

수산화암모늄나이트레이트(HAN)의 습식합성 및 이중 유기용매를 이용한 고체상 추출

김소희 · 권윤자 · 전종기* · 조영민†

경희대학교 환경응용과학과, *공주대학교 화학공학과
(2020년 4월 26일 접수, 2020년 5월 18일 심사, 2020년 5월 21일 채택)

Wet Synthesis of Hydroxylammonium Nitrate (HAN) and Solid Phase Extraction Using Dual Organic Solvents

Sohee Kim, Younja Kwon, Jong-Ki Jeon*, and Youngmin Jo†

Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, South Korea
*Department of chemical engineering, Kongju National University, 1223-24, Cheonan-daero, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31080, South Korea

(Received April 26, 2020; Revised May 18, 2020; Accepted May 21, 2020)

초 록

수산화암모늄나이트레이트(HAN; NH_2OHNO_3)는 낮은 용융점과 증기압의 특성을 가지고 있고, 상대적으로 높은 산소 균형을 이루고 있는 이온성 화합물이다. 본 연구에서는 높은 함량의 액상추진제를 제조하기 위한 산화제로 활용하기 위하여 이중용매를 적용하여 고체입자상으로 얻었다. 감압 하에서 액상의 HAN으로부터 수분을 증발시킨 후, 반응매로서 아세톤과 에탄올을 적용하여 추출한 입자상의 HAN에는 13.8 wt%의 수분이 포함되어 있었다. 아세톤을 단독으로 적용하였을 때, 합성수율은 질량기준으로 최대 88%이었고, TGA로 측정된 최대 함량은 86.2%, 분해온도는 160~205 °C 범위로 나타났다.

Abstract

Hydroxylammonium nitrate (HAN; NH_2OHNO_3) is an ionic energy material having a low melting temperature and vapor pressure with a high oxygen balance. To utilize it as an oxidizer for a high content liquid mono-propellant, a dual solvent was used to obtain HAN in a solid particulate form. The dehydrated crystal from an aqueous HAN was washed with dual organic solvents including acetone and ethanol, finally resulting in the moisture content of 13.8 wt%. When acetone was applied as a single solvent, the maximum synthesis yield of 88%, the HAN content evaluated by TGA of 86.2%, and the decomposition temperature ranged 160 °C to 205 °C were achieved.

Keywords: Hydroxylammonium nitrate, Wet synthesis, Vacuum distillation, Extraction, Dual solvent

1. 서 론

고에너지 이온성 물질은 100 °C 이하에서 용융되며, 일반적으로 증기압이 낮으므로 휘발성 유기용매에 비하여 친환경적, 저 유해성이므로 우주항공, 군사추진 분야에서 다양한 체계에 추진제로 적용할 수 있다[1]. 특히 인공위성의 자세제어 추력기에 사용되는 맹독성의 하이드라진(N_2H_2)을 대체하기 위하여 고에너지 이온성 물질로 HAN 또는 ADN 등을 이용한 액상추진제에 대해 세계적으로 많은 연구가 진행 중이다. 이들은 대부분 양이온과 음이온의 쌍으로 이루어져 있으며,

현재까지 보고된 대표적인 고에너지 이온성 물질은 HAN (hydroxylammonium nitrate), ADN (ammonium dinitramide), HNF (hydrazinium nitroformate), AN (ammonium nitrate) 등이 있다[2]. 이러한 고에너지 물질들은 로켓이나 다양한 고체추진제용 산화제의 성분으로도 널리 사용된다[3]. 이 가운데 HNF와 ADN은 염소 성분이 없는 친환경적 고성능 추진제로 알려져 있으나, 합성과정이 복잡하고 바인더 시스템에서의 호환성 문제 또는 마찰 및 화학적 불안정성이 제기되었다[4,5]. 상대적으로 발열량은 낮지만 열적 안정성이 높고, 합성이 비교적 단순한 HAN은 개발된 이래로 단일상의 액상추진제로 활용되고 있다[6]. 이들 대표적인 이온성 물질들의 분자식, 용융점과 산소 균형을 Table 1에 정리하였다. 용융점이 매우 낮은 HAN은 상온에서 상전이가 발생할 가능성이 높으므로 보관 안정성이 상대적으로 낮을 수밖에 없기 때문에 고체 입자상으로 추출하여 활용하기 어려운 문제가 있다.

