

175mm 포탄추진제로부터 nitrocellulose의 고순도 분리에 관한 연구

송주영[†]

창원대학교 토목환경화학융합공학부
(2015년 5월 31일 접수; 2015년 6월 14일 수정; 2015년 6월 14일 채택)

A Study on the High Purity Separation of Nitrocellulose from 175mm Ammunition Propellant

Ju-Yeong Song[†]

*Division of Civil, Environmental and Chemical Engineering, Changwon National University
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea*

(Received May 31, 2015; Revised June 14, 2015; Accepted June 14, 2015)

요약 : 본 연구는 175 mm 포탄추진제로부터 nitrocellulose의 친 환경적 분리에 관한 연구이다. 현재 국내외적으로 폐 탄약의 보유량은 점점 증가되고 있는 추세이며 부분적으로 비군사화가 시행되고 있으나 여전히 누적되고 있는 실정이다. 기존의 소각, 기폭 등의 재래식 방법은 소음, 분진, 진동을 동반한 오염물질 누출로 대기 및 토양오염을 초래하므로 제한을 받고 있다. 따라서 비극성 용매를 이용하여 nitrocellulose를 녹여내고 과량의 물을 가하여, 용해도 차이를 이용하여 고 순도의 nitrocellulose를 고형 성분으로 추출하고, 추출된 nitrocellulose와 실험실에서 합성된 nitrocellulose를 IR 및 TLC 법으로 비교 분석하여 추출된 물질의 순도를 확인한 결과 거의 순수한 nitrocellulose를 추출해 낼 수 있었다.

주제어 : Nitrocellulose, 포탄 추진제, 비극성용매, 고 순도 분리, 친 환경적 분리

Abstract : The purpose of this study is to separate nitrocellulose from 175 mm ammunition propellant by environmentally responsible recovery method. Recovery of nitrocellulose from obsolete ammunition is much more desirable than destruction since it can be reused in the several purpose. In spite of durable demilitarization of obsolete ammunition, the current holding amount of obsolete ammunition is gradually increasing and accumulated. The existing demilitarization methods, such as incineration and priming are strictly restricted for the noise, dust, oscillation and air and soil pollution. This study is focused on the separation of nitrocellulose by environmentally responsible recovery method by the solubility difference of nitrocellulose in nonpolar solvent. The purity of an extracted nitrocellulose was analysed by IR and TLC method and was clarified as very high.

[†]Corresponding author
(E-mail: jusong@changwon.ac.kr)

Keywords : Nitrocellulose, Ammunition propellant, Nonpolar solvent, High purity separation, Environmentally frespensible recovery

1. 서론

현재 국내외적으로 폐 탄약의 보유량은 점점 증가되고 있는 추세이며 부분적으로 비군사화가 시행되고 있으나 여전히 누적되고 있는 실정이다.[1, 2] 기존의 소각, 기폭 등의 재래식 방법은 소음, 분진, 진동을 동반한 오염물질 누출로 대기 및 토양오염을 초래하므로 제한을 받고 있고, 이후 개발된 비군사화방법 역시 기존 방법의 단점을 안고 있으나 상용화의 어려움 등의 이유로 제한받고 있다.[3, 4] 따라서 본 연구는 종래 폐기 처리에 의한 비군사화방법을 대체하기 위한 연구로서, 추진 장약 내 구성 성분을 회수 및 자원화하여 재활용을 가능케 하고자 한다. 추진 장약의 구성성분은 nitrocellulose, dinitrotoluene, potassium sulfate, dibutylphthalate 로 구성 되어있다. 이중에 NC(nitrocellulose)를 재활용 가능 물질로 분리하고자 하였다.[5, 6] 그 이유는 가장 많이 함유되어 있는 성분이고 NC는 일부 탈질과정을 거치면 락카용제, 화약, 콜로디온, 셀룰로이드 등에 사용 가능하기 때문이다.[7, 8] 본 연구에서는 유기용제법으로 NC를 추출하고자 하였으며 최종적으로 물을 사용하여 분리가능 하도록 비극성 용매를 선택하였고 분리 공정을 가능한 한 간단히 하고자 하였다.[9] 장약 성분들 중 nitrocellulose는 비극성 용매인 아세톤에는 녹지만 물이나 에탄올에는 녹지 않는다.[10] 아세톤에 녹인 추진장약을 에탄올, 증류수, 메탄올 3가지의 비극성용매를 사용해서 결정을 석출하고 석출된 장약을 건조시켜 각각 수득량을 비교해보고 그 후 석출된 NC를 IR 분석과 TLC 분석을 통하여 NC의 순도와 탈질화 유무를 분석하고자하였다.

