

## 회분식 결정화에서 응집 메커니즘 연구

서현호, 김광주

한국화학연구원 화학공정연구 센터 결정화공정 연구실

## Study of Agglomeration Mechanism in Batch Crystallizer

Hyoun-Ho Seo, Kwang-Joo Kim

National Research Laboratory for Crystallization Process & Engineering,  
Chemical Process Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

## 서론

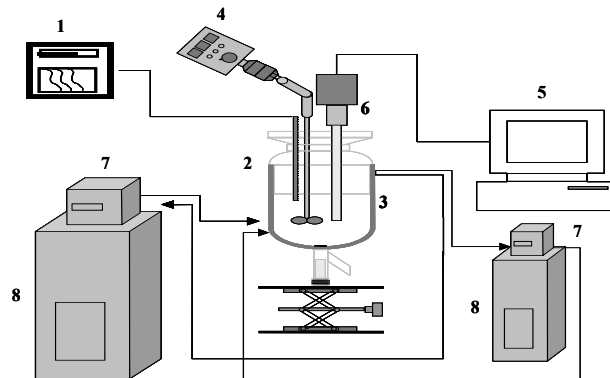
산업 결정화에서 결정의 최종 특성을 결정하는 4가지의 중요한 요소가 있다. 이것은 핵생성, 핵성장, 응집, 깨짐으로 구성되어 있으며 핵생성과 핵성장의 화학적으로나 물리적인 특성은 그 동안 많은 연구가 있었다. 그러나 응집이나 깨짐의 현상에 대한 연구는 지금까지 많이 이루어지지 않은 상태이다. 이것은 결정화동안 결정의 응집 및 깨짐의 현상이 공정의 조건에 많은 영향을 받는다.[1]

Agglomeration은 suspend particle이 서로 충돌하게 되고, 충돌한 입자들이 서로 응집되는 단계로 구성되어 있다. 이와 같은 단계로 구성된 응집은 의약품 산업에서 needle-like의 결정을 구형으로 변형시켜 다른 제약 분말과 쉽게 혼합하게 하거나, 가공의 공정 없이 정(tablet) 형태로 전환시킬 수 있으며, 또한 공업적으로 응집된 결정의 순도와 응집에 메커니즘에 대한 연구가 많이 행하여지고 있다.[2-4] 하지만 기존의 seed를 사용하여 agglomeration을 이용하여 민감성 화약의 표면을 코팅하는 연구는 화약 산업에서 사용되고 있지 않다. 화약 산업에서는 용액 결정화를 통해 화약의 순도를 높이고 민감성을 낮추기 위해서 용액결정화를 통한 재결정 공정이 필수적이다. 화약의 가지고 있는 특성 중에서 생성된 결정의 형상은 화약의 민감성에 영향을 주고 있다. 현재 사용되어지고 있는 화약 중에서 둔감화약인 NTO(3-nitro-1,2,4-Triazole-5-one)는 기존에 알려진 화약 충전제에 비해 열, 충격에 둔감하고 물, 알코올 및 aprotic 용매 등에 잘 녹기 때문에 결정화에 의해서 결정의 형상과 습성을 변형시키기가 쉽다. 대표적인 민감화약으로는 HMX(cyclotetramethylene tetranitramine)가 있으며 열이나 충격에 민감하여 공정 처리 및 조업상에서 많은 어려움이 있다. 이러한 HMX의 민감성을 낮추는 방법으로 재결정화 방법 이외에 HMX 표면에 wax나 polymer를 coating 하는 방법이 사용되고 있지만 민감성을 낮추기 위해 사용된 고분자 물질의 incorporation은 화약 고유의 성능을 낮출 뿐만 아니라 공정의 흐름성이 좋지 않다. [5-6]

