

초미세 크기의 과염소산암모늄 결정체 제조

김준형* · 임유진**

Preparation of Ultra Fine Ammonium Perchlorate Crystals

Jun-Hyung Kim* · Yoo-Jin Yim**

ABSTRACT

The precipitation of ultra fine ammonium perchlorate(UFAP) crystals from the N-methyl pyrrolidone(NMP) solutions of ammonium perchlorate(AP) was studied. The characteristics of the precipitated crystals were investigated by means of scanning electron micrograph(SEM), X-ray diffraction(XRD), and thermogravimetric analysis(TGA). When chloroform, methylene chloride and toluene were the precipitants, the product crystals had a mean particle size less than $2\mu\text{m}$. The crystallographical property and thermal decomposition behavior of the prepared UFAP were almost the same as those of the commercial AP.

초 록

과염소산암모늄(AP)의 N-메틸피롤리돈(NMP) 용액으로부터 초미세 크기를 갖는 과염소산암모늄(UFAP) 결정의 결정화 연구를 수행하였고, 침전된 결정들의 특성들을 scanning electron micrograph(SEM)와 X-ray diffraction(XRD) 그리고 thermogravimetric analysis(TGA)를 사용하여 분석하였다. 침전용매로 클로로포름, 염화메틸렌 그리고 톨루엔이 사용되었을 경우, $2\mu\text{m}$ 이하의 크기를 갖는 결정들이 제조되었다. 제조된 UFAP의 결정학적 특성과 열분해 거동은 상용으로 사용되는 AP와 거의 유사하였다.

Key Words: Crystallization(결정화), Ammonium Perchlorate(과염소산암모늄), Oxidizer(산화제)

1. 서 론

과염소산암모늄(ammonium perchlorate, 이하 AP)은 분자식이 NH_4ClO_4 로서 무게 분율로 약 54 %의 산소를 가지고 있는 화학적 특성과 입자 크기에 의해 연소 속도를 조절할 수 있는 특

† 2003년 9월 3일 접수 ~ 2003년 12월 28일 심사완료

* 정회원, 국방과학연구소

** 종신회원, 국방과학연구소

연락처, E-mail: jhkimxtal@add.re.kr

성 등으로 인하여, 고체 추진제의 주요 산화제로 현재까지 널리 사용되어 지고 있다. 로켓용 고체 추진제의 산화제로서 사용되기 위해서는 순도와 같은 화학적인 요구 특성뿐만이 아니라, 높은 충전율과 추진제 자체의 물리적 물성을 만족시키기 위하여 결정의 크기나 형상 등과 같은 물리적 특성에서도 엄격한 제약조건을 만족하여야 한다. 고체 추진제에서 연소속도를 증가시키기 위한 한 가지 방법으로는 산화제와 다른 원료의 접촉면적을 극대화함으로써 얻어질 수 있는데, 접촉 면적은 산화제의 결정 크기를 작게 함으로써 증대된다. 또한 고체의 충전율은 산화제 결정들이 적절한 결정 크기를 갖고 이들의 형상이 구형화 특성을 가질수록 증대된다는 것은 잘 알려진 사항이다.

현재까지 약 $1\ \mu\text{m}$ 대 정도의 초미세 크기를 갖는 AP(ultra fine AP, 이하 UFAP)를 제조하는 방법으로는 큰 입자 크기의 결정을 분쇄시켜 제조하는 방법과 AP에 대한 용해성이 있는 용매에 이를 녹인 후 AP를 다시 석출시킬 때 미세 크기의 결정이 되도록 제조하는 결정화방법이 개발되어왔다. 우선 분쇄방식의 경우, 분쇄된 결정 형태의 불규칙성과 제조 과정 중 과도한 마찰과 충격에 의한 폭발의 위험성 그리고 분쇄기나 분쇄매질로부터의 오염 등과 같은 문제점들을 가지게 된다. 또한 AP를 분쇄 공정으로 $2\ \mu\text{m}$ 이하의 크기를 갖도록 하기 위해서는 미국 특허 4115166호[1]에 명시된 바와 같이 장시간의 분쇄시간(약 24시간)이 필요하며, 분쇄과정에서 발생하는 AP 결정의 재응집과 재성장을 방지하기 위한 첨가물로 다이벤질아민을 0.6% 첨가하여 조업하는 하는 것으로 되어 있다. 그러나 이러한 분쇄매질에 의한 분쇄공정은 분쇄매체와 AP를 분리하는데 많은 시간과 노력이 든다는 단점이 있다.