한편, 새로운 추진제를 설계하면서 극복해야 할 문제점은 하나의 시스템에서 산화제에 대한 연료의 산소 균형을 이루는 것이다. 일반적

† Corresponding Author: Kyung Hee University,
Department of Environmental Science and Engineering, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, South Korea
Tel: +82-31-201-2485 e-mail: ymjo@khu.ac.kr

Table 1. Basic Characteristics of Typical Ionic Energy Materials

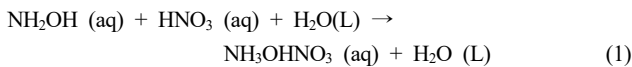
| | Chemical formula | Melting point | Oxygen balance |
|--------------------------------|---|---------------|----------------|
| HAN (hydroxylammonium nitrate) | $[\text{NH}_2\text{OH}]^+[\text{NO}_3]^-$ | 44 °C | 33.3% |
| ADN (ammonium dinitramide) | $[\text{NH}_4]^+[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$ | 92 °C | 25.8% |
| HNF (hydrazinium nitroformate) | $[\text{N}_2\text{H}_5]^+[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$ | 118 °C | 13.1% |
| AN (ammonium nitrate) | $[\text{NH}_4]^+[\text{NO}_3]^-$ | 170 °C | 20.0% |

Table 2. Solvents used in This Work for Synthesis and Precipitation of HAN

| Solvent type | Solid HAN | | | |
|-----------------|----------------|----------------------|----------------|----------------------|
| | KHU-HAN-S1 | KHU-HAN-S2 | KHU-HAN-S3 | KHU-HAN-S4 |
| Anti-solvent | Acetone | Ethanol | Acetone IPA | Acetone ethanol |
| Washing solvent | Acetone hexane | Ethanol diethylether | Acetone hexane | Acetone diethylether |

으로 탄소를 포함한 연료물질은 많지만, 첨가된 연료를 효과적으로 연소시키기 위하여 과량의 산소분자를 운반하는 물질은 상대적으로 적다. 따라서 다른 이온성 물질들보다 상대적으로 높은 산소 균형을 가진 HAN은 연료의 연소를 촉진할 수 있다는 장점이 있으므로 오래 전부터 연구의 대상이 되어왔다[7]. 그러나 HAN은 흡습성이 매우 높기 때문에 상온에서의 보관이나 취급과정에서 변질될 수 있으므로 이를 개선하기 위한 노력이 필수적이다.

일반적으로 HAN은 반응식 (1)의 경로에 따라 수산화아민 수용액(HA)과 질산 수용액(HNO_3)으로부터 합성하고, 진공 분위기에서 수분을 제거하여 농축시킴으로써 고함량으로 제조하고 있다[8,9].



그러나 실제 상업용 반응물인 50 wt% 농도의 수산화아민과 70 wt%-질산을 이용하여 수용액상에서 합성이 가능한 이온성 HAN 화합물을 고농도로 제조하기에는 한계가 있다. 또한 정제를 반복하여도 황산칼슘과 같은 미량의 부생물이 HAN 용액에 잔류하고 있었고, 증발과정에서도 HAN 입자가 형성되는 것이 관찰되기도 하였는데, 이는 칼슘이온이 낮은 농도의 HAN에서도 고체입자의 침전을 유도하는 것으로 추정된다[10]. 그러나 고체상 HAN의 생성보다 염 형태의 부생물이 친화적으로 형성되고 있으므로 HAN 입자를 혼합물로부터 분리해내기가 쉽지 않다.

한편, 높은 순도의 입자상으로 HAN을 추출하는 방법이 제시되기도 하였는데, 질산칼슘 대신 질산아연이나 질산납, 질산크롬 등을 용매에 첨가하여 이온교환반응을 유도하여 침전을 촉진할 수 있다고 보고하였다[11]. 그럼에도 불구하고 이러한 공정은 필연적으로 부생성물인 고체상 염(ZnCl_2 , PbCl_2 , CrCl_2 등)이 공존하므로 이를 제거하는 단계가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 고함량의 단일상 HAN 액체추진제를 제조할 수 있도록 습식반응으로 합성한 후, 고순도의 고체 입자상 HAN을 추출하고자 하였다. 이때, 용해도 차이를 활용할 수 있는 이중유기용매를 적용하여 HAN 입자를 선택적으로 추출시킴으로써 합성수율을 높이고자 하였다. 이 반응에서는 금속이온이 존재하지 않으므로 중성의 염이 형성되지 않고, 상대적으로 반응완성도와 정제과정이 단순하게 이루어질 수 있다.

2. 실험 방법

2.1. 수용액상 HAN의 합성

본 실험에서는 상업용으로 시판되고 있는 50 wt%-수산화아민 수용액(HA, Sigma-aldrich Co., Ltd.)과 70wt%-질산 수용액(Sigma-aldrich Co., Ltd.)을 반응 초기물질로 사용하였다. 합성은 먼저, pH 센서와 온도계가 삽입되어 있는 3구 환저 플라스크에 수산화아민(122 mL)을 넣은 후, ice-bath에서 플라스크 내부의 온도를 10 °C 미만으로 유지하고, 질산을 0.1 ml/min 속도로 dropping funnel을 이용하여 서서히 적가하였다. 액상의 HAN이 충분히 형성될 수 있도록 저온(10 °C 미만)에서 반응액을 30 min 동안 교반하였다. 합성된 HAN 용액은 물성분석을 위하여 10 °C 미만에서 냉장보관하였다.