본 연구는 민감화약인 HMX 표면에 NTO를 응집 시켜서 화약의 둔감성을 향상시키는 연구를 수행하였다. 두 물질의 접촉은 결정화와 응집을 동시에 조절하여 결정 표면에서 과포화를 형성시키는 방법으로 두 공정에 대한 메커니즘과 특성을 종의 농도에 대한 영향, 응집 메커니즘을 on-line분석장치를 통하여 관찰하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용된 NTO와 HMX(seed)는 (주)한화에서 합성에 의해 제조된 것으로 99.5mol%의 순도를 가지고 있다. 실험에 사용된 NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone)와 acetone, methanol은 Aldrich社의 순도 99.9mol% 사용하였다. NTO는 메탄올(merck, 시약급)을 이용한 재결정화에 의하여 정제되었고 50℃에서 20시간 이상 건조 시킨 후 사용하였다. HMX는 acetone을 이용하여 50℃에서 과포화 시킨 후 서서히 냉각하여 결정화시켜 사용하였다. 실험에 사용된 증류수는 3차 증류를 통해 얻어진 것이다.



1. Thermocouple detector
2. Thermocouple
3. Crystallizer
4. Mechanical stirrer
5. Crystal analysis system(Lasentec)
6. Lasentec Probe
7. PID controller
8. Circulator

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig 1.은 실험에서 사용된 장치의 개략도 이다. 실험에서 사용된 결정화기는 Pyrex의 재질 이중 자켓으로 제작되었다. 결정화기의 부피는 400ml이며, 교반기는 직경 20mm의 marine type의 프로펠러가 사용되었고 교반속도는 500rpm으로 고정되었다. 물과 에틸렌 글리콜의 혼합액을 열매체로 하여 온도는 온도 조절기(PID) Eurotherm 808에 의해  $\pm 0.05K$ 의 범위로 정확하게 제어되었다. 결정화기의 온도는 구리-콘스탄탄 재질의 열전대가 장착된 온도 기록계(Yokogawa  $\mu R$  100)에 의해 기록되었으며 열전대는 Fisher Scientific (No. 15-078-7)사의 보정 온도계로  $\pm 0.05K$ 의 정확도를 가지도록 보정 되었다. 또한 실험중의 급냉을 위하여 circulator의 가열을 그리고 한쪽에서는 5℃로 고정하여 사용하였다. 결정의 크기나 입도 분포는 FBRM® control interface (version 6.0)가 장착된 Lasentec(MODEL M400L-HC-K, Made in USA)을 이용하여 측정하였다. Lasentec(On-line crystal analysis system)은 Probe의 표면의 일정범위 안에 있는 particle을 detecting하여 각 크기의 개수와 평균을 나타낼 수 있는 장치이다. 본 실험은 결정화기에서 물과 NMP를 2.5:1의 비율로 혼합하여 준비하고 NTO를 녹여 포화용액을 제조하고 HMX결정을 종으로 하여 HMX의 농도를 변화하였다. 실험을 통하여 형성된 NTO와 HMX 결정을 여과하여 광학현미경과 전자 주사현미경(SEM)으로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

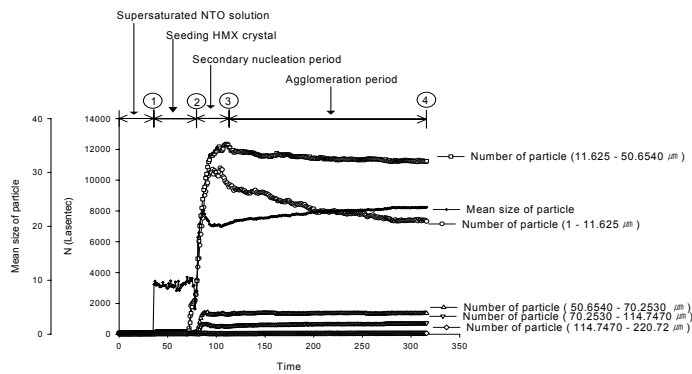


Fig. 2. Variation of mean size and channel number of particle with time.

