

## 폴리머 바인더의 선처리를 통한 압축형 복합화약으로부터 octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine의 회수 공정 개발

김혜주<sup>1)</sup> · 김동우<sup>2)</sup> · 허유진<sup>1)</sup> · 박세원<sup>1)</sup> · 이창하<sup>1)</sup> · 안익성<sup>\*,1)</sup> · 이근득<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 연세대학교 화공생명공학과

<sup>2)</sup> 육군사관학교 물리화학과

<sup>3)</sup> 국방과학연구소 제4기술연구본부

## Process Development for Recovery of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine from Compressible Polymer-Bonded Explosives Through the Pretreatment of Polymer Binders

Hyejoo Kim<sup>1)</sup> · DongWoo Kim<sup>2)</sup> · Eugene Huh<sup>1)</sup> · Sewon Park<sup>1)</sup> ·  
Chang-Ha Lee<sup>2)</sup> · Ik-Sung Ahn<sup>\*,1)</sup> · Keun Deuk Lee<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Korea

<sup>2)</sup> Department of Physics and Chemistry, Korea Military Academy, Korea

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

(Received 23 June 2020 / Revised 7 September 2020 / Accepted 15 September 2020)

### Abstract

Extraction and anti-solvent crystallization were proposed to recover octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) from pressed polymer bonded explosives(PBXs). DXC-57 and DXC-59, whose polymeric binders are Estane and HyTemp with dioctyl adipate plasticizer, respectively, were used as pressed PBX models. Estane of DXC-57 was removed by washing with tetrahydrofuran prior to extraction, which enabled the crystallization of HMX at a low degree of supersaturation, sufficient to obtain  $\beta$ -form HMX. Using dimethyl sulfoxide and ethanol as the extraction solvent and the anti-solvent for crystallization, respectively, HyTemp and dioctyl adipate in DXC-59 were separated from HMX. The purity of recovered  $\beta$ -form HMX was higher than 99 %.

Key Words : Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine(HMX), Polymer Binder(폴리머 바인더), Recovery(회수),  
Extraction(추출), Prewashing(선 세척)

\* Corresponding author, E-mail: [iahn@yonsei.ac.kr](mailto:iahn@yonsei.ac.kr)

Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

## 1. 서론

복합화약(PBXs, Polymer bonded explosives)은 분자화약에 탄성 고분자 결합체(elastic polymer matrix)를 내장하여 충격 및 마찰에 대한 폭발감도를 감소시키기 위해서 개발되었다<sup>[1]</sup>. 또한 PBXs는 폭발물이 녹지 않고 고압에서 압축하거나 저온에서 주조하여 탄약에 적재할 수 있다. 수명이 다한 탄약은 폐기되어야 하는데 대량의 미사용 탄약이 전 세계에 산재되어 있다<sup>[2]</sup>. 이를 저장하기 위한 공간의 확보와 비용 문제로 인해, 사용하지 않는 탄약은 투기와 폭발로 처리되어 왔다<sup>[3]</sup>. 그러나 환경오염을 초래하고 안전 문제를 야기하는 투기, 연소 및 폭발은 여러 국가에서 불법으로 금지되고 있다<sup>[3-5]</sup>. 폭발물의 회수 및 재사용은 투기 및 폭발보다 환경 친화적이기 때문에 비군사화 분야에서 많은 주목을 받고 있다.

Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine(HMX)와 같은 에너지물질은 상업적 폭발물 또는 연료 보충제로 다시 사용할 수 있다<sup>[5-7]</sup>. HMX 입자는 다양한 형태를 가지며  $\alpha$ (needle),  $\beta$ (prism),  $\gamma$ (plate), 및  $\delta$ (rod/needle)의 형태로 나뉜다<sup>[8]</sup>. 이 중에서 가장 높은 밀도와 가장 낮은 감도로 인해  $\beta$ 형의 HMX를 PBXs로 사용한다. 본 연구는 압축형 PBXs에서 HMX를  $\beta$ 형태로 회수하는 공정 개발을 목표로 한다. DXC-57와 DXC-59를 HMX를 함유한 압축형 복합화약 모델로 사용하였다. DXC-57에서는 Estane을, DXC-59에서는 dioctyl adipate(DOA) 가소제가 첨가된 HyTemp를 폴리머 바인더로 사용하고 있다<sup>[9]</sup>. DXC-57 및 DXC-59로부터 HMX를 회수하는 방법으로 추출 및 anti-solvent 결정화법을 사용하였다. DXC-57 및 DXC-59 구성 성분들의 여러 유기 용매에서의 용해도 측정을 통해 HMX의 선택적 추출 및 결정화용 용매들을 결정하였다.