2. 실험방법 및 결과

2.1. NC 추출 실험방법

먼저 KD533 장약 20개(18.6g)를 300 mL 비커에 넣고 50 mL의 아세톤으로 20분간을 담지시킨다. 여기서 장약의 가장 외측에 입혀져 있는 코팅 물질을 녹여낸다. 외부 코팅물질이 녹아 나

와서 아세톤이 짙은 녹색으로 변하고 나면 아세톤에서 장약을 제거한다. 이 때 외부 코팅 물질을 에탄올로 녹여낼 수도 있는데 에탄올로 녹여내면 최소 6시간 이상의 시간이 걸리고 녹여낸 표면은 아세톤으로 녹여내는 것보다 깨끗하게 녹여낼 수 있는 장점이 있지만 경제성이 떨어진다.

이렇게 코팅 물질을 제거한 장약을 300 mL 비커에 넣고 아세톤을 50 mL 가하여 약 2시간 동안 충분히 녹인 후에 아세톤과 동일한 극성 용매인 에탄올을 50 mL정도 가한다. 이 과정에서는 이세톤에도 녹지만 에탄올에도 녹는 물질을 제거하는 과정이며 이 때 NC는 에탄올에 녹지 않기 때문에 NC의 석출없이 알콜에 녹는 성분을 제거해 낼 수 있다. 이 후 NC를 추출하기 위하여 여전히 극성 용매인 과량의 200 mL의 증류수를 가하면 NC가 백색 결정으로 석출된다.

교반을 시키면서 유리막대로 저어주면서 유리막대에 붙어서 결정이 석출되는데, 이 때 교반 속도를 높여서 세차게 저어주면 석출된 결정 입자가 비교적 작은 입자로 석출시킬 수가 있고 유리 막대에도 붙지 않기 때문에 세차게 저어주는 것이 좋고 이 결과물을 300mesh sieve에 걸러낸다. 아울러 sieve에 걸러낸 여액 물질들은 비커에 받아서 건조시킨다. 300mesh sieve에 걸러내면서 에탄올에 녹을 수 있는 불순물로 남아있는 NC를 제외한 물질을 제거해 내기위하여 약 100 mL의 에탄올로 천천히 씻어준다.

결정으로 석출된 NC 추정물질을 각각 피트리디시에 담지해서 건조시킨다. 완전히 건조된 NC는 거의 솜과 같은 모양을 갖추며 흰색에 가까운 옅은 연두색을 띤다.

완전히 건조된 후 초기 장약의 무게와 건조 후 NC 추정물질의 무게를 비교하여서 수율(yield)를 산출한다. 이 때 산출된 수율과 초기 NC의 성분 조성을 비교하여 최종 수율을 결정한다.

석출된 NC의 순도와 탈질 정도를 파악하기 위하여 NC 파우더를 KBr window에 찍어서 보관하고 불순물의 유무와 그 정도를 분석하기 위하여 TLC(thin layer chromatography) 분석을 행한다. TLC 분석에는 용매가 중요하며 최적의 용

매를 결정하기 위하여 몇 가지 용매를 이용하여 분리가 가장 잘되는 용매를 결정한다.

2.2. Nitrocellulose의 합성

후드 안에서, 100 mL beaker를 장치하고, 온도를 0°C이하로 조절한 다음에, nitric acid와 sulfuric acid (1:3의 혼합물)를 넣는다. 반응 용액을 유리 막대로 저어주면서, cotton을 넣었다. Cellulose의 OH기에, nitric acid와 sulfuric acid에서 생성된 nitronium ion (+NO₂)이 반응하여, 니트로화 반응이 진행되는 반응 시간이 30 분 정도가 소요되었으며, 반응이 진행된 후에, 묽은 산 용액 속에, 반응물을 부어 주었다. 생성물(nitrated cotton)을 물로 씻은 다음에, 포화 sodium bicarbonate 용액 속에 넣었으며, 이때 sodium bicarbonate는 염기로서, 용액 속에 남아 있는 산성 물질을 중화시키면서, 거품을 발생시킨다. 중화된 생성물을 다시, 물로 씻어주고, 건조시켜서 nitro cellulose를 얻어서, 낮은 온도에서 보관하였다. [11, 12]

