

ADN계열 액상추진제의 합성 및 특성 연구

김우람¹⁾ · 권윤자¹⁾ · 조영민^{1)*}

Synthesis and characterization of ADN based green monopropellants

Wooram Kim* · Younja Kwon* · Young Min Jo**

초 록

미사일 추력기 체계에 적용되는 하이드라진[N₂H₄]추진제는 MSDS-OHS 유해성 분류상 급성독성 물질로서 사용이 제한되고 있는 바, 다양한 대체물질이 개발 중이다. 최근 해외에서 안전성과 취급이 우수한 질산 히드록실암모늄[NH₃OHNO₃]과 암모늄 디나이트라마이드[NH₄N(NO₂)₂] 기반 단일계 액상추진제가 개발중이며, 이 물질들을 이용한 추력기 시스템 적용 시험이 진행되고 있다. 그러나 저온에서의 연료물질 산성화 반응으로 인한 디나이트라마이드[N(NO₂)₂] 물질의 분해는 나이트레이트[NO₃⁻] 이온 생성을 촉진시키며, 부수적으로 발생하는 침전물은 촉매 및 노즐의 막힘 현상을 유발하므로 추력기 성능의 저해요인으로 작용한다. 그러므로 저온분해 방지를 위한 첨가제 조성 개발 및 열분해 특성 연구가 최근의 관심사이다. 본 연구는 합성/정제/추출한 암모늄 디나이트라마이드 산화제를 주요 조성물로 적용하였으며, 염기성 안정화제를 질량비율 4~5% 첨가하여 산성화 반응을 억제시킨 단일계 액상추진제(KMP) 형태로 제조하였다. 합성한 추진제는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 분해온도를 측정하여 열안정성을 평가해보았다.

Key Words: Dinitramide salt(비염소계 산화제), Liquid monopropellant(액상단일계 추진제), HPGP(친환경 추진제), Thermal property(열특성)

1. 서 론

군사용 로켓이나 위성 추력기에 사용되는 하이드라진 [N₂H₄] 추진제는 발암성분 및 인체 유해독성으로 인해 전 세계적으로 대체물질을 연구 중이며[1], 최근 해외에서 취급 및 보관의 안전성과 비용 절감에 우수한 질산 히드록실암모늄[NH₃OHNO₃]과 암모늄 디나이트라마이드[NH₄(NO₂)₂] 기반 추진제 및 추력기 시스템이

개발되고 있다[2,3]. 특히, 암모늄 디나이트라마이드는 비염소계 산화제로서 친환경 추진제의 주요 성분으로 활용되고 있으며, 이 물질을 기반으로 하는 액상 추진제는 촉매층 예열온도를 줄일 수 있는 저온 분해 연료물질로 평가가 이루어지고 있다 [4,5]. 그러나 국내에는 아직 암모늄 디나이트라마이드를 이용한 단일계 추진제의 연구가 미흡한 상태이며, 물질에 대한 안정성 및 성능에 대한 평가방법이 확보되지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 암모늄 디나이트라마이드를 직접합성하여 액상추진제를 제조하고, 조성에 따른 물리적 특성을 고찰하여, 단일계 액상

* 경희대학교 환경응용과학과

† 교신저자, E-mail: ymjo@khu.ac.kr

추진제 최적 조성을 도출하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 암모늄 디나이트라미드 합성

출발물질로서 선택한 술폰산 칼륨(KSO_3NH_2)과 고농도 질산(HNO_3) 및 황산(H_2SO_4)의 질화반응(nitration)으로 강산성의 디나이트라미드 수용액을 제조하였으며, 중화적정 및 황산 암모늄 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 과의 이온교환반응을 통하여 고품질의 암모늄 디나이트라미드를 추출하였다.

2.2 암모늄 디나이트라미드 정제

합성한 후, 고체상으로 추출한 암모늄 디나이트라미드는 분말상 석탄기원 활성탄 흡착제(PAC; powdered activated carbon)를 이용하여 반복적으로 이물질들을 흡착 분리시킴으로써 고순도의 암모늄 디나이트라미드를 회수하였다.

2.3 액상 단일계 추진제 합성

정제된 고순도 암모늄 디나이트라미드(99%)를 주요 성분으로 한 액상계 단일 추진제는 용매(H_2O) 및 연료(CH_3OH), 그리고 유기첨가제를 혼합하여 제조하였다. Table 1은 추진제 각 성분에 대한 조성이며, Fig. 1에 첨가제의 화학구조와 주요 물성을 요약하였다. 첨가제의 성분에 따라 KMP-20 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], KMP-21 [$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$], KMP-22 [$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$], KMP-23 [NH_2OH] 등으로 시료를 명명하였다.

