

ADN 기반 고성능 친환경 단일추진제 촉매 연소

백승관* · Maxime Monette* · 정연수* · 김주원* · 김우람** · 조영민** · 윤호성***
· 이재완*** · 권세진*†

Catalytic Combustion of ADN-based High Performance Green Monopropellant

Seungkwan Baek* · Maxime Monette* · Yeon Soo Jung* · Juwon Kim* · Wooram Kim** ·
Youngmin Jo** · Hosung Yoon*** · Jaewan Lee*** · Sejin Kwon*†

ABSTRACT

Research of ADN-based monopropellant thruster is progressed by developed countries in Europe to replace toxic hydrazine, and ADN-based monopropellant thruster system is the only system that was proved in space environment. In this research, ADN-based propellant and catalyst was fabricated to develop ADN-based monopropellant thruster, and catalytic combustion performance with fabricated propellant and catalyst were evaluated with DSC-TG analysis. Catalytic combustion of propellant and catalyst was determined with firing test using 5 N scale liquid monopropellant thruster.

초 록

ADN 기반 고성능 친환경 단일추진제 추력기는 독성의 하이드라진을 대체하기 위해 유럽 등지의 우주 선진국에서 활발히 연구 중에 있으며, 고성능 친환경 단일추진제 중 유일하게 우주 환경에서 시험을 통해 검증을 수행한 바 있다. 본 연구에서는 ADN 기반 고성능 친환경 단일추진제 추력기의 국내 자체 개발을 위해 추진제 및 분해 촉매를 합성하고, DSC-TG 분석을 통해 추진제의 촉매 연소 성능을 검증했다. 또한 5 N 급 액체 단일추진제 추력기를 활용하여 연소 시험을 수행하여 추진제의 촉매 연소를 확인했다.

Key Words: High Performance Green Propellant(고성능 친환경 추진제), Ammonium Dinitramide (암모늄 디나이트라마이드), Catalytic Combustion(촉매 연소)

1. 서 론

액체 단일추진제 추력기는 추력을 생성하는 시스템 중 비교적 단순한 구조를 가지고 있고, 긴 수명을 가지기 때문에 우주 발사체 및 비행체, 미사일 등의 자세 제어용 시스템으로 많이 사용되고 있다. 액체 단일추진제 추력기는 주입된 추진제의 촉매 분해를 통해 발생하는 고온,

* 한국과학기술원 항공우주공학과

** 경희대학교 환경응용과학과

*** ㈜스페이스솔루션

† 교신저자, E-mail: trumpet@kaist.ac.kr

고압의 가스가 노즐을 통과하면서 추력을 얻는 구조이며, 그 추진제로 주로 하이드라진이 사용되어 왔다. 하지만 하이드라진은 발암 물질로 알려져 있어 이것을 대체하기 위한 친환경 단일추진제 연구가 활발히 진행 중에 있다. 대표적인 친환경 단일추진제로 Hydroxylammonium nitrate(HAN) 및 Ammonium dinitramide(ADN) 기반의 이온성 추진제와 고농도 과산화수소가 있다[1]. 이 중 이온성 추진제의 경우 HAN 및 ADN 염 수용액 산화제와 탄화수소 계열의 연료가 혼합되어 높은 성능을 보인다. ADN 기반의 이온성 추진제의 경우 스웨덴을 중심으로 하여 유럽 등지에서 활발히 연구 중에 있으며, 알려져 있는 친환경 추진제 중 이론 비추력 성능이 가장 높고, 우주 환경에서 검증이 이루어진 바가 있어 완성도가 매우 높은 기술이다[2]. 하지만 위와 같은 고성능 친환경 단일추진제 추력기 개발 기술은 군사 기술로 분류되어 있어 기술 이전이 불가능하고, 자체 개발이 필요한 실정이다. 본 연구에서는 ADN 기반의 고성능 친환경 단일추진제 및 추진제 분해 촉매를 제작하고, 추진제 및 촉매의 반응성 분석 및 연소 시험을 통해 검증을 진행했다.