결정화에서 핵형성이 지연될 경우 높은 과포화도에서 결정화가 시작되므로 열역학적으로 불안정한 형태의 결정이 형성될 확률이 높아진다고 알려져 있다. 선행 연구에서는 Estane 고분자가 HMX의 결정화 과정에서 핵형성을 지연시켜,  $\beta$ 형이 아닌 다른 형태의 HMX결정이 형성됨을 확인하였다.  $\beta$ 형 HMX 입자를 형성하게 허용하는 과포화도 최대치가 6.26임을 밝혔다<sup>[10]</sup>. 이러한 선행 연구 결과를 바탕으로 본 연구에서는 DXC-57 및 DXC-59에서 HMX의 결정화 단계전에 polymer binder를 제거하는 방법을 고안하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 원료

DXC-57, DXC-59와 그에 포함된 HMX, Estane, HyTemp 그리고 DOA는 국방과학연구소(ADD)에서 제공받았다. DMSO-d<sub>6</sub> 및 acetone-d<sub>6</sub>(Sigma-Aldrich)는 NMR 분석에 사용하였다. A 0.2  $\mu$ m PTFE 필터는 Toyo Roshi Kaisha, Ltd.(Tokyo, Japan)로부터 구매하였다.

### 2.2 DXC-57과 DXC-59 구성성분의 용해도 측정

유기 용매로서 dimethylsulfoxide(DMSO), tetrahydrofuran(THF), ethanol, acetone을 선택하여, HMX, Estane, HyTemp, DOA의 용해도를 gravimetric 분석법으로 측정하였다. 상온에서 10 ml 용매에 각 성분을 과량 가입 후 5시간 동안 교반하였다. 여과 후 잔존 성분을 무게 변화가 없을 때까지 70 °C 오븐에서 건조하였다. 용해 전후로 감소한 무게를 측정하였다.

### 2.3 DXC-57과 DXC-59에서 HMX의 회수

선 세척에 의해 DXC-57로부터 Estane을 제거할 때는 1 g의 DXC-57에 2 ml의 THF를 넣고 25 °C에서 30분간 혼합한다. 여과 후 필터 상의 잔류물을 추출 및 anti-solvent 결정화를 통한 HMX의 회수와 DMSO 및 에탄올의 혼합물에서의 용해도 측정에 사용하였다. HMX의 회수를 위해 선 세척한 DXC-57을 2 ml의 추출용매 DMSO와 30분 동안 혼합하여 DMSO에 HMX를 완전히 용해시켰다. 이어서 anti-solvent 결정화를 위해 8 ml의 에탄올을 첨가하였다. 30분 동안 교반 후 침전물을 17,383 g에서 3분 동안 원심 분리하여 수집하였다. 고순도를 위해 THF로 세척하여 잔존 할 수 있는 Estane을 제거하였다.

전처리 세척된 DXC-57 내 HMX의 결정화에서 핵형성 속도론(Nucleation kinetics)을 연구하는데 있어서 과포화도 계산이 필요하다. 이를 위해 추출용매 DMSO와 결정화 반응매 에탄올의 혼합액을 용매로 한, 전처리 세척된 DXC-57 내 HMX의 용해도 측정이 필요하였다<sup>[11,12]</sup>. 전처리 세척된 DXC-57을 DMSO와 에탄올의 혼합 용매에 2시간 인큐베이션 후 여과하고 여액을 동결 건조하였다. 한 번의 선 세척으로 대부분의 Estane이 제거되었으며 Estane의 <sup>1</sup>H-NMR peak는 거의 검출되지 않았다. 선 세척된 DXC-57에 남아있는 Estane의 분율이 1 %, 동결 건조된 질량의 99 %를 HMX로 가정하였다. 용매의 질량은 동결 건조에서 감소된 질량

과 동일하기 때문에 선 세척된 DXC-57로 포화된 용매 혼합액에서 HMX의 용해도를 결정할 수 있다.

DXC-59 1.0 g을 2 ml의 추출용매 DMSO 와 25 °C 에서 30분 동안 혼합하였다. 여과를 통해 용해되지 않은 HyTemp를 분리한 후, 반응매 에탄올을 4:1의 부피 비로 여과액에 첨가하였다. DXC-59의 DOA는 에탄올 과 잘 섞이므로, 에탄올에 의한 결정화 단계에서 HMX 가 유일한 침전물이 될 것으로 예상하였다. 30분 동안 incubation한 후 3분 동안 17,383 g에서 원심 분리한 후 침전물을 수집하고 에탄올로 추가 세척하여 남아 있을 DOA를 완전히 제거하였다.

#### 2.4 선 세척된 DXC-57에서 HMX의 Nucleation kinetics

선 세척된 DXC-57에 남아있는 Estane이 HMX의 nucleation kinetics에 미치는 영향을 연구하기 위해 에탄올을 선 세척된 DXC-57로 포화된 DMSO 용액에 적가 하였다. 실험은 25 °C에서 수행하였다. FBRM(Focused Beam Reflectance Measurement, type G400, Mettler-Toledo)를 사용하여 핵 생성 시간과 결정의 수 농도를 결정하였다.