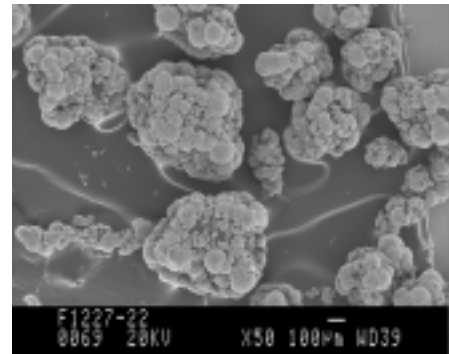


Fig. 3. SEM photo of agglomerated NTO

Fig. 2는 결정화 및 응집 실험의 결과로서 얻어진 입자수 및 입자 크기에 대한 시간에 따른 분석 결과를 나타낸 것이다. 실험은 Water/NMP=2.5, NTO/NMP=0.3, 냉각속도 10K/min, 최종온도 5°C, HMX 중의 농도는 0.0155kg/kg의 조건에서 수행되었다, 그림에서 보듯이 준 안정영역에 있는 NTO-NMP-water 용액에 1지점에서 HMX 종결정을 주입하면 종결정의 영향으로 1지점에서 결정의 평균 크기가 증가함을 알 수 있다. 그후 온도를 냉각 시키게 되면 2지점에서 이차 핵생성에 의한 NTO 결정이 생성하게 된다. 2지점부터 NTO 핵생성에 의하여 결정의 개수는 급격히 증가한다. NTO의 핵생성은 결정의 개수가 최대가 되는 3지점까지 일어난다. 2-3지점 사이를 핵생성 지배단계로 정의될 수 있다. 핵 생성이 3지점에서 완료한 후 생성된 NTO결정은 HMX결정표면에 응집하면서 결정 수의 감소가 나타나게 되고 결정크기는 증가하게 된다. 이 3지점부터 발생하는 응집은 응집 초기에 지배적으로 발생하며 입자수와 결정의 변화가 없는 4지점부터 응집 현상이 더 이상 일어나지 않음을 알 수 있다. 따라서 3-4지점은 응집 지배단계로 정의될 수 있다.

Fig. 3은 응집 과정이 끝나는 4번 SEM 사진이다. 입자가 작은 NTO들이 HMX 표면에 응집되어 있음을 알 수 있다.

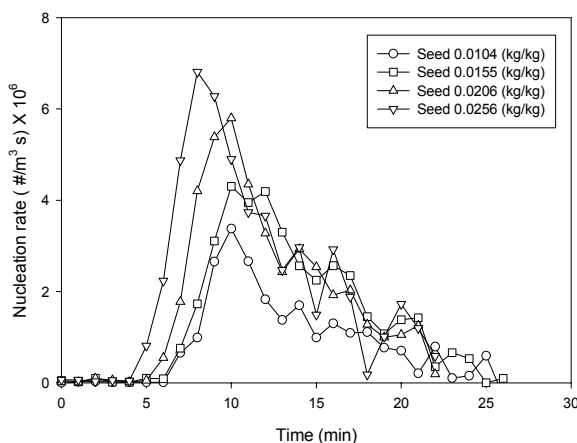


Fig. 3. Effect of seed on nucleation rate.

