

T-mixer 결정화기의 HMX 나노크기 결정화 과정 및 조건 분석

정연하, 문 일[†], 김광주*, 오 민**
연세대학교 화학공학과, 한국화학연구원*, 한밭대학교 화학공학과**

Analysis of Process and Condition for HMX Nano-Sized Crystallization in T-mixer

Youn-Ha Jung, Il Moon[†], Kwang-Joo Kim* and Min Oh**
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University,
Korea Research Institute of Chemical Technology*,
Dept. of Chemical Engineering, Hanbat University**

서론

대부분의 폭발물질 결정의 습성은 입방체, 정방정계나 사방정계 형태를 띄기 때문에 반응 공정에서 대부분 침상으로 성장한다. 뿐만 아니라 표면도 거칠기 때문에 의도하지 않는 폭발이 일어나기도 한다. 따라서 이들 문제점을 후처리 과정을 거쳐 구모양에 가깝게 만들어 민감도를 작게 하기도 한다. 이 후처리 과정도 아직 성공적인 결과를 얻어내지 못하고 있다. 본 연구는 T-mixer라는 특수한 결정화기를 이용해 비의도성 충격에 둔감하여 안전성을 겸비한 나노 크기의 활성충전재(HMX)를 제조하고, 그 메카니즘을 해석하여 조건에 따른 결정크기의 분포도를 보는 것이 목적이다.

이론

결정화기(T-mixer)

나노 크기같은 미세한 결정을 얻으려면 결정화 과정에서 핵생성 단계가 중요한데, 이 단계에 영향을 미치는 조건은 과포화도이다. 본 연구에서는 높은 과포화도를 얻기 위해 T-mixer 결정화기를 이용하였다. T-mixer는 Fig.1에서 보는 것처럼 적당한 용매에 용해시킨 용액(solvent)과 낮은 온도의 비용매(nonsolvent)를 양쪽관으로 일정한 유속으로 서로 혼합한다. 양쪽으로 유입된 용액은 방향이 다른 이동으로 혼합지점(mixing poing)에서 충돌하게 되고 순간적으로 높은 과포화도를 이룸으로서 미세한 결정을 형성하게 된다.

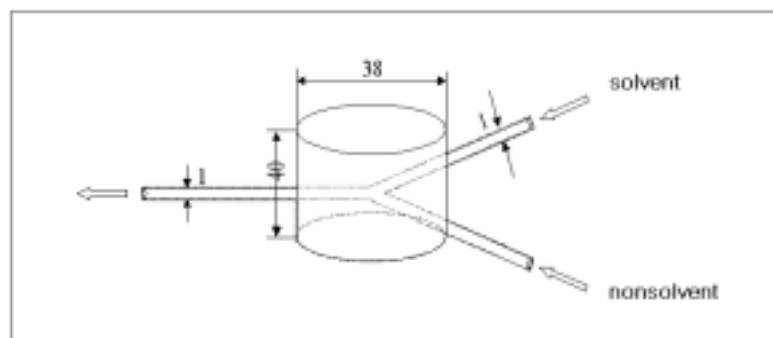


Fig.1 T-mixer 결정화기의 기본 모형

과포화도

과포화도는 물질의 물질에 따른 용해도(solubility)를 이용해 온도를 변화시켜 형성하게 된다. 하지만, 본 연구를 온도를 일정하게 유지시키고 용액의 속도 변화에 따른 비용매와 충돌시켜 높은 과포화도를 혼합지점에서 만들게 된다. 용해도는 용액과 비용매의 비율 (mass fraction = water(g)/(water(g)+Acetone(g)))에 의해 결정되어진다. 이에 과포화도는 유속에 따른 물질의 질량에 의해 계산되어진다. 25°C에서 활성충전재(HMX)의 용해도는 아래 식으로 용액과 비용매의 비율에 따른 곡선을 그릴 수 있다. y는 용해도이고, x는 용액과 비용매의 비율이다.

$$y = 1.215 * 10^{-3} + \frac{-2.13 * 10^{-3}}{x} + \frac{9.481 * 10^{-4}}{x^2} + \frac{-2.113 * 10^{-6}}{x^3} \quad (1)$$

Nucleation rate

핵생성 비율을 수치해법으로 접근하면 아래 (1)식과 같다. 높은 과포화도와 순간적으로 생기는 입자의 크기 관계로 표현된다(Nyvt,1992). B는 핵생성 비율, S는 과포화도, a는 volume shape factor, ρ_c 는 결정 밀도(density of crystal), L은 입자 지름이다.