2. 추진제 및 촉매 제작

2.1 ADN 기반 고성능 친환경 단일추진제 제작

ADN 염의 합성을 위해 출발 물질로 Sulfamic acid($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)의 중화 적정 및 석출 과정을 통해 Potassium sulfamate(PS, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$)를 직접 합성했다. 합성 반응에서 사용된 시약으로 고순도 Sulfuric acid(H_2SO_4), Nitric acid(HNO_3), Ammonium sulfate($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Potassium hydroxide(KOH) 가 사용됐다. 추출 공정에서는 유기용매로 Isopropyl alcohol($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), Acetone($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), Diethyl ether($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$), Ethyl acetate($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) 가 사용됐다. 고체상의 ADN 염을 추출하는 데 있어 평균적으로 얻어지는 수율은 50% 이상이었으며, Fig. 1은 제작된 ADN 염의 주사전자현미경 사진이다[3].

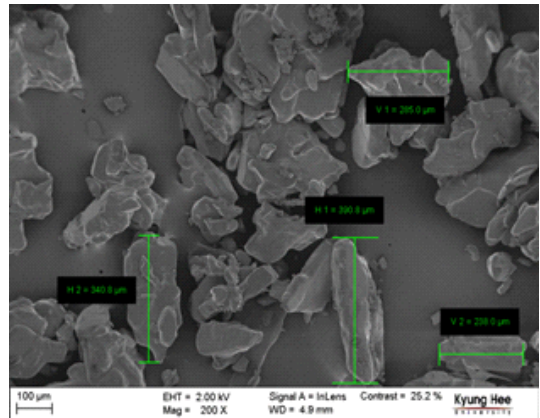


Fig. 1 SEM image of fabricated ADN

제작된 ADN 염을 바탕으로 스웨덴 등지의 선형 연구 그룹에서 진행한 ADN 기반 고성능 친환경 단일추진제 조성을 참고하여 각 25 ml씩 추진제 제작을 진행했다. Figure 2는 제작된 추진제를 나타내며, Table 1은 추진제의 조성을 나타낸다. 본 연구에서 제작한 추진제와 선형 연구 그룹에서 검증을 진행한 추진제의 정확한 조성이 다를 수 있지만 편의상 알려진 조성 과 동일하게 제작하였으며, 선형 연구 그룹에서 명명한 추진제의 표기법을 그대로 사용했다[4].



Fig. 2 Fabricated ADN-based monopropellants

Table 1. Composition of fabricated propellants

Propellant	Composition
LMP-103S	ADN 63.0 wt.%, MeOH 18.4 wt.%, Ammonia 4.6 wt.%, Water 14.0 wt.%
FLP-103	ADN 64.6 wt.%, MeOH 11.5 wt.%, Water 23.9 wt.%

2.2 추진제 분해 촉매 제작

추진제를 분해하기 위한 촉매의 활성 물질으로 백금 및 구리를 선정했으며, 추진제의 높은 단일 분해 온도를 건디기 위해 고내열성 촉매 지지체인 란타늄 헥사알루미늄네이트(LHA)를 지지체로 선정해서 촉매 제작을 진행했다. 촉매 제작 공정으로 잘 알려진 합침법을 사용했으며, Fig. 3은 제작된 촉매를 나타낸다[5, 6].



Fig. 3 Fabricated Pt-Cu/LHA catalyst

3. 추진제의 촉매 연소 성능 검증

3.1 DSC-TG 분석을 통한 성능 검증

위 2장에서 제작된 추진제 및 촉매의 연소 성능을 검증하기 위해 특정 시료의 분해 온도를 파악할 수 있는 DSC-TG 분석을 진행했다. 본 연구에서 제작된 LMP-103S, FLP-103 추진제의 DSC-TG 분석을 진행했으며, 제작된 추진제 및 촉매를 혼합하여 시료를 제작하여 분석을 진행했다. Table 2는 진행된 DSC-TG 분석을 통해 도출된 분해 온도를 나타내며, Fig. 4 및 Fig. 5는 DSC-TG 분석을 통해 나타나는 시간에 따른 중량 변화 및 열유량의 분포를 나타낸다.

