

하이드라진의 분해특성 연구

김상대, 안현경, 윤형준, 이인형
순천향대학교 신소재화학공학부
e-mail : ihrhee@sch.ac.kr

A study on Decomposition Characteristics of Hydrazine

Sang Dae Kim*, Hyun Kyoung Ahn, Hyoung Jun Yoon,
In Hyoung Rhee
Department of Material and Chemical Engineering,
Soonchunhyang University

Abstract

Hydrazine is a weak base and strong reducing agent in the aqueous solution and is primarily utilized as a high-energy rocket propellant and an oxygen scavenger in boiler or feedwater. The objective of this study was to investigate the physicochemical properties and reactions of hydrazine and the catalytic and thermal decomposition by the temperature change. Hydrazine was fast decomposed with the catalyst of lower activation energy and at the higher temperature.

1. 서론

하이드라진은 약한 염기이며 강한 환원제로서 로켓의 추진제, 군용 연료전지의 반응물, 니켈 도금, 우레탄의 중합반응, 부식을 유발하는 보일러 급수의 산소 제거에 주로 사용된다. 하이드라진 용액은 낮거나 높은 압력의 증기 시스템에서 금속의 산화를 억제하고 약한 환원 상태를 유지하므로 보일러 수처리 공정에서 가장 널리 이용되고 있다.^[2] 상온에서 순수한 하이드라진은 안정하나 촉매 존재시 불안정하게 되어 분해되고, 온도가 상승함에 따라 더욱 촉진된다. 하지만 염산용액에서는 자기산화가 방지되어 안정하다.

본 연구에서는 하이드라진의 산화환원 반응 특성, 촉매, 온도, 산소에 의한 하이드라진의 분해 특성을 조사하였다.

2. 실험

하이드라진의 분해 특성은 용존산소 존재 유무와 10~40°C의 온도 변화, 코발트, 니켈, 철의 촉매를

사용하여 조사하였다.

하이드라진 분해율은 산소를 제거(질소 가스 이용), 제거하지 않은 순수를 이용하여 제조한 100ppm 하이드라진 용액의 온도를 10~40°C로 변화시키면서 12시간 간격으로 잔류 하이드라진 농도를 측정하였다. 그리고 금속이온들을 각각 1ppm씩 첨가하여 촉매의 영향을 조사하였다.

하이드라진 분석은 시료 100mL를 채취한 후 12N HCl 용액 30mL와 5ml CCl₄용액을 넣고 수용액의 색이 어두운 갈색에서 옅은 노란색으로 변할 때까지 IO₃를 첨가하는 산화환원 적정법을 이용하였다.^[4]

$$N_s \cdot V_s = N_{IO_3^-} \cdot V_{IO_3^-}$$

$$N_s = \frac{N_{IO_3^-} \cdot V_{IO_3^-}}{V_s}$$

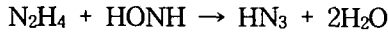
N_s : 시료의 농도(N), V_s : 시료의 부피(mL),

N_{IO₃⁻} : IO₃의 농도(N), V_{IO₃⁻} : IO₃의 부피(mL)

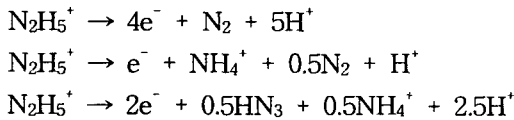
3. 하이드라진 산화·환원 및 분해특성

3.1 하이드라진 산화

하이드라진의 산화는 질소만 생성되는 것이 아니라 암모니아처럼 질소를 포함하는 것과 hydrazoic acid 처럼 다양한 생성물을 만든다. 초창기 실험결과로서 하이드라진의 산화는 다음 경우와 같이 질소를 포함한 산화제가 hydrogen azide 형태를 필요로 하는 것과 같이 가정되었다.^[3]



Hydrogen peroxide에 의해 하이드라진의 산화는 hydrazoic acid를 형성한다는 결과로부터 다음과 같은 3단계 반응이 알려졌다.



