

염석법에 의한 Potassium Dinitramide(KDN) 함유 상안정화 질산암모늄(PSAN)의 제조

김준형* · 노만균* · 서태석* · 임유진*

Preparation of Phase Stabilized Ammonium Nitrate(PSAN) containing Potassium Dinitramide(KDN) by a Salting Out Process

J. H. Kim* · M. K. Rho* · T. S. Seo* · Y. J. Yim*

ABSTRACT

A method was disclosed for making phase stabilized ammonium nitrate(PSAN), where the process involves precipitation of ammonium nitrate(AN) with potassium dinitramide(KDN) from the aqueous solutions of their salts using a salting out technique. The organic solvent used as a precipitant was acetonitrile. The DSC results showed that the precipitates are PSAN, and AN is stable over the temperature range from 0°C to 80°C if the KDN concentration in the precipitated solids is greater than about 6 wt.%. The particles prepared are expected to be useful as an oxidizer for the solid rocket propellants and explosives.

초 록

질산암모늄(AN)과 potassium dinitramide(KDN)의 수용액으로부터 염석법에 의해 상안정화 질산암모늄(PSAN)을 제조하는 방법을 나타내었다. 침전제로 사용된 유기 용매는 아세토니트릴이었다. 침전된 결정들의 DSC 분석결과 이들 결정들이 PSAN임을 확인하였고, 침전된 결정중의 KDN 함량이 약 6 무게 % 이상일 때 0°C에서 80°C의 온도 범위내에서 AN이 안정화되었다. 제조된 결정들은 고체 로켓 추진제 및 폭약 등의 제조에서 산화제로 사용될 수 있을 것이다.

기 호 설 명

f : precipitation percent [%]

X_{AN} : ammonium nitrate content in the solid [%]

X_{KDN} : potassium dinitramide content in the solid [%]

X_{KN} : potassium nitrate content in the solid [%]

$X_{L_{KDN}}$: initial potassium dinitramide content in the solution, based on the total weight of the salts [%]

R : added mass of precipitant per unit mass of the aqueous solution

T : temperature [°C]

*국방과학연구소(Agency for Defense Development)

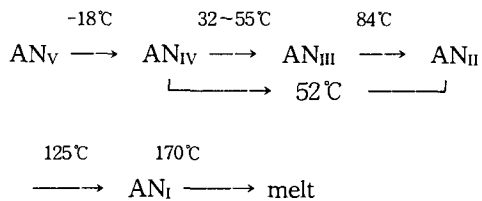
참 자

R : real value

M : measured value

1. 서 론

질산암모늄(ammonium nitrate: AN)은 연소시 무연인 특성과 가격이 저렴하고 원료로서 공급이 매우 원활한 장점 등으로 인하여 오랫동안 각종 고체 추진제 및 폭약의 원료로 사용되어 왔다. 특히 최근 들어 추진제의 연소 배출물에 대한 환경 친화성과 추진제의 둔감화 문제가 중요 요구 조건으로 대두됨에 따라 산화제로서 AN을 응용한 추진제의 개발이 가속화될 것으로 기대되고 있다. 그러나 AN은 상압에서 온도의 변화에 따라 고체상에서의 상전이(phase transition) 현상이 다음과 같이 발생하게 된다^{1,2,3)}.



AN_{IV}상에서 AN_{III}상으로의 상전이는 분석되는 시료의 수분함량과 열적이력에 의존하여 32°C에서 55°C의 온도사이에서 전이가 발생하며, 시료가 완전히 건조된 경우 AN_{IV}상은 약 52°C에서 AN_{III}상으로의 상전이 과정이 없이 바로 AN_{II} 상으로 전이되는 특성을 가지고 있다. 이러한 상전이 특성은 온도변화에 따라 입자를 수축 혹은 팽창시켜 입자가 부서지는 문제점을 발생시킨다.