결정화법으로 미세 크기의 AP를 제조하는 방법은 조업 방식에 따라 다음과 같이 크게 4가지로 나뉘어 질 수 있는데, 첫 번째는 냉동 건조 방식(freeze-drying)[2]에 의한 것이고 두 번째는 AP 용액을 고압 상태로 고온의 대기에 분사

시켜 건조(spray-drying)[3]하는 방식이며, 세 번째는 AP 용액에 AP에 대해 용해성이 낮은 용매를 첨가하여 AP를 석출시켜 결정화하는 방법으로 염석결정화법(salting out process)[4]으로 알려진 방법이고, 마지막으로 네 번째 방식은 AP 수용액을 냉각하면서 초음파를 가해 미세 AP를 제조하는 방법[5]이다. 그러나 현재까지 개발된 UFAP를 제조하는 방법들은 성장방지제나 계면활성제와 같은 첨가제를 사용하여야 하는 불편함과 약 10%이하의 상대적으로 낮은 농도의 AP 용액을 사용해야 함으로써 나타나는 생산성 저하, 그리고 초음파와 같은 별도의 장비 등을 요구하는 것과 같은 단점들을 가지고 있다.

본 논문은 상술한 바와 같은 기존의 UFAP 제조법들에서 야기될 수 있는 여러 가지 단점들을 개선하여, 단순한 형태의 재결정화 조업만으로 첨가제가 포함되지 않는 상태의 UFAP를 제조하고자 연구된 결과이다.

2. 실험

2.1 결정화

AP의 재결정화 실험은 1000 ml 용량을 갖는 밀폐형 유리 비이커에서 수행되었고, 테프론 날개를 갖는 교반기를 사용하여 10분간 교반하였다. 결정화 조업은 $25\ ^\circ\text{C}$ 로 유지되는 침전 용기 용매에 AP의 N-메틸피롤리돈(이하 NMP)의 포화용액을 침전 용매와의 사용 비를 달리하면서 첨가하는 방식으로 실험하였다. 본 연구에서는 결정화 침전용매로 클로로포름, 아이소부탄올, 염화메틸렌, 톨루엔 그리고 크실렌을 사용하여, 침전용매에 따른 결정화 특성을 고찰하였다. AP의 회수율, f ,는 침전된 결정들을 여과, 건조한 후 무게를 측정하는 방법으로 수행하였다.

2.2 시료의 분석

제조된 AP 결정들의 형태와 크기를 관측하기 위해 SEM(JEOL, JXA 840A)을 사용하였다. 제조된 UFAP 결정의 격자 특성을 분석하기 위

하여 CuK α radiation을 사용한 X-ray(JEOL, JDX-8030) 분석을 수행하였고, UFAP 결정의 열분해 특성을 관찰하기 위하여 TGA(TA Instruments)분석 실험을 가열 속도를 변화시키면서 수행하였다. 열분석은 약 1.5 mg의 질량과 80 ml/min의 질소 분위기 조건에서 이루어 졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AP의 결정화 특성

일반적으로 결정화 방법으로 제조되는 결정의 크기는 과포화상태가 유지되어지는 용액 속에서 석출되는 용질의 핵발생 속도, J ,에 의해 결정된다. 용질의 핵발생 속도는 일반적으로 식(1)과 같이 표시할 수 있으며, 제조될 수 있는 최소의 결정크기 r_c 는 식(2)에 의해 표시된다.

$$J = A \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (1)$$

$$r_c = \frac{2\sigma v}{kT \ln S} \quad (2)$$

여기서 A 는 빈도계수이며, k 는 Boltzmann 상수, T 는 온도, S 는 과포화도, 그리고 σ 와 v 는 각각 계면에너지와 분자부피이다. 그러므로 제조되는 결정의 크기를 작게 하기 위해서는 용액에서 존재하는 용질의 양(C)과 제조 온도에서 용질에 대한 용해도 값(C^*)의 비인 $S(=C/C^*)$ 값을 크게 할 수 있는 방법이 필요하게 된다. AP 용액에 AP에 대한 용해성이 낮은 침전 용매를 첨가하는 염석결정화법이 적용될 때 제조 온도에서 존재하는 AP의 농도 C^* 는 매우 낮게 되므로, 사용되어지는 AP의 농도 C 를 높게 함으로써 과포화도 S 값을 크게 증가시킬 수 있음을 알 수가 있다.