DSC-TG 분석 결과 추진제에 촉매를 혼합했을 때에 추진제만을 연소 반응에 사용했을 때 보다 낮은 온도에서 완전한 촉매 연소가 일어났으며, 짧은 시간 동안 연소 반응이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 제작된 추진제 및 촉매가 충분한 반응성을 가짐을 확인할 수 있었다.

Table 2 DSC-TG analysis results

Sample	Decomposition Temperature (°C)
LMP-103S	175
LMP-103S + Pt-Cu/LHA	129
FLP-103	175
FLP-103 + Pt-Cu/LHA	123

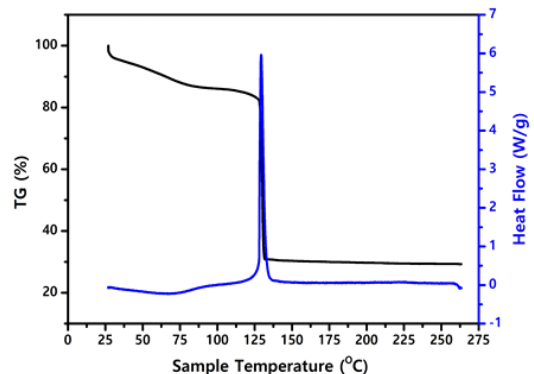
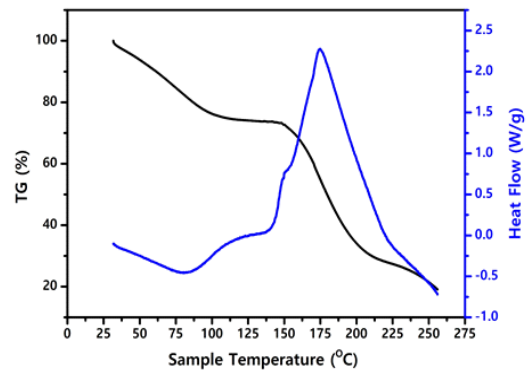


Fig. 4 TG and heat flow variation during DSC-TG analysis (top: LMP-103S, bottom: LMP-103S with Pt-Cu/LHA)

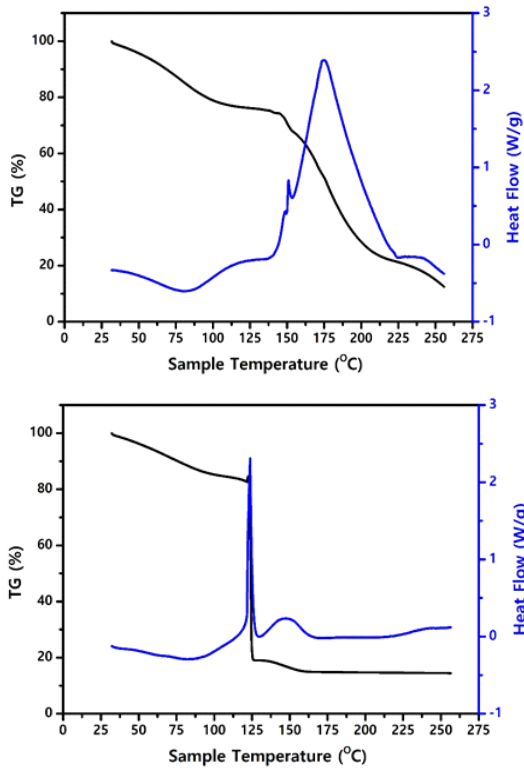


Fig. 5 TG and heat flow variation during DSC-TG analysis (top: FLP-103, bottom: FLP-103 with Pt-Cu/LHA)

3.2 추력기 연소 시험을 통한 성능 검증

진공 추력 5 N 급 액체 단일추진제 추력기 및 추진제 공급시스템을 이용하여 연소 시험을 수행했다. 본 연구에서는 LMP-103S 추진제 및 Pt-Cu/LHA 촉매를 사용하여 연소 시험을 수행했으며, 향후 FLP-103 추진제를 사용한 연소 시험을 수행할 예정이다. 제작된 추력기의 성능 제원은 Table 3 과 같다. Figure 6은 추력기의 도면 및 압력, 온도 측정부 및 연소 시험에 사용된 추력기 및 추진제 공급시스템을 나타낸다. 충분한 양의 추진제가 제작되어있지 않아 연소 시험 이전 추진제 공급관 내부의 공기를 제거하지 않고 연소 시험을 수행했으며, 별도의 예비 연소 시험을 수행하여 공급관 내부의 공기를 제거하고자 했다.

