

폐 2,4,6-trinitrotoluene의 환경 친화적 연소처리공정 개발

김태호¹, 안일호², 김종민^{3,*}

¹동아대학교 융합과학기술학과
49315 부산광역시 사하구 낙동대로 550번길 37
²풍산 안강사업장 공무팀
38026 경상북도 경주시 안강읍 호국로 2606-10
³동아대학교 화학공학과
49315 부산광역시 사하구 낙동대로 550번길 37

(2021년 7월 12일 접수; 2021년 8월 24일 수정본 접수; 2021년 8월 24일 채택)

Development of Eco-friendly Combustion Process for Waste 2,4,6-trinitrotoluene

Tae Ho Kim¹, Il Ho An², and Jong Min Kim^{3,*}

¹Department of Converging Science and Technology, Dong-A University
37, Nakdong-daero 550bean-gil, Saha-gu, Busan 49315, Korea
²Department of Engineering Section, Poongsan Angang Plant
2606-10, Hoguk-ro, Angang-eup, Gyeongju-si, Gyeongsangbuk-do 38026, Korea
³Department of Chemical Engineering, Dong-A University
37, Nakdong-daero 550bean-gil, Saha-gu, Busan 49315, Korea

(Received for review July 12, 2021; Revision received August 24, 2021; Accepted August 24, 2021)

요 약

본 연구에서는 폐 2,4,6-트리나이트로톨루엔(2, 4, 6-trinitrotoluene, TNT)의 친환경 연소처리 공정을 개발하고, 이를 이용한 연소조건 최적화를 통한 연소 잔유물 중 유기물 최소화에 대한 기초연구의 데이터를 제시하였다. TNT는 자체적으로 완전연소가 어려운 물질로 외부에서 열을 가해주는 조건인 버너의 가열시간 변화, 추진제(가연물)와 혼합하여 소각, 연소 후 잔유물에 대한 2차 고온처리의 방법으로 실시하였다. 실험결과 잔유물 내 유기물 함량 감소를 확인하였으며, 각 방법별 최소 7~10%의 유기물 함량을 나타내었다. 최적의 연소시간 조건에서 폐TNT의 연소 잔유물 중 유기물 함량은 1차 소각로만 사용한 경우 9% 수준을 보였으며, 동시에 폐가스의 환경친화성도 폐가스 실시간 분석에서 확인 되었다. 1차 소각이후 소각 잔유물을 외부의 전기로를 이용하여 추가적으로 고온처리 처리할 경우 유기물 함량을 2% 정도 추가적으로 감소시킬 수 있었다. 추진제가 포함된 연소공정에서는 추진제 함량에 따른 잔유물 중 유기물의 함량 감소가 가능성이 나타나 다양한 TNT 폐기물을 처리할 수 있음을 알 수 있었다. 폐기물관리법에서 소각 후 잔유물 내 유기물 함량 15% 미만을 충족하는 수치이다.

주제어 : 트리나이트로톨루엔, 연소처리공정, 유기물 함량, 친환경적 폐기처리

Abstract : In this study, an eco-friendly combustion process of waste 2,4,6-trinitrotoluene (TNT: 2,4,6-trinitrotoluene) was developed, and fundamental data for the quantity of the organic matter in the final combustion residues is presented. Because complete combustion of TNT is not possible theoretically, the combustion process was optimized to reduce organic matter content in the combustion residue by performing measures such as heating time changes, addition of propellant material, and after treatment using a high-temp electrical furnace. From the results, it was confirmed that the organic matter content in the residue could be decreased to 7~10% with each method. The quantity of the organic matter could be minimized by optimizing the combustion conditions of the process. With only a combustion time increase, the amount of organic matter in the combustion residues was measured at about 9 wt%. The environmental friendliness of the final exhaust gas was also confirmed by real time gas component analyses. In addition, the organic contents could be reduced by a further 2 wt% by applying an additional heat treatment using an external electric furnace after the first incineration treatment. In the combustion process of propellant added

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmkim3@dau.ac.kr; Tel: +82-51-200-7729; Fax: +82-51-200-2228

doi: 10.7464/ksct.2021.27.3.247 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.

waste TNT, it was found that various TNT wastes could be treated using the same eco-friendly protocols because the organic content in the residue decreased in accordance with the amount of propellant. The amount of the organic matter content produced by all these methods fulfilled the requirements under the Waste Management Act.

Keywords : Trinitrotoluene, Combustion disposal process, Organic content, Eco-friendly disposal

1. 서 론

산업의 발달로 생활의 편의성은 높아졌지만 많은 폐기물이 발생되고 있으며, 이로 인한 지구 온난화, 생태계 파괴 등 환경 오염관련 위기적인 문제점들이 발생하고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서는 다양한 산업 폐기물에 대한 과학적이고 체계적인 관리가 필요하다.

산업현장 및 일반 가정에서 발생하는 폐기물은 환경법규 강화에 따른 친환경처리 시설 설치 및 처리, 분리수거 활성화를 통한 재활용 등 폐기물 관리에 노력을 기울이고 있지만, 건설 및 군사용 폭약의 폐기처리는 물질 자체가 가지고 있는 위험성으로 인하여 일반적인 친환경처리 시설에서의 폐기처리가 쉽지 않아 야외에서 소각 또는 기폭 등의 방법으로 폐기처리하고 있다.

소각과 기폭을 이용한 폭약물 폐기처리시에는 잔유물에 의한 토양오염 및 유해가스 대기배출에 의한 대기오염 등 환경오염이 지속적으로 발생하며, 이로 인하여 폭약의 폐기처리는 환경문제 관리대상의 사각지대에 놓여 있다[1-2].

