우 현재 재고로 남아 있는 폐 탄약/추진제는 70,000 ton 이나 소각을 통한 연간 처리 능력은 10,000 ton에 지나지 않고 있다[3].

비군사화란 수명이 지난 폐기 대상 군수품을 효율적인 방법으로 처리하여 본래의 사용목적 상실하도록 하는 제반 행위를 말하며, 현재까지 시행되고 있는 방법으로는 기폭처리, 해중투사 및 분사 처리로 구별할 수 있다[1]. 그러나 이와 같은 처리 방법은 환경 오염의 문제로 런던 협약에 의해 금지되었고, 매립 또한 환경 규제를 받고 있다[4]. 이에 따라 폐 탄약 및 추진제와 같은 에너지물질을 심각한 환경적 영향 없이 처리하는 방법에 대한 연구가 선진국 중심으로 활발하게 진행되고 있다[5].

가장 널리 사용되는 방법으로는 기폭 챔버를 이용한 폭발 방식과 로타리 킬른을 이용한 소각방식으로 후단의 환경처리 설비를 요구하고 있다. 기폭 챔버는 진공상태에서 가동되며 폐 화약을 폭발시켜 처리하는 방식으로 고정식과 이동식이 있다[6]. 로타리 킬른 처리 방식은 내열/내폭형 소각로를 이용하여 안전하게 소각시킨 후 배기 가스를 환경문제를 야기시키지 않도록 처리하는 방법으로서 [7], 현재 우리나라에서는 국방과학연구소를 중심으로 이에 관한 연구가 진행 중이다 [5]. 그러나 로타리 킬른은 처리 용량이 대규모로 운전되기 힘들며, 이에 대한 효율적인 대안으로 유동층 소각로에 대한 연구가 미국과 독일 등지에서 수행되고 있다[8]. 유동층 소각로는 분쇄된 화약이 고체의 형태로 유입되며 유동물질은 석탄과 모래가 주로 이용된다[9]. 유동층 소각로는 처리 용량이 크며, 온도분포가 고르게 되어 소각로 내에서 폭발이 일어나지 않는다는 장점을 가지나 운전조건 변화에 따른 안전 운전 에 문제점을 보여 추가적인 연구가 요구된다[10].

그러나 이와 같은 방법은 폐 탄약이 지니고 있는 고 에너지 자원의 효율적 이용이라는 측면에서 단점을 가지고 있다. 최근 R3 (Resource, Recovery and Reuse)에 대한 관심이 커지며 이러한 개념을 폐 화약 처리에 응용하고자 하는 움직임이 커지고 있다. 폐 화약의 재사용을 위해서 안전성, 회수된 물질의 경제성, 환경 영향, 회수 공정의 처리용량 및 효율성 등이 고려되어야 한다[11].

폐 화약/추진제를 회수하는 방법은 대상물질의 종류에 따라 달라지며 대표적인 방법으로 초임계수 산화 방법[12], 염기 가수분해 반응, 용융염을 이용한 처리 방법[13] 등이 있다.

반면 처리 기술이 개발 중이며, 비용을 절감해야 하는 문제점을 극복하여야 한다.

탄약은 성능을 증대 시키기 위해 두 개 이상의 분자화약을 사용하여 복합화약의 형태로 사용되며, RDX와 TNT로 이루어진 복합화약이 가장 널리 쓰이는 대표적인 예이다[14]. 복합 폐 탄약의 재사용을 위해서는 사용된 단일 화약으로 분리가 선행되어야 하며 높은 순도를 유지하여야 한다. 두 개의 성분으로 이루어진 혼합 물질을 고순도로 분리하기 위한 기술로 크로마토그래피가 많이 사용되고 있다. 그러나 크로마토그래피는 연속적인 운전이 불가능하므로 처리 용량에 문제점을 보이고 있다.

반면에 Simulated Moving Bed (SMB)는 크로마토그래피에 기초한 분리 기술로 기존의 크로마토그래피에 비해 고순도 생산물의 생산이 가능하게 한다. 이동상으로 사용되는 용매의 사용량이 절감되며, 비교적 낮은 선택도의 혼합물에 대해서도 높은 분리 성능을 보이므로 흡착제에 드는 비용 절감이 가능하다[15]. 따라서 SMB를 이용해 약품, 정밀, 화학, 폭약 등의 생산물을 분리해 낼 수 있으며 물리, 화학적 성질이 유사하여 분리가 어려운 물질들도 분리가 가능하기 때문에 유용하게 쓰인다. 현재는 석유 산업 분야에서 대형공정으로 많이 사용되고 있으며, 의약품산업 분야에도 SMB를 적용 다양한 공정이 상용화 되었고, 특히 이성질체 분리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[16,17]

본 연구에서는 복합 화약의 회수 및 재활용을 위해 TNT와 RDX 혼합물에 대한 SMB 분리공정을 실시하였다. 폐 화약을 처리하고 남은 상등액은 TNT 중심의 혼합물로 존재하게 되며, 이러한 용액도 환경법적으로 방류가 불가하다. 따라서 이러한 TNT 중심의 RDX와 혼합된 용액에 대하여 SMB 공정을 적용하였으며, 고순도의 TNT와 RDX를 효율적으로 회수할 수 있는 효율적인 운전조건을 찾았다. 삼각영역법에 따른 분리 운전 조건을 확립하고, 실험을 통하여 순도, 회수율, 용매 소모, 생산성을 평가하였다. 또한 SMB 공정의 동적 모사를 수행하여 SMB 공정의 동적 거동과 성능 예측 가능성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 실험 장치 및 물질

실험에 사용된 SMB의 기본구조는 Figure 1에 나타내었다. 8개의 High Performance Liquid Chromatography (HPLC), 2개의 유량계와 2개의 channel degasser로 이루어져 있다. SMB 시스템은 4개의 zone과 각 zone마다 두 개의 컬럼으로 구성되어 있다(2-2-2-2). 각 컬럼은 Silica-based C₁₈ (KNAUER) [18]로 충전되어 있으며 상세한 조건을 Table 1에 나타내었다.