이러한 AN의 상전이 문제를 해결하기 위하여 많은 연구들이 이루어진 결과 AN에 질산칼륨(potassium nitrate: KN), 산화아연, 산화마그네슘 등을 상안정화제(phase stabilizer)로 첨가하여 고용체(solid solution)를 형성하게 하면 AN_{III}상이 안정화된 상안정화 질산암모늄(phase stabilized

ammonium nitrate: PSAN)을 제조할 수 있음이 알려져 왔다. 그러나 이들 상안정화제가 사용된 PSAN은 연소시에 높은 압력지수와 에너지의 감소 등과 같은 단점들을 가지고 있음이 지적되어 왔고, 이러한 문제점들은 최근에 개발된 potassium dinitramide(KDN)를 상안정화제로 사용하면 다른 PSAN들보다 연소특성에서 상당한 개선 효과가 있는 것으로 발표되고 있다^{4,5)}. 예로 Highsmith⁴⁾등은 polyglycidyl nitrate(PGN) 바인더계에서 상안정화제로 KDN이 사용된 경우 KN을 사용한 것보다 약 3초의 비추력(specific impulse) 증가가 있었으며, 상안정화제가 사용되지 않은 것보다는 연소속도에서 약 28%의 증가와 압력지수값에서 약 23%의 감소가 있었음을 보고하였다.

Highsmith⁴⁾등은 최근 AN의 상안정화제로서 KDN을 사용하여 PSAN을 제조하는 방법을 발표하였다. 그 제조방법은 AN과 KDN을 약 60°C의 메탄올에 녹인 후, 메탄올을 진공 하에서 증발시켜 PSAN을 제조하는 방법이다. 그러나, 이러한 증발법은 KDN이 메탄올에 대한 용해성이 높지 않은 관계로 이를 녹이기 위하여 많은 양의 메탄올(AN과 KDN 혼합물 50g에 약 1ℓ의 메탄올)이 약 60°C에서 사용되어야 하며, 증발조업에 의해 결정이 석출시킴으로 결정화기 내부에 스케일이 쉽게 발생하는 문제점을 갖고 있고, 또한 메탄올의 증발속도에 따라 생성되는 결정의 조성에 불균일한 특성이 생길 수 있는 단점을 가지고 있다.

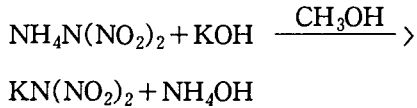
본 논문에서는 기존의 KDN을 함유한 PSAN 제조 방법에서 제기되는 문제점을 해소함과 아울러 간편하고도 안전한 방법으로 KDN을 함유한 PSAN을 제조하기 위해, 염석법(salting out process)을 통한 PSAN의 제조에 대한 연구 결과를 나타내었다. 염석법은 원료를 임의의 용매에 용해시킨 후 용매와 섞이면서 원료를 재결정화시키는 침전용매를 첨가하여 결정을 석출시키는 결정화 방법이다⁶⁾.

2. 실 험

2.1 KDN의 제조

본 실험에서 사용된 KDN은 ammonium

dinitramide(ADN)을 KOH로 반응시켜 다음 반응식에서와 같이 ADN으로부터 암모늄 이온을 칼륨 이온으로 치환시키는 방법을 사용하여 제조하였다.



즉, 상온의 무수 메탄올 300ml에 KOH 40g을 용해시켜 포화 KOH 용액을 만든 후 여과하여 과량으로 사용된 KOH를 제거하였다. 제조된 KOH 포화 용액에 ADN 43.5g을 가하고 약 2 시간동안 상온에서 교반하여 KDN을 제조한 다음, 이를 여과후 건조시켜 약 44g의 결정을 얻었다.

2.2 염석 결정화

500 ml의 재킷형 결정화기와 직경 40 mm, 폭 15 mm의 테프론 교반기를 사용하였고 600 rpm의 교반 속도하에서 실험되었다. AN은 J.T. Baker Chemical Co.에서 구입한 특급 시약을 사용하였다. AN과 KDN의 무게비를 달리하면서 증류수에 녹여 수용액을 제조한 후 상온에서 침전제를 첨가하여 결정이 석출되도록 하였다. 이에 사용된 침전제는 아세트니트릴이었으며, 침전제를 교반이 되고 있는 용액에 첨가하여 결정이 생기게 한 후 약 30분을 추가로 교반 하였다. 침전제의 첨가는 실험되어지는 양을 초기에 전량 투여하도록 하였고 침전된 양은 0.5 μm Millipore filter로 여과한 후 건조하여 무게를 측정하였다.