폭약의 주원료로 많이 이용되는 2,4,6-트리나이트로톨루엔은 나이트로계 방향족 화합물로 구조적으로 난분해성 물질일 뿐만 아니라 독성이 강하여 자연계로 방출될 경우 인간 및 생태계에 악영향을 준다. 또한 발암성 및 돌연변이 유발 물질로서 심각한 위해성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있으며, 자연분해되는 경우 토양의 미생물 및 생물체에 의하여 장기간에 걸쳐 천천히 생태계 및 인간의 건강에 영향을 주게 되어 반드시 친환경 처리가 필요한 물질이다[3-6].

TNT는 합성후 일반적인 조건에서 일정기간이 지나면 그 안정성과 성능이 변하는 물질로서[7] 특정기간이 지난 후에는 작업의 목표에 타당한 결과를 보증하기 힘들기 때문에 폐기하여야 하는 문제점도 가지고 있다. 이러한 TNT의 특성으로 인하여 현재 국내에서만 처리되어야 할 폐 TNT가 수만톤에 해당하기 때문에 처리가능한 용량은 처리방법의 결정에 있어서 중요한 고려요소이다[8].

사용이 불가한 TNT의 폐기 방법으로는 매립법 및 재래식 소각법, 소각 대체 기술로 detoxification process, 생물학적 방법, 고도 산화방법 등이 있다[9-11]. 매립법의 경우 독성이 그대로 토지나 지하수로 스며들어 주변 생태계로 여과없이 전파되어 현재는 중단된 방법이지만, 이 경우 처리할 수 있는 량의 제한이 크지 않은 장점도 있다. 재래식 소각법은 잔유물의 처리 및 유해가스 대기 배출 등의 문제가 있으며, 소각 대체 공정의 경우 처리비용, 처리능력, 폐수발생 등의 후처리 문제로 인해 연구는 진행 되었으나 상용화는 진행되지 않았다[9-11]. 생물학적 방법은 주로 토양오염 방지를 위해 사용이 되는데[6],

그 처리 용량이 생물자원의 존재에 의존하여 대량 처리에는 한계가 있다. 따라서 온전한 처리를 위해서는 대기, 수질, 토양오염 등의 문제점을 최소화 하면서도 어느 정도 대량처리가 가능하여야 한다.

연소처리 방법은 대용량 처리 가능성 때문에 최근에도 내폭형 회전식 소각로(rotary kiln)가 개발되어 운영되고 있는데, 대부분 금속부품 내 화약이 충전된 20 mm 이하의 소구경 탄약 폐기처리에 이용되며, TNT와 같은 분말 상태의 화약은 처리하지 않는다. 회전식 소각로를 이용한 방법은 벌크탄약을 처리하기 위해서 주로 사용되지만 처리가 지속됨에 따라 내부온도 상승에 따른 소각로 내부의 변형이 문제시 되고 있다[12-14].

소각로에서 TNT 연소처리 후 발생하는 잔유물은 유기물을 포함하고 있어 폐자원으로서 사용이 어려우며, 유기물 함량이 15% 이상일 경우에는 토양매립의 처리도 어려워 환경적인 문제가 발생될 수 있다[21].

본 연구에서는 TNT 관련 친환경 대용량 연소처리 공정을 개발하고자 한다. 연소처리 공정은 대기오염과 관련된 배기가스의 배출은 있지만, 수처리공정과는 다르게 직접적인 수계오염 물질은 배출하지 않는 장점이 있다. 따라서, 추가적인 환경영향을 줄이기 위해서는 연소처리과정에서 배출되는 배출가스의 무해성과 연소 잔유물의 유기물 함량의 최소화가 요구되며, 이를 위해서는 배출가스 무해처리 공정[15-16] 및 위해성을 기준으로 하는 연소공정 변수의 최적화 또한 필요하다. 본 연구에서는 폐TNT 연소조건을 내부 버너 가열시간 변화, 잔유물을 별도 설비인 전기로에서의 추가 고온처리, 가연물(화약) 혼합(다양한 TNT혼합 폐기물 처리위해)조건에서의 소각 등에 따른 잔유물 내의 유기물 함량 변화를 추적하여 본 연소공정의 폐 TNT처리에 있어서 유용성을 제안하고자 한다.

2. 화약 연소처리의 이론

폭약의 폭발과 연료의 연소는 모두 산소에 의한 산화반응이지만, 산소의 공급 방법에 있어서는 근본적으로 다른점이 있다. 즉, 연료를 연소시킬 때에는 피연물에 외부에서 산소나 공기를 공급하지만, 폭약은 폭약을 형성하고 있는 물질 자체내에서 산소를 공급한다. 이와 같이 제5류 위험물 자기반응성 물질인 폭약은 자체 내에 산소를 함유하고 있어 공기 중의 산소를 필요로 하지 않는 자기연소(self combustion)의 형태를 가지고 있다[17].

폭약이 폭발할 때에는 구성 원소간의 화학 결합은 급격하게 끊어지고 재형성된다. 이 과정에서 구성 원소들은 열역학적으로 가장 안정한 산화물을 형성하려 한다. 하지만 대부분의 폭약에 포함되어 있는 산소는 다른 원소들과 반응해 가장 안정한

Table 1. Oxygen balance values of some well-known explosives

Materials	Chemical formula	Oxygen balance [%]
Ammonium nitrate	NH ₄ NO ₃	+19.99
Nitroglycerine	C ₃ H ₅ (NO ₃) ₃	+3.52
Lead Azide	Pb(N ₃) ₂	-5.49
RDX	(O ₂ NNCH ₂) ₃	-21.61
Nitroguanidine	(NH ₂) ₂ CNNO ₂	-30.75
TNT	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ CH ₃	-73.96

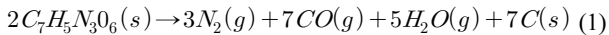
Table 2. Physical properties of TNT

Property	TNT	Unit
Density	1654	kg m ⁻³
Heat capacity	1077.89	Jk g ⁻¹ K ⁻¹
Molecular	0.227	kg mol ⁻¹
Melting point	353	K
Latent heat of melting	22295	J mol ⁻¹