앞서 기술한 것처럼, UFAP를 제조하는 기존의 결정화법들은 원료로 사용되는 AP 용액의 농도가 낮다는 단점을 갖고 있었다. 이에 본 연

구에서는 상온에서도 높은 용해도 값을 갖는 용해성 용매를 선정하기 위해 여러 용매에 대한 AP의 용해도 측정 실험을 수행하였고, 그 결과 NMP가 상온에서 NMP 100 g당 40 g의 AP를 용해시키는 것으로 측정되었다. 이는 AP의 물에 대한 용해도가 상온에서 용매 100 g당 약 24 g[6]인 점과 비교할 때 NMP의 AP에 대한 용해성이 매우 높은 특성을 가짐을 나타내고 있다.

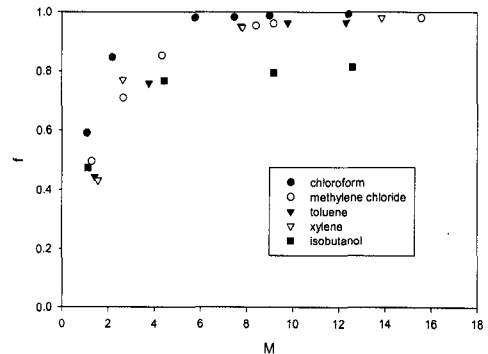


Fig. 1 Precipitation ratio, f , with various organic liquids as precipitant

Figure 1은 AP의 NMP 포화용액에 여러 가지 침전 유기용매를 첨가시 회수된 AP의 회수율, f ,를 나타내고 있다. 이는 사용된 침전 유기용매 대 AP의 포화 용액에 대한 무게비인 M 을 기준으로 한 것으로, 침전 유기 용매에 의해 침전된 무게와 NMP의 포화 용액내에 있는 AP 용질의 무게비를 침전 분율, f 로 나타내었다. 본 연구에서 사용된 클로로포름, 염화메틸렌, 아이소부탄올, 톨루엔 그리고 크실렌은 용액 속의 AP 용해도를 감소시켜 AP 결정을 석출시키는 것을 나타내고 있다. 특히 아이소부탄올을 제외한 클로로포름, 염화메틸렌, 톨루엔 그리고 크실렌은 그 결정화 특성이 회수율의 면에서는 매우 비슷함을 나타내고 있고, M 의 값이 약 8이상에서는 95% 이상의 회수율을 가지는 것을 보이고 있다. M 값이 5이하인 경우에는 회수율이 90% 이하가 되며, 특히 제조되는 AP 결정의

크기가 $2\mu\text{m}$ 를 초과하게 되는 결과를 얻었다. 이는 M 값이 적어지는 경우, 과포화도 S가 작아지므로 핵발생 속도가 저하되는 것이 원인으로 볼 수가 있다.

결정화 조업에 사용되는 용매들은 회수율과 같은 용해도 특성에 영향을 줄뿐만이 아니라 결정의 형상, 크기, 공정성 등에도 영향을 준다. N,N-다이메틸포름아미드(이하 DMF)는 AP에 대

