

## 질산칼리움에 의한 질산암모니움의 상안정화

석철, 이정혁, 김용남

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학자, 기술자들은 우리의 원료와 선진과학기술에 의거하여 다른 나라 제품들보다 값이 낮으면서도 질이 담보되는 여러가지 용도의 제품들을 더 많이 연구개발하여야 합니다.》

질산암모니움은 질소비료로 리용될뿐아니라 공업에서 널리 쓰인다. 질산암모니움은 흡습성이 강하고 특히 방온도근방에서 상전이되기때문에 그것의 장기보관과 리용에서는 일정한 난관이 조성된다. 이로부터 질산암모니움에 여러가지 물질을 첨가하여 질산암모니움의 상안정화를 실현하기 위한 연구[1, 2]가 진행되고있으며 칼리움염들의 상안정효과에 대한 연구결과들[3, 4]이 발표되었으나 구체적인 자료는 제기된것이 없다.

론문에서는 질산암모니움의 상안정화에 미치는 질산칼리움의 영향을 고찰하고 합리적인 질산칼리움첨가량을 논의하였다.

### 실험 방법

기구 및 시약 기구로는 마플로와 진공건조로, 약절구, 분석저울, 석영비커(100mL)를, 시약으로는 질산암모니움과 질산칼리움을 리용하였다.

상안정화질산암모니움(PSAN)의 제조 질산암모니움과 질산칼리움의 혼합물 25g을 석영비커에 넣고 180℃에서 2h동안 가열하여 혼합물을 완전히 용융시킨 다음 얻어진 용융물을 방온도까지랭각시켜 결정화하고 분쇄하여 PSAN분말을 얻었다.

PSAN의 결정구조 및 열안정성분석 PSAN분말의 결정구조는 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로, 열안정성은 시차열분석기(《DTA-50》)로 분석하였다.

PSAN시편의 치수변화를결정 PSAN분말을 형타(직경 10mm, 높이 15mm)에 넣고 압축성형하여 제조한 원기둥모양의 시편을 진공건조로에 넣고 80℃까지 가열(2h)→80℃에서 유지(6h)→20℃까지랭각(2h)→20℃에서 유지(6h)하는 온도순환시험을 일정한 회수만큼 반복한 다음 시편의 직경을 측정하고 다음식에 따라 치수변화를  $\chi(\%)$ 를 결정하였다.

$$\chi = \frac{d - d_0}{d_0} \times 100$$

여기서  $d_0$  과  $d$ 는 각각 시편의 초기 및 온도순환시험후 직경(mm)이다.

### 실험결과 및 해석

질산암모니움의 결정구조에 미치는 질산칼리움첨가량의 영향 질산칼리움첨가량이 각이한 PSAN분말들의 XRD도형은 그림 1과 같다.