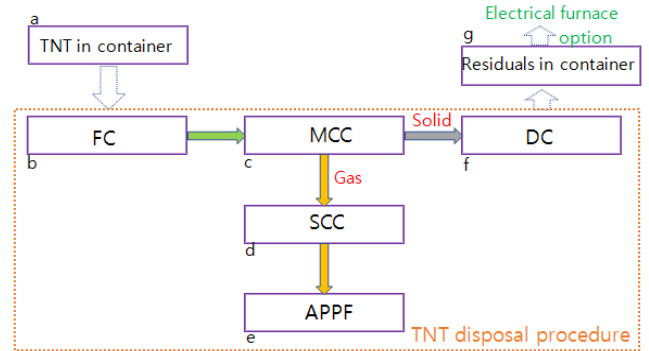
산화물을 형성하기에는 양적으로 부족하다. 이를 정량적으로 표시하기 위해, 질소를 제외한 다른 구성원소들과 반응해 가장 안정한 산화물을 형성하기 위해 필요한 산소의 양을 기준으로 폭약에 포함된 산소의 과부족을 나타낸 것을 산소평형(oxygen balance, OB)이라 하며, 기본적으로 질량 1 g당의 산소질량으로 표기하지만, % 단위의 표기도 사용한다[18]. Table 1에 대표적인 폭약의 산소평형 값을 나타내었다[19].

Table 1에서 알 수 있듯이 TNT의 경우 다른 폭약에 비해 산소 평형값이 약 -74%로 매우 낮은 음의 값을 가지고 있기 때문에 연소시 물질 자체에 산소가 부족하여 완전연소가 될 수 없는 조건이므로 소각이후 잔유물내의 유기물 함량이 높게 된다 [20]. TNT의 물리적 특성은 Table 2에 나타내었다.

TNT와 polynitro organic compounds의 열분해에 대해 많은 연구가 진행되었으나, 온도와 압력의 의존성에 대한 이론은 충분하지 않다[21]. 일반적으로 TNT의 분해반응은 155 ~ 285 °C에서 진행되며[22], Kistiakowsky-Wilson rules에 의해 반응식을 살펴보면 산소 과부족량이 -40% 이하인 경우에는 분해반응시 탄소(C)원자는 일산화탄소(CO)가 되며, 수소(H) 원자는 물(H₂O)로 생성되며, 질소원자(N)는 질소(N₂)로 생성된다. TNT는 산소 과부족량이 -74%로 완전분해 가정한 반응식은 다음과 같다[23].



이와 같이 TNT의 반응생성물에서는 탄소(C)와 일산화탄소(CO)가 생성되는 불완전연소를 하며, 완전연소를 위해서는 추가적으로 산소를 공급하여 반응시켜야 한다[24]. TNT의 연소 혹은 폭발공정에서는 일반적으로 대상 TNT의 모든 질량이 분해되지 않고 분해중간체 또한 존재하기 때문에 이러한 함량에 대한 정보로 유기물 함량을 사용하며, 국내에서는 자연매설을 위한 유기물 함량 15% 미만을 요구한다[25]. 그러나 일반적 연



FC: Feeding Conveyor, MCC: Main Combustion Chamber, SCC: Secondly Combustion Chamber, APPF: Air Pollution Prevention Facility, DC: Discharging Conveyor

Figure 1. Flow diagram of waste-TNT disposal procedure.

소처리 공정에서 완전연소를 이루기 위해서는 충분한 산소의 공급과 더불어 많은 연료와 장기간의 처리시간이 필요하여 경제적인 대량 처리가 불가능하며, 폐가스의 위험성도 여전히 존재한다. 따라서 경제성 있는 폐TNT의 처리를 위해서는 연소공정을 최적화하고 폐가스처리를 친환경적으로 할 수 있는 연소/후처리 공정의 개발 및 최적화가 필요하다.

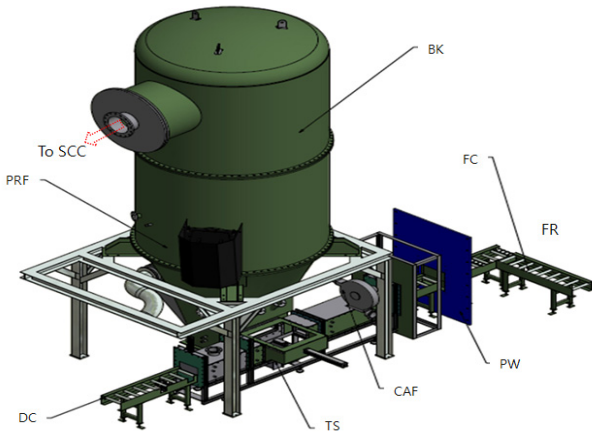
3. 실험

3.1. 시료 및 소각장치 흐름도

본 연구에서는 (주)한화에서 제공받은 폐TNT를 이용하였으며, 폐TNT는 일반적인 환경에서 10년 이상 aging된 시료이다. 시료는 판상으로 겉보기 면적 약 6 cm² 두께 0.06 ~ 0.1 cm의 시료를 사용하였다. 친환경 연소처리를 위한 공정의 흐름도를 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1에서 폐TNT는 steel 재질의 용기(dimension: 600 × 250 × 100 mm³)에 1,300 g이 적재되어 FC를 통하여 주소각로(MCC)로 이동된다. 주소각로(높이: 6.5 m, 직경: 2.5 m)에서 소각된 폐TNT 잔유물은 컨베이어를 통하여 폐기처리 되는데, 본 연구에서는 잔유물의 유기물 함량을 더욱 감소시키기 위한 방법으로 1차 소각 잔유물을 상용 전기로에서 고온처리하여 2차 유기물 감량 또한 시도 하였다(a → b → c → f → g 경로). 주소각로에서 발생한 배기가스는 2차 소각로(SCC)와 APPF를 통하여 대기중으로 배출(a → b → c → d → e 경로) 된다. 2차 소각로에서는 주소각로에서 발생하는 TOC (total organic carbon) 및 일산화탄소(CO)를 공기(EAR: 1.05)를 공급하여 880 °C 온도로 연소시켜 이산화탄소(CO₂)로 배출한다. 2차 소각로는 높이 7.5 m × 직경 2.5 m이며, 내부에는 세라믹 섬유 단열재가 설치되어 있고, LNG를 사용하는 2개의 버너를 동시에 사용하는데(구경: 40 mm), 주소각로 사용전 1 h 정도 먼저 예열하여 사용한다.