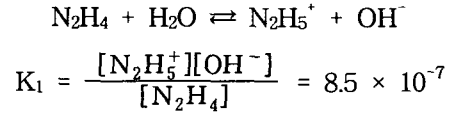
1단계 반응은 산화제가 acidic iodate, neutral iodine, 또는 alkaline cyanoferrate(III)일 때 발생한다. 2단계 반응은 산화제로 iron(III) 또는 manganate를 사용한 것과 유사하다. 대부분의 산화 반응은 1단계와 2단계 반응이 동시에 일어난다. 3단계 반응은 hydrogen peroxide와 농축된 황산의 뜨거운 조건에서 hydrazine 산화가 잘 일어난다. 1단계 반응에 따르면, 산화과정에서 4개의 전자가 nitrogen을 유도하고, 2단계에서는 1개의 전자가 질소화합물과 암모니아를 유도한다. 3단계에서 2개의 전자는 hydrazoic acid의 형성을 유도한다.

하이드라진 산화는 실리카겔에서 cobalt porphyrin의 촉매작용으로 촉진된다. 코발트는 hydrogen peroxide-하이드라진간 반응에서 촉매로 작용하므로 이 반응을 이용하면 ppb 수준까지 반응이 완결된다. 또한 Mn(II), Fe(III), Pb(II), 그리고 Cu(II)에 의한 하이드라진의 산화도 코발트에 촉진된다. HCl 수용액상에서 코발트(III)의 환원은 Cu²⁺이온에 의해 촉진된다.^[4]

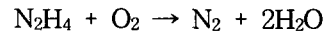
Manganese(II) catecholate는 hydrogen peroxide의 생성을 포함하는 하이드라진의 자동산화를 촉진시킨다. Anthraquinone과 ethyl-anthraquinone은 O₂ 이온의 생성을 포함하는 자동산화를 촉진시킨다. Phosphate는 수용액에서 하이드라진을 포함하는 요오드 반응에서 촉매로 작용한다.

3.2 하이드라진 환원

일반적으로 하이드라진은 수용액상에서 염기성 및 환원성을 나타낸다. 하이드라진은 물과 산·염기 반응을 통해 중성분자가 양이온으로 바뀐다.^[1]



하이드라진은 수용액상의 용존산소와 반응하여 질소와 물로 분해된다.



수용액상에서 하이드라진의 가장 두드러진 반응중 하나는 환원제로서의 역할이다. 하이드라진 수용액은 여러 가지 종류의 금속이온들, 예를 들어 구리, 은, 금 그리고 백금 같은 것을 금속성 상태로 환원시킨다. 또한 MnO₄⁻, IO₃⁻, IO⁻, I⁻와 같은 강한 산화제를 환원시킨다. 이러한 많은 반응들은 하이드라진의 정량분석에 사용되어지지만, 아주 특별한 조건하에 이루어진다. 하이드라진과 연관된 대다수의 환원 반응은 금속에 의한 촉매작용과 깊은 연관을 가진다.

Methylene blue는 아주 약한 유기산화제로서 색이 없는 상태(환원)에서 파란색(산화)으로 변하는 것을 선명하게 나타낸다. Methylene blue와 하이드라진 사이의 반응은 매우 느리지만 금속이온과 같이 산화 환원 반응을 할 수 있다.

촉매제로서 F⁻와 Cu²⁺을 포함한 산성용액에서 하이드라진은 정량적으로 KMnO₄에 의해 N₂와 H₂O로 산화된다. 그러나 F⁻/Cu²⁺촉매이온이 없을 때 산화 작용은 불완전하다.

Copper(II)이온은 iron(III) nitrate의 환원반응에 촉매로 작용한다. Azide 이온은 반응의 생성물로서 형성된다. Iron(III)의 환원율은 copper농도 제공에 비례하고 pH에 의존한다. 수식으로 표현하면 다음과 같다.^[4]

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = -k K_h \frac{[Cu^{2+}]^2}{(K_h + [H^+])}$$

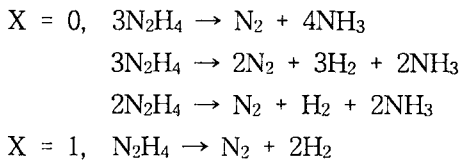
여기서 K_h는 Cu²⁺의 가수분해상수이다.