$$B = \frac{dN}{dt} = \frac{k \Delta S}{a \rho_c L_n^3} \quad (2)$$

Growth rate

대부분의 결정 성장은 확산과 축적의 두 가지 과정을 거쳐 일어난다. 확산 계수와 축적 계수를 크기와 시간의 함수로 결정의 크기를 결정하지만, 본 연구는 결정화기 특성상 짧은 체류 시간과 재결정 과정이므로 결정의 성장 속도는 핵 형성 크기의 함수로 생각하였다. 결정 성장은 혼합지점 이후 결정화기를 빠져 나올 때까지 일어난다고 가정하면 두 용액의 체류 시간(residence time)과 핵생성 입자의 크기에 영향을 받는다고 할 수 있다(Wynn and Hounslow, 1996). G는 핵성장 비율, g는 입자 크기에 따른 성장 비율, a는 결정의 활성화도, t는 체류시간 이다.

$$G = \frac{dL}{dt} \equiv g(L) a \Delta(t) \quad (3)$$

$$\int_{l_0}^l \frac{1}{g(L)} = a \int_0^t \Delta(t) dt = at \quad (4)$$

우변은 체류시간을 실험으로 얻을 수 있으므로 상수항이 된다.

Population balance

일반적인 population balance는 결정화 과정인 핵생성(nucleation), 핵성장(growth), 뭉침(agglomeration), 깨짐(breakage)을 모두 포함하고, 공간(phase space)에서 결정의 속도 벡터도 고려한다(Randolph and Larson, 1988).

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \cdot (n u) = B - D \quad (5)$$

T-mixer는 빠른 연속 공정이므로 몽침, 깨짐 과정은 무시하게 되고, 공간에서의 움직임도 한 방향으로 제한되어진다. 이상적인 연속공정이라고 가정하면 population balance는 간단하게 표현된다.

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial t} + \frac{n(L, t)}{\tau} + \frac{\partial [G(L, t)n(L, t)]}{\partial L} = 0 \quad (6)$$

위 식은 체류시간과 결정의 크기의 따른 결정의 밀도의 분포도를 볼 수 있다.

실험

용액(solvent)는 아세톤(acetone) 100g에 HMX(Octogen Cyclotetramethylene) 3g을 녹여 일정하게 고정시켰고, 비용매(nonsolvent)는 물(water)과 물+질산(water+nitric acid)을 섞은 두 가지 용액을 사용하였다. 온도는 대량 공정화가 이루어질 경우를 고려하여 두 용액 모두 25°C로 고정시켰다. 각각 펌프와 유량조절 장치에 의해 설정된 유속(flow rate)을 유지하면서, 냉각 및 항온 장치에 의해 일정한 온도로 관을 통해 흐르게 된다.

두 용액의 유속을 다양하게 변화시켜 혼합지점에서의 과포화도 조건을 다르게 결정화한다. 생성된 결정들을 GF/C 여과지로 회수하여 광학 현미경과 Lasentec 입도 분석기를 이용하여 결정의 평균 크기 및 입도 분포, 모양을 조사한다.

결론

실험에서 비용매(nonsolvent)를 물(water)과 질산(water + nitric acid)을 사용하였다. 비용매는 순간적 과포화도를 높여주는 역할을 동일 하지만, 물질에 따라 결정에 영향을 주는 것을 알 수 있다. Fig.2 와 Fig.3을 비교해 보면 Fig.2는 구모양과 거리가 있지만, 미세하고 고른 크기의 결정들을 볼 수 있다. 반면 Fig.3은 판상 형태의 결정이 생성되어 폭발물의 조건인 충격의 둔감성을 만족하지 못한다.

그 외 결정의 모양과 조건을 살펴보면 용액(solvent), 비용매(nonsolvent)의 유입 속도 비율(용액/비용매)에서 0에 가까워지면 질수록 더 미세한 결정을 얻을 수 있고, 1에 가까워지면 질수록 결정의 모양이 구에 가깝고 크기도 고르기가 일정함이 확인되었다. 따라서, 구에 가깝고, 크기가 고른 나노크기의 결정을 얻기 위해서는 용액과 비용매의 최적의 유입속도는 찾아야 한다. 이론에서 가정했던 결정화 과정에서 형상인자(shape factor)를 고려하지 않았지만, 유입속도의 비와 형상인자의 상관관계를 보여준다면 좀더 현실에 가까운 결정의 크기와 분포를 밝혀낼 수 있다.