2차 소각로에서 발생된 NO 등의 가스는 암모니아(NH₃)가 공급되는 SCR (selective catalytic reduction) 공정에 의하여 N₂ 등으로 최종 배출된다[26]. SCR 반응기의 크기는 높이 0.7 m × 길이 3 m × 폭 1 m이며, 사용한 촉매는 이산화타이타늄



PRF: Pressure Release Flap, DC: Discharging Conveyor, BK: Burn out Kiln, FC: Feeding Conveyor, FR: Feeding Room, PW: Protecting Wall, CAF: Combustion Air Fan, TS: Table Scale

Figure 2. A schematic diagram of primary incineration apparatus.

(TiO₂)과 오산화바나듐(V₂O₅)이고, 부피 0.65 m³로 가스의 흐름에 향류식으로 설치하였다. 내부온도 300 ~ 400 °C에서 암모니아(NH₃)를 공급하며, 가스 중의 NO의 농도에 따라 암모니아의 양이 선형적으로 자동 공급되도록 설계되어 있다. 이후 잔존 dust는 PTFE (polytetrafluoroethylene) 재질의 필터(filter)를 사용하여 포집하는데 필터는 배출가스에 향류식으로 배치하였다.

이해를 돕기 위한 주연소 소각로(주소각로) 상세를 Figure 2에 나타내었다. 주소각로는 취급하는 물질이 폭발이라는 특수성 때문에 사고발생시 피해 전이를 예방하기 위해 시설 외벽 및 내부 분리벽은 철근콘크리트 60 cm로 설계되었다.

소각시설과 분리된 공급실(FR)에서는 폐TNT 1,300 g을 계량하여 이송용 용기에 적재하고 컨베이어를 이용하여 소각로에 자동 공급하게 되는데, 소각로 투입전 table scale에 의해 적정량이 공급되는지 확인이 가능하며, 이상과압 발생시 압력 배출을 위해 플랩(flap)을 설치하였다.

주소각로 내부에서는 이송용 용기가 고정된 상태에서 LNG를 사용한 2개의 bunsen형 버너로(구경: 40 mm) 최고 1,375 °C까지 고온처리방식으로 소각하였다. 소각시 버너의 완전연소를 위해 LNG와 공기를 1:9.5의 비율로 공급하고, 공기는 블로워(10 m³ h⁻¹)를 통해 강제 공급된다. 과잉공기비(excess air ratio) 1.05로 5%의 과잉공기를 공급한다. 소각완료 후 용기는 회수 컨베이어를 이용하여 자동으로 공급실(feeding room)로 이동된다.

3.2. 시료분석 및 배기가스 분석

폐TNT는 최초 합성후 10 yr 이상이 경과 하였으므로, 시료의 특성을 평가하기 위하여 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Spectrum one, Perkin Elmer), Differential Scanning Calorimetry (DSC, DSC25, TA instruments) 등을 이용하여 폐TNT의 특성을 분석 하였고 비교를 위하여 합성 2 yr 이내의 fresh TNT의 상태도 측정하였다. 또한, 연소전후의 고체성분의 분석을 위하여 scanning electron microscopy energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS, JSM-6010LV, JEOL)를 사용하여 표

면 모폴로지와 성분분석을 실시하였다. 최종 배출되는 배기가스는 실시간으로 측정할 수 있는 가스분석기(Green line 9000, Eurotron, Italy)와 stack sampler (AST-MC, ASTEK, Korea)를 이용하여 연소공정 중 환경공단의 전문인력이 직접측정하여 배기가스의 정성/정량분석을 실시하였다.

3.3. 유기물 함량 분석

유기물 함량 분석은 표준화된 프로토콜을 이용하여 실시하였는데[27-28], 먼저 석영 재질의 증발접시를 전기로에서 600 ± 25 °C로 30 min 동안 가열하고, 데시케이터 안에서 식힌 후 사용하기 직전에 질량(W₁)을 측정하였다.

건조재로 실리카겔과 염화칼슘을 사용하고, 온도 105 ~ 110 °C로 4 h 동안 시료를 건조시킨후 상온상태로 냉각한 연소소각 시료 25 g을 채취하여 증발접시와 시료의 질량(W₂)을 측정하였다[27].

연소소각한 시료에 질산암모늄 용액(25%)을 넣고 서서히 가열하여 600 ± 25 °C의 전기로 안에서 3 h 동안 고온처리한 후, 데시케이터에 넣어 상온 상태로 냉각한 후 증발접시와 시료의 무게를 측정하여 연소소각 시료의 질량(W₃)을 측정하였다.

이렇게 측정한 W₁ ~ W₃값을 사용하여 유기물 함량을 Equation (2)에 따라 계산하였다[28].

$$\text{유기물 함량(\%)} = \frac{(W_2 - W_3)}{(W_2 - W_1)} \times 100 \quad (2)$$

여기서 W₁; 증발접시의 질량

W₂; 고온처리 전의 증발접시와 시료의 질량

W₃; 고온처리 후의 증발접시와 시료의 질량

3.4. 잔유물속 유기물 최소화 조건 연구

3.4.1. 버너 가열시간 변화에 따른 유기물 함량 변화

주소각로 내부 2개의 버너 가열 및 냉각 시간을 전체 100 s로 설정한 후, 가열시간을 50 ~ 80 s로 다르게 적용한 후, 나머지 시간은 잠열에 의한 화재 또는 폭발을 방지하기 위해 소각로 내부에서 방치한 후, 배출하여 가열시간에 따른 유기물 함량을 분석하였다.