2.2. 고체 입자상 HAN 추출

고체상 HAN을 얻기 위해서는 수산화아민을 과량 투입하여 수용액상에서 이온상 HAN이 형성되도록 하였다. 따라서 액상의 HAN은 수분 외에도 미반응 수산화아민이 상당량 남아있기 때문에 이를 선택적으로 제거하기 위해 38 °C 이하의 온도에서 186 rpm의 회전속도를 유지하며, 감압하에서 증발시키며 농축하였다. 농축된 에멸전 상태의 HAN을 다시 5~10 °C의 ice-bath에 옮겨 세척용매와 반응매(anti-solvent)를 첨가하고, 30 min간 교반하였다[12]. 이를 aspirator로 이송한 후 세척용매를 가하면서 입자상 물질을 여과하고, 30 °C 이하의 온도에서 건조시킴으로써 고체상의 HAN (KHU-HAN-S1, S2, S3, S4)을 얻었다. 각 시료별로 사용한 세척용매와 반응매를 Table 2에 요약하였다.

2.3. 합성한 HAN의 분석

제조한 액상 HAN의 농도는 두 가지 방법으로 산출하였다. Ion chromatography (883 Basic IC plus, Metrohm, Switzerland)를 이용하여 수용액에 존재하는 NO_3^- 농도를 측정함으로써 HAN의 농도를 산출하는 방법과 액상 HAN의 전체 무게 백분율에서 수분이 충분히 증발할 수 있는 온도인 100 °C까지 감소한 무게를 측정하여 함량을 계산하는 방식을 사용하였다[16]. 온도상승에 따른 무게감량은 질소 분위기에서 TG/SDT (STA N-1000, SCINCO, Japan)를 이용하여 2 °C/min의 승온 속도로 30 °C에서 300 °C까지 측정하였다.

추출한 고체상 HAN 입자들의 원소성분은 원소분석기(EA: Flash EA® 1112(CE), Thermo Fisher Scientific, Germany)를 이용하여 N (질소), H (수소), O (산소), C (탄소)의 함량을 분석하였다. 탄소의 함량

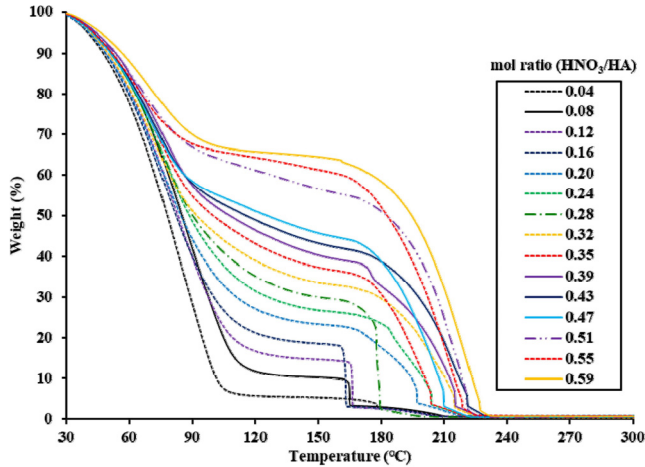


Figure 1. TGA patterns of HAN solution with molar ratio of reactants.

은 0.5% 미만으로 존재하기 때문에 이를 제외한 해당 원소들의 N-O, O-H, N-H 작용기에 대하여 FT-IR (spectrum one system, Perkin-Elmer, USA)을 이용하여 합성여부를 고찰하였다. 고체상 HAN의 상변화와 분해온도는 2 °C/min의 승온속도로 30 °C에서 300 °C까지 질소 분위기를 조성하여 열분석기인 TG/SDT (STA N-1000, SCINCO, Japan)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 채택한 습식합성법은 산-염기 중화반응으로서 수산화암모늄이온과 질산이온이 양론비로 존재하는 이온성화합물인 HAN을 합성하고, 수용액 상 반응물에 포함되어 있는 물이 부생성물로 남게 된다. 액상에 존재하는 이온성 HAN은 안정성이 낮고, 농도를 정확히 계산하기 어렵기 때문에 고순도 연료공정에 적용할 때 어려움이 있다. 또한, 이러한 이온성화합물에는 부생성물로서 다른 염이 생성될 수 있기 때문에, 이들을 제거하는 과정이 복잡할 뿐만 아니라 고순도 HAN을 분리해내기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 수용액 상의 반응조기 물질들을 이용하여 중화반응 형태로 합성하고, 수분을 제거하여 고체상의 HAN을 얻고자 하였다.