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기 용매 종류 결정

극성용매와 비극성 용매로 나누어서 장약의 녹는 정도와 상업화 가능한 용매를 결정하기 위하여 실험을 행한 결과 비극성 용매는 장약의 일부 성분을 녹이기는 하지만 일부 성분은 녹이지를 못하여 침전이 발생하는 것으로 나타났다. 그래서 극성 용매를 택하는데 가장 가능성이 있고 상업화 가능성이 있는 acetone 과 acetonitrile으로 실험을 수행한 결과 acetonitrile 보다는 acetone 이 여러모로 우수한 결과를 보여서 acetone을 최종 용매로 선택하게 되었다.

3.2 수율 실험을 통한 아세톤 양의 결정

아세톤으로 20분간 이상 담지시킨 장약에서 코팅물질을 먼저 녹인 후 장약을 아세톤에 녹였다. 아세톤에 장약을 녹인 상태에서 같은 극성용매인 에탄올을 넣었는데 넣자마자 점도가 약해지고 녹은 장약용액과 섞이는 것을 볼 수 있었다. 그래서 다시 같은 극성용매인 물을 과량 첨가하여 추진장약 성분 중 물에 녹지 않는 성분은 추출되어 나오는 원리를 이용했고 유리막대로 저으면서 NC를 추출했다. 건조시킨 NC의 색상은 연두색

이었으며 손에 가까운 상당히 부드러운 질감을 가지고 있었다.[12] 처음에 아세톤으로 장약의 코팅 물질을 녹임으로써 색깔이 상당히 연하게 되었음을 확인 할 수 있었다. 아세톤에 양에 따라 수율이 달랐다. 아래 Fig. 1을 보면 약 20g의 장약을 처리하여 최종 NC yield를 실험한 결과 아세톤의 양에 따라서 NC 가 추출되는 정도가 다른데 50 mL 이하의 아세톤양 과 50 mL 이상의 아세톤 양에서 확인한 차이를 보이는데 아세톤 양이 50 mL 이상부터는 수율에 변화를 보이지 않아서 이 정도의 비율이면 적당하다는 결론을 내릴수 있다.

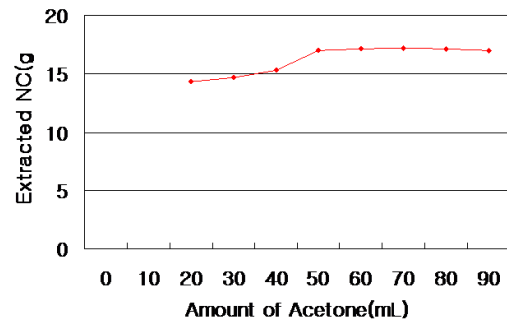


Fig. 1. Result of yield experiment.

3.3. IR 분석 결과

IR(FT/IR 6300) 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었는데 추출된 성분이 거의 순수한 NC로 결론내릴 수 있으며 순도는 거의 100%에 가깝다. 아울러 NO₂ peak와 OH peak 가 같이 잡히는 걸로 봐서 일부의 NO₂가 탈질 되고 OH로 치환된 것으로 보인다. 그러나 탈질의 정도가 어느 정도인지는 이 결과로 설명할 수는 없다. 아울러 wavenumber 2000 정도에서 peak가 잡히지 않는 것으로 볼 때 aromatic 기가 없다고 볼 수 있고 이는 aromatic 기를 가진 dinitro toluene이나 dibutyl phthalate가 존재하지 않는 것으로 평가할 수 있으며 K나 S가 EDS에서 잡히지 않는 것으로 볼 때, 그리고 EDS 분석 결과 C, N, O만 잡히는 걸로 볼 때 추출된 물질은 순도가 높은 NC로 평가할 수 있다. 다만 추출된 NC의 색상이 연한 연두색을 띠는 것은 코팅 물질이 100% 제거되지 않았으며 일부 유기물이 잔류하고 있다는 증거이고 분석결과로 볼 때 미량이 들어있는 것으로 평가할 수 있다.