Fig. 4를 보면 HMX의 결정화기 유입속도가 작으면 작을수록 과포화도가 높아짐을 나타낸다. Fig. 5를 보면 용액과 비용매의 유입 속도의 비가 작을수록 0에 가까울수록 과포화도가 높아진다. 과포화도에 미치는 영향은 결정이 생기는 용액, 즉 HMX의 유입속도(=유입량)가 아니라, 비용매의 유입속도에 따른다는 것을 알 수 있다. 하지만, 위에서도 언급했듯이 과포화도가 높다고 원하는 결정을 얻는 것은 아니다. 유입 속도의 비율과 형상인자의 서로 반대되는 조건을 최적화하여, 이를 바탕으로 체류시간과 크기에 따른 크기 분포도를 현실성 있게 밝혀내는 것이 앞으로의 과제이다.

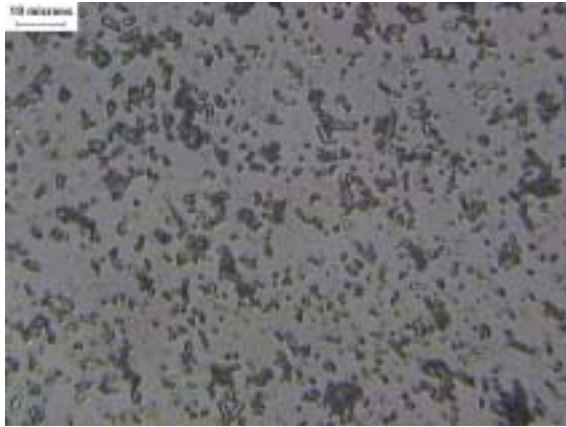


Fig. 2 nonsolvent=water

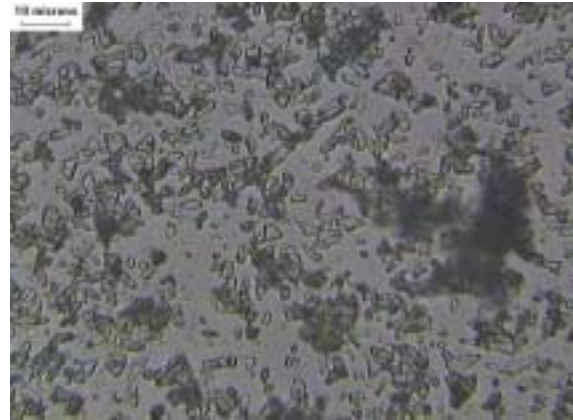


Fig. 3 nonsolvent=water+ nitric acid

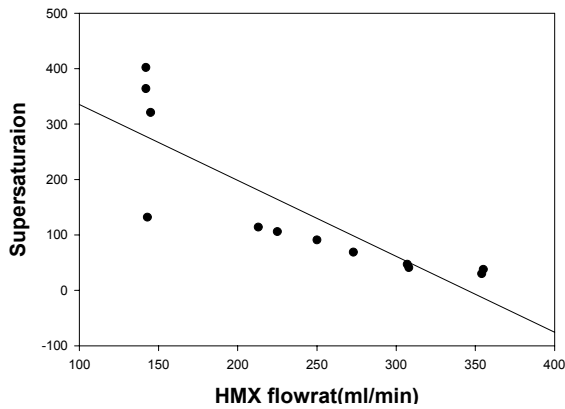


Fig.4 HMX의 유입속도와 과포화도 관계

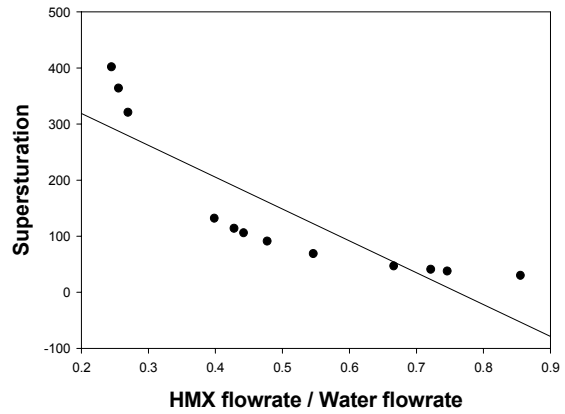


Fig. 5 solvent/nonsolvent 유입속도비에 따른 과포화도

참고문헌

[1] E. J. W. Wynn and M. J. Hounslow, "Integral population balance equation for growth", Chemical Engineering Science, 5(52), 733-(1997)
 [2] Marie Stahl, Bengt L. Aslund and Ake C. Rasmuson, "Reaction Crystallization Kinetics of Benzoic Acid", AIChE, 7(47), 1544-(2001)
 [3] Kwang-Joo Kim and Alfons Mersmann, "Estimation of metastable zone width in different nucleation processes", Chemical Engineering Science, 56, 2315-(2001)