Table 3 Thruster design parameters

Design Parameters	Values
Propellant	LMP-103S
Thrust	5 N (Vacuum)
Chamber Pressure	10 bar
Designed Mass Flow Rate	2.04 g/s
Catalyst/Support	Pt-Cu/LHA
Support Size	16-20 mesh

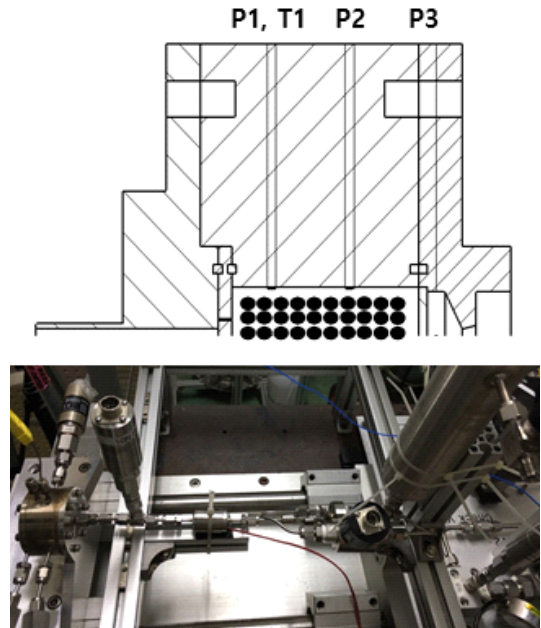


Fig. 6 Fabricated thruster and feeding line system

3초의 예비 연소 시험 후 3초의 연소 시험을 수행했으며, Fig. 7은 연소 시험 장면을 나타낸다. 예비 연소 시험 시 촉매 반응기 내 압력 불안정성이 야기되었으며, Fig. 8 및 Fig. 9는 예비 연소 시험 및 본 연소 시험 시 시간에 따른 압력 및 온도 분포를 나타낸다. 연소 시험 시 노즐 출구에서 투명한 플룸이 관찰되었으며, 추력기 내 촉매 반응기 전단에서 측정된 온도가 최대 890 °C 부근에 형성된 것을 확인했다. 따라서 연소 시험 시 촉매 반응기 후단 및 연소실에서 본 연구에서 제작된 추진제의 촉매 연소가 발생했음을 알 수 있다. 연소 시험에서 측정된 평균 연

소실 압력은 3 bar, 평균 유량은 1.14 g/s 이며, 이를 통해 도출된 특성 속도 효율은 53.6% 이다.