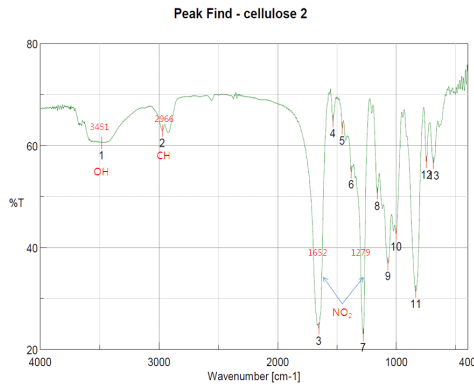
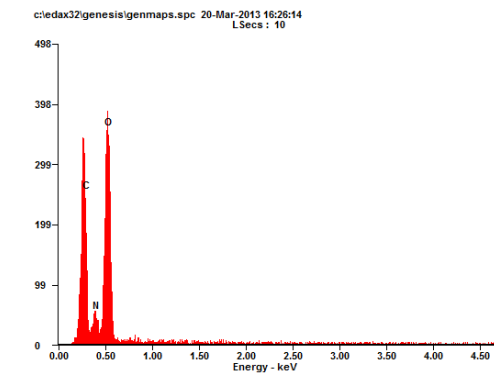


Fig. 2. IR spectrum of extracted nitrocellulose.

3.4. SEM EDS 분석 결과

SEM EDS(SEM/EDS Jeol, JP/JSM5200) 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 EDS 분석 결과에서 보듯이 NC의 구성성분인 C, N, O 외에는 어떤 성분도 잡히지 않아서 전부가 NC 이던지 일부가 dinitro toluene일 가능성은 있다. 그러나 표 1에서 보듯이 NC인 경우에는 N 이 14% 정도 나와야하는데 EDS 분석 결과는 약 12% 정도 나와서 거의 NC 성분으로 간주해도 무리가 없고 일부가 탈질된 것으로 사료된다.



Element	Wt%	At%
CK	40.38	46.68
NK	12.84	12.73
OK	46.78	40.59
Matrix	Correction	ZAF

Fig. 3. Results of SEM/EDS analysis.

Table 1. Composition of atomic mass according to the molecular equation of nitrocellulose

	Count	M.W.	M.W. of NC	Percentage	Remarks
C	12	12	144	24	
O	23	16	368	62	
N	6	14	84	14	
			596		

3.5. TLC 분석결과

3.5.1. Nitrocellulose의 합성 및 분석 비교

Nitrocellulose는 cellulose nitrate, gun cotton, proxylin 및 nitrocotton으로 알려져 있으며, 극히 인화성이 큰 물질로서, cellulose에 nitric esters가 연결되어 있는 화합물이며, 황산과 질산 용액 속에서 cellulose (cotton을 사용)를 반응시켜서 nitrocellulose를 합성한다.

3.5.2. 합성한 nitrocellulose(1)과 추출한 nitrocellulose(2)의 물리적인 특성

합성한 nitro cellulose는 흰색 고체이며, 상온에서 합성한 nitro cellulose의 용해도 (solubility)를 측정하였다. THF (tetrahydrofuran)와 아세톤에는 약간 녹았으나, diethyl ether, dichloromethane, chloroform, methanol과 물에는 용해되지 않았으며, 추출한 nitrocellulose는 약간의 갈색을 띤 고체로서, 아세톤에는 약간 녹았으나, diethyl ether, dichloromethane, chloroform, methanol과 물에는 용해되지 않았다.

합성한 nitrocellulose를 acetone에 녹인 다음에, 전개 용매 (30% Ethyl acetate/Hexane)에 넣어서, TLC로 확인하였으며, 이 화합물은 UV (ultraviolet light)에서는 활성을 나타내지 않았으며, anisaldehyde 용액에서는 두 개의 spot이 확인되었다. 반면에, 추출한 nitrocellulose (2)는 acetone에 녹인 다음에, 전개 용매 (30% Ethyl acetate/Hexane)에 넣어서, TLC로 확인하였다. 추출한 nitrocellulose (2)는 UV (ultraviolet light)에서, 활성이 있는 한 개의 spot이 확인되었으며, anisaldehyde 용액에서는 두 개의 spot이 확인되었다 (Fig 4 and 5).