2.3 시료 분석

염석법으로 석출된 시료의 상전이 특성을 관찰하기 위하여 differential scanning calorimetry (DSC) 분석을 DSC 2910(TA Instruments)을 사용하여 10 °C/min의 가열속도로 측정하였다. 시료 중의 KDN의 함량을 결정하기 위하여 적정법을 사용하였는데, 우선 AN과 KDN을 정해진 비율로 혼합하여 녹인 후 용액중의 암모늄 이온 함량을 ADP-STD-1084⁷⁾의 방법에 따라 적정하여 AN의 함량을 계산하는 방법으로 보정 곡선을 작성한 후 이를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 KDN의 제조

ADN을 KOH의 메탄올 포화용액과 반응시켜 제조한 KDN을 KDN에 대해 용해성이 높은 아세톤에 용해시켰다. 이러한 과정에서 아세톤에 불용인 결정들이 관찰되었으며 이를 여과하여 건조한 후 DSC분석을 수행하여 그림 1에 나타내었다. 그림으로부터 약 140°C와 340°C 부근에서 흡열과정이 있음이 보여지는데 이는 KN이 이들 각각의 온도에서 상전이와 용융하는 온도와 일치한다. 그러므로

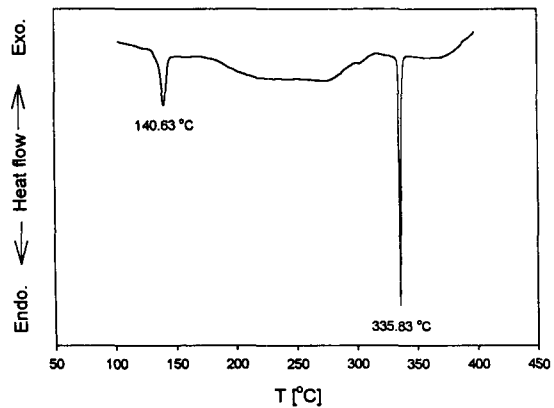


Fig. 1. DSC curve of acetone-insoluble material of KDN

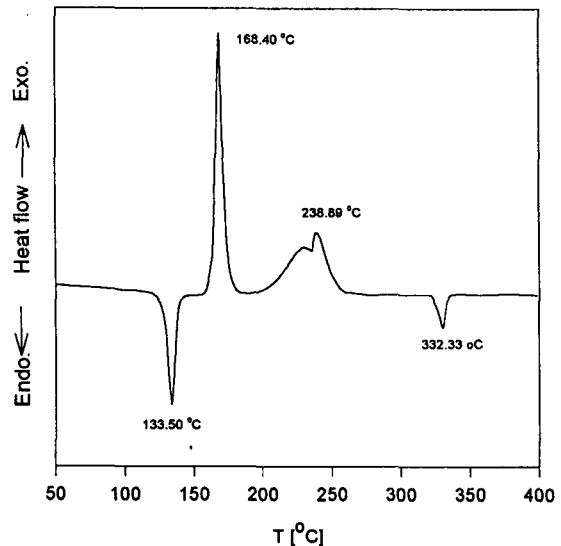


Fig. 2. DSC curve of crude KDN

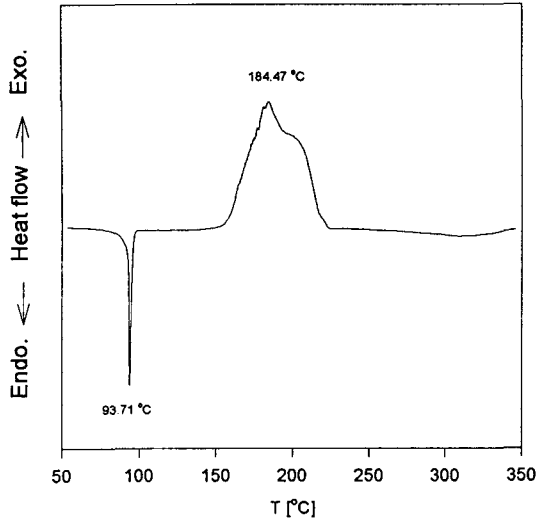


Fig. 3. DSC curve of ADN