3.3 하이드라진 분해

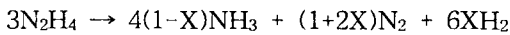
하이드라진의 분해는 넓은 범위에서 다양하게 일어

날 수 있다. 하이드라진 자체에 의한 것이나 실험하는 동안 시료용기의 벽과 접촉하여 분해되는 것, 대기 중 공기와의 반응이나 다른 불순물과 접촉으로 인한 여러 가지 형태의 분해가 있다. 주변 환경 온도에 의존한다면, 분해는 느리게 혹은 빠르게 진행될 수 있다. 10년간 유리보관함에서의 보존테스트는 316K에서 연간 0.015%의 초순수 하이드라진이 아주 느리게 분해된다고 보고되었다.^[4]

불균일 무수 하이드라진의 분해 메커니즘은 상당히 복잡하다. 낮은 온도에서의 등온 실험은 몇 달에서 몇 년이 걸리기도 한다. 좀 더 활성적인 촉매는 강한 발열반응을 일으켜 즉각적인 온도상승의 원인이 되고, 이것은 등온상태를 유지하기 어렵게 만든다. 불균일 하이드라진 분해에 관해서 양론적으로 표현한 4가지 다른 반응식이 있다.



또는 4가지 식을 합한 일반적인 반응식으로 나타낼 수 있다.



이러한 반응은 동시에 또는 선택적으로, 반응조건과 사용되는 촉매의 종류에 의존하여 일어날 수 있다. 일반적으로 질소와 수소 비율은 하이드라진 분해 조건을 양론적으로 다음과 같이 나타낸다.



Nickel, cobalt, iron, aluminum, copper, silver 혹은 platinum등을 포함하는 고순도 하이드라진은 상온에서 빠른 속도로 분해된다는 것을 실험적으로 알아냈다. 하이드라진 분해는 증기의 방출속도에 의해 결정된다. 증기 방출속도는 첨가한 촉매의 양에 비례한다. 최근에는 accelerating rate calorimeter(ARC)를 이용하여 하이드라진 분해 반응을 측정한다. 이 방법은 ARC보다 낮은 온도에서 열흐름 데이터를 측정할 수 있는 마이크로칼로리미터를 사용한다. 373~625K까지의 온도에서 ARC가 우수한 반면, 보다 낮은 298~328K 사이의 온도에서는 마이크로칼

로리미터의 감도 증가로 인하여 우수하게 된다.^[4]

ARC를 이용한 금속 분말의 상대적 활동도 결과에 의하면 코발트가 353K에서 가장 활동적인 금속으로 나타났다. 상대적 활동도의 감소는 활성화에너지의 증가에 비례한다. 활성이 높은 금속중의 하나인 니켈과 유사하지 않음에도 불구하고, 철이 다른 금속에 비해 눈에 띄게 활동도가 높다.

표 1. ARC를 이용한 금속 분말의 상대적 활동도

Metal	Activation Energy. kJ/mol	Relative Activity
Co	43	3900
Ni	93	310
Mo	76	94
V	85	66
Fe	119	33
W	68	11
Au	74	7.8
Ti	95	1.0
CRES-304L	100	0.43
Cr	105	0.099
Ta	106	0.06

3.4 촉매 및 온도에 의한 분해특성

그림 1, 2는 용존산소를 제거한 순수과 것과 제거하지 않은 순수로 제조한 100ppm 하이드라진 용액에서, 10~20℃에서의 온도 변화, 그리고 촉매 첨가 유무에 따른 잔류 농도의 변화를 나타낸 것이다. 용존산소의 존재시 시간이 경과함에 따라 하이드라진이 빠르게 분해하였고, 용존산소를 제거한 용액에서는 분해가 거의 없었다. 활동도에 따른 금속촉매의 첨가시 하이드라진의 분해는 촉매의 활성화에너지가 낮을수록 더 많이 분해되었다.

그림 3, 4에서는 그림 1, 2와 같은 조건에서 온도를 30~40℃로 증가시킨 후 시간 경과에 따른 잔류 하이드라진 농도를 나타낸다. 용존산소를 제거한 하이드라진 용액의 분해율은 온도가 증가함에 따라 각각 4.4%, 4.5%, 5.5%, 8.2%이었고, 용존산소 존재시 각각 36.7%, 37.2%, 40.9%, 41.5%가 분해되었다. 또한 촉매로 Fe, Ni, Co를 첨가한 경우 각각 46.3~51.7%, 47.9~62.9%, 51.7~73.7%이었다. 따라서 하이드라진의 분해율은 용존산소가 존재하고 온도가 높을수록, 첨가하는 촉매의 활성화에너지가 낮을수록 증가하였다.