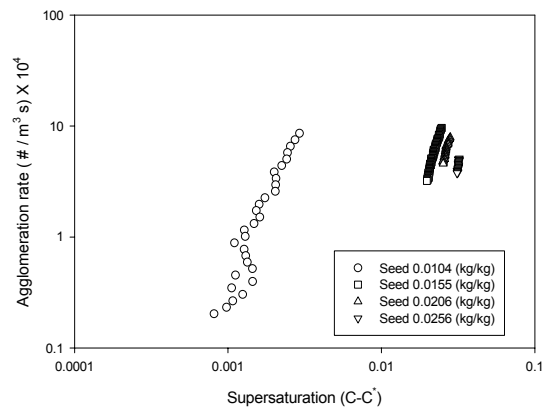


Fig. 4. The dependence of agglomeration rate on supersaturation

Fig. 3은 2차 핵생성 단계에서 핵생성 속도를 종의 농도에 대하여 종을 투입한 후부터 시간에 따라 나타낸 것이다. 핵생성은 결정 분석에서 0.5-2 $\mu\text{m}$ 구간에 존재하는 결정의 수 변화를 단위시간 및 단위부피에 대하여 결정이 새롭게 생성된 것을 측정하는 것이다. 핵생성은 일정한 유도기간을 거친 후 일어나고 최대 핵생성 속도를 정점으로 핵생성 속도의 감소가 일어나서 응집 단계가 시작됨을 알 수 있다. 유도기간은 종의 농도가 증가함에 따라 감소하였으며 핵생성 속도는 유도기간에 반비례한다. 따라서 핵생성 속도는 종의 농도가 증가할수록 증가하였으며 최대 핵생성 속도에 도달하는 기간도 종의 농도에 따라 증가함을 알 수 있다. 이는 종의 농도가 증가함에 따라 2차 핵생성 속도가 증가함을 의미하므로 NTO 결정의 생성량의 조절을 위하여 농도 조절이 요구된다.

핵생성 단계에서 생성된 NTO결정이 HMX 표면에 부착하는 형태로 이루어지기 때문에 응집 과정에서 2차 핵생성이 일어나지 않는다는 가정을 할 수 있다. 따라서 핵생성은 orthokinetic 메커니즘에 따라 충돌과 합체에 의하여 이루어지기 때문에 NTO결정의 응집 속도는 용액의 과포화의 결정의 수의 함수로 나타난다. 그러므로 응집 속도식은  $N(t_a)$ 의 2승에 비례한다고 가정하면 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$R_{agg} = K_{agg} [\Delta C(t_a)]^a [N(t_a)]^2 \quad (1)$$

여기서  $\Delta C$ 는  $C(T_a) - C^*$ 로 과포화도를 나타내고  $K_{agg}$ 는 응집속도 상수,  $t_a$ 는 응집시간,  $N(t_a)$ 는 입자의 개수이다.  $C$ 는 용액에서 NTO의 농도를 나타내며 시간의 함수이다.

Fig. 4는 응집 속도의 과포화 의존성을 나타낸 것이다. 응집속도는 종의 농도가 증가함에 따라 과포화가 증가함에 따라 증가하였다. 이 실험 결과로부터 응집속도 상수는  $K_{agg}$ 와 응집 속도 차수  $a$ 가 (1)식으로부터 계산되었다.(4)

본 실험에서는  $K_{agg}$ 는 종의 농도가 증가함에 따라서 감소하였다. 이는 종의 농도가 증가함에 따라 부유된 결정사이의 van der Waals 힘에 영향을 감소시키기 때문이다. 또한 HMX 결정- NTO 결정간의 응집 메커니즘은 다음과 같이 요약될 수 있다. 첫째 과포화 NTO 용액에서 HMX 결정 중에 의한 2차 핵생성에 의한 결정이 발생한다. 둘째 NTO 결정은 HMX 결정 표면에 결정의 충돌 확률에 의하여 접근하게 된다. 셋째 HMX 결정과 결정사이에 있는 bridging 용액에 의하여 용액의 결정화가 발생하여 두결정을 부착시킨다.

#### 4. 참고문헌

1. A. Mersmann, Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York, (1995).
2. Y. Kawashima, Mokumura, H. Takenaka, Akojima, J. Pharm. sci., 73, 11(1984).
3. Y. Kawashima, S. Y. Lin, M. Ogawa, T. Handa, H. Takenaka, J. Pharm. sci., 74, 11(1985).
4. K. Funakoshi, H. Takiyama, M. Matsuoka, Chem. Eng J, 81, 307(2001).
5. M.D. Coburn, B.W. Harris, Lee K-Y, M.M. Stinecipher, H.H. Hayden, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 68(1986).
6. A. Becuwe. and A. Delcos, Propellants Explosives. Pyrotech, 18, 1(1993).