3.4.2. 추진제 혼합 방법 및 양에 따른 유기물 함량 변화

부수적인 폐기물이 혼합된 TNT의 처리 가능성을 타진하기 위하여, 일반적 군사용으로 많이 사용하고 있는 추진제(propellant)함량과 분산상태에 따른 연소 잔유물의 유기물 함량 변화를 측정하였다. 주소각로 내부 2개의 버너 가열시간을 50 s로 하여 소각후, 폐TNT 하부에 추진제를 도포하거나, 폐TNT와 고르게 섞일 수 있도록 mixing하는 방법을 이용하였고, 폐TNT 100 g당 추진제의 양을 100 g에서 500 g까지 100 g 단위로 변화하여 실시하여 이에 따른 잔유물 중 유기물 함량을 측정하였다.

본 연구에 사용된 추진제는 나이트로 셀룰로오스(nitrocellulose, [C₆H₇(NO₂)₃O₅]_n)와 나이트로글리세린(nitroglycerin, C₃H₅N₃O₉)

을 주성분으로 주로 소구경탄용 추진제(propellant)에 사용되는 화약으로 (주)풍산 안강사업장으로부터 공급받았다.

3.4.3. 잔유물의 2차 전기로 처리에 따른 유기물 함량 변화

처리 공정과는 별도로 유기물의 함량을 더욱 낮게 배출시키기 위한 방법으로, 최종적으로 공정에서 배출된 잔유물을 상용의 전기 가열로를 이용하여 추가 열처리 공정을 실시하였다. 주의) 추가 열처리 공정은 본 연구의 처리공정 없이는 폭발의 위험성이 강하기 때문에 실시하지 않음이 바람직하다. 주소각로 내부 2개의 버너 가열시간을 80 s로 하여 발생하는 TNT 잔유물 50 g (TNT 1,300 g 소각시에 남는 잔유물의 질량)을 별도 설비인 전기로에서 550 °C에서 850 °C까지 100 °C 간격으로 각각 3 h 고온처리한 후, 각각의 처리온도에 따른 잔유물의 유기물 함량 분석을 실시하였다. 실험에 사용된 전기로(HQ-DMF-4.5, CORE TECH)는 히터용량 2,600 W, 사용 온도 범위는 10 ~ 1,000 °C, 내부는 세라믹 재질로 구성되어 있다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 시료분석

페TNT의 열적특성을 분석하기 위하여 DSC를 이용한 용점의 변화를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에는 fresh TNT의 측정결과 또한 비교를 위하여 나타내었다.

측정된 melting point는 fresh TNT와 10년 경과한 페TNT에서 80.59 °C로 동일하였고, 이는 잘 알려진 TNT의 melting point (80.35 °C)와 다소 차이가 있지만, 다소 빠르게 진행한 승온속도의(5 °C min⁻¹) 영향을 고려하면 유사한 값으로 사료된다. 열 퓨전과정과 melting에 따른 엔탈피의 변화는 다소 차이가 있는데 fresh TNT는 99.641 J g⁻¹ (22.168 kJ mol⁻¹)으로 측정되었고, 페TNT의 경우에는 87.659 J g⁻¹ (19.898 kJ mol⁻¹)으로 측정되었다. Acree Jr [29]의 정밀한 측정에 의하면 fusion과 melting에 의한 엔탈피변화는 98.8 J g⁻¹으로[29], 이는 fresh TNT와 유사한 값이지만, 승온속도의 차이를 감안하더라도 페TNT와는 상당한 차이를 보이고 있어, 페TNT의 열적특성이 변화하였음을 알 수 있다. FTIR을 이용한 분석에서는(data not shown), 이들 샘플의 뚜렷한 차이점이 없어 화학적 특성에는 큰 변화가 없음을 알 수 있었고, 따라서 이러한 용융 특성변화는 결정구조 혹은 밀도 등의 물리적 특성변화에 따른 영향이라

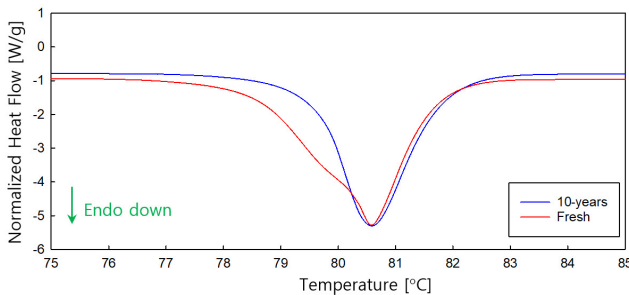


Figure 3. DSC spectra of fresh TNT (2 years after the production) and waste TNT (10 years after the production).

사료되며, 화학적 특성에는 큰 변화가 없으므로 페TNT 및 fresh TNT 모두 동일한 방법으로 소각 처리할 수 있음을 예상할 수 있었다.

4.2. 버너 가열시간 변화에 따른 유기물 함량 변화 및 배기 가스분석

소각로 내부 2개의 버너를 이용한 불꽃가열 및 냉각 시간을 100 s로 설정하고(공정자동화를 위한 고정값), 이중 가열시간을 50 ~ 80 s까지 10 s 단위로 변화를 준 경우, 버너의 가열시간에 따른 잔유물의 유기물 함량변화를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4는 10회의 측정을 실시한 후 평균값을 나타낸 것으로, error bar는 평균에서의 표준편차를 나타낸다.

버너 가열시간을 50 s로 하였을 경우에는 유기물 함량은 24.5%로 국내 폐기물 관리법에서 요구하는 15% 미만의 유기물 함량 기준을 초과하였으며, 가열시간이 70 s 이상일 경우에는 법적 기준치 15% 미만을 달성하였다. 버너 가열시간이 증가할수록 오차범위도 줄어드는 것을 확인하는데, 가열시간이 50 s일 경우 편차범위가 20% 수준이었지만, 80 s이었을 경우 3% 수준으로, 이 경우 재현성 있는 처리가 가능함을 알 수 있었으며 유기물 함량은 9% 수준에서 가능함을 알 수 있었다.