회수해야 할 폐 탄약으로 널리 사용되고 있는 TNT와 RDX 혼합물을 선택하였다. Table 2에서는 TNT, RDX와 Composition B에 대한 물리적 특성을 나타내었다.

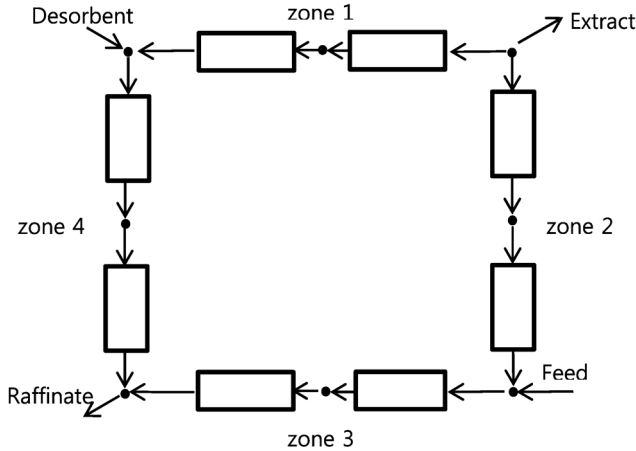


Figure 1. Schematic of SMB (2-2-2-2).

Table 1. Design parameters of SMB system

Diameter of column [cm]	0.78
Length of column [cm]	25
Particle density [g cm ⁻³]	0.4
Particle porosity [-]	0.52
Adsorbent	Silica based C ₁₈
Adsorbent size [mm]	0.30 ~ 0.45

Table 2. Physical properties of TNT and RDX

	TNT	RDX
Crystal density (g cm ⁻²)	1.6	1.8
Detonation velocity (m s ⁻¹)	6,640	8,950
Detonation pressure (Kbar)	210	350
Temperature of Detonation (K)	2,740	2,000 ~ 4,000

2.2. 실험 방법

Figure 2에 RDX와 TNT의 회수공정을 총괄적으로 나타내었다. 폐 탄약을 처리하고 남은 잔류 TNT 과잉 상등액은 (TNT 0.2 g L⁻¹, RDX 0.02 g L⁻¹) 기존의 방법으로 분리가 되지 않았으며, 따라서 이 용액에 대한 흡착공정을 적용하였다. 공정을 설계하기 위해서는 우선적으로 HPLC 실험을 통해 분리 영역을 설정하고, 이를 통해 SMB 공정의 분리 조건을 확립하게 된다.

본 연구에서는 Figure 2에 명시된 바와 같이 첫 단계로 SMB에 적용될 흡착탑을 HPLC에 적용하여 흡착평형을 측정하였다. HPLC 분리하기 전의 과정으로 이동상을 1 mL min⁻¹ 유속으로 세척한 후 TNT 과잉 상등액을 HPLC에 주입하였다. 이후 유속변화에 따른 각 물질의 체류시간을 HPLC로 측정하였다. HPLC 결과에 모멘트 법을 사용하여 흡착 컬럼의 흡착 평형을 분석하였다. 컬럼의 특성분석에 의해 평형상수와 운전조건이 결정되며, 이를 기반으로 SMB 공정을 운영하

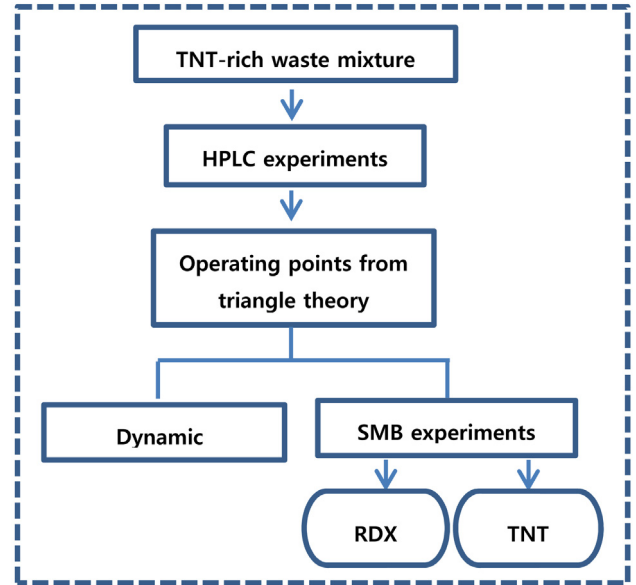


Figure 2. Experimental procedure for the recovery of TNT and RDX mixture.

게 된다. 1시간 이상 SMB 공정을 구동하여 시스템을 안정화시키고, 확립된 SMB 공정의 운전조건에 의해서 TNT 과잉 상등액을 분리하여 고순도의 TNT와 RDX를 회수하게 된다.

2.3. 흡착 평형상수 결정

흡착평형상수는 모멘트 법에 의해 HPLC의 peak에 대한 평균 체류시간 해석으로 얻을 수 있다. 크로마토그래피의 n번째 모멘트는 다음과 같이 나타낼 수 있다[9].

$$M_n = \int_0^{\infty} C(t, Z=L) t^n dt \quad (1)$$

C는 이동상에서 용질의 농도, L은 컬럼의 길이를 의미한다. n번째 절대 모멘트 M_n 는 M_0 의 비로 나타나며 다음과 같다.

$$\mu = \frac{M_n}{M_0} = \frac{\int_0^{\infty} C(t, Z=L) t^n dt}{\int_0^{\infty} C(t, Z=L) dt} \quad (2)$$

Equation (1)~(2)을 이용하여 첫 번째 절대 모멘트를 계산하면 다음과 같다.

$$\mu_1 = \left(\frac{L}{\mu} \right) [1 + \sigma_0] + \frac{t_{0A}}{2} \quad (3)$$

$$\sigma_0 = \frac{(1 - \epsilon_e) \epsilon_p}{\epsilon_e} \left(1 + \frac{\rho_p K_{AD}}{\epsilon_p} \right) \quad (4)$$

여기에서 K_{AD} 는 흡착평형 상수, t_{0A} 는 크로마토그래피에 흡착

물질을 주입할 시에 체류시간, ε_e 는 입자간 다공성, ε_p 는 입자 내 다공성을 의미한다.