#### 2.5 분석

99 % 이상의 HMX의 순도는 <sup>1</sup>H-NMR 분광법<sup>[13]</sup>과 TGA(열중량분석)에 의해 확인하였다<sup>[14]</sup>. FE-SEM, XRD, FT-IR spectroscopy 법들을 결정 형태 분석에 사용하였다. TGA를 사용하여 획득한 HMX의 수율을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 DXC-57 및 DXC-59 구성 성분의 용해도

다양한 유기용매에서의 DXC-57과 DXC-59 구성성분들의 용해도를 Table 1에 요약하였다. DMSO 및 에탄올을 각각 HMX의 추출 및 결정화에 사용하였다. HMX와 Estane의 DMSO에서의 용해도와 DXC-57 내 HMX와 Estane의 구성비를 고려하면 Estane의 선세척을 사용하지 않으면 결정화 단계에서 Estane에 의한 non-β형 HMX 획득을 피할 수 없을 것으로 판단하였다. 따라서 THF를 Estane 선세척 용매로 선정하였다. DXC-59에 함유된 HyTemp 고분자는 DMSO에 용해되지 않으므로, DMSO를 사용한 HMX 추출과정에서 분리되어서 별도의 선세척 과정이 필요하지 않았다.

Table 1. Solubility of HMX, Estane, HyTemp, and DOA in organic solvents at 25 °C

Solvent	Components			
	HMX	Estane	HyTemp	DOA
DMSO	57 g / 100 g <sup>[11,12]</sup>	≥ 0.5 g/ml <sup>a</sup>	insoluble <sup>a</sup>	immiscible <sup>a</sup>
THF	≤ 0.01 g/ml <sup>a</sup>	≥ 0.5 g/ml <sup>a</sup>	n.d. <sup>b</sup>	n.d. <sup>b</sup>
Ethanol	≤ 0.01 g/ml <sup>a</sup>	insoluble <sup>a</sup>	insoluble <sup>a</sup>	miscible <sup>a</sup>
Acetone	2.8 g / 100 g <sup>[12]</sup>	≥ 0.5 g/ml <sup>a</sup>	insoluble <sup>a</sup>	miscible <sup>a</sup>

<sup>a</sup> determined in this study, <sup>b</sup> not determined

#### 3.2 Prewashed DXC-57에서 HMX 의 결정화

선 세척한 DXC-57에서 HMX의 nucleation kinetics를 연구하기 위해 다양한 비율의 DMSO 및 에탄올의 혼합용매에 선 세척한 DXC-57을 포화시켰다. HMX의 용해도는 Table 2에 나타나있다. 아래 식 (1)은 Table 2의 용해도 데이터를 혼합 용매 내 DMSO 질량분율의 함수로 피팅한 함수이다:

Table 2. Concentration<sup>a</sup> of HMX at 25 °C

Saturated with	Mass fraction of DMSO in the mixture of DMSO and ethanol			
	0.25	0.50	0.75	1.0
DXC-57 washed with THF	0.2	3.4	17.5	57.5

<sup>a</sup> The unit is g/100 g solvent. The solvent, the mixture of DMSO and ethanol, is saturated with prewashed DXC-57

$$C^* = e^{(-0.963 + 5.02x)} \quad (1)$$

여기서  $C^*$ 는 HMX의 용해도이고,  $x$ 는 혼합 용매 내 DMSO의 질량분율이다. Fig. 1은 Table 2의 실험 데이터와 solubility curve라 명명한 피팅함수(식 (1))를 보여준다. 핵 생성이 일어나는 시간을 FBRM probe를 사용하여 측정하였을 때, 그 때 혼합 용매 내 DMSO의 무게 비율을 계산할 수 있다. Fig. 1을 이용하여 그 DMSO의 무게 비율을 가지는 혼합용매에 존재하는

HMX의 content(Fig. 1의 점선)와 HMX의 용해도를 피팅함수에서 결정할 수 있다. 이들의 비율이 바로 과포화도가 된다. 핵생성이 지연될수록(반응매 에탄올의 비율이 증가, DMSO의 비율은 감소) 과포화도가 커지고 이로 인해 안정한  $\beta$ -HMX 생성 확률이 저하된다.

결정화에서 에탄올을 적가하는 동안 결정의 수 농도 변화를 FBRM probe를 사용하여 측정하였으며, 그 결과가 Fig. 2에 나와있다. 갑작스런 수농도의 증가 시점이 핵생성 시점이다.  $V_{EOH}$ (ml)가 핵 생성 시간까지 첨가된 에탄올의 부피인 경우, 그 시점에서  $X$ 는 아래의 식에 의해 계산된다.

$$X = \frac{1.1 \times 4}{1.1 \times 4 + 0.789 V_{EOH}} \quad (2)$$

여기서 1.1 및 0.789는 25 °C에서의 DMSO 밀도<sup>[15]</sup>와 20 °C에서의 에탄올의 밀도이다<sup>[16]</sup>. 25 °C와 20 °C의 에탄올 밀도는 동일한 것으로 가정하였다. 과포화도( $S$ )는 다음과 같이 정의되었다.

