저장 온도와 안정제 양에 따른 고농도 과산화수소의 자연 분해 특성

정승미* · 안성용** · 권세진***

Self-Decomposition Characteristic of Concentrated Hydrogen Peroxide with Temperature and Stabilizer

Seungmi Chung* · Sungyong An** · Sejin Kwon***

ABSTRACT

This paper introduces the methods of hydrogen peroxide storage test and storability of concentrated hydrogen peroxide is estimated. Using the method of simple concentration measuring, storability was evaluated. Experiment variables were the amount of stabilizer in hydrogen peroxide, storage temperature, and caps of vessels. The experiments were performed during 8 months to 24 months. High purity hydrogen peroxide had much better storability than hydrogen peroxide with much stabilizer. In addition, the case using paraffin film which did not react with hydrogen peroxide for covering showed better storability. The temperature is very important variable in hydrogen peroxide storage. So, when hydrogen peroxide was under 10 ℃ storability of hydrogen peroxide is much improved.

초 록

과산화수소의 저장성 평가 방법을 소개하고, 고농도 과산화수소의 저장성을 평가하였다. 농도 측정 방법을 통하여 저장성을 평가하였으며, 과산화수소의 MIL-PRF-16005F 기준 만족 여부와 저장 온도 및 저장 용기의 마개 재질을 실험 변수로 선정하여 저장성을 평가하였다. 8 ~ 24개월 동안 측정을 수행한 결과, 안정제가 포함된 과산화수소가 추진제급 과산화수소에 비해 저장성이 매우 떨어졌으며, 과산화수소 증기와 반응을 보이지 않은 파라핀 필름으로 용기를 밀폐하였을 때, 플라스틱 마개를 사용한 경우에 비해 좋은 저장성을 나타내었다. 또한 과산화수소의 저장성에는 온도가 매우 큰 영향을 미쳐 상온에 비해 10 ℃ 이하에서 보관하였을 때 저장성이 크게 향상되었다.

Key Words: Hydrogen Peroxide(과산화수소), Storage Test(저장성 평가), Stabilizer(안정제)

† 2009년 4월 24일 접수 ~ 2009년 7월 16일 심사완료
* 학생회원, 한국과학기술원 항공우주공학과
** 정회원, 한국과학기술원 항공우주공학과
*** 종신회원, 한국과학기술원 항공우주공학과
연락저자, E-mail: trumpet@kaist.ac.kr

1. 서 론

1960년대 냉전시대 성능 우선주의로 인해 하

이드라진으로 대체되었던 과산화수소는 1990년대 이래 환경과 비용에 대한 관심이 높아지기 시작하면서 추진제로서 재관심을 받고 있다[1]. 열이나 촉매와 만나면 Eq. 1과 같은 분해 반응이 일어나는데 추진제 자체의 독성이 적고 생성물 또한 산소와 수증기이므로 친환경적인 추진제이다.

$$2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(g) + O_2(g) + Heat \quad (1)$$

과산화수소는 추력기 또는 가스발생기의 단일 추진제[2,3] 또는 이원추진제 로켓의 산화제로 사용할 수 있는데, 다양한 응용 사례에서 실제적인 사용을 위해서는 추진 관점에서의 추진제 특성 뿐만 아니라 운용 관점에서 저장 특성이 우수해야 한다. 일반적으로 발사체의 경우 수주에서 수개월 정도의 저장기간이 필요하고 위성체의 경우에는 수년 ~ 십수년 이상의 장기간 동안 저장성이 보장되어야 하는 것으로 알려져 있다[4].

Cornell 대학의 Cornell Aeronautical Lab은 다양한 시편을 이용하여 90 wt% 농도의 과산화수소가 각 시편에 미치는 영향과 과산화수소의 농도 저하에 대한 연구를 수행하였으며[5], Shell Development 사에서는 과산화수소의 순도를 높이는 방법과 저장 용기의 표면에 따른 과산화수소의 저장성에 관한 연구를 수행하였다[6]. 또한 Du Pont 사의 Cass 등은 고순도 과산화수소와 상업용 과산화수소를 이용하여 낮은 온도에서의 고농도 과산화수소의 저장성과, 저장 용기의 표면이 과산화수소의 안정성에 끼치는 영향, 그리고 과산화수소 분해 메카니즘에 대해 연구를 수행하였다[7]. 또한 NASA의 Marshall Space Flight Center에서는 여러 종류의 금속 시편들을 이용하여 저장성 평가 후의 강도의 변화와 AOL, Stability를 측정하는 연구를 수행하였으며[8], Huang 등은 니켈 합금과 과산화수소의 적합성과 금속 이온들의 종류, 과산화수소의 농도와 pH 값에 따른 과산화수소의 안정성을 평가하는 연구를 수행하였다[9]. 이 외에도 Air Force Rocket Propulsion Laboratory와 FMC 사 등에서는 과산화수소의 저장성에 관한 내용이 포함된 과산화수소 전반에 대한 연구를 수행하여 발표하였다[10,11]. 하지만 이러한 연구들 중 상당수는 1950 ~ 60년대에 수행된 연구들로, 그 당시와 현재의 과산화수소 관련 기술에는 많은 차이가 있기 때문에 그 당시의 연구 결과를 참고자료로 삼을 수는 있지만 결과 그대로 수용하는데 무리가 있다. 또한 최근의 연구들은 대부분 간접적 방법으로 안정성을 평가한 것이다. 이러한 방법으로도 과산화수소의 저장성을 짐작할 수 있기는 하지만 여러 조건하에서 과산화수소의 저장성을 직접적으로 확인할 수 있는 연구 또한 필요하다.