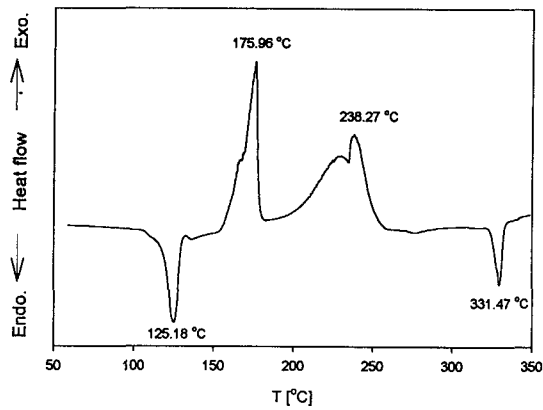


Fig. 4. DSC curve of KDN and ADN mixture (ADN/KDN = 1.5/98.5)

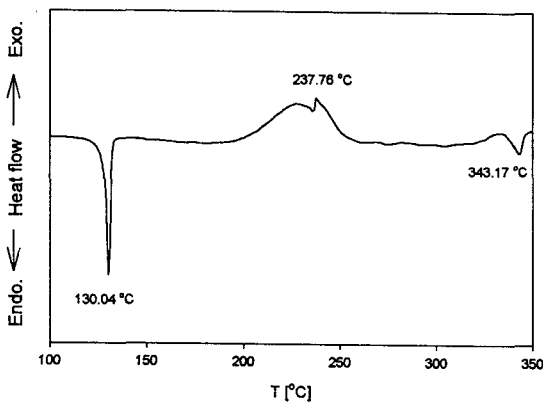
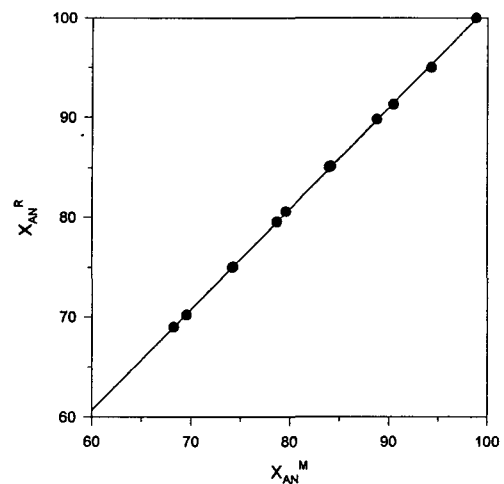


Fig. 5. DSC curve of purified KDN

KOH와 ADN을 반응시켜 KDN을 제조하는 경우 KN이 불순물로 생성됨을 나타내고 있다. 위와 같은 과정으로 KN이 제거된 아세톤 용액을 완전히 건조하여 생성된 결정의 열적특성을 그림 2에 나타내었다. 열분석 결과는 약 170°C 부근에서 발열특성이 있음을 나타내고 있는데, 순수한 KDN의 열적특성은 Oxley등⁸⁾이 보고한 바처럼 이 온도 부근에서 발열특성이 존재하지를 않는다. 그러므로 제조된 KDN에는 아세톤에 용해성이 있는 불순물이 존재하는 것으로 해석할 수가 있다. 순수한 ADN은 그림 3에서 보여지는 것처럼 약 130°C에서 230°C의 범위를 걸쳐 분해되는 결과를 보이지만 KDN에 ADN이 소량 함유된 경우 160°C에서 180°C의 온도사이에서 발열 특성을 갖게 된다(그림 4). 그러므로 제조된 KDN에는 미반응된 ADN이 불순물로 포함된 것으로 볼 수가 있다. 이러한 ADN을 제거하기 위하여 제조된 KDN을 증류수에 용해시킨 후 ADN에 대해 용해성은 높고 KDN에 대해서는 용해성이 낮은 테트라히드로푸란을 침전제로 사용하여 KDN을 정제하였고 정제된 결정을 열분석한 결과 Oxley 등이 보고한 순수한 KDN의 열적특성과 일치하는 결과를 보였으며 이를 그림 5에 나타내었다.