페TNT의 연소소각후의 특성에 대한 참고를 위한 SEM-EDS 분석 표면 모폴로지와 주성분 분석결과를(80 s 처리기준) Figure 5와 Table 3에 나타내었다.

소각처리전의 각각의 페TNT는 판상으로 구성되어 있지만 (Figure 5(a)), 소각로에 투입될 경우 처리질량이 크기 때문에 이러한 판상구조가 연속적인 층간구조로 중첩되어 쌓이게 된

Table 3. Element amount obtained by SEM-EDS

Elements	TNT [wt%]	Combustion Residual [wt%]
C	41.91	93.28
O	39.7	6.72
N	19.20	0

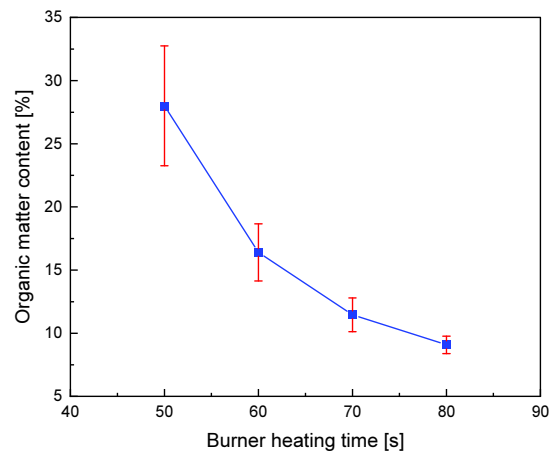


Figure 4. Organic matter content changes by the function of the heating times.

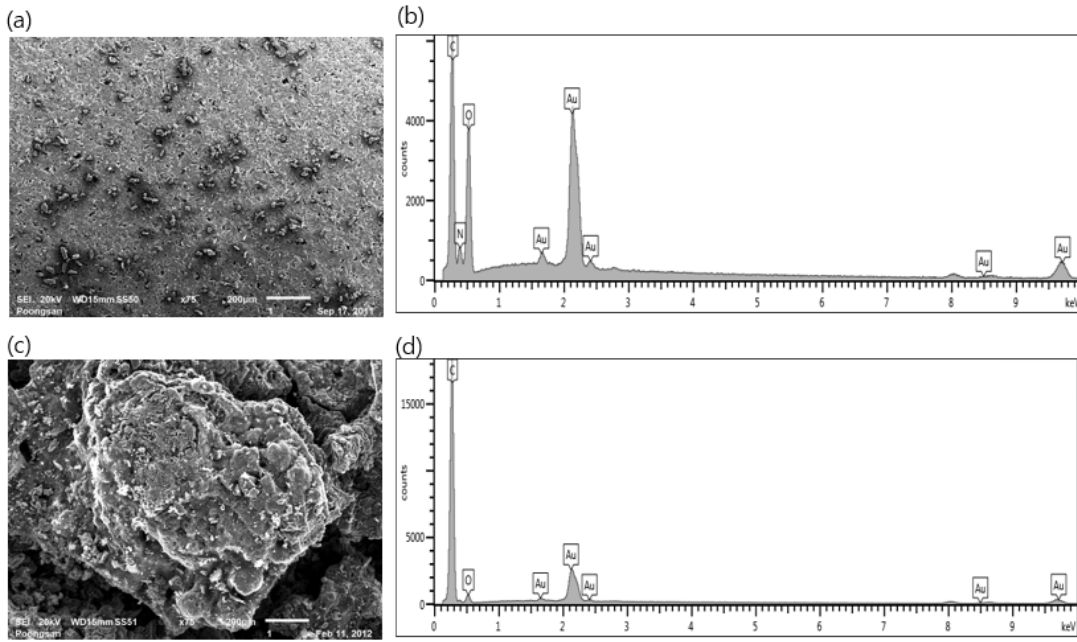


Figure 5. Surface morphology (a, c) and EDS spectra (b, d) changes by the combustion process. Waste TNT before the process (a, b) and combustion residue after the process (c, d).

Table 4. Some well-known harmful component analyses from the final exhaust gas

Metrics	Environmental standard	Measured value	Analysis method
Dust	20 mg Sm ⁻³	0.9	Weight method
SOx	50 ppm	8.71	Precipitation titration
CO	200 ppm	1	Electrochemistry method
NOx	90 ppm	45	Electrochemistry method
NH ₃	30 ppm	4.12	Absorptiometric analysis
HCHO	10 ppm	0.109	Absorptiometric analysis
H ₂ S	10 ppm	0.04	Absorptiometric analysis

다. 이러한 연속적인 판상구조가 파괴될 수 있도록 80 s 동안 고온처리연소가 시행된 경우, Figure 5(c)와 같은 형태의 연소 잔유물이 남는다. Figure 5에서 알 수 있듯이 처리전의 판상 구조가 여전히 남아 있는 부분도 잔유물에서 발견되어 그 량은 명확하지 않지만, 어느 정도 유기물이 존재함을 알 수 있었다. EDS 스펙트럼에서는 연소에 따른 C,N,O의 변화량 검출이 가능하였는데, 스펙트럼상의 Au성분은 SEM측정을 위한 coating에 의한 결과이다. Table 3의 EDS 분석결과에서 연소잔유물은 탄소성분이 매우 높아 대부분의 TNT는 탄소화가 진행되었고, 여전히 산소가 6.72% 존재하지만 질소성분은 존재하지 않아 TNT자체의 화학구조는 완전히 파괴되어 있음을 알 수 있었다.