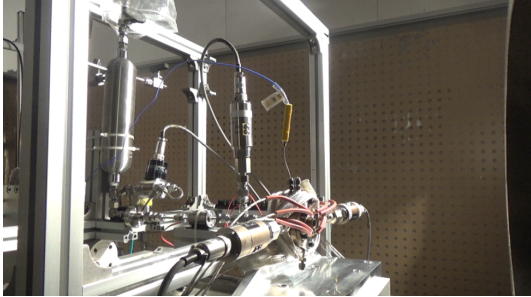


Fig. 7 Thruster firing test

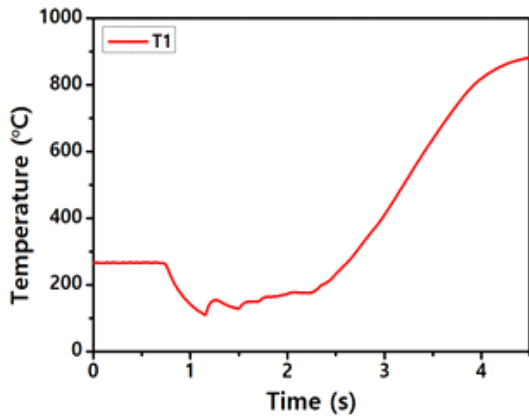
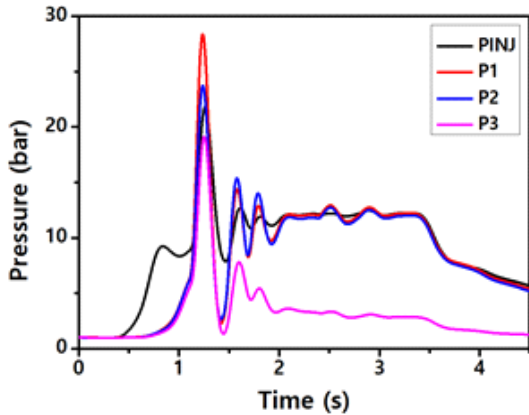


Fig. 8 Pressure(top) and temperature(bottom) variations during preliminary firing test

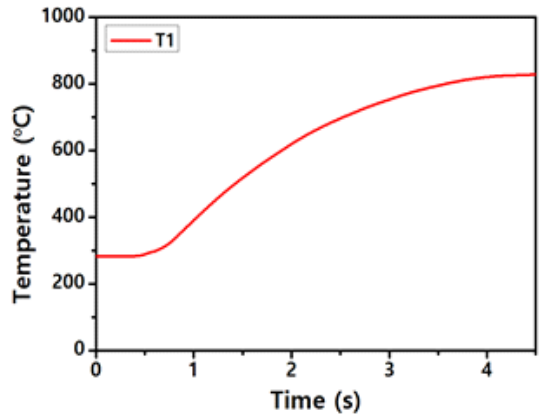
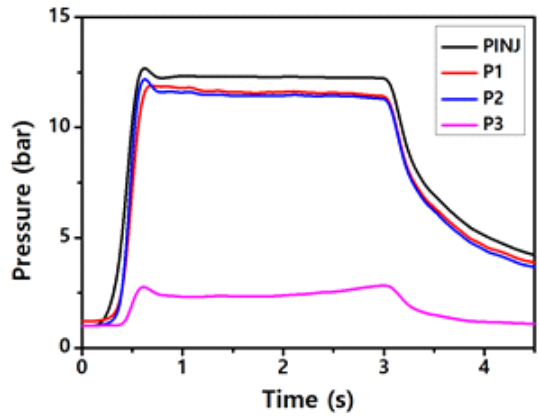


Fig. 9 Pressure(top) and temperature(bottom) variations during firing test

예비 연소 시험 시 추력기 내에서 압력 불안정성 현상이 발생했다. 발생 원인으로 추진제 공급관 내의 공기가 추력기 내에 공급되어 안정적인 연소가 발생하지 못했다고 파악된다. Figure 8의 시간에 따른 압력 분포 그래프에서 인젝터 전단의 압력 상승 시간과 축매 반응기 및 연소실에서의 압력 상승 시간의 차이가 발생했고, 또한 예비 연소 시험 후 진행한 본 연소 시험에서는 비교적 안정적인 추진제의 축매 연소가 발생했기 때문이다. Figure 10 은 연소 시험 후 추력기 내 축매 반응기 및 디스트리뷰터를 나타내며, 축매 및 디스트리뷰터가 연소 불안정성 현상에 의해 파손되었음을 확인했다. 또한 연소 시험 후 축매의 일부가 디스트리뷰터에 고정화되어 축매 반응기 내에 큰 압력 강하가 발생했고, 이는 연

소 시험 시 설계 유량보다 낮게 공급된 유량, 비교적 낮은 특성 속도 효율의 원인이 된다.