첫 번째 절대 모멘트에서 비 흡착성의 조건을 넣으면($K_{AD} = 0$) Equation (5)가 도출된다.

$$(\mu_1)_{inert} = \left(\frac{L}{\mu}\right) \left[1 + \frac{(1-\varepsilon_e)\varepsilon_p}{\varepsilon_e}\right] + \frac{t_{0A}}{2} \quad (5)$$

Equation (4)와 Equation (5)를 결합하면 다음과 같다.

$$\frac{\Delta\mu_1}{(1-\varepsilon_e)\varepsilon_p / \varepsilon_e} = \rho_p K \left(\frac{L}{\mu}\right) \quad (6)$$

Equation (6)에서 $\frac{\Delta\mu_1}{(1-\varepsilon_e)\varepsilon_p / \varepsilon_e}$ 와 $\frac{L}{\mu}$ 의 상관관계를 통해 K 를 얻을 수 있다. 구해진 K 는 Equation (7)을 통하여 헨리상수 (H)를 결정할 수 있다.

$$\frac{K}{H} = \frac{1-\varepsilon_i}{\rho_p(1-\varepsilon_e)} \quad (7)$$

헨리 상수를 이용해 Equation (8)을 통하여 j 번째 존과 초기 시간일 때의 용매 체류시간 $t_{i,j}^R$ 을 구한다.

$$t_{i,j}^R = \frac{V\varepsilon}{Q_j^{SMB}} \left(1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} H_i\right) \quad (8)$$

두 개의 혼합물 분리는 Figure 1에 나타난 zone 2와 zone 3 부분에서 대부분 이루어진다. 혼합물의 완벽 분리를 위하여 zone 2와 zone 3에서의 작동시간의 설정이 필요하다. zone 3의 작동시간은 약흡착질인 RDX의 체류시간 보다 길어야 하며, 강흡착질 TNT의 체류시간보다 짧게 설정해야 한다. 작동시간 설정으로 인해 RDX는 raffinate port에 도달해서 빠져나가게 되며 TNT는 오염시키지 않는다. zone 2의 작동시간은 zone 3와 같이 TNT의 체류시간보다 짧고 RDX의 체류시간보다 길어야 한다. 작동시간 설정으로 인해 TNT가 extract port에 도달해서 빠져나가게 되고 RDX는 오염시키지 않도록 작동된다[19].

$$t_{RDX,2}^R \leq t \leq t_{TNT,2}^R \quad (9)$$

$$t_{RDX,3}^R \leq t \leq t_{TNT,3}^R \quad (10)$$

Equation (8)~(10)을 결합하여 Equation (11)와 Equation (12)과 같이 혼합물을 분리 할 수 있는 조건을 구할 수 있다.

$$H_{RDX} < m_2 \leq H_{TNT} \quad (11)$$

$$H_{RDX} < m_3 \leq H_{TNT} \quad (12)$$

m_j 는 무차원 유량비이며, 각 zone 에서의 유체 유량과 고체 유량의 비로 나타난다.

$$m_j = \frac{Q_j^{SMB} t - v\varepsilon}{v(1-\varepsilon)} = \frac{\text{이동상유량}}{\text{고정상유량}} \quad (13)$$

이를 통해 삼각 영역법에 입각한 SMB 분리 영역을 설정할 수 있다.

3. SMB의 수학적 모델

SMB의 수학적 모델링을 위하여 다음과 같은 가정을 도입하였다[19].

- 1) 유체는 축 방향으로 확산이 없는 플러그 흐름이다.
- 2) 컬럼의 온도를 제어한 등온공정이다.
- 3) 컬럼에서의 속도는 등속이다.
- 4) 유체와 고체상의 평형을 가정하였고 물질전달저항은 무시하였다.

위의 가정을 도입하면 에너지 수지와 모멘텀 수지를 도입할 필요가 없으며 1차공간에서 SMB 물질 수지는 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{ap} \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} \quad (14)$$

Equation (14)에서 C_i 와 q_i component i ($i = \text{TNT, RDX}$)에서의 이동상과 고정상에서의 용매농도를 의미한다.

컬럼의 축 확산 계수에 관련해서 효율은 다음과 같이 나타난다.

$$D_{ap} = \frac{\mu L}{2N} \quad (15)$$

위의 물질 수지에 대한 경계조건과 초기 조건은 다음과 같다.

$$Z=0: \mu C_i^{in} = \mu C_i - \frac{D_L \partial C_i}{\partial Z} \quad (16)$$

$$t=0: C_i(0, z) = 0, q_i(0, z) = 0 \quad (17)$$

실험과 모델을 통한 SMB 성능은 다음의 4가지 성능지표에 의해 평가된다.

2성분계 분리의 정상상태일 경우 extract의 순도와 raffinate의 순도는 Equation (18)과 같이 정의된다. Equation (18)의 분자는 생산물 중 목표로 하고 있는 물질을 의미하며 분모는 포집된 두 물질의 합을 의미한다.