3.2 보정곡선의 작성

AN과 KDN을 AN의 함량이 약 68%에서 100%가 되도록 시료를 혼합한 후, 시료중 AN의 함량을

Fig. 6. Calibration result representing the relationship between X_{AN}^M and X_{AN}^R

적정법으로 분석한 결과를 그림 6에 나타내었다. 시험된 범위내에서 선형성이 좋은 특성을 나타내었고 이를 식으로 표시하면 식(1)과 같다.

$$X_{AN}^R = 1.010147 X_{AN}^M + 0.0597 \quad (1)$$

여기서 X_{AN}^R 은 % 단위로 AN의 실제 함량이고 X_{AN}^M 은 적정법으로 측정된 값을 나타낸다.

3.3 PSAN의 제조

AN, KDN 그리고 증류수를 각각 65.7%, 5.7% 그리고 28.6%의 무게%로 혼합하여 고체중 KDN의 함량이 8%가 되도록 수용액을 제조한 후, 침전제인 아세트니트릴을 사용하는 수용액에 대해 다른 무게 비로 첨가하여 회수되는 양을 측정하였고 이를 그림 7에 나타내었다. 그림 7의 x 축은 질량 비 R로 수용액의 단위량에 대한 아세트니트릴의 첨가량으로 정의된 값이고, y 축은 회수율, f,로 이는 (침전된 결정 무게/용액 중 염의 무게)로 정의된 값이다. 그림으로부터 R이 2 이하에선 회수율이 매우 낮지만 R이 증가함에 따라 f 값이 선형적으로 증가하다가 R이 10 보다 큰 경우에는 회수율의 변화가 감소하여 최종적으로 약 82%의 회수율을 가지고 있음을 나타내고 있다.

그림 8은 AN과 KDN을 고체중 KDN의 함량이 5, 7, 8, 15, 30, 40 그리고 50%가 되도록 혼합한 후 증류수가 용액의 함량에 28.6%가 되게 수용액으로 제조한 다음, R=20의 상태에서 침전된 결정 중의 KDN 함량($X_{C_{KDN}}$)을 나타내고 있다. 그림으로부터 용액에 첨가된 KDN 함량($X_{L_{KDN}}$)보다 침전된 결정중의 KDN 함량이 약간 낮음을 나타내고 있지만 거의 용액중의 AN과 KDN의 비율로 유지됨을 나타내고 있다.

그림 9는 염석법을 통하여 $X_{C_{KDN}}$ 이 8인 상태로 제조된 결정의 열분석 결과이다. 그림에서 나타내어진 것처럼 0°C에서 100°C의 범위에서 상전이에 의한 흡열 특성이 관찰되지 않고 있다. 염석법으로 제조되는 결정들이 AN과 KDN의 단순한 물리적 혼합물이라면 열분석에서 이들 각각의 상전이 특성이 그대로 관찰되어야 하고, 일부만이 상안정화된 경우는 상안정화된 PSAN의 특성과 순수한 성분들의