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (3)$$

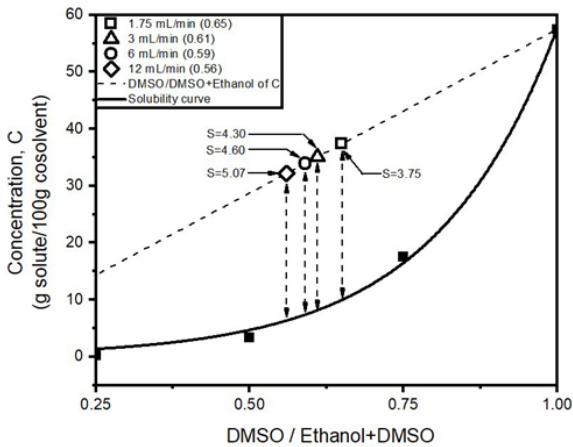


Fig. 1. Solubility curve of HMX in the mixture of DMSO and ethanol saturated with prewashed DXC-57(see Eq. (1)). The dotted line represents  $C$  in Eq. (4) while  $X$  and  $S$  in Eqs. (2) and (3), respectively are shown beside the flow rate and depicted on the dotted line

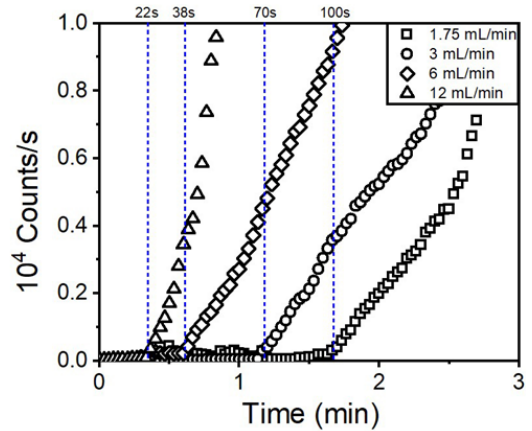


Fig. 2. Number concentrations of the crystals. Nucleation time at each flow rate of ethanol is indicated with a dotted vertical line

여기에서  $C$ 는 용매 혼합물 내 HMX의 함량이다. 식 (3)에서  $C$ 는 식 (4)에 의해 결정된다.

$$C = 57.5X \quad (4)$$

57.5는 선 세척된 DXC-57로 포화될 때 DMSO에서 HMX의 용해도이다(Table 2 참조). Table 3은 핵 생성 시간,  $V_{EOH}$ ,  $X$  및  $S$ 를 요약한 것이다.

Table 3. Parameters of the nucleation kinetics estimated for the anti-solvent crystallization of HMX

Flow rate of ethanol (ml/min)	$t_{nuc}$ (s) <sup>b</sup>	$V_{EOH}$ (ml) <sup>c</sup>	$X$ <sup>d</sup>	$S$ <sup>e</sup>
1.75	100	2.92	0.65	3.75
3.0	70	3.5	0.61	4.3
6.0	38	3.8	0.59	4.6
12.0	22	4.4	0.56	5.07

<sup>a</sup> performed with the DMSO solution saturated with prewashed DXC-57

<sup>b</sup>  $t_{nuc}$  denotes the nucleation time

<sup>c</sup>  $V_{EOH}$  denotes the volume of ethanol added up until  $t_{nuc}$

<sup>d</sup>  $X$  is the mass fraction of DMSO in the solvent mixture at  $t_{nuc}$ , as calculated from Eq. (2)

<sup>e</sup>  $S$  is the degree of supersaturation and was calculated from Eq. (3)

Table 3의  $t_{mc}$ 는 Fig. 2에 표기된 갑작스러운 결정 수농도의 증가 시점이다. 해당하는 에탄올 가입속도를 곱하면 가입된 에탄올의 부피( $V_{EtOH}$ )가 계산된다. 에탄올과 DMSO의 밀도를 사용하여 혼합 용매 내 DMSO의 질량분율( $X$ )을 계산한다. 이 질량분율에 해당하는 HMX의 함량(식 (3), (4)의  $C$ )과 용해도(식 (1)의  $C^*$ )를 계산한다. 이런 결과들이 Fig. 1에 각 에탄올 가입속도별로 표시되어있다. 실험에서 사용된 1.75-12.0 ml/min의 에탄올 가입 속도에서 과포화도는 6.26보다 작았으므로  $\beta$ 형태의 HMX 결정이 형성될 것을 예상할 수 있었다.