생산물농도(g/L) : (extract) C_A, E , (raffinate) C_B, R

$$\begin{aligned} \text{순도[\%]} : (\text{extract}) &= \frac{\bar{C}_{A,E}}{\bar{C}_{A,E} + \bar{C}_{B,E}} \times 100, \\ (\text{raffinate}) &= \frac{\bar{C}_{A,R}}{\bar{C}_{A,R} + \bar{C}_{B,R}} \times 100 \end{aligned} \quad (18)$$

또한 목표하는 물질의 회수율은 순도만큼 분리공정의 중요 변수이며, Equation (19)로 표현될 수 있다. 분자는 생산물 중 특정 성분의 양을 의미하며 분모는 총 원료의 양을 의미한다.

$$\text{회수율[\%]} : (\text{extract}) \frac{\bar{C}_{A,E} Q_E}{\bar{C}_{A,F} Q_F} \times 100, (\text{raffinate}) \frac{\bar{C}_{B,R} Q_R}{\bar{C}_{B,F} Q_F} \times 100 \quad (19)$$

공정성능을 평가하는 중요한 측정 중 하나는 용매 소비량이다. Equation (20)은 원료를 분리하기 위해서 필요한 용매의 유량으로 정의 된다.

$$\text{용매 소비량[l g}^{-1}\text{]} : (\text{extract}) \frac{Q_D + Q_F}{Q_E \bar{C}_{A,F}}, (\text{raffinate}) \frac{Q_D + Q_F}{Q_R \bar{C}_{B,F}} \quad (20)$$

경제적 관점에서 생산성은 공정 전반에 대한 중요한 평가 척도 중 하나이며, Equation (21)은 단위 질량당 처리할 수 있는 원료의 질량으로 정의된다.

$$\begin{aligned} \text{생산성[g (hr*L)}^{-1}\text{]} : (\text{extract}) &= \frac{\bar{C}_{A,F} Q_E}{N_{\text{column}} (1 - \varepsilon) v_{\text{column}}}, \\ (\text{raffinate}) &= \frac{\bar{C}_{B,F} Q_R}{N_{\text{column}} (1 - \varepsilon) v_{\text{column}}} \end{aligned} \quad (21)$$

위의 식에서 A는 흡착력이 강한 물질(extract; TNT) 의미하고, B는 흡착력이 약한 물질(raffinate; RDX) 의미한다. 이 성능지표는 초기서부터 안정화 될 때까지 계산된다.

본 연구에서 동적 모사를 수행하기 위하여 상업용 동적 모

Table 3. Basis for dynamic simulation

SMB configuration	2-2-2-2
N (number of plate)	800
H _{RDX} (Acetonitrile (ACN):water = 6:4)	1.08
H _{TNT} (ACN:water = 6:4)	2.84
H _{RDX} (ACN:water = 1:1)	2.14
H _{TNT} (ACN:water = 1:1)	5.57
C _{F=i} (Feed 농도), i = A,B	0.2 g L ⁻¹ , 0.02 g L ⁻¹
T _{sw}	180 sec

사기인 gPROMS를 사용하였다[5]. gPROMS에서는 편미분 방정식으로 나타나는 SMB의 수학적 모델을 풀 수 있으며, node의 작동에 따른 이산사건(discrete event)을 표현할 수 있어 SMB의 구동을 적절히 묘사하고, 이에 따른 동적 모사를 수행할 수 있다. Table 3은 동적 모사를 위해서 필요한 조건들을 나타내었으며, Feed에 대한 정보들과 SMB 장치에 대한 구성 정보를 나타내었다. 각 시료들의 헨리 상수를 구하는 방법은 다음 장에서 설명하였으며, 결과 값은 Table 3에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 흡착평형상수 및 최적운전영역의 결정

TNT 과잉 상등액의 효율적 분리를 위해, 분리 영역을 결정하는 것은 매우 중요한 문제이다. 본 연구에서는 HPLC 실험을 통해 얻은 peak에 대하여 모멘트법을 적용하였으며, 이를 이용하여 SMB 운전을 위한 삼각법을 적용하다. Figure 3는 두 개의 다른 용매 (ACN:물 = 6:4) 또는 (ACN:물 = 1:1) 조건에서 유속 1 mL min⁻¹, 3 mL min⁻¹, 5 mL min⁻¹의 각 유속에서 모멘트 법에 따른 결과를 나타내었다. 용매가 (ACN:물 = 6:4)일 때와 용매가 (ACN:물 = 1:1)일 때 x축은 $\frac{L}{U}$ 이며, y축은 $\frac{\Delta u \times \varepsilon_p}{1 - \varepsilon_e}$ 이다. 그림에서 볼 수 있듯이 선형성을 보이고 있으며, 이는 헨리 상수를 적용할 수 있음을 나타내고 있다. 그림 결과의 기울기와 Equation (6)을 이용해 TNT와 RDX의 흡

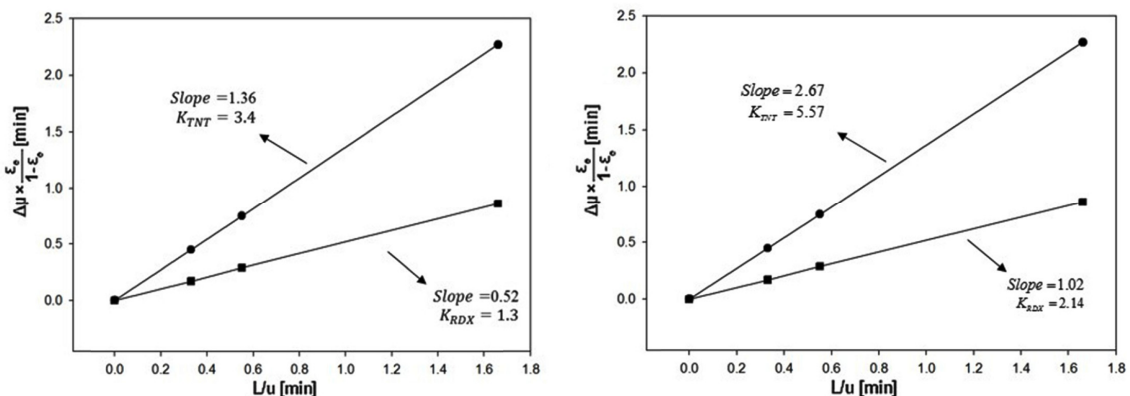


Figure 3. Adsorption equilibrium constant for TNT and RDX: (a) solvent (ACN:water = 6:4) and (b) solvent (ACN:water = 1:1).