최종 배기로부터 배출되는 가스성분 분석결과를 Table 4에 나타내었다. 배기가스성분 분석은 약 25종의 유해물질에 대하여 실시하였고, TNT의 처리에 중요한 주요 요소들은 7가지 정도에 해당하며, 이들 물질들은 각각의 처리에 대한 환경기준이 존재한다. Table 4에서 확인 할 수 있듯이 대부분의 요소들에 대하여 환경기준을 충족하였음을 알 수 있는데, 질소 산화물은

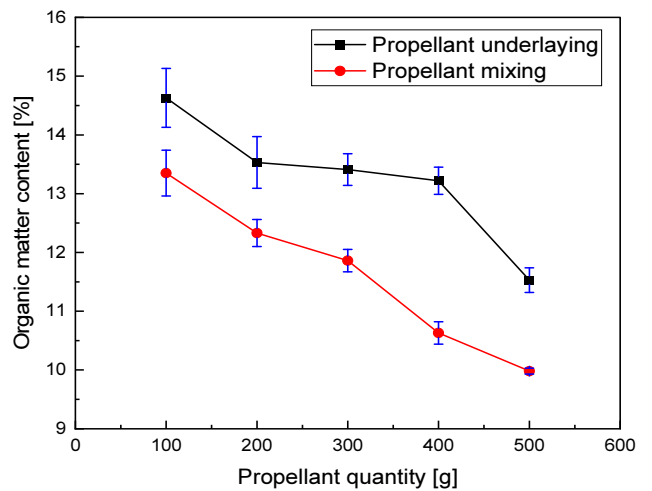


Figure 6. Organic matter content changes by the function of the propellant quantity.

환경기준의 약 50%정도로 나타났다. 이는 TNT연소공정에서 완전분해 및 회수가 불가능하여 나타난 결과로 사료된다.

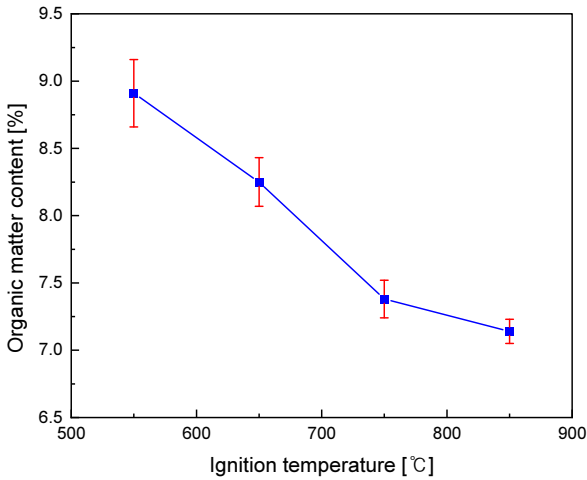


Figure 7. Organic matter content changes with the optional use of an additional electrical furnace.

4.3. 추진제 혼합에 따른 유기물 함량 변화

TNT에 가연물인 소구경탄용 추진제(propellant) 화약을 하부 도포(underlying) 또는 혼합(mixing)하여 50 s 소각을 실시하였을 경우 유기물 함량은 어떠한 방법을 사용하더라도 사용한 추진제의 량에 비례하여 감소하였다(Figure 6).

Figure 6에서 알 수 있듯이 추진제를 TNT 하부에 도포연소에 비하여 혼합하여 2차 소각하는 것이 유기물 함량 감소가 더 크게 일어났는데, 이는 추진제 연소시 발생하는 화염이 하부에 도포하는 것보다 혼합한 상태에서 TNT 전체에 잘 전달되어 소각되기 때문으로 사료된다. 추진제를 이용하지 않은 Figure 4와 비교하면, 추진제를 사용한 경우가 추진제를 사용하지 않은 경우보다 유기물 함량이 낮아짐을 알 수 있다.

4.4. 외부 전기로 온도 변화에 따른 유기물 함량 변화

버너의 가열시간을 증가하는 방법 이외 TNT 잔유물을 별도 시설인 전기로에서 추가 고온처리 하였을 경우에 온도가 증가함에 따라 잔유물의 유기물 함량이 감소하였으며, 전기로에서의 고온처리 온도가 증가함에 따라 오차범위도 감소하는 것을 확인하였는데, Figure 7에 보이는 것처럼 연소처리공정에서 약 9%이었던 유기물 함량(Figure 4, 80 s)은 550 °C에서는 큰 함량 변화가 없지만 온도를 높임에 따라 약 7.2%까지 감소하고 있어 공정후 처리의 유용성을 확인 할 수 있었다.

TNT 잔유물의 유기물 함량을 줄이기 위해 추진제를 혼합하여 연소하는 방법과 잔유물을 2차 전기로에 3 h 동안 고온처리하는 방법이 있었다. 경제적 측면에서는 2차 전기로의 경우 3 h 동안 고온처리를 위해 에너지를 소모해야 하므로 추진제 혼합방법이 경제적이나, 안전성 측면에서는 추진제 혼합 방법은 위험성이 있는 화약을 추가적으로 취급해야 하므로 2차 전기로를 이용하는 방법이 안전한 작업 방법이라 사료 된다.

5. 결론

이론적으로 완전분해에 대한 산소결핍도가 큰 TNT는 폭발 혹은 연소시 완전연소나 완전분해가 이루어지지 않아 일정분율로 유기물이 존재하며, 본 연구에서는 페 TNT를 자체 제작한 연소공정과 연소최적화를 통하여 연소소각물의 유기물 함량 최소화에 대한 기초데이터를 제시하였다.

LNG를 연료로 사용하고 과량공기를 5%공급하여 최고 1,375 °C에서 1,300 g의 페TNT를 처리한 결과 1차 소각을 장시간(80 s)으로 하였을 경우 1차 소각만으로도 잔유물의 유기물 함량이 현저히 감소하였으며, 유기물 함유량 감소를 위한 추가 공정은 필요하지 않았다. 또한 1차적으로 유기물 함량이 높은 잔유물이 배출되는 경우, 폭발의 위험성은 거의 존재하지 않기 때문에 외부 전기로에서의 추가 고온처리하여 2차 소각이 가능하였고, 이 경우 작업공정이 추가되지만 유기물 함유량 함량은 더욱 감소시킬 수 있었다.