### 3.3 DXC-57에서 회수한 HMX의 characterization

Fig. 3은 DXC-57에서 회수된 HMX 입자의 XRD pattern(Fig. 3(A))은  $\beta$ -HMX 결정의 XRD pattern(Fig. 3(C))과 일치하였다. Fig. 4에 보여진 FE-SEM 분석 결과도 모든 에탄올 가입속도에서 prism 형태의  $\beta$ -HMX 결정을 획득하였음을 보여주고 있다. 에탄올 가입속도의 증가는 핵생성 시점에서의 과포화도를 증가시키게 된다. THF에 의한 DXC-57의 선 세척은 Estane을 상당량 제거함으로, Estane에 의한 핵 생성 지연효과가 크게 감소하여, 12.0 ml/min에서도 과포화도 값은 6.26에 크게 미치지 못하였다. 안정적으로  $\beta$ -HMX의 형성을 가능하게 하였음을 알 수 있다. 이전 연구에서는 선 세척없이 DXC-57의 DMSO용액을 결정화에 사용할 경우 3.0 ml/min 에탄올 가입 속도에서 과포화도 값이 6.62로  $\beta$ -HMX 결정 형성에 실패하였다. 이전 연구와 좀 더 비교하면, 공통적으로 사용된 1.75 ml/min와 3.0 ml/min의 에탄올 가입속도에서 순수한 HMX는 3.07, 3.45의 과포화도를 보인 반면, 선 세척없는 DXC-57은 6.26, 6.62의 과포화도를 보였다<sup>[10]</sup>. 선 세척된 DXC-57은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 3.75, 4.30의 과포화도를 보였다. 따라서 1회 THF에 의한 세척만으로도 1.75-12.0 ml/min의 에탄올 가입속도에서 안정적인  $\beta$ -HMX 결정 생성을 가능하게 하였다. Fig. 5는 획득한 HMX의 FT-IR 분석 결과이다. non- $\beta$  HMX의 특징인  $700\text{ cm}^{-1}$ 와  $750\text{ cm}^{-1}$  사이 transmittance band의 부재는 획득한 HMX 결정이  $\beta$ -형임을 알려주고 있다<sup>[17,18]</sup>.

Fig. 6은 회수된 HMX 입자의 열중량 분석 결과이다. Fig. 6(A)는 선 세척 후 DXC-57로부터 회수한 HMX의 순도가 99 % 이상이라는 것을 확인시켜주고 있다. Fig. 7은 HMX 회수 전후의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 보여주고 있다. DXC-57의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼은 참고문헌

<sup>[10]</sup>을 참조하기 바란다. 복합화약에 함유된 Estane이나 HyTemp/DOA의 비율이 1 %로 감소하더라도  $^1\text{H-NMR}$  spectra에서 관찰되도록 농축시료를 준비하여 분석하였다. 따라서 Fig. 7(A)의 선 세척된 DXC-57로부터 회수한 HMX 시료의 분석에서 Estane에 해당하는 peak가 (7.34 ppm, 7.07 ppm, 4.04 ppm, 2.22 ppm 및 1.59 ppm 부근의 peak) 관찰되지 않으므로 회수된 HMX의 순도가 99 % 이상이라는 것을 확인시켜주고 있다.

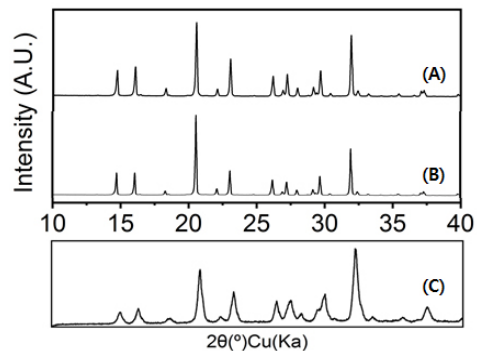


Fig. 3. XRD patterns of (A) the HMX recovered from DXC-57, (B) the HMX recovered from DXC-59, and (C) the pure  $\beta$ -HMX<sup>[19-21]</sup>

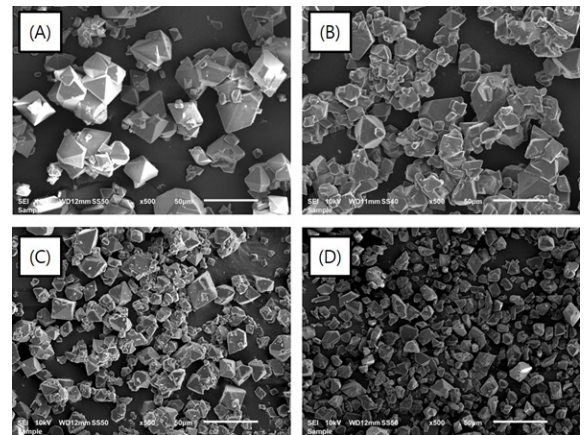


Fig. 4. SEM images of the HMX crystals recovered from DXC-57 at the following flow rate of ethanol: (A) 1.75; (B) 3.0; (C) 6.0; and (D) 12.0 ml/min. The prism morphology, which is a characteristic of  $\beta$ -form HMX, is clearly seen in all the images. The white bars in all panels denote 50  $\mu\text{m}$