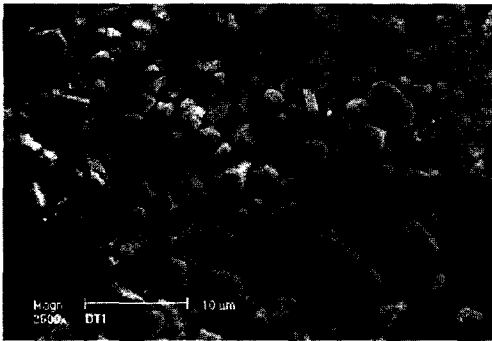


Fig. 2 SEM of AP crystals obtained with DMF/AP solution

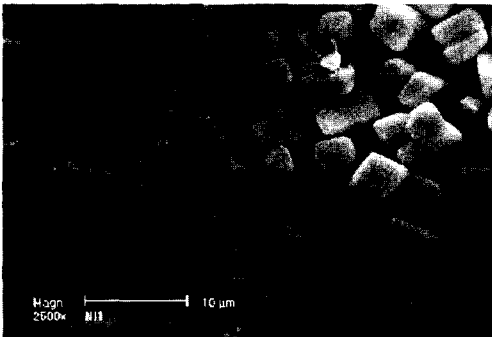


Fig. 3 SEM of AP crystals obtained with isobutyl alcohol as a precipitant

해 NMP 보다 높은 용해도 특성을 가지나 (DMF 100g당 47g AP의 용해도) AP를 결정화시키는 경우, Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼 결정의 형상이 침상으로 석출되고 약 $5\mu\text{m}$ 의 크기를 갖게 제조되므로 고체 추진제에서 산화제

로 사용하기에는 부적합할 것으로 판단된다. 또한 침전제로 방향족 화합물류에서 크실렌을 사용하면 석출되는 AP의 회수율은 Fig. 1에서 볼 수 있는 것처럼 상기된 할로젠화 탄화수소류와 톨루엔을 사용하였을 경우와 유사하였으나 입자 크기가 약 $2\mu\text{m}$ 대의 AP로 제조되었으며, 특히 제조된 결정들이 결정화기 및 교반기 등에 부착되는 단점을 보였다. 침전용매로 아이소부탄올을 사용하는 경우는 회수율이 타 침전 용매들보다 낮을 뿐만 아니라 Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 제조된 결정의 크기 또한 약 $5\mu\text{m}$ 정도의 정육면체 형상으로 제조된다. 이러한 결과들은 $1\mu\text{m}$ 대의 초미세 크기의 UFAP를 원활히 제조하기 위해서는 용해 용매와 침전 용매의 선택이 매우 중요함을 나타내고 있다. Fig. 4는 AP의 NMP 용액으로부터 침전용매로 염화메틸렌 사용하여 M이 9인 상태에서 제조된 UFAP의 SEM 사진이며 Fig. 5는 SEM 사진으로부터 약 250개 입자들을 측정하여 크기 분포를 나타내고 있다. 이로부터 NMP/AP 용액으로부터 제조된 입자들은 mode가 $0.84\mu\text{m}$, 그리고 median 크기가 $0.95\mu\text{m}$ 인 특성을 갖고 제조됨을 나타내고 있으며, 침전용매가 클로로포름인 경우도 이와 유사하였다. 또한 입자의 모양을 살펴보면 결정의 모서리가 둥근 형태로, 제조되는 UFAP가 추진제에 이상적으로 적용될 수 있음을 보이고 있다.

염석결정화법으로 UFAP를 제조하는 특허 제 3,954,526호[4]와 본 연구를 비교해 보면, 제시된 특허에서는 AP용액(250ml의 메탄올에 1g의 AP를 용해시켜 제조)을 15g의 carboxylterminated polybutadiene(CTPB)가 포함된 끓는 상태의 m-크실렌 500ml에 분당 2ml의 속도로 주입하여 UFAP를 석출시킨 후, 여과하여 제조하도록 되어 있다. 이에 반하여, 본 연구에서는 AP 1g을 NMP 2.5g에 녹인 후, 이를 상온 상태의 염화메틸렌 28g에 투입하여 10분동안 교반후 여과하여 UFAP를 제조하는 것이다. 위와 같이 제시된 미국특허[4]는 UFAP를 제조하기 위하여 제조를 목적으로 하는 AP양에 대하여 15배의 CTPB를 포함한 침전제에서 운전하도록 되어 있고 CTPB는 AP 결정이 성장하지 못하게 하여 UFAP를 제조하기 위해 사용되는 필수 첨가물

로 역할을 하는 것으로 볼 수가 있다. 그러나 UFAP를 제조한 후 여과하는 과정에서, 제조된 UFAP에 얼마만큼의 CTPB가 존재하는지 알 수 없으며, 이러한 UFAP 이외의 타성분의 존재는 고체 추진체의 제조 시에 조성의 불명확성을 일으키게 되므로 바람직한 사항은 아니라 생각된다. 또한 위의 조업비교에서 보여지는 것처럼 사용되는 용매 양에 있어서도 상당한 차이가 있기 때문에 한정된 부피의 결정화기에서 운전되는 경우, 단위 회분당의 생산량에서도 차이가 크게 남을 알 수가 있다.