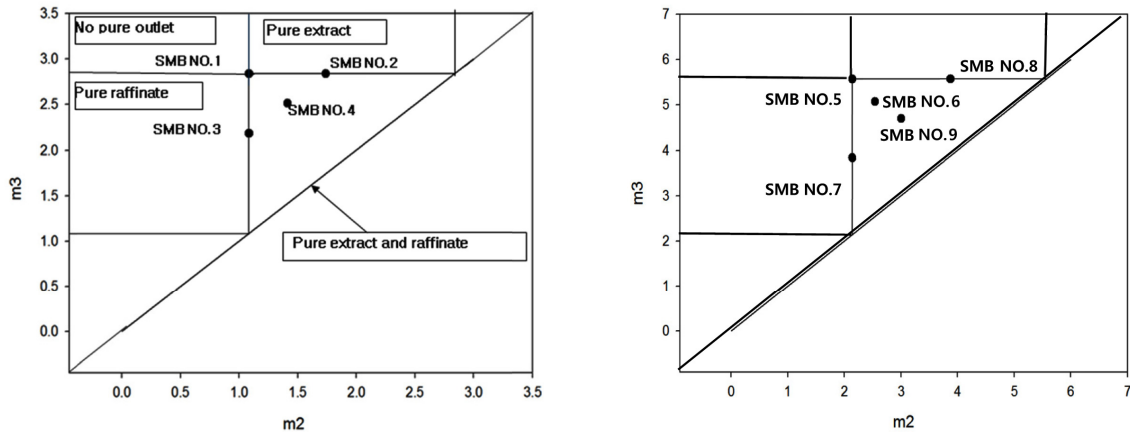


Figure 4. Operating points from triangle theory: (a) solvent (ACN:water = 6:4) and (b) solvent (ACN:water = 1:1).

착평형상수를 구할 수 있다. ACN:물 = 6:4일 때 K_{TNT} 와 K_{RDX} 는 3.4와 1.3이고 ACN:물 = 1:1일 때 K_{TNT} 와 K_{RDX} 는 5.57와 2.14이다. 이 결과를 통해 물의 비율이 높을수록 TNT와 RDX의 흡착평형상수가 높게 나올 수 있다. 한편 물의 비율이 용매의 50%를 넘어가면 TNT와 RDX의 peak가 제대로 나오지 않아 물의 비율은 용매의 최대 50%를 유지하였다.

상기에서 구한 흡착평형 상수와 Equation (13)을 이용하여 Figure 4(a)와 (b)는 용매가 (ACN:물 = 6:4)와 (ACN:물 = 1:1)일 때 SMB 운전 영역을 나타내었다. Figure 4(a)와 (b)의 x축인 m_2 는 Equation (13)에 나타난 바와 같이 zone2에서의 유체 유량과 고체 유량의 비를 나타내며 y축 m_3 는 zone3에서의 유체 유량과 고체 유량의 비를 의미한다. SMB 각 zone에서의 유량 변화에 따라 두 가지 물질이 순수하게 분리할 수 있는 삼각 영역과 한가지 성분 중심으로 순수 성분을 생산할 수 있는 조건을 나타내고 있다. 이는 이상적인 분리 영역으로 SMB 공정 운전 조건을 확립하는데 활용될 수 있으며, 이를 이용하여 가장 효율적인 분리가 가능한 운전 조건을 실험적으로 확인할 필요성이 있다.

따라서 삼각 영역은 흡착 평형에 근거한 이론적 생산 순도를 나타내는 것으로 순수 extract (Pure extract)와 순수 raffinate (Pure raffinate)를 나타낼 수 있으며, 반면 각 영역에서 다른 생산물의 순도는 낮다. 두 가지 생산물인 extract와 raffinate 모두를 순수성분으로 얻을 수 있는 영역은 삼각형 영역으로 나타나며 (Pure extract and raffinate), 반면 extract와 raffinate의 순도가 모두 낮은 영역인 No pure outlet 영역으로 명기된 4가지 영역으로 구성되어 있다. 각 영역에 해당하는 작동점을 지정하고 그에 대한 4가지 성능지표(순도, 생산성, 회수율, 용매소비량)의 변화를 알아보기 위해 작동점에 따른 SMB 실험을 수행하였다.

4.2. SMB구동 성능지수

Table 4에는 용매가 (ACN:물 = 6:4)일 때 Figure 4(a)의 작동점 SMB No.1~SMB No.4에서 구동했을 시 순도, 회수율, 생산성, 용매소비량 4가지의 성능 지수에 대하여 나타내었다.