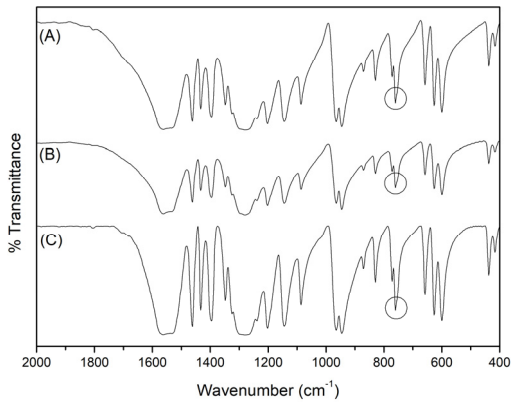


Fig. 5. FT-IR spectra of (A) the  $\beta$ -HMX supplied by ADD, (B) the HMX recovered from DXC-57, and (C) the HMX recovered from DXC-59. There is no transmittance band between  $700\text{ cm}^{-1}$  and  $750\text{ cm}^{-1}$

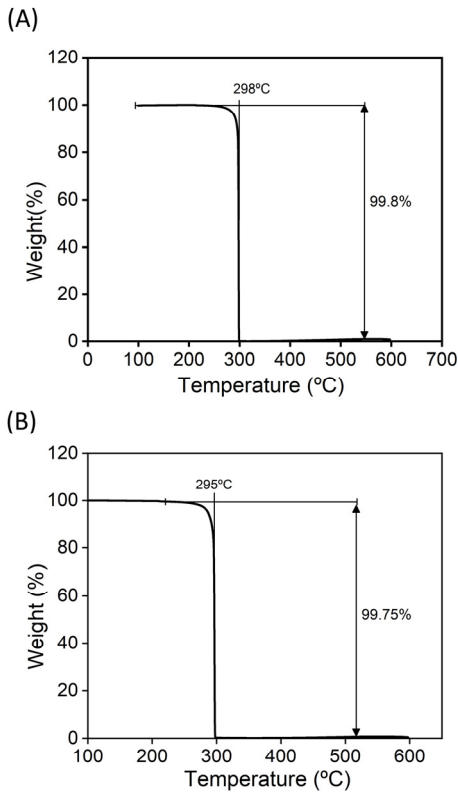


Fig. 6. TGA results of (A) the HMX recovered from prewashed DXC-57 and (B) the HMX recovered from DXC-59

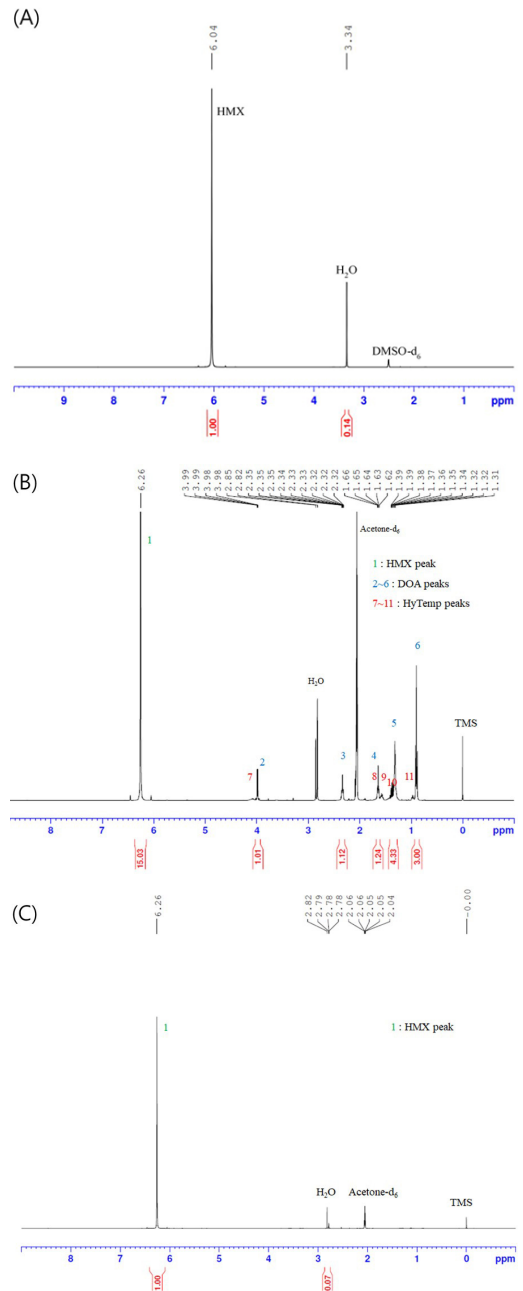


Fig. 7.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (A) HMX recovered from prewashed DXC-57, (B) DXC-59, and (C) HMX recovered from DXC-59. The samples contain: (A) 0.1 g of the recovered HMX in 1 ml of  $\text{DMSO-d}_6$ , (B) 0.3 g DXC-59 in 1 ml of  $\text{acetone-d}_6$ , and (C) 0.3 of the recovered HMX in 1 ml of  $\text{acetone-d}_6$