3.1. 액상 HAN의 합성

습식합성 과정은 시료의 농도를 감안하여 당량비만큼 계산된 수산화아민(hydroxyl amine, HA) 수용액에 질산을 저온에서 적가하면서 합성을 시작하였다. 상업용 시약(50%-HA; 70%-질산)을 사용할 때, 이론적인 양론비로부터 계산해보면, 최대 50%의 수용액상 HAN을 제조할 수 있다. 자체적으로 농축시킨 고농도 질산(97%)을 본 합성연구에 사용할 수도 있지만, 실제 예비시험반응에서 중화반응 온도가 급격하게 증가하여 일정한 온도를 유지하기 어렵다. 따라서 반응물과 생성물의 안정성이 낮아지므로 비정상적인 분해가 일어나면서 기체상의 질산이 발생하기도 하였다. 따라서 상대적으로 반응온도를 제어하기 쉬운 저농도 질산(70 wt%)을 시작물질로 사용하는 것이 HAN 합성에 적합한 것으로 판단하였다.

HAN 수용액에 포함되어 있는 HAN의 함량은 농도 또는 순도의 개념으로도 평가할 수 있다. 수용액의 밀도를 측정하여 함량을 예측하는 경험식이 제시되기도 하였고, 최대 79%의 함량을 얻은 결과가 보고되기도 하였다[8]. 본 연구에서 합성한 수용액의 밀도가 1.38 g/mL로

Table 3. Weight Basis Yield of Extracted Solid HAN Samples

| Yield % | KHU-HAN-S1 | KHU-HAN-S2 | KHU-HAN-S3 | KHU-HAN-S4 |
|---------|------------|------------|------------|------------|
| | 88 | 56 | 85 | 74 |

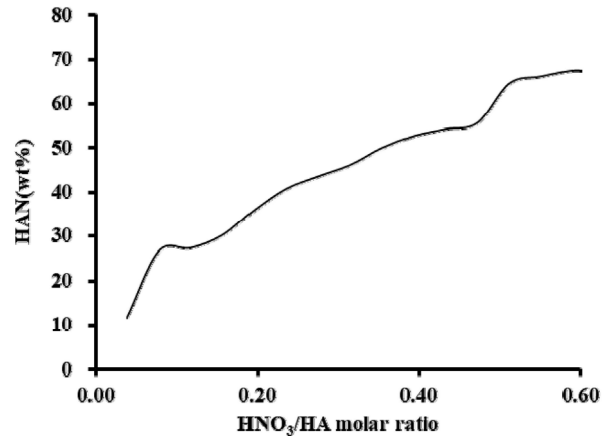


Figure 2. Content of HAN in aqueous solution in terms of molar ratio of reactants.

측정되었고, HAN 함량은 58%인 것으로 계산되었다. 그러나 이러한 밀도방정식에 의한 산출은 과정이 번거로운 뿐만 아니라 상대적인 물질량을 직접 측정하는 것이 아닌 경험식의 특성상 산출오차를 예측하기 어려운 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 Figure 2에 도시한 바와 같이, TGA를 이용하여 300 °C까지 상승시켜가며 무게감소를 관찰하였다. 여기서 100 °C까지 감소한 양을 수분과 잉여 수산화아민으로 간주하고, 이후 HAN의 이론적인 분해온도인 220 °C까지 감소한 양을 HAN 화합물로 평가하여 함량을 산출하였을 때, Figure 2에서 보듯이 최대 67.4%로 나타났다. 질산의 첨가비가 높을수록 수산화아민 양이온과 이온쌍을 이루는 HAN의 함량은 꾸준히 증가하였다.

3.2. 수용액상 HAN으로부터 이중용매를 이용한 HAN의 석출

고체 HAN 입자의 추출은 액상의 HAN을 먼저 합성하되, 수산화아민과 질산을 2 : 1의 몰비로 투입하여 약염기 상태(pH 8)에서 반응시켰고, 수용액상에 잔류하는 과량의 수산화아민은 HAN이 분해되지 않는 온도범위인 38 °C 이하의 감압농축과정에서 수분과 함께 기화될 때, 수분의 이탈을 촉진시키는 역할을 한다. 그럼에도 불구하고, emulsion 상태의 HAN에 여전히 잔존하는 수분을 제거하기 위하여 Table 2에 요약한 이중용매를 활용하는데, 이때 반응매는 5 °C 이하의 조건에서 입자상 HAN의 석출효율을 향상시킬 수 있다. 즉, 농축한 결정체가 미량의 수분과 함께 존재하므로 HAN에 대한 용해도가 없는 용매인 아세톤과 에탄올 등의 알코올류를 적용하여 이물질들을 용해시켜 제거하되 HAN 결정에는 물리적인 변화를 주지 않는다. 또한 세척 후 고체입자를 건조하는 과정에서 유기용매의 제거 속도를 높이기 위하여 시료별로 에테르와 헥산을 추가로 투입하였다. Table 3은 이론적 합성물질의 무게 대비 추출한 고체입자상의 HAN의 무게를 비교하여 계산하였을 때, 아세톤을 반응매로 적용하여 얻어진 KHU-HAN-S1이 추출 수율이 가장 높았다. 디에틸에테르를 적용한 KHU-HAN-S2와 KHU-HAN-S4는 헥산을 적용한 시료(KHU-HAN-S1, KHU-HAN-S3)들보다 낮은 수율을 얻었다. 이는 디에틸에테르와 헥산의 상대적 용해도 차이로 보인다[13]. 디에틸에테르는 헥산에 비하여 물에 대한