Table 4. Performance Index for the case of (ACN: water = 6:4)

Operating mode	Purity [%]		Recovery [%]		Eluent consumption [L g ⁻¹]		Productivity [g L ⁻¹ hr ⁻¹]	
	TNT	RDX	TNT	RDX	TNT	RDX	TNT	RDX
No.1	98.8	23.4	23.4	98.8	18.3	868.5	0.58	0.01
No.2	99.5	14.8	14.6	99.7	22.2	1210	0.41	0.007
No.3	98.4	87.2	87.1	98.5	15.6	279.88	0.59	0.03
No.4	99.4	51.8	51.8	99.4	18.2	386.1	0.49	0.02

Table 5. Performance Index for the case of (ACN: water = 1:1)

Operating mode	Purity [%]		Recovery [%]		Eluent consumption [L g ⁻¹]		Productivity [g L ⁻¹ hr ⁻¹]	
	TNT	RDX	TNT	RDX	TNT	RDX	TNT	RDX
No.5	100	96.4	96.4	100	16.6	188.4	1.05	0.09
No.6	100	100	100	100	18.1	200.5	0.81	0.07
No.7	99.6	100	100	99.4	14.2	256.8	1.06	0.1
No.8	100	65.4	65.2	99.8	21.8	166.5	0.79	0.05
No.9	100	100	100	100	17.9	170.3	0.92	0.08

TNT순도는 삼각영역에서 Pure extract zone에 해당하는 작동점(No.1)에서 순도가 99.5%로 가장 높았으며, RDX순도는 삼각영역에서 Pure raffinate zone에 해당하는 작동점(No.3)에서의 순도는 87.2%로 가장 높았다.

Table 5는 용매가 (ACN:물 = 1:1)일 때 Figure 4(b)의 작동점 SMB No.5~SMB No.9에서 구동했을 시 순도, 회수율, 생산성, 용매소비량 4가지의 성능지수에 대하여 결과를 나타내었다. TNT순도는 삼각영역에서 Pure extract zone에 해당하는 작동점(No.8)에서의 순도가 100%로 가장 높았고, RDX순도는 삼각영역에서 Pure raffinate zone에 해당하는 부분(No.7)에서의 순도가 100%로 가장 높았다. 특히 전량을 회수할 수 있으며, 다른 조건보다 적은 용매 소모율을 보여 주고 있다.

위의 결과를 통해 삼각영역에서 각 영역에 해당하는 작동점에 의해서 TNT와 RDX의 순도가 변화한 것을 알 수 있다.

Table 4와 Table 5의 자료를 비교해 본 결과 (ACN:물 = 6:4) 보다 (ACN:물 = 1:1)일 때 보다 높은 순도의 TNT와 RDX를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 따라서 용매에서 물의 비율이 높을수록 높은 순도의 TNT와 RDX를 얻을 수 있다. 이는 분리의 화학용매를 절약해 비용을 절감할 수 있는 조건으로 SMB 공정 적용에 유리하게 작용할 수 있다.

4.3. 동적 모사를 통한 TNT와 RDX의 순도 및 생산성 변화

Figure 5는 용매가 (ACN:물 = 1:1)일 때 삼각영역 내에서

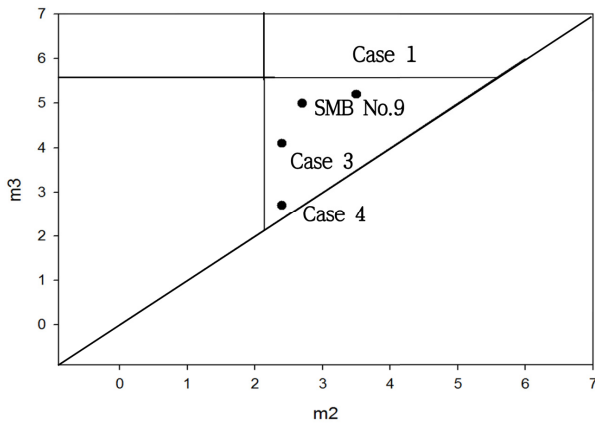


Figure 5. Operating points from triangle theory for case studies using solvent (ACN:water = 1:1).

운전 조건의 변화에 따른 성능 변화를 파악하기 위하여 4개의 운전조건을 확립하였으며, 이에 대한 동적 모사를 수행하여 각 운전 조건에서의 순도, 회수율, 생산성, 용매 소비량을 평가하였다.

Figure 6은 동적 모사를 통해 Cycle에 따른 TNT와 RDX의 순도(%) 변화를 나타내었다. 운전 조건에 따라 정상상태는 약 6-10 cycle 이후에 도달하는 것을 알 수 있다. 3장에 나타난 수학적 모델에 기초하여 Figure 4의 4개의 운전조건(case1, case2, case3, SMB No.9)에 대하여 동적 모사를 수행하였다. TNT의 순도는 Figure 5 분리영역에서 extract에 가까운 구간 영역의 운전조건인 case1에서 (100%)로 가장 높게 나타났다. 그 반면에 RDX의 순도는 raffinate 순도가 높은 영역에 가까운 운전조건인 case3에서 99.99%로 가장 높게 나타났다. 반면 운전 조건이 삼각 영역 내에 있다고 하더라도 각 성분의 생산 순도가 변화하는 것을 할 수 있으며, 꼭지점 근방이 두 개 모두 높은 순도로 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Figure 7(a)에서는 Figure 5에서 결정된 운전조건에 대하여 동적 모사를 통하여 얻어진 Cycle 수에 따른 TNT의 생산성($g \cdot h^{-1} \cdot L^{-1}$) 변화를 나타내었다. SMB 운전 조건 No.9이 $m_3 > m_2$ 차이가 가장 크고, 원료 처리량이 가장 많다. 그러므로 TNT의 생산성이 $35 \times 10^{-6} g \cdot h^{-1} \cdot L^{-1}$ 로 가장 크게 나타났으며, case3에서는 $m_3 > m_2$ 차이가 가장 작으며 TNT의 생산성이 $3 \times 10^{-6} g \cdot h^{-1} \cdot L^{-1}$ 가장 낮았다. Figure 7(b)에서는 동적 모사를 통하여 얻어진 SMB No.9이 $m_3 > m_2$ 차이가 가장 크고, 원료 처리량이