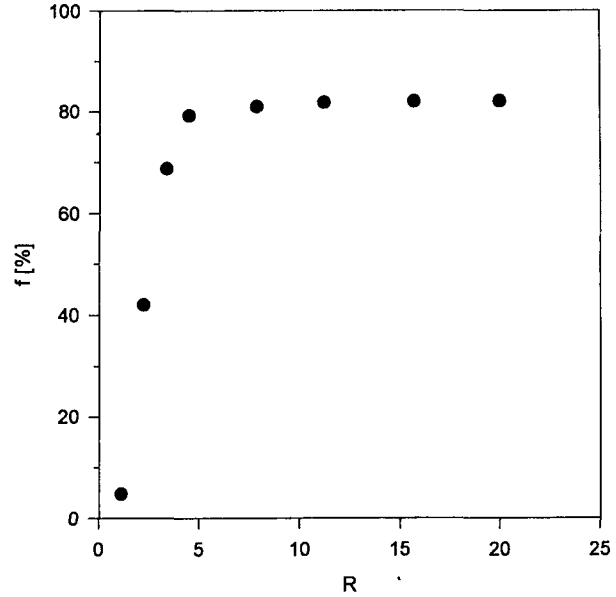


Fig. 7. Precipitation percent, f, as a function of mass ratio, R

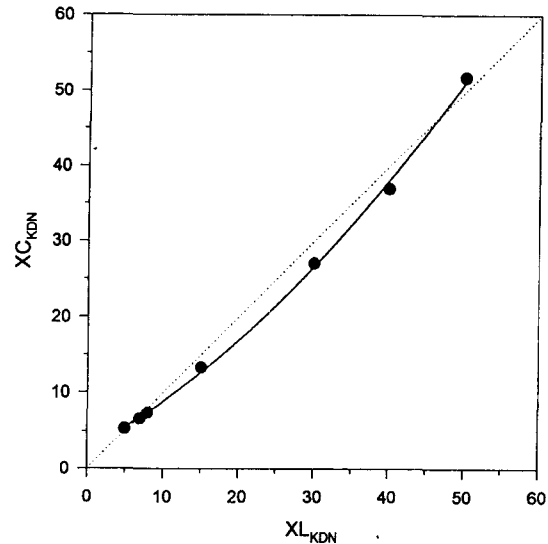


Fig. 8. Relationship between $X_{C_{KDN}}$ and $X_{L_{KDN}}$

열적특성이 혼합된 상태로 나타나야 한다. 그러므로 이와 같은 결과는 염석법으로 제조되는 결정들이 PSAN임을 보이는 결과로 AN이나 KDN이 단독으로 석출되지 않음을 나타내고 있다. $X_{C_{KDN}}$ 이 약 4에서 50사이의 값을 갖도록 염석법으로 제조된 결정들을 열분석한 결과, $X_{C_{KDN}}$ 이 6보다 적은 경우에

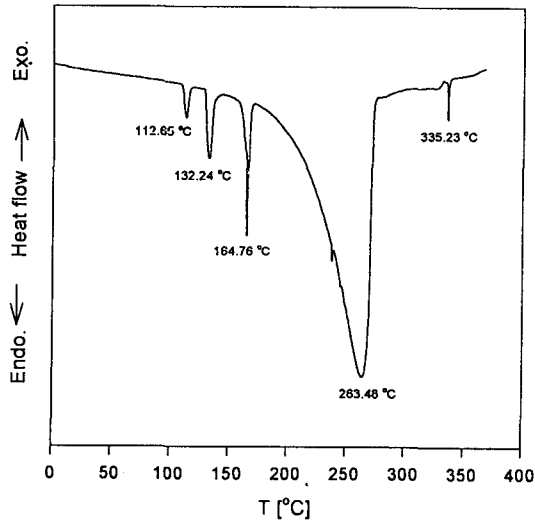
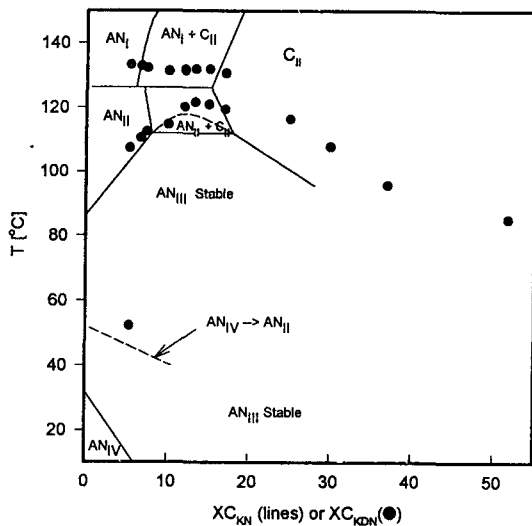
Fig. 9. DSC curve of the precipitate($X_{C_{KDN}}=8$)

Fig. 10. Comparison of measured phase transition temperatures for the AN-KDN system with the data of Cady(1981) for the AN-KN system

는 약 50°C 부근에서 AN의 상전이 현상이 발생함이 관찰되었고 $X_{C_{KDN}}$ 이 증가함에 따라 상이 안정한 온도범위가 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 보였다. AN-KDN계에 대한 상평형도는 문헌상에 보고된 바가 없는 관계로, KDN 함유 PSAN의 상전이 특성을 Cady⁹⁾가 작성한 KN 함유 PSAN의 상전이 특성과 비교하여 그림 10에 나타내었다. KN