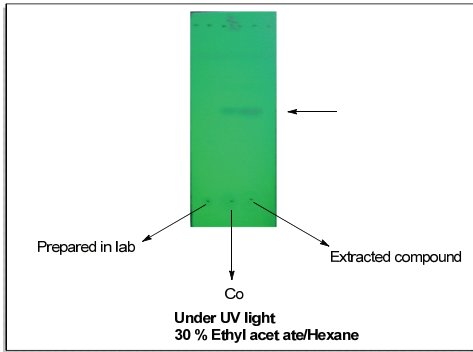


Fig. 4. TLC results of nitrocellulose prepared in lab.(left) and extracted(right) (propagation solvent, 30% Ethyl acetate/Hexane).

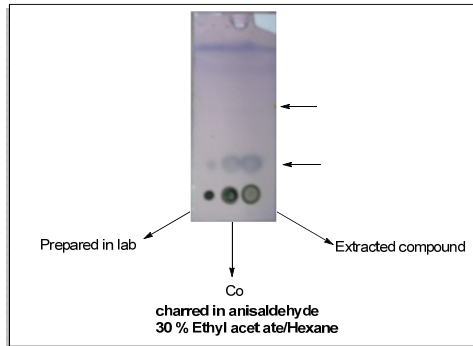


Fig. 5. TLC results of nitrocellulose prepared at Anisaldehyde(left) and extracted (right) (propagation solvent, 30% Ethyl acetate/Hexane).

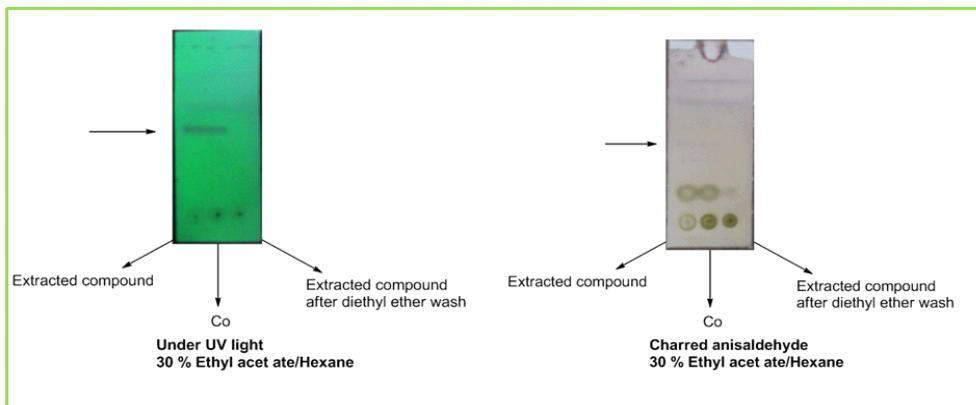


Fig. 6. Comparison of TLC of extracted nitrocellulose(left) and diethyl ether washed nitrocellulose(right)

3.5.3. 추출한 nitrocellulose 의 정제

추출한 nitrocellulose에 혼합되어 있는 유기 불순물을 제거하기 위해, 추출한 nitrocellulose를 diethyl ether로 3회 씻어 주고, 이 화합물을 acetone에 녹여서, 전개 용매 (30% Ethyl acetate/Hexane)에 넣어서, TLC로 확인하였다. TLC에서는, 추출한 nitrocellulose에서, UV에 활성을 나타내었던 spot이 사라진 것을 확인하였으며, anisaldehyde 전개 용매에서는, 합성한 nitrocellulose (Prepared in lab)에서 얻어진 TLC 결과와 거의 동일한 결과를 얻었다.

한편, 추출한 nitrocellulose와 diethyl ether로 씻어 준 화합물의 TLC 비교 (UV, Anisaldehyde)에서는, diethyl ether로 씻어 준 화합물에서는 UV에서 활성을 나타낸 물질이 사라짐을 확인할 수 있었으며, anisaldehyde에서도 활성을 나타내는 두 가지의 화합물이 TLC 상에서 사라졌음을 확인할 수 있었으며, anisaldehyde 용액에서, 합성한 nitrocellulose와 추출한 nitrocellulose를 diethyl ether로 씻은 다음에 비교한 TLC (전개 용매, 30% Ethyl acetate/Hexane)에서는 거의 차이가 없음을 확인하였다.