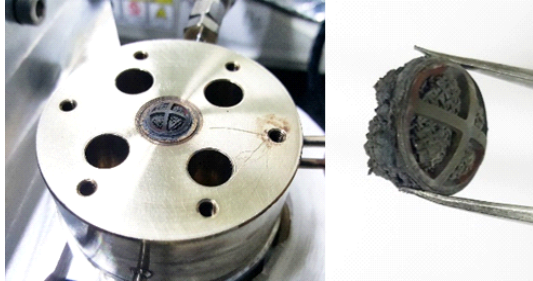


Fig. 10 Post-firing thruster condition

연소 시험 전, 후 촉매의 성능 변화를 확인하기 위해 촉매 활성 물질 담지량 및 비표면적 분석을 진행했다. 촉매 활성 물질 담지량을 파악하기 위해 Energy Dispersive Spectroscopy(EDS) 분석을 진행했으며, 비표면적 분석을 위해 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 분석을 진행했다. Table 4 는 연소 시험 전, 후 촉매 분석 결과를 나타낸다. 분석 결과 촉매 활성 물질 담지량은 크게 변하지 않았고, 촉매의 비표면적은 감소한 것을 확인할 수 있었다. 연소 시험 시 촉매 비표면적 감소는 추력기의 성능에 영향을 끼칠 수 있으므로 향후 본 연구에서 적용한 고내열성 촉매 지지체의 성능을 상회하는 촉매 지지체를 적용할 예정이다.

Table 4 Catalyst properties

	Pre-firing	Post-firing
Pt (wt.%)	4.3	7.1
Cu (wt.%)	3.5	7.8
Surface area (m ²)	24.5	11.8

4. 결 론

본 연구를 통해 ADN 기반 고성능 친환경 단일추진제 추력기 개발을 위한 기초 연구로 추진제의 촉매 연소를 확인했다. ADN 기반 추진제 및 추진제 분해 촉매를 제작했고, DSC-TG 분석

을 통해 제작된 추진제 및 촉매의 반응성을 확인했다. 또한 5 N 급 액체 단일추진제 추력기를 사용하여 연소 시험을 수행했다. 예비 연소 시험 시 연소 불안정성 현상이 발생했지만 연소 시험 시 투명한 플룸이 관찰되었고 촉매 반응기 전단에서 891 °C 부근의 온도가 형성되어 추진제의 촉매 연소가 발생했음을 확인했다. 본 연구에서 발생한 연소 불안정성 문제는 추진제 공급관 내의 잔류 공기 때문인 것으로 파악되었으며, 향후 연소 시험 시 잔류 공기를 최대한 제거한 후 연소 시험을 수행할 예정이다. 또한 연소 시험 전, 후 촉매 특성 분석 결과 비표면적이 감소한 것을 확인했고, 향후 연소 시험 시 내열성 측면에서 보다 높은 성능을 보이는 고내열성 촉매 지지체를 사용하여 연소 시험을 수행할 예정이다.

후 기

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2015R1A2A1A15055373).

참 고 문 헌

1. Nobuhiko Tanaka, Tetsuya Matsuo, Katsumi Furukawa, Mitsuru Nishida and Shigenori Suemori, Akinori Yasutake, "The "Greening" of Spacecraft Reaction Control Systems," *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, Vol. 48, No. 4, pp. 44-50, 2011.
2. Staffan Persson, S. D'Amico and J. Harr, "Flight Results from PRISMA Formation Flying and Rendezvous Demonstration Mission," *61st International Astronautical Congress*, Prague, Czech Republic, 2010.
3. Wooram Kim, Younja Kwon and Youngmin Jo, "Synthesis and Characterization of Pyridinium Dinitramide

- Salt," *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 27, No. 4, pp. 397-401, 2016.
4. Amir S. Gohardani, Johann Stanojev, Alain Demaire, Kjeil Anflo, Mathias Persson, Niklas Wingborg and Christer Nilsson, "Green Space Propulsion: Opportunities and Prospects," *Progress in Aerospace Sciences*, Vol. 71, pp 128-149, 2014.
 5. Kamal Farhat, Weimin Cong, Yann Batonneau and Charles Kappenstein, "Improvement of Catalytic Decomposition of Ammonium Nitrate with New Bimetallic Catalysts," *45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Denver, Colorado, U.S.A, 2009.
 6. Sungmin Lee, Shinjae Kang, Sejin Kwon and Gisu Park, "Lanthanum Hexaaluminate Catalyst Support in a Hydrogen Peroxide Thruster," *Journal of Propulsion and Power, Technical Notes*, Vol. 32, No. 5, 2016.