Table 1. Preparation recipe of monopropellant

	Funtion	M.W. [g/mol]	Mass [%]	Mole [%]
ADN	Oxidizer	124.06	60~65	26~21
MeOH	Fuel	32.04	20~15	31~20
Additive	Stabilizer	-	5~3	-
Water	Solvent	18.01	10~22	27~52

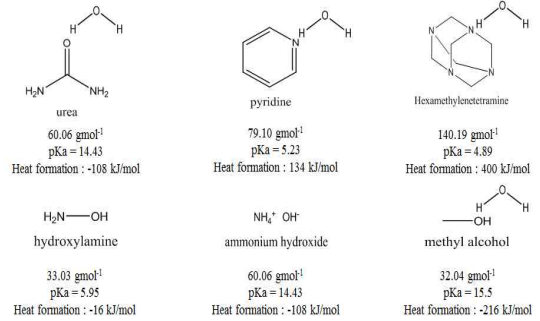


Fig. 1 Material properties of additives for liquid monopropellant

3. 결과 및 고찰

3.1 액상 단일계 추진제 열분해 특성

합성된 액상 단일계 추진제의 열분해 시험을 통하여 안정화제의 종류에 따라 각기 다른 분해온도가 도출되었다. KMP-20는 182°C, KMP-21은 168°C, KMP-22는 175°C, KMP-23은 176°C 등으로 나타났다(Fig. 2). 가장 낮은 분해온도를 보이는 KMP-21이 상대적으로 효과적인 저온 분해 추진제로 사료된다.

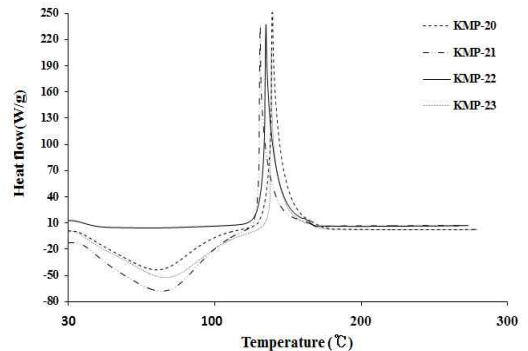


Fig. 2 Thermal properties of liquid monopropellants

3.2 액상 단일계 추진제 상안정화 연구

극한의 조건에서 사용되는 추진제의 중요한 성능평가 방법인 상변화(어는점) 분석을 실시하였다.

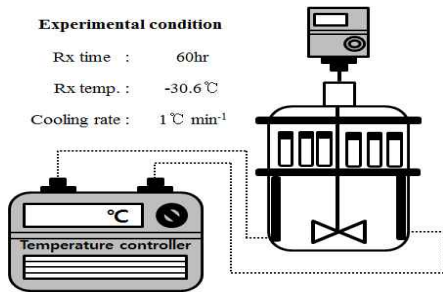


Fig. 3 Liquid monopropellant freezing point reactor

저온 냉각 반응기(Fig. 3)를 이용하여 상온에서부터 -30℃까지 1℃/min 조건으로 온도를 강하시켰으며, 시간 단위로 액상추진제의 상변화를 확인하였다. KMP-20은 -5℃ 부근에서 상변화가 발현되었으며, KMP-21, 22, 23은 -30℃까지 액상의 형태를 유지하였다.

추진제의 성능평가 방법인 열분해 특성 및 상변화 분석으로 적합한 조성(KMP-22)의 단일계 액상 추진제를 확인할 수 있었으며, 요소(urea)를 첨가한 KMP-20은 높은 열분해 온도 및 낮은 상안정성으로 단일계 액상 추진제로 부적합한 조성으로 판단되었다.

4. 감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2016M1A3A3A02017723)

참고 문헌

1. Anflo, K., Gronland, T. A., "Development and testing of ADN based monopropellants in small rocket engine," 36th AIAA, July 2000
2. Laurence, C., Dan, A., Sylvie, R., "Thermal and catalytic decomposition of HNF and HAN liquid ionic as propellants," Applied catalysis B, Vol. 62, No. 3-4, February, 2006, pp.217-225
3. Persson, M., Anflo, K., Dinardi, A., "A family of thrusters for ADN-based monopropellant LMP-103S," 48th AIAA, August 2012
4. Thormahlen, P., "Low temperature operational and storable ammonium dinitramide based liquid monopropellant blends," WO 2012/166046 A2, 2012
5. Kamal, F., Yann, B., Charles, K., "Thermal and catalytic decomposition of AN, ADN and HNF-based ionic monopropellants," 44th AIAA, July 2008