3.4 DXC-59에서 회수한 HMX의 characterization

Table 1에서 보여주는 것처럼 DXC-59의 HyTemp는 DMSO에 용해되지 않는다. 따라서 DMSO에 의한 추출과정에서 HyTemp는 분리된다. DOA는 반응매인 에탄올과 섞이므로 결정화 단계에서 침전되지 않는다. 따라서 DXC-57에서 필요했던 선처리 단계가 필요하지 않았다. 추출과 결정화 그리고 최종 에탄올에 의한 세척 후 획득한 HMX 입자의 결정형을 알아내기 위해 XRD, SEM, FT-IR 분석을 수행하였다. Fig. 3(B), 5(C), 8에 나와 있는 XRD pattern, SEM image 그리고 FT-IR spectrum은 DXC-59에서 β-HMX를 회수하였음을 보여주고 있다. Fig. 6(B)의 열중량 분석 결과는 DXC-59에서 회수된 β-HMX의 순도가 99 % 이상임을 보여주고 있다. DXC-59에 함유된 HyTemp 및 DOA의 특징적인 <sup>1</sup>H-NMR peak들을 관찰하기 위해 1 ml의 아세톤-d<sub>6</sub>에 0.3 g 시료를 가입하여 만든 농축시료를 사용하였다(Fig. 7(B) 참조). 같은 비율의 농축 시료를 회수한 HMX로 제조하여 분석한 결과 HyTemp 및 DOA의 특징적인 peak들이 관찰되지 않았다 (Figs. 7(B) & 7(C) 비교). DXC-59로부터 순도 99 % 이상의 β-HMX 회수를 보여주는 부가적인 결과이다. Fig. 9는 사전 세척된 DXC-57 및 DXC-59에서 HMX를 회수하기 위한 공정을 요약하였다. 세척 및 여과 단계에서의 손실로 인해 DXC-57 및 DXC-59로부터 HMX의 수율은 각각 91.4±0.9 %, 91.1±1.1 % 이었다.

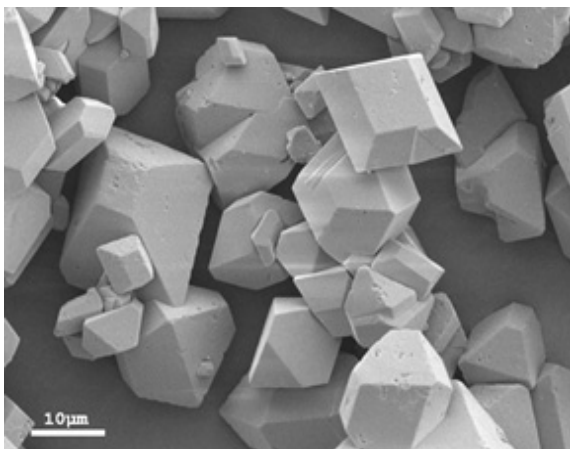


Fig. 8. SEM image of the HMX recovered from DXC-59. The image depicts the morphology of a prism. The white bar in the panel denotes 10 μm

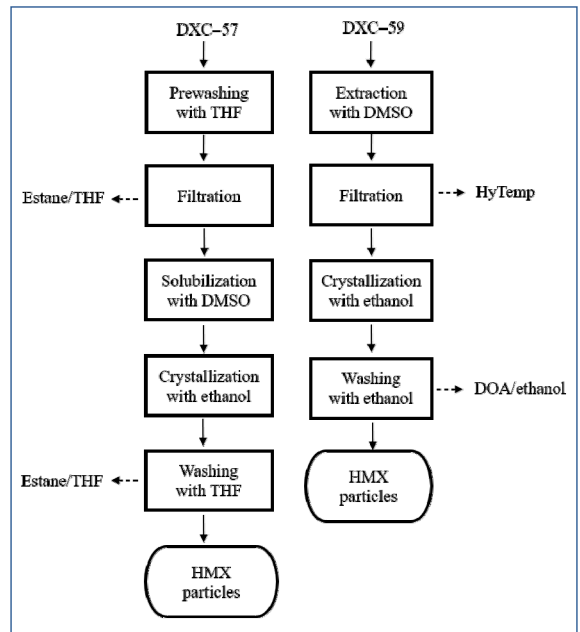


Fig. 9. Flowchart of HMX recovery from prewashed DXC-57 and DXC-59.

4. 결론

압축형 복합화약 DXC-57은 THF를 이용한 1회 선 세척 후 DMSO로 추출하고 에탄올로 결정화 단계를 통해 β-HMX를 회수하였다. DXC-59의 경우에는 선 세척 과정 없이 DMSO에 의한 추출과정에서 polymer binder인 HyTemp가 분리되었으며, 에탄올 결정화 단계를 거치면서 β-HMX를 회수하였다. 순도는 99 % 이상, HMX의 회수 수율은 DXC-57의 경우 91.4±0.9 %, DXC-59 경우 91.1±1.1 % 이었다.