Table 4. Water Content (wt%) of Crystalline HAN

| Sample | KHU-HAN-S1 | KHU-HAN-S2 | KHU-HAN-S3 | KHU-HAN-S4 |
|--------|------------|------------|------------|------------|
| wt% | 14.1 | 17.2 | 23.9 | 13.8 |

Table 5. Elemental Composition (wt%) Analyzed by EA

| Element | Theoretical composition | KHU-HAN-S1 | KHU-HAN-S2 | KHU-HAN-S3 | KHU-HAN-S4 |
|---------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| N | 29.17 | 33.28 | 28.89 | 34.98 | 29.16 |
| H | 4.20 | 5.25 | 5.35 | 5.29 | 5.35 |
| O | 66.63 | 60.99 | 65.66 | 59.65 | 65.41 |
| C | 0.00 | 0.48 | 0.10 | 0.08 | 0.08 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

용해도가 높으므로, 디에틸에테르보다 hexan을 세척 용매로 사용했을 때 더 높은 수율의 HAN을 합성할 수 있었던 것으로 판단된다[14].

3.3. 합성된 고체 HAN의 수분함량 고찰

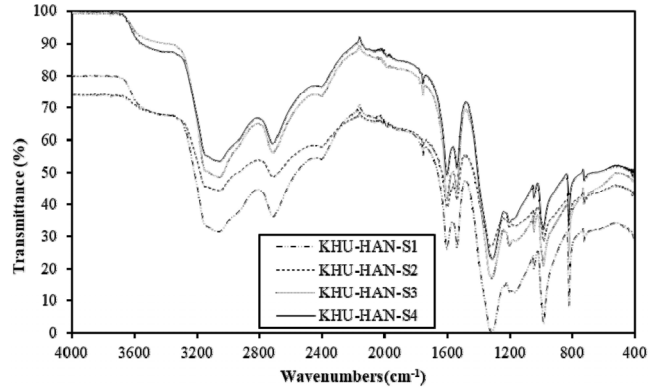
결정입자 형태로 추출된 HAN은 흡습성이 높은 물질로서 여전히 소량의 수분을 포함하고 있을 것으로 판단된다. 문헌에 따르면 무수염 상태의 HAN이 17.5 M 농도라고 제시되어 있으므로 결정상의 염에는 여전히 약 14 wt%의 수분이 혼합되어 있는 것으로 계산된다[15]. 따라서 본 연구에서 각각의 용매별로 제조한 HAN 결정에 함유되어 있는 수분량을 측정함으로써 추출한 HAN 입자의 순도를 간접적으로 확인할 수 있고, 안정성이 높은 용매 사용조건을 고찰해보고자 하였다.

Table 4의 결과에서 볼 수 있듯이 아세톤을 반응매로 사용한 경우 (KHU-HAN-S1, KHU-HAN-S4), 수분함량이 각각 14.1과 13.8%로 나타났다. 다른 용매보다 함수량이 낮은 HAN 결정을 얻을 수 있었다. 반응매로서 아세톤과 IPA를 사용(KHU-HAN-S3)하면, 건조과정에서 IPA가 에탄올보다 제거되는 시간이 오래 걸리므로 공기 중 수분을 흡수할 가능성이 높아진다. 따라서 23.9%의 높은 함수량을 나타내는 것으로 추정되고, 실제 실험과정에서도 응집현상 등이 심하게 발생하여 생성된 HAN 화합물들이 반응용기 벽면에 부착되어 시료채취가 몹시 어려웠다. 결국 반응매를 선정할 때는 HAN을 용해시키지 않는 성질 못지않게 수분과의 혼화도 또한 중요하게 고려해야 할 요소이다. 결론적으로 복합용매를 사용함으로써 HAN의 용해도를 낮추고, 이물질과 수분을 보다 효과적으로 제거해줌으로써 결정의 순도를 향상시킬 수 있다.