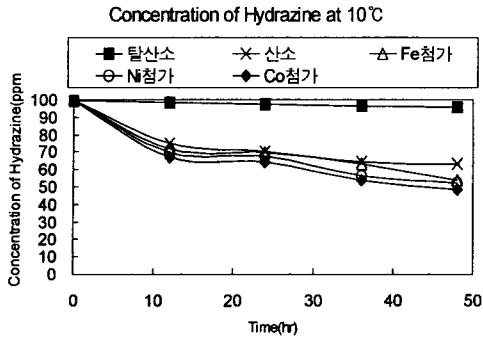


그림 1. 10°C에서 용존산소 및 촉매 존재 유무에 따른 잔류 하이드라진 농도

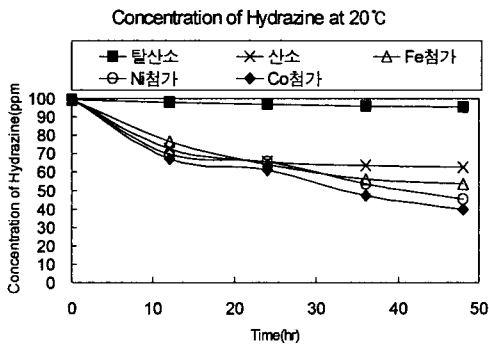


그림 2. 20°C에서 용존산소 및 촉매 존재 유무에 따른 잔류 하이드라진 농도

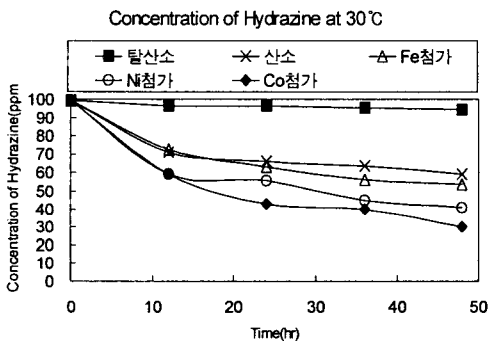


그림 3. 30°C에서 용존산소 및 촉매 존재 유무에 따른 잔류 하이드라진 농도

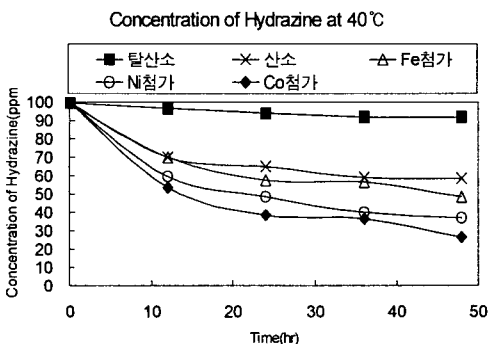


그림 4. 40°C에서 용존산소 및 촉매 존재 유무에 따른 잔류 하이드라진 농도

4. 요약 및 결론

하이드라진은 약한 염기이며 강한 환원제이다. 상온에서 순수한 하이드라진은 안정하나 촉매 존재시 불안정하게 되어 분해되고, 온도가 상승함에 따라 더욱 촉진된다. 또한 수중의 용존산소와 산화환원 반응을 하여 질소와 물로 분해된다.

용존산소가 제거된 순수로 제조한 하이드라진 용액은 48시간동안 10°C에서 4.4%, 40°C에서 8.2%가 분해되었지만, 용존산소 존재시 10°C에서 36.7%, 40°C에서 최대 41.5%가 분해되었다. 활성화에너지가 가장 높은 철에 의한 분해율은 10°C에서 46.3%, 40°C에서 51.7%, 니켈에 의해서는 10°C에서 47.9%, 40°C에서 62.9%, 코발트에 의해서는 각각 51.7%, 73.7%이었다. 따라서 하이드라진의 분해율은 용존산소 존재시, 온도가 10~40°C로 증가함에 따라, 활성화에너지가 낮은 금속 일수록 증가하였고, 이 3가지 요소가 복합적으로 작용함에 따라 하이드라진의 분해는 더욱 촉진되는 것으로 판단되어진다.

참고문헌

- [1] L. F. AUDRIETH, *THE CHEMISTRY OF HYDRAZINE*, 1951.
- [2] Woolsey, I. S., et al., The Influence of Oxygen and Hydrazine on the Erosion-Corrosion Behavior and Electrochemical Potential of Carbon Steel under Boiler Feedwater Conditions, *Water Chem Nucl. React. Syst.* 4/1, 337-345, 1986.
- [3] Stanbury, D. M., Oxidation of Hydrazine in Aqueous Solution, in *Progr. Inorg. Chem.*, K. D. Karlin, Ed. 47, 511-561, 1998.
- [4] Schmidt, Eckart W., *Hydrazine and Its Derivatives.*, John Wiley & Sons Inc, 2001.