3.2 UFAP의 결정특성

Figure 6은 AP 결정들에 대한 X-ray 결과들로 회절각, θ ,에 대한 강도 특성을 나타내고 있는데, 본 연구에서 제조한 UFAP의 X-ray 결과는 상용으로 사용되는 $6\mu\text{m}$ AP와 유사함을 보이고 있다.

일반적으로 고체의 열분해 속도는 다음과 같은 식으로 표현될 수 있는데[7,8],

$$\frac{da}{dt} = D \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)F(a) \quad (3)$$

여기서 a 는 분해율; t 는 시간; D 는 빈도계수; E 는 활성화에너지; T 는 온도[K], R 은 gas 상수 (8.314 J/mol K); 그리고 $F(a)$ 는 분해 모델이다. 열분석 실험이 가열 속도, θ ,의 일정 속도 하에서 수행되었다면, 식(3)은

$$\begin{aligned} G(a) &= \int_0^a \frac{da}{F(a)} = \frac{D}{\phi} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \\ &= \frac{DE}{\phi R} p\left(\frac{E}{RT}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

와 같이 적분될 수가 있다. Arrhenius 온도 적분치인 함수 $p(E/RT)$ 은 일반해가 존재하지 않는

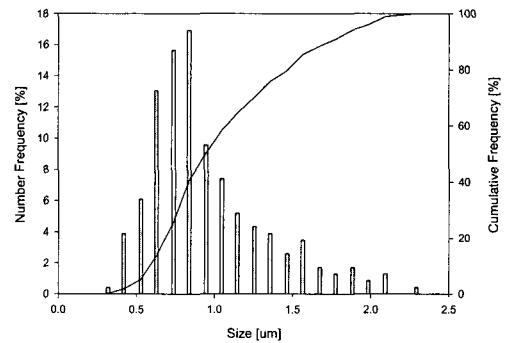
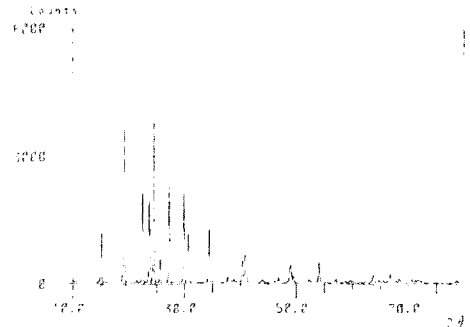
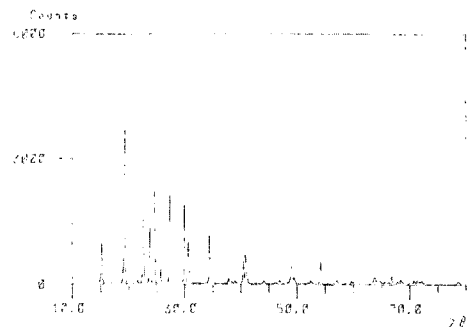