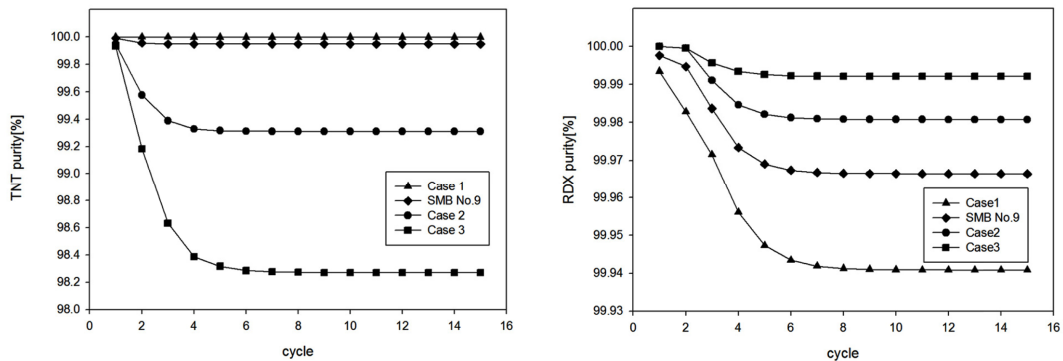


Figure 6. Purity variation of TNT and RDX with cycle number based on simulation: (a) TNT and (b) RDX.

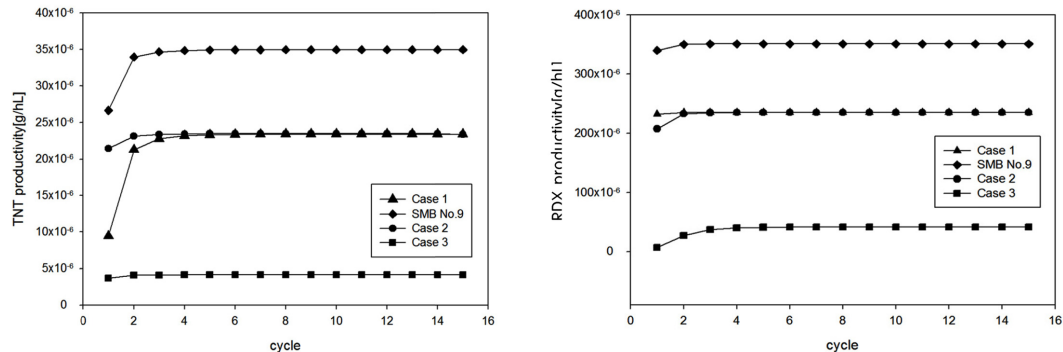


Figure 7. Productivity variation of TNT and RDX with cycle number based on simulation: (a) TNT and (b) RDX.

가장 많다. 그러므로 RDX생산성이 $3.5 \times 10^{-4} \text{ g h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ 로 가장 높게 나타났으며, case3에서 $m_3 > m_2$ 차이가 가장 작으며 TNT의 생산성이 $0.2 \times 10^{-4} \text{ g h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ 로 가장 낮게 나타났다.

Figures 6과 7에서 볼 수 있듯이, 혼합물 내에 목표 물질이 한 개인 경우와 두개 모두가 생산물일 경우에 대한 운전 조건의 결정의 변화가 필요하다. 즉 한 개만이 생산물일 경우에는 최대 순도를 높은 순도에서 얻을 수 있는 조건의 변화가 필요하며, 이때 다른 물질의 순도는 낮아지게 된다. 반면 두가지 모두 생산물일 경우에는 보다 면밀하게 두 물질 모두 높은 순도를 얻을 수 있는 세밀한 조건의 조사가 필요하다.

5. 결론

본 연구에서는 SMB 공정을 이용하여 TNT와 RDX를 분리하는 실험을 수행하였다. 분리 성능 조건 확립을 위하여 HPLC를 이용한 흡착평형을 측정하였으며, 이를 이용한 삼각법에 기초하여 분리영역 설정하였다. 또한 SMB에 대한 수학적 모델에 기초하여 공정의 동적 모사를 수행하였다. ACN과 물로 이루어진 용매의 비율을 변화시켜 실험을 수행하여 순도, 회수율, 생산성, 용매 소비량 4가지의 성능지수에 대한 영향을 고찰하였다. ACN과 물의 비율이 6:4와 1:1일 때 SMB No.1~SMB No.9 운전조건에서 성능지표를 비교해 본 결과 물의 비율이 높은 용매에서 높은 순도의 생산물을 얻을 수 있었다. 삼각영역 내의 4개의 운전조건에 대하여 동적 모사를 수행하였으며, 순도, 회수율, 생산성, 용매 소비량 4가지의 성능지수에 대하여 결과를 비교하였다. SMB 공정을 통하여 100% 순도의 TNT와 RDX를 얻을 수 있음을 확인하였으며, 이는 회수된 TNT와 RDX가 재사용될 수 있음을 나타낸다. 또한 100% 회수율도 가능함을 확인하였으며, 용매에서 물의 농도가 높은 경우 공정 효율이 높았다. 분리공정의 설치 여건 및 부대비용에 따라 용매소모와 생산성 변수에 대한 고려가 필요하다. 따라서 공정을 운영하는데 있어 4가지의 성능지수 중 중요도가 높은 성능 지수에 따라 운전 조건을 변화할 필요가 있음을 알 수 있다. 또한 공정 모사 결과 SMB 공정은 10 cycle 이내에 정상상태에 도달 할 수 있으며, 실험 결과와 잘 일치하였다. 본 연구를 통해 SMB장치를 이용하여 효율적으로 폐화약의 재사용 및 재활용 할 수 있음을 알 수 있다.