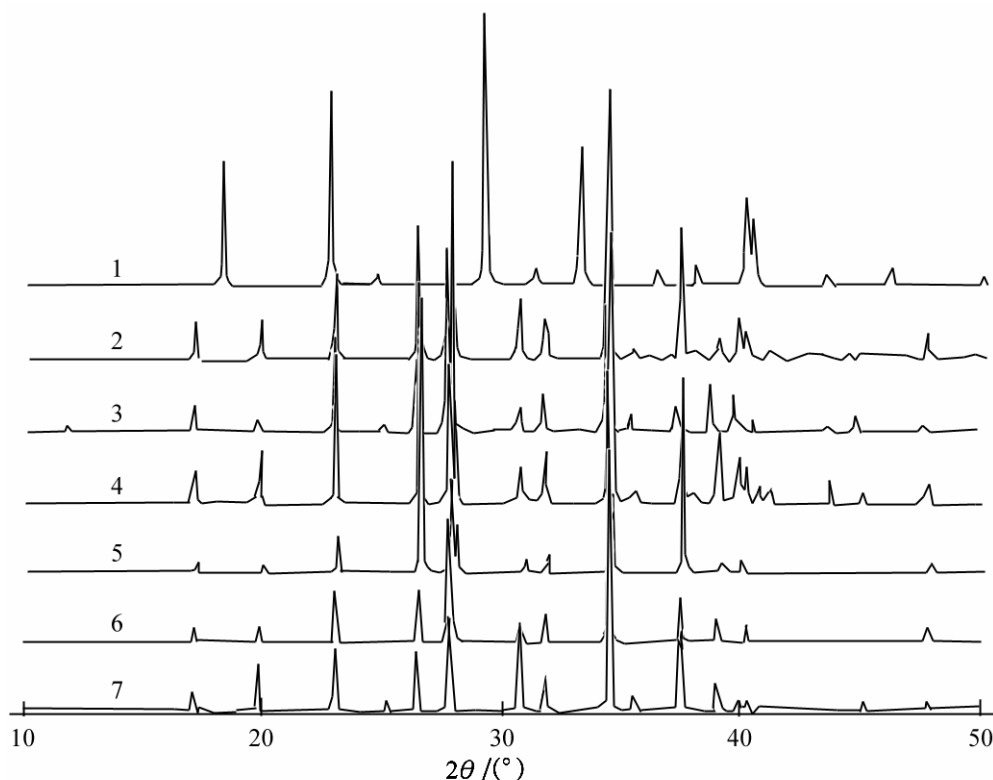


그림 1. 질산칼리움첨가량이 각이한 PSAN분말들의 XRD도형  
1—7은 질산칼리움첨가량이 각각 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18%인 경우

그림 1에 기초하여 질산칼리움첨가량이 각이한 PSAN분말들의 결정구조를 해석한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 질산칼리움첨가량이 각이한 PSAN분말들의 결정구조해석결과

질산칼리움 첨가량/%	PSAN분말의 주요 결정상태
0	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ( $\delta$ 상)
3	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ( $\gamma$ 상), $\text{K}_{0.093}(\text{NH}_4)_{0.907}\text{NO}_3$ ( $\gamma$ 상)
6	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ( $\gamma$ 상), $\text{K}_{0.093}(\text{NH}_4)_{0.907}\text{NO}_3$ ( $\gamma$ 상)
9	$\text{K}_{0.093}(\text{NH}_4)_{0.907}\text{NO}_3$ ( $\gamma$ 상)
12	$\text{K}_{0.12}(\text{NH}_4)_{0.88}\text{NO}_3$ ( $\gamma$ 상)
15	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$ ( $\gamma$ 상)
18	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$ ( $\gamma$ 상)

질산암모니움은 이온반경비( $r_{\text{NH}_4^+}/r_{\text{NO}_3^-}$ )가 0.76으로서 CsCl에서의 값(0.73)에 근사하므로 방온도에서 CsCl형결정( $\delta$  상)으로 존재하지만 32°C근방에서는  $\gamma$  상으로 상전이되면서 3.8%의 체적변화를 일으킨다. 한편 질산암모니움에서 암모늄이온(반경 148pm)이 칼리움이온(반경 133pm)에 의하여 치환되면 이온반경비가 0.73보다 작아지며 따라서 NiAs형결정( $\gamma$  상)으로 상전이된다.  $\gamma$  상은 방온도에서 안정하게 존재하는데 그것은  $\delta$  상으로부터  $\gamma$  상으로의 상전이온도가 낮기 때문이다.[3]

PSAN의 열안정성에 미치는 질산칼리움첨가량의 영향 질산칼리움첨가량이 각이한 PSAN분말들의 DTA곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 순수한 질산암모니움에서는 35, 82, 128°C근방에서 각각  $\delta$  상  $\rightarrow$   $\gamma$  상,  $\gamma$  상  $\rightarrow$   $\beta$  상,  $\beta$  상  $\rightarrow$   $\alpha$  상전이와 관련한 흡열봉우리가 나타난다. 그리고 질산칼리움첨가량이 증가함에 따라 이 봉우리들이 감소하는 것과 함께 114~117°C에서 새로운 흡열봉우리가 나타나는데 그것은  $\gamma$  상으로부터  $\beta$  상으로의 상전이온도가 점차 높아지기때문이다. 이로부터 질산칼리움첨가량이 증가함에 따라 PSAN에서  $\gamma$  상의 열안정성이 높아진다는것을 알수 있다.