Table 1. Weight fraction of the elements of KN and KDN

| Material element | KN | KDN |
|---------------------|---------|--------------|
| | KNO_3 | $KN(NO_2)_2$ |
| K | 0.3867 | 0.2694 |
| O | 0.4747 | 0.4410 |
| N | 0.1385 | 0.2896 |

을 함유한 AN의 상전이 특성 중에서 안정상(stable phase)사이의 경계는 실선(—)으로 그리고 준안정상(metastable phase)사이의 경계는 점선(---)으로 각각 표시하였고 $KNO_3 \cdot 2NH_4NO_3$ 의 조성을 갖는 겹염(double salt)은 C_{II} 로 나타내었다. 또한 KDN을 함유한 AN의 상전이 특성은 기호(●)로 나타내었다. 이들 데이터를 비교하면 상안정화제로 사용된 KN과 KDN은 AN의 상전이에 있어서 매우 유사한 특성을 가지고 있음을 나타내고 있다. 다만 KN 함유 PSAN의 열적특성이 10% 이하의 KN 함량에선 50°C 부근에서 상전이 현상이 발생하나 KDN 함유 PSAN의 경우는 앞서 언급한 바와 같이 6%이하에서 50°C 부근의 상전이 현상이 발생한다. 이러한 결과로부터 KDN이 AN의 상안정화에 KN보다 우수한 특성을 가진다 볼 수가 있다. 특히 표 1과 같이 KDN의 K 함량이 26.94%로 KN의 K 함량인 38.67% 보다 적은 상태임에도 불구하고 KDN의 함량이 더 낮은 범위에서 AN을 상안정화시키므로 추진제나 폭약의 산화제로 KDN 함유 PSAN을 사용하는 것이 KN이 함유된 것보다 적은 양의 칼륨 산화물을 연소가스중에 발생시키므로 비추력의 증가와 유연가스의 감소 및 이로 인한 대기오염의 방지 효과 등에 장점을 갖게 된다.

4. 결 론

AN과 KDN의 수용액으로부터 염석법을 사용하여 KDN을 함유하는 PSAN을 제조하였고, 이의 상전이 특성을 DSC로 분석하였다. 그 결과, KDN을 함유한 PSAN은 KDN의 함량이 6%에서 50%범위

일 때 0℃에서 80℃의 온도범위 내에서 상전이 현상이 발생하지를 않았고, KDN이 AN의 상안정화에 KN보다 효과적인 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Ingman, J.S., Kearley, G.J., and Kettle, S.F.A., "Optical and Thermal Studies of Transitions between Phase II, III and IV of Ammonium Nitrate", J.Chem. Soc., Faraday Trans. 1, Vol. 78, 1982, pp.1817~1826
2. Griffith, E.J., "Phase Transitions of the Ammonium Nitrate-Magnesium Nitrate System", J. Chem. Eng. Data, Vol. 8, 1963, pp.22~25
3. Coates, R.V., and Woodard, G.D., "X-ray Powder Diffraction Data for Solid Solutions and Double Salts occurring in Granular Compound Fertilisers", J. Sci. Food Agric., Vol. 14, 1963, pp.398~404
4. Highsmith, T.K., Hinshaw, C.J. and Wardle, R.B., "Phase - Stabilized Ammonium Nitrate and Method of Making Same", US Patent : 5292387, 1994
5. Borman, S., "Advanced Energetic Materials Emerge For Military and Space Applications", Chem. Eng. News, Vol. 72, 1994, pp.18~22
6. Murray, D.C., and Larson, M.A., "Size Distribution Dynamics in a Salting Out Crystallizer", AIChE J., Vol. 11, 1965, pp.728~733
7. 박영철, 류백능, "혼합형 추진제에 대한 시험 및 분석 방법(III)", ADD 보고서 MSDC-521-950477, 1995
8. Oxley, J.C., Smith, J.L., Zheng, W., Rogers, E. and Coburn, M.D., "Thermal Decomposition Studies on Ammonium Dinitramide(ADN) and ^{15}N and ^2H Isotopomers", J. Phys. Chem. A, Vol.101, 1997, pp.5646~5652
9. Cady, H.H., "The Ammonium Nitrate - Potassium Nitrate System", Propellants and Explosives, Vol. 6, 1981, pp.49~54