이상의 실험을 통하여, 추출한 nitrocellulose는 기본적으로, 합성한 nitrocellulose와 동일한 화합물임을 확인 할 수 있었으며, 단지 추출 과정에서 불순물인 유기 화합물들이 미량 남아 있음을 알 수 있었다. 따라서 nitrocellulose의 용해도를 이용하여, 추출한 nitrocellulose를 diethyl ether 등에 씻어 주어, 유기 불순물을 제거하면 순도가 높은 nitrocellulose로 재활용할 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

1. 추진 장약으로부터 추출한 nitrocellulose는 기본적으로, 합성한 nitrocellulose와 동일한 화합물임을 확인 할 수 있었으며, 단지 추출 과정에서 불순물인 유기 화합물들이 미량 남아 있음을 확인할 수 있었다.
2. 추출한 nitrocellulose를 diethyl ether 등에 씻어 주어, 유기 불순물을 제거하면 고순도의 nitrocellulose를 분리해 낼 수 있음을 확인하였다.
3. 소각 등의 처리 방법으로 자원을 폐기시킴으로써 처리 중 대기오염을 유발하고 자원을 낭비하던 방법으로부터 친 환경적 자원재활용 방법을 비극성 유기용매를 이용한 용해도 차이를 이용하여 분리 가능하였다.

감사의 글

이 논문은 2013년 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. H. S. Kim, Basic Technologies for the Development of High Explosives, *Korean Chem. Eng. Res.*, 44(5), 435-443, (2006).
2. G. C. Lee, A Study on the Environmentally responsible treatment of Ammunition for the Unified Korea., Master's thesis, Suwon University, 2-10, (2003).
3. C. H. Cho, W. O. Heo, and J. H. Yoon, A study on the Demilitarization of the Guided Missile, *The Korea Institute of Military Science and Technology*, 13(1), 91-98, (2010).
4. J. M. Choi, E. Y. Lee, S. Kim, J. K. Cho, B. Kim, S. H. Lee, and H. J. Kim, Preparation and Properties of UV Curable Phlorogulcinol Based Acrylate for PET Film, *Journal of Adhesion and Interface*, 11(2), 50-56, (2010).
5. K. Yoon, and S. Park, A Study on the Estimation of Shelf-life for 155mm propelling charge KM4A2 using ASRP's data, *J. Korean Soc. Qual. Manag.*, 42(3), 291-300, (2014).
6. I. H. Chang and K. H. Cho, Research on the Storage Life of Single Base Propellant by Adding Inorganic Stabilizer CaCO₃, *The Korea Institute of Military Science and Technology*, 10(3), 200-207, (2007).
7. B.R. Marcio, V. B. S. Joao, S. S. Erica, T. S. Flavio, and C. B. P. Teresa, Combined photocatalytic and fungal processes for the treatment of nitrocellulose industry wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1569-1573, (2009).
8. E. Alinat, N. Delaunay, X. Archer, J. M. Mallet, and P. Gareil, A new method for the determination of the nitrogen content of nitrocellulose based on the molar ratio of nitrite-to-nitrate ions released after alkaline hydrolysis, *Journal of Hazardous Materials*, 286, 92-99, (2015).
9. L. L. Maria, A. F. D. L. O. Maria, S. G. Jorge, L. F. Jose, V. Alfonso, T. Mercedes, G. R. Carmen, New protocol for the isolation of nitrocellulose from gunpowders: Utility in their identification, *Talanta*, 81, 1742-1749, (2010).
10. S. Kim, and Y. J. Oh, Mathematical Modelling of Phenol Desorption from Spent Activated Carbon by Acetone, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 22(12), 2115-2123, (2000).
11. E. Alinat, N. Delaunay, X. Archer, J. Vial, and P. Gareil, Multivariate optimization of the denitration reaction of nitrocelluloses for safer determination of their nitrogen content, *Foresic Science international*, 250, 68-76, (2015).
12. T. Lindblom, Reactions in the System Nitro-cellulose/Diphenylamine with Special Reference to the Formation of a Stabilizing Product Bonded to Nitro-cellulose, Comprehensive summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology, 935,(2004).