후 기

본 논문은 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

[1] J. Shim, H. Kim, K. Lee, J. Kim, "A Study on the

- Nonlinear Viscoelastic Properties of PBXs,” KIMST Annual Conference Proceedings, Vol. 7, No. 2, pp. 100-108, 2004.
- [2] J. Wilkinson and D. Watt, “Review of Demilitarisation and Disposal Techniques for Munitions and Related Materials,” MSIAC/NATO/PfP Editor, Report L-118, 2006.
- [3] S. Hloch, H. Tozan, M. Yagimli, J. Valíček and K. Rokosz, “Using Waterjet in Reverse Logistic Operations in Discarded Munitions Processing,” Technical Gazette, Vol. 18, No. 2, pp. 267-271, 2011.
- [4] J. B. Morris, “Separation of RDX from Composition B Via a Supercritical Fluid Extraction Process,” DTIC Document, 1997.
- [5] C. Ferreira, J. Ribeiro, R. Mendes and F. Freire, “Life-Cycle Assessment of Ammunition Demilitarization in a Static Kiln,” Propellants, Explosives Pyrotechnics, Vol. 38, No. 2, pp. 296-302, 2013.
- [6] K. B. Arcuri, D. A. Goetsch, S. J. Schmit, R. M. Smith and P. Miller, “Recovery of TNT and RDX from Bulk Composition B Explosives,” US Patents, 7,423,187 B1, 2008.
- [7] C. A. Myler, W. M. Bradshaw and M. G. Cosmos, “Use of Waste Energetic Materials as a Fuel Supplement in Utility Boilers,” Journal of Hazardous Materials, Vol. 26, No. 3, pp. 333-342, 1991.
- [8] C. Kim, B. Lee, Y. Lee and H. Kim, “Solvent Effect on Particle Morphology in Recrystallization of HMX(cyclotetramethylenetetranitramine) using Supercritical Carbon Dioxide as Antisolvent,” Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 26, No. 4, pp. 1125-1129, 2009.
- [9] H. Kim, and B. Park, “Characteristics of the Insensitive Pressed Plastic Bonded Explosive,” Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 24, No. 4, pp. 217-220, 1999.
- [10] D. Kim, H. Kim, E. Huh, S. Park, C.-H. Lee, I.-S. Ahn, K.-K. Koo and K. D. Lee, “Effect of a Polymer Binder on the Extraction and Crystallization-based Recovery of HMX from Polymer-Bonded Explosives,” Journal of Industrial Engineering Chemistry, Vol. 79, pp. 124-130, 2019.
- [11] J. W. Lewicki, “Separation of RDX and HMX,” US Patents, 4,767,854, 1988.
- [12] M. E. Sitzmann, S. Foti and C. C. Misener, “Solubilities of High Explosives: Removal of High Explosive Fillers from Munitions by Chemical Dissolution,” Report NOLTR 73-186, Naval Ordnance Lab, White Oak, MD, USA, 1973.
- [13] M. Szala and L. Szymańczyk, “Analysis of Common Explosives in Different Solvents by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,” Central European Journal of Energetic Materials, Vol. 11, No. 1, pp. 129-142, 2014.
- [14] E. C. Mattos, M. F. Diniz, N. M. Nakamura and R. d. C. L. Dutra, “Determination of Polymer Content in Energetic Materials by FT-IR,” Journal of Aerospace Technology and Management, Vol. 1, No. 2, pp. 167-175, 2009.
- [15] R. LeBel and D. Goring, “Density, Viscosity, Refractive Index, and Hygroscopicity of Mixtures of Water and Dimethyl Sulfoxide,” Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 7, No. 1, pp. 100-101, 1962.
- [16] P. Petong, R. Pottel and U. Kaatze, “Water-Ethanol Mixtures at Different Compositions and Temperatures. A Dielectric Relaxation Study,” Journal of Physical Chemistry A, Vol. 104, No. 32, pp. 7420-7428, 2000.
- [17] S. Kim, B. Lee, B. Lee, H. Kim, H. Kim and Y. Lee, “Recrystallization of Cyclotetramethylene Tetranitramine(HMX) Using Gas Anti-Solvent(GAS) Process,” Journal of Supercritical Fluids, Vol. 59, pp. 108-116, 2011.
- [18] B. Lee, S. Kim, B. Lee, H. Kim, H. Kim and Y. Lee, “Preparation of Micronized  $\beta$ -HMX Using Supercritical Carbon Dioxide as Antisolvent,” Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 50, No. 15, pp. 9107-9115, 2011.
- [19] H. H. Cady, A. C. Larson and D. T. Cromer, “The Crystal Structure of  $\alpha$ -HMX and a Refinement of the Structure of  $\beta$ -HMX,” Acta Crystallographica, Vol. 16, No. 7, pp. 617-623, 1963.
- [20] P. Main, R. E. Cobblestick, and R. W. H. Small,



“Structure of the Fourth Form of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane( $\gamma$ -HMX),  $2C_4H_8N_8O_8 \cdot 0.5 H_2O$ ,” *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* Vol. 41, No. 9, pp. 1351-1354, 1985.

[21] R. E. Cobble Dick and R. W. H. Small, “The Crystal Structure of the  $\delta$ -form of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane( $\delta$ -HMX),” *Acta Crystallographica Section B: Vol. 30, No. 8*, pp. 1918-1922, 1974.