Fig. 5 Number size distribution of UFAP crystals prepared in this study



(a) Commercial AP



(b) UFAP

Fig. 6 X-ray patterns of AP crystals

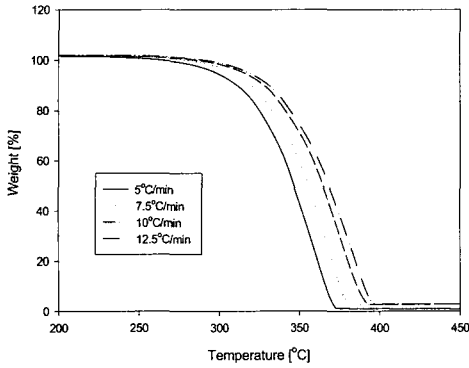


Fig. 7 TGA curves of UFAP crystals heated at different heating rates

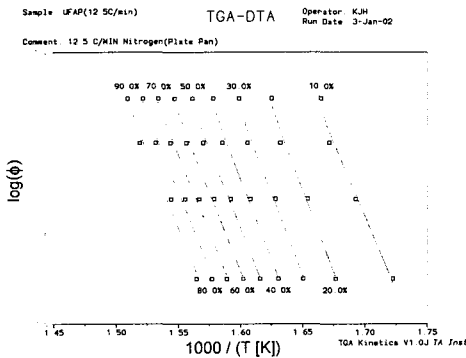


Fig. 8 Ozawa plots of UFAP crystals prepared in this study

관계로 이를 근사시켜 해석을 하는데, 본 연구에서는 가장 일반적인 Ozawa 방식[9]에 따라 근사시킨 식(5)을 사용하였다.

$$\log(\phi) = \log\left(\frac{DE}{G(\alpha)R}\right) - 2.315 - 0.4567\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

따라서 가열속도와 온도의 관계로부터 열분해 특성에 따른 활성화에너지, E ,를 계산할 수가 있다.

Figure 7은 UFAP를 가열 속도를 달리하면서 측정된 TGA 분석 결과이며, Fig. 8은 이들 TGA 데이터로부터 계산된 UFAP의 열분해에 대한 Ozawa plot으로 y축은 $\log(\phi)$ 그리고 x축은 $1000/T$ 값을 나타낸 것이다. 가열속도에 따른 분해에서 선형성이 있음을 나타내고 있으며 이들로부터 계산된 평균 활성화에너지, E ,는 약 124KJ/mol로 Vyazovkin과 Wight[10]의 130KJ/mol과 유사한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

평균 크기가 $2\mu\text{m}$ 이하인 초미세 크기의 UFAP를 제조할 목적으로 염석결정화법에 의한 AP의 결정화 특성 연구를 수행하여 다음의 결과들을 얻었다.

1. NMP를 AP의 용해용매로 사용하고, 침전용매로 클로로포름, 염화메틸렌, 그리고 톨루엔을 사용한 결과, 모서리가 구형화된 UFAP가 제조되었다.
2. 제조된 UFAP는 결정학적이거나 열분석적인 면에서 상용의 AP와 차이가 없는 것으로 분석되었다.
3. 이러한 결과들로부터 고연소속도를 요하는 고체추진제에 적용할 수 있는 UFAP를 기존 제조법들보다 단위 회분당 높은 생산성을 갖고 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. E. L. Kista, et.al, "Coated Ammonium Perchlorate," US Patent 4115166, 1978
2. R. E. Rogers and J. L. Mruphy, "Method of Making Ultra Fine Ammonium Perchlorate Particles," US Patent 3819336, 1974
3. M. Kohga and Y. Hagihara, "The Spray drying of Ammonium Perchlorate by Ultrasonic Comminution," J. Soc. Powder Technol. Japan, 34, 1997, p.522

4. G. F. Mangum, et.al, "Method for Making Coated Ultra Fine Ammonium Perchlorate Particles and Product Produced Thereby," US Patent 3954526, 1976
5. M. L. Levinthal, et. al, "Method of Making Finely Particulate Ammonium Perchlorate," US Patent 4023935, 1977
6. M. Broul, J. Nývlt and O. Söhnel, "Solubility in Inorganic Two-Component Systems," Elsevier Scientific Publishing Company, 1981
7. J. M. Cariado, "Kinetic Analysis of DTG data from master curves," *Thermochimica Acta*, 24, 1978, p.186
8. Y. Zhengquan, H. Rongzu and X. Yi, "A New Method to Estimate Kinetic Parameters from a Single Non-Isothermal DSC Curve," *Thermochimica Acta*, 195, 1992, p.157
9. T. Ozawa, "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data," *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p.1881
10. S. Vyazovkin and C. A. Wight, "Kinetics of Thermal Decomposition of Cubic Ammonium Perchlorate," *Chem. Mater.*, 11, 1999, p.3386