PSAN의 상안정특성 질산칼리움첨가량이 각이한 PSAN시편들의 온도순환시험회수에 따르는 치수변화율은 표 2와 같다.

표 2. 질산칼리움첨가량이 각이한 PSAN시편들의 온도순환시험회수에 따르는 치수변화율(%)

질산칼리움첨가량/%	시험회수/회				
	5	10	15	20	25
0	9.32	17.50	31.58	38.26	41.38
3	2.58	4.74	7.50	9.40	10.62
6	1.62	2.81	3.18	4.35	5.20
9	0	0	0	0	0.05
12	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0

표 2에서 알수 있는것처럼 순수한 질산암모니움에서는 온도순환시험회수가 많아짐에 따라 시편의 치수변화율이 증가하며 최종적으로는 시편이 미세한 립자들로 부서져진다. 그것은 상전이가 반복됨에 따라 결정립자들의 충전구조에서 변화가 일어나면서 결정립자들사이의 결합력이 감소되기때문이다. 그러나 PSAN시편들에서는 온도순환시험회수에 따르는 치수변화율이 순수한 질산암모니움에서보다 훨씬 낮으며 질산칼리움첨가량이 9%이상인 경우에는 25회의 온도순환시험후에도 치수변화가 거의나 나타나지 않는다. 한편 질산칼리움첨가량이 지나치게 많으면 질산암모니움의 고유한 특성이 약해진다. 이로부터 질산칼리움은 질산암모니움의 상안정성을 높여주는 효과적인 첨가제이며 그것의 합리적인 첨가량은 9%라는것을 알수 있다.

## 맺는 말

질산암모니움의 상안정화에 미치는 질산칼리움의 영향을 고찰하였다.

질산암모니움의 상안정성은 질산칼리움첨가량이 9%일 때 충분히 높다.

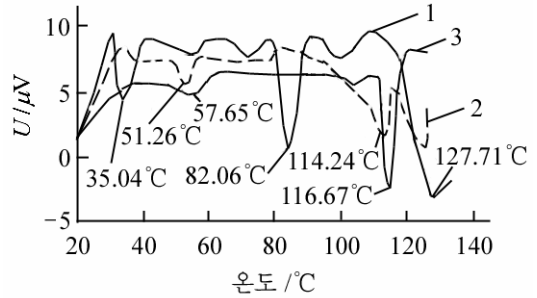


그림 2. 질산칼리움첨가량이 각이한 PSAN분말들의 DTA곡선  
1-3은 질산칼리움첨가량이 각각 0, 9, 15%인 경우

## 참 고 문 헌

- [1] B. K. Hamilton; USP 6872265B2, 2005.
- [2] A. Dey et al.; Journal of Energetic Materials, 12, 2, 377, 2015.
- [3] C. Oommen et al.; Journal of Hazardous Materials, A 67, 253, 1999.
- [4] C. Oommen et al.; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 55, 903, 1999.

주체107(2018)년 10월 5일 원고접수

## Phase Stabilization of Ammonium Nitrate by Potassium Nitrate

*Sok Chol, Ri Jong Hyok and Kim Yong Nam*

We considered the influence of potassium nitrate on the phase stabilization of ammonium nitrate.

The additive amount of potassium nitrate for the phase stabilization of ammonium nitrate is 9%.

Key words : ammonium nitrate, phase stabilization, potassium nitrate