감사

본 연구는 차세대에너지물질특화센터와 국방과학연구소의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

Nomenclature

$C_{i,j}$	Concentration of component I in zone j, g L^{-1}
$\bar{C}_{i,E}, \bar{C}_{i,R}$	Average extract and raffinate product concentrations, g L^{-1}
D	Column diameter, cm
H	Henry constant, -

K	Adsorption equilibrium constant, -
N_{column}	Number of columns of the SMB system
Q_j	Flow rate, mL min^{-1}
Q_D, Q_E, Q_F, Q_R	Desorbent, extract, feed and raffinate flow rates, mL min^{-1}
ε	Porosity, -
μ	Interstitial velocity, m s^{-1}
t_0	retention time, sec
ε_e	interparticle Porosity, -
ε_p	intraparticle Porosity, -
ε_t	total Porosity, -
ρ_p	Particle density, g m^{-3}

References

1. Cho, C. H., Heo, W. O., and Yoon, J. H., "A study on the Demilitarization of the Guided Missile," *J. KIMST*, **364**, 91-98 (2010).
2. Burch, D., Johnson, M. O., and Sims, K., "Value Added Products from Reclamation of Military Munitions," *Waste Manage.*, **17**, 159-163 (1997).
3. <http://17greengrowth.pa.go.kr> (accessed Mar. 2012).
4. Kim, K. S., "The Present State of Domestic Acceptance of Various International Conventions for the Prevention of Marine Pollution," *J. Korean Soc. Mar. Environ. & Safety*, **12**, 293-300 (2006).
5. Kim, H. S., "Basic Technologies for the Development of High Explosives," *Korean. Chem. Eng. Res.*, **44**, 435-443 (2006).
6. <http://www.ch2m.com/corporate/> (accessed 2009).
7. <http://www.dynasafe.com> (accessed 2008).
8. <http://www.tbs-sct.gc.ca/pol/doc-eng.aspx?id=12063§ion=text> (accessed 2006).
9. <http://www.britanica.com> (accessed 2008).
10. Van Ham, N. H. A., "Recycling and Disposal of Munitions and Explosives," *Waste Manage.*, **17**, 147-150 (1997).
11. Krause, H. H., "Recycling and Disposal Techniques for Energetic Materials," *Demilitarisat. Munit.*, **16**, 73-80 (1997).
12. <http://en.wikipedia.org/wiki> (accessed 2008).
13. Noyes, R., "Chemical Weapons Destruction and Explosive Waste / Unexploded Ordnance Remediation," *Noyes Publications, Westwood.*, 235 (1996).
14. Kim, S. H., Nyande, B. W., Kim, H. S., Park, J. S., Lee, W. J., and Oh, M., "Numerical Analysis of Thermal Decomposition for RDX, TNT and Composition B," *Korean Chem. Eng. Res.*, (2016).
15. Kim, K. K., "Operating Strategy Development Using Partial-Feed and Partial-Discard in Simulated Moving Bed Chromatography," M.S. Dissertation, University of Yonsei, Seoul, (2008).
16. Minceva, M., Rodrigues, A. E., and Haley, M. V., "Modeling, Simulation and Optimization," UOP'S PAREX., (2016).

17. Francotte, E. R., and Richert, P. A., "Applications of Simulated Moving Bed Chromatography to the Separation of the Enantiomers of Chiral Drugs," *J. Chromatogr. A.*, **769**, 101-107 (1997).
18. <http://www.knauer.net/systems-solutions> (accessed 2017).
19. Song, J. Y., Oh D. H., and Lee C. H., "Effects of a Malfunctional Column on Conventional and FeedCol-simulated Moving Bed Chromatography Performance," *J. Chromatogr. A.*, **1403**, 104-117 (2015).
20. Bae, Y. S., and Lee, C. H., "SMB Process for Chiral Separation Prospectives of Industrial Chemistry," 1st ed., John Wiley & Sons, INC., New Jersey (2003).
21. Kim, K. M., Lee, C. H., "Back Fill-Simulated Moving Bed Operation for Improving the Separation Performance of Simulated Moving Bed Chromatography," *J. Chromatogr. A.*, **1311**, 79-89 (2013).
22. Rajendran, A., Paredes, G., and Mazotti, M., "Simulated Moving Bed Chromatography for the Separation of Enantiomers Chromatography," *J. Chromatogr. A.*, **1216**, 709-739 (2009).
23. Zang, Y., and Wankat, P. C., "SMB Operation Strategy-Partial Feed," *Ind. Eng. Res.*, **41**(10), 2504-2511 (2002).
24. Bae, Y. S., Moon, J. H., and Lee, C. H., "Effects of Feed Concentration on the Startup and Performance Behaviors of Simulated Moving Bed chromatography," *Ind. Eng. Chem.*, **45**(2), 777-790 (2006).
25. Mazzotti, M., Stori, G., and Morbidelli, M., "Optimal Operation of Simulated Moving Bed Units for Nonlinear Chromatographic Separation," *J. Chromatogr. A.*, **805**, 37-44 (1998).
26. Strube, J., Altenhoner, U., Meurer, M., Schmidt-Traub, H., and Schulte, M., "Dynamic Simulation of Simulated Moving-Bed Chromatographic Processes for the Optimization of Chiral Separations," *J. Chromatogr. A.*, **769**, 81-92 (1997).
27. Kniep, H., Mann, G., Vogel, C., and Seidel-Morgenstern, A., "Separation of Enantiomers through Simulated Moving-Bed Chromatography," *Chem. Eng. Technol.*, **23**, 853-857 (2000).
28. Pais, L, S., Loureiro, J, M., and Rodrigues, A, E., "Modeling, Simulation and Operation of a Simulated Moving Bed for Continuous Chromatographic Separation of 1,1'-bi-2-naphthol Enantiomers," *J. Chromatogr. A.*, **769**, 25-35 (1997).
29. Strube, J., and Schmidt-Traub, H., "Dynamic Simulation of Simulated-Moving-Bed Chromatographic Processes," *Comput. Chem. Eng.*, **22**, 1309-1317 (1998).
30. Juza, M., Mazotti, M., and Morbidelli, M., "Simulated Moving-Bed Chromatography and Its Application to Chirotechnology," *Tibitech.*, **18**, 108-118 (2000).