3.4. HAN 화학적 구성성분 분석

3.4.1. 원소분석

Table 5에 요약한 바와 같이 원소분석기로 정량평가한 조성에서 볼 수 있듯이 HAN을 구성하는 원소의 이론적인 구성비는 N: 29.17%, H: 4.2%, O: 66.63%이다. 그러나 본 연구에서 제조한 고체상 HAN에서는 0.5% 미만의 탄소가 발견되었다. 이는 합성과 추출, 세척과정에서 사용한 반응매와 세척용매로부터 잔존하는 탄소성분일 것으로 추정된다. 탄소를 제외한 N, H, O의 함량을 대조해보았을 때, KHU-HAN-S2와 S4가 분자식에 근거한 이론적인 구성비와 비교적 유사한 성분비를 보여주었다. KHU-HAN-S1과 KHU-HAN-S3는 HAN 이외의 질소산화물 또는 암모늄 계열의 부생성물이 동시에 석출되었거나 아민이나 질산에 포함된 질소성분이 충분히 세척되지 못한 이유로 사료된다.

**Figure 2. FT-IR spectra of solid HAN samples.**

3.4.2. 화학작용기 고찰

이온성화합물인 HAN을 구성하는 이온쌍인 $[NH_3OH]^+[NO_3]^-$ 의 구조를 확인하기 위하여 주요 작용기들(N-H, O-H, N-O)을 FT-IR 분석을 통하여 관찰해보았다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 수산화암모늄 이온을 대표할 수 있는 NH_3^+ 은 3150과 1512 cm^{-1} 의 지점에서 발견되는 바, KHU-HAN-S1, -S2, -S3, -S4 모든 시료에서 나타났다. 따라서 합성한 HAN이 모두 수산화암모늄 이온을 포함하고 있음을 알 수 있다.

IR 파장 가운데, 1400과 300 cm^{-1} 영역은 HNO_3 내에 존재하는 수화된 N-O의 작용기를 의미한다. 또한, 1050 cm^{-1} 근처에서 나타나는 대칭형 peak는 NO_3^- 에 대한 적외선 파장에서의 주 흡수 peak로 알려져 있고, 수분함량이 적은 HAN의 경우, 716 cm^{-1} 근처에서 N-O 작용기에 해당하는 추가적인 밴드가 발생할 수 있는 것으로 알려져 있다[16].

한편, 수용액상 HAN 내부에 존재하는 물은 HAN의 농도와는 무관하게 3300과 1655 cm^{-1} 에서 발견된다는 보고가 있다[17]. 그러나 본 연구에서 합성한 고체입자상 HAN에서는 발견할 수 없었다. 이로 미루어보아 HAN 결정체에 포함되어 있는 수분량은 매우 적은 상태임을 짐작할 수 있다.

3.4.3. 열특성 분석

실온에서 HAN이 잘 분해되지 않는 것은 결정에 포함되어 있는 물이 안정적인 화학구조를 이루는 보조역할을 함으로써 흡열 또는 발열 온도를 높이기 때문인 것으로 알려져 있다[6]. 이에 기반하여 본 연구에서는 고체상 HAN의 분해온도를 TG/DSC로 분석함으로써 시료에 함유되어 있는 수분이 분해온도 변화에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 시료를 30 $^{\circ}C$ 에서 210 $^{\circ}C$ 까지 가열하며 열량변화를 측정하였으며, Figure 3과 Table 6에 결과를 요약하였다.

Figure 3은 고체상 HAN이 다단계적으로 열분해되는 형태를 보여주고 있다. DSC 분석의 경우, 100 $^{\circ}C$ 미만에서 발현하는 흡열반응은 결정 내부에 존재하는 수분 때문인 것으로 추측되며, 이후에 발생하는 발열성 분해는 2단계로 이루어져 있다. 실제로 순수한 HAN은 48 $^{\circ}C$ 에서 용융되어 액상으로 존재한다. 그러나 본 연구에서 제조한 고체상의 HAN은 63.9~78.7 $^{\circ}C$ 에서 용융점을 갖는 것으로 확인되었으며, TG 분석결과(KHU-HAN-3), 최대 4.4%의 무게 감량을 보였다. 일반적으로 고체상의 물질에 대한 열특성을 분석해보면, 실제 용융점보다 낮은 온도에서 흡열반응이 발현되는 동시에 무게 감량이 발생할 경우, 탈용매화 과정이 일어나고 있다고 판단하기도 한다[13]. 이론적으로 물은 100 $^{\circ}C$ 이하에서 액상으로 존재하지만, 얼린달유체로서 사용될 경우 높은 증기압으로 인해 실제 비등점은 100 $^{\circ}C$ 보다 훨씬 낮