추진제가 페TNT에 포함되어 있을 경우에는 페TNT만을 처리하는 경우에 비교하여 더욱 낮은 유기물함량이 측정되었는데, 이는 추진제가 연소를 더욱 촉진하기 때문인 것으로 사료되었다.

TNT 연소 후 잔유물의 유기물 함량을 최소화하기 위한 3가지 방안 중 버너의 가열시간을 증가시키는 방법이 경제적이고 안전한 작업 방법으로 사료되었다.

감사

본 연구는 풍산 안강사업장에서 지원한 사내연구비로 진행되었기에 감사드립니다.

References

1. Song, S. I., "Chemical Weapon Disposal and Trend of Disposal Technology," *Def. Technol.*, **417**, 114-123 (2013).
2. Park, J. H., Shin, W. M., and Lee, J. W., "Review on TNT Disposal," *Journal of the KIMST.*, **19**(1), 127-143 (2016).
3. Hwang, R., Kim, H., Oh, M., and Moon, I., "Simulation and Process Optimization of High Energetic Materials Demilitarization Facility Gas Treatment Process," *J. KIMS Technol.*, **24**(1), 79-83 (2021).
4. Lee, H., Choi, J. H., Lee, C. H., and Kim, J. Y., "Determination of Optimum Operating Parameters for Enhanced Alkaline Hydrolysis Contaminated with TNT," *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**(6), 104 (2015).
5. Williams, R. T., Ziegenfuss, P. S., and Sisk, W. E., "Composting of Explosives and Propellant Contaminated Soils Under Thermophilic and Mesophilic Conditions," *J. Ind. Microbiol.*, **9**(2), 137-144 (1992).
6. Nurofik, N., Choi, J., Oh, S., and Shin, W. S., "Toxicity and Uptake of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in Contaminated Soils to Eisenia Fetida," *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**(6), 46-54

- (2015).
- Serrao-Gonzalez, M. Y., Chandra, R., Castillo-Zacarias, C., Robledo-Padilla, F., Rostro-Alanis, M. D. J., and Parra-Saldivar, R., "Biotransformation and Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by Microbial Metabolism and Their Interactionm," *Def. Technol.*, **14**(2), 151-164 (2018).
 - Oh, D., Kim, S., Lee, K., Ahn, I., and Lee, C. H., "Separation of Waste TNT and RDX Mixture Using SMB Process," *Clean Technol.*, **23**(2), 163-171 (2017).
 - Park, J. H., Shin, W. M., and Lee, J. W., "Review on TNT Disposal," *J. KIMS Technol.*, **19**(1), 127-143 (2016).
 - https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-02/documents/2_10_2_2.pdf (accessed Jul. 2021).
 - United States Environmental Protection Agency, "Technical Fact Sheet- 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)," (2014).
 - <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2001/moorcraft/TNT.htm> (accessed Aug. 2021).
 - Lee, S. H., Baek, S. W., Moon, I., Park, J. S., Kim, H. S., and Oh, M., "Incineration for Demilitarization of Waste Cyclotol," *J. KIMS Technol.*, **19**(4), 545-550 (2016).
 - Lee, S. H., Baek, S. W., Moon, I., Park, J. S., and Oh, M., "Incineration Process of Double Base Propellant for Demilitarization," *Clean Technol.*, **22**(3), 190-195 (2016).
 - Park, J. S., "A Study on the Detonation Behavior of Insensitive Explosive by Experiments and Computational Simulations," Ph.D. Dissertation, KAIST, Daejeon (2011).
 - Kim, H. S., "Basic Technologies for the Development of High Explosives," *Korea Chem. Eng. Res.*, **44**(5), 435-443 (2006).
 - Kang, C. W., "Explosives and Industrial Applications," Goomibook, Seoul, **2**, 14 (2004).
 - Kang, C. W., "Explosives and Industrial Applications," Goomibook, Seoul, **2**, 39-40 (2004).
 - Kang, C. W., "Explosives and Industrial Applications," Goomibook, Seoul, **2**, 43 (2004)
 - Kim, M., and Kwon, S., "Calculation of the TNT Equivalent Mass of the Possible Explosion of CO, CH₄, and C₂H₄," *Korean Society of Explosives and Blast Engineering.*, **38**(1), 1-13 (2020).
 - Cohen, R., Zeiri, Y., Wurzburg, E., and Kosloff, R., "Mechanism of Thermal Unimolecular Decomposition of TNT (2,4,6-Trinitrotoluene): A DFT Study," *J. Phys. Chem. A*, **111**(43), 11074-11083 (2007).
 - Ahmad, M. F., Hussain, A., and Malik, A. Q., "Thermal Decomposition and Kinetic Evaluation of Decanted 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) for Reutilization as Composite Material," *Mater. Sci. Eng.*, **146**, 1 (2016).
 - Kwon, S. K., and Park, J. C., "A Review of TNT Equivalent Method for Evaluating Explosion Energy due to Gas Explosion," *Journal of Korean Society of Explosives & Blasting Engineering*, **33**(3), 1-13 (2015).
 - <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2001/moorcraft/TNT.htm> (accessed Aug. 2021).
 - Ministry of Environment (Korea), "Waste Management Act," (2020).
 - Kwon, D. W., and Hong, S. C., "Selective Catalytic Reduction (SCR) Technology Trends for the Nitrogen Oxide Removal of Exhaust Gas," *Prospect. Ind. Chem.*, **19**(5), (2016).
 - National Institute of Environmental Research (Korea), Waste Process Test Standards ES 06301.1C, 1-2 (2017).
 - National Institute of Environmental Research (Korea), Waste Process Test Standards ES 06301.1C, 3-4 (2017).
 - Acree Jr., W. E., "Thermodynamic Properties of Organic Compounds: Part 4. First Update of Enthalpy of Fusion and Melting Point Temperature Compilation," *Thermochim. Acta.*, **219**(27), 97-104 (1993).