Table 6. Decomposition Temperature of Solid HAN at a Heating Rate of 2 °C/min by TG/SDT

| Sample | KHU-HAN-S1 | KHU-HAN-S2 | KHU-HAN-S3 | KHU-HAN-S4 |
|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Max decomposition temperature | 204.21 °C | 179.48 °C | 167.36 °C | 187.37 °C |
| Exothermic energy | 85.80 J/g | 166.5 J/g | 209.8 J/g | 276.5 J/g |

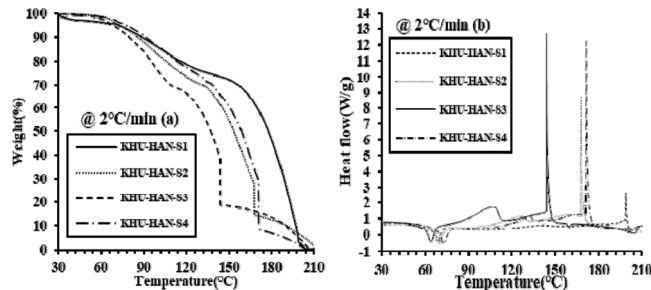


Figure 3. Thermal analysis of solid HAN samples at 2 °C/min [(a) TGA, (b) DSC].

다[14]. 즉, 초기 질량손실은 용액의 수분과 관련이 있지만, 일부 수분은 결정수 형태로 여전히 끓는점 이상의 온도에서도 잔존하여 분해 동역학에 영향을 줄 수 있다는 것을 배제할 수 없다[15]. 따라서 63.9~78.7 °C에서 보이는 반응은 순수한 HAN과 수분의 흡열반응이 동시에 수반되어 나타난 결과로 사료된다.

또한 기존의 문헌에서는 수용액상의 HAN이 물의 존재로 인하여 흡열반응 이후에도 기체상으로의 발열반응이 발생할 수 있다고 보고하고 있다[8]. 이로 미루어보아 고체상의 HAN에서 나타나는 추가적인 발열반응은 소량의 탄소가 분해하면서 기체 중간체의 형성반응이나 부생성물의 분해로 보이며, 이후에 일어난 최대 발열량을 보인 peak들은 농축된 HAN이 기체상으로 상변화되는 것으로 사료된다.

Table 4에서 고찰한 열분석으로 측정된 수분함량은 KHU-HAN-S4 시료가 가장 낮았으므로 상대적으로 높은 순도의 결정체이고, 분해온도도 낮을 것으로 예상했지만, 오히려 흡습성이 강하여 다량의 수분을 함유하고 있는 KHU-HAN-S3가 KHU-HAN-S4보다 낮은 온도에서 분해되었다. 이는 결정화 과정에서 아세트산이 수분을 제거하는 역할로서는 효과적이었지만, HAN 이외의 다른 부생성물을 형성함으로써 분해온도를 상승시키는 것으로 추정된다. 이에 비해 반응매로서 아세트산과 알코올을 단독으로 사용하여 석출시킨 KHU-HAN-S1과 KHU-HAN-S2는 분해온도의 차이가 36.85와 12.12 °C로 훨씬 낮았다. 원소분석 결과와 비교해보면, KHU-HAN-S3는 이론적인 조성비와 유사한 질소함량을 가진 KHU-HAN-S4 보다 훨씬 높게 나타났다. 이는 상대적으로 암모늄 계열의 물질이 미반응 불순물로 포함되어 있는 것으로 보이며, 이러한 불순물은 잠재적인 연료로서 작용할 수 있으므로 분해온도가 KHU-HAN-S3보다 KHU-HAN-S4가 높은 것으로 사료된다. 따라서 낮은 분해온도를 보인 KHU-HAN-S2와 KHU-HAN-S3는 낮은 분해온도를 요구하는 추진제 제조에 적합할 것으로 사료되며, 수분의 영향을 적게 받는 KHU-HAN-S1과 KHU-HAN-S4가 산화제로서 장기간 보관 시 가장 유용할 것으로 보인다.

한편, 열분석으로부터 나타나는 무게감량과 물질분해를 기준으로 이론적인 물성을 비교함으로써 산출해본 고체입자 중 HAN의 함량은 각 시료별로 85.9 (KHU-HAN-S4), 82.8 (-S2), 76.1 (-S3), 86.2% (-S4)인 것으로 산출되었는데, KHU-HAN-S4 시료가 상대적으로 낮은 합성수율임에도 불구하고 안정된 품질을 보여주었다.

4. 결 론

본 연구는 고함량의 액상추진제(mono-propellant)를 제조하기 위하여 습식반응법으로 액상의 HAN을 합성한 후, 고순도의 고체상 HAN 결정으로 추출하는 공정을 실험적으로 구현해보았다. 제조한 액상의 HAN은 밀도방정식으로 평가하면 58%의 함량을 나타내지만, TGA를 이용한 무게감소를 기준으로 산출해보면 67.4%가 최대치이다. 따라서 보다 고농도의 HAN을 얻기 위하여 이중용매를 이용하여 고체입자상으로 추출하였을 때, KHU-HAN-S4 시료에서 최대 86.2%까지의 함량을 구할 수 있었다. 고체입자상으로의 합성수율은 KHU-HAN-S1 시료가 가장 높은 88%를 보여주었으나, 원소조성비를 기준으로 비교해보았을 때, 이론적인 분자식과 가장 유사한 시료는 KHU-HAN-S2와 KHU-HAN-S4인 것으로 나타났다. 분해온도는 KHU-HAN-S3가 167.36 °C의 낮은 값을 나타냈다.

감 사

이 논문은 2017년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2017M1A3A3A02016209).

References

1. A. Ríos, A. Irabien, F. Hollmann, and F. Hernández-Fernández, Ionic liquids: Green solvents for chemical processing, *J. Chem.*, **2013**, 1-2 (2013).
2. F. Kamal, B. Yann, B. Rachid, and K. Charles, *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology/Monograph*, 1st ed., 447-454, InTech, Rijeka, Croatia (2011).
3. K. Koh, J. Chin, and T. Chik, Role of electrodes in ambient electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) solutions, *Propuls. Power Res.*, **2**, 194-200 (2013).
4. W. Kim, S. Huang, Y. Kwon, and Y. Jo, Effects of potassium sulfamate on synthesis of ammonium dinitramide, *J. Korean Appl. Sci. Tech.*, **30**, 57-63 (2013).
5. P. S. Dendage, B. D. Sarwade, S. Asthana, and H. Singh, Hydrazinium nitroformate (HNF) and HNF based propellants: A review, *J. Energ. Mater.*, **19**, 41-78 (2001).
6. R. Amrousse, K. Hori, W. Fetimi, and K. Farhat, HAN and ADN as liquid ionic monopropellants: Thermal and catalytic decomposition processes, *Appl. Catal. B: Environ.*, **127**, 121-128 (2012).
7. C. Kappenstein, Y. Batonneau, E. A. Perianu, and N. Wingborg, Non toxic ionic liquids as hydrazine substitutes. Comparison of physico-chemical properties and evaluation of ADN and HAN, *Proceedings of the 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion (ESA SP-557)*, June 7-8, Chia Laguna (Cagliari), Sardinia, Italy (2004).
8. L. Courthéoux, D. Amariei, S. Rossignol, and C. Kappenstein, Thermal and catalytic decomposition of HNF and HAN liquid ion-

- ic as propellants, *Appl. Catal. B: Environ.*, **62**, 217-225 (2006).
9. H. S. Lee and S. T. Thynell, *Confined Rapid Thermolysis/FTIR Spectroscopy of Hydroxylammonium Nitrate*, Pennsylvania State University, State College, USA (1997).
 10. S. Hoyani, R. Patel, C. Oommen, and R. Rajeev, Thermal stability of hydroxylammonium nitrate (HAN): Role of preparatory routes, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **129**, 1083-1093 (2017).
 11. S. Hoyani and C. Oommen, Process for making solid hydroxylamine nitrate, *WO2017033071A1* (2017).
 12. W. Kim, M. Park, S. Kim, J. Jeon, and Y. Jo, Preparation of high purity ammonium dinitramide and its liquid mono-propellant, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 591-596 (2019).
 13. R. J. Ouellette and J. D. Rawn, *Principles of Organic Chemistry*, 1st ed., 240-245, Academic Press, Massachusetts, USA (2015).
 14. J. polak and B. C.-Y. LU, Mutual solubilities of hydrocarbons and water at 0 and 25°C, *Can. J. Chem.*, **51**, 4018-4023 (1973).
 15. S. Vosen, Concentration and pressure effects on the decomposition rate of aqueous hydroxylammonium nitrate solutions, *Combust. Sci. Technol.*, **68**, 85-99 (1989).
 16. A. A. Esparza, R. E. Ferguson, A. Choudhuri, N. D. Love, and E. Shafirvoich, Thermoanalytical studies on the thermal and catalytic decomposition of aqueous hydroxylammonium nitrate solution, *Combust. Flame*, **193**, 417-423 (2018).

Authors

Sohee Kim; M.A., Graduate Student, Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, Yongin, 17104, South Korea; 94catseye@naver.com

Younja Kwon; Ph.D., Fellow, Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, Yongin, 17104, South Korea; silvia9393@naver.com

Jong-Ki Jeon; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan, 31080, South Korea; jkjeon@kongju.ac.kr

Youngmin Jo; Ph.D., Professor, Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, Yongin, 17104, South Korea; ymjo@khu.ac.kr