2. 실험방법

2.1 저장성 평가 방법

과산화수소의 저장특성은 가속 시험의 일종인 AOL(Active Oxygen Loss) 값과 Stability, 두 가지 요소를 통해서 측정 가능하다. 두 파라미터는 과산화수소의 시간당 분해 정도를 측정하는 방법으로 과산화수소의 농도, 순도, 안정제의 유무, 시편의 종류와 표면처리 방법 등의 요소가 영향을 미치게 되다. AOL과 Stability 값은 Eq. 2와 Eq. 3과 같이 정의된다.

$$AOL = 100\% \times \frac{W_1C_1 - W_2C_2}{W_1C_1} \quad (2)$$

$$Stability = 100\% \times \frac{(50 \times \rho \times C_1 \times 0.47) - (W_1 - W_2)}{50 \times \rho \times C_1 \times 0.47} \quad (3)$$

W_1과 W_2는 각각 저장성 평가 전과 후의 과산화수소 무게이고, C_1과 C_2는 저장성 평가 전과 후의 과산화수소 농도, ρ는 저장성 평가 전의 과산화수소의 밀도이다.

AOL과 Stability를 통해 과산화수소의 안정성을 확인하기 위해 과산화수소를 66 ℃의 온도에

서 일주일 동안 보관 후 농도와 무게를 측정하는 방법을 사용한다. 문헌에 의하면 과산화수소를 100 ℃에서 24시간동안 저장한 경우와 66 ℃에서 1주일동안 저장한 경우, 그리고 25 ℃에서 1년 동안 저장한 경우의 결과가 유사하기 때문에 위의 다른 두 온도에서 실험하는 것도 가능하다[4]. 이 방법은 과산화수소의 안정성을 평가하는 방법으로 간접적으로 저장성을 평가할 수 있는 요소이다. 또한, 이 방법은 가속 시험의 일종으로 저장특성 평가에 걸리는 시간을 감소시킬 수 있어서 유용하다.

가속 시험 외 방법으로는 경과 시간에 따라 과산화수소의 농도 추이를 측정하는 방법이 있다. 이는 실험에 많은 시간이 소요된다는 단점이 있으나 실제 농도 변화를 고려하므로 과산화수소를 취급하는 최종 사용자들에게는 가장 현실적으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 가속 시험 방법인 AOL이나 Stability를 사용하지 않고 시간에 따른 농도 측정 방법으로 저장성 평가를 수행하였다. 추진제 농도 측정은 ATAGO사의 굴절계(Refractometer)를 이용하였으며 50 wt%를 넘는 고농도 과산화수소의 경우 물로 희석하여 50 wt% 이하에서 농도 측정 후 환산하였다.

2.2 추진제 및 저장 용기

이 연구에서는 추진제급 과산화수소를 규정하는 MIL-PRF-16005F의 부합 여부에 따라 두 가지 종류의 과산화수소를 사용하였다. 하나는 동양제철화학의 30 wt% 공업용 과산화수소를 증류를 통해 고농도로 증류한 것으로 유리산 등의 안정제가 다량 함유되어있어 MIL-PRF- 16005F의 기준을 만족시키지 못하는 추진제 이다. 다른 하나는 불순물 및 안정제 성분의 양이 MIL-PRF-16005F 기준에 부합하는 90 wt% 과산화수소로 고순도(High purity) 추진제이다.

실험에서 사용한 저장 용기는 30 cc 용량의 소형 Vial으로 재질은 Pyrex glass이다. 저장 실험을 수행한 면적 대 부피 비(S/V ratio) 조건은 5.38 cm^{-1}로서 일반적으로 과산화수소를 저장하는 드럼 용기인 0.16 cm^{-1} 보다 가혹한 조건을 적용하였다.

2.3 실험 조건

본 연구에서는 실험 파라미터를 ① 추진제에 포함된 안정제 양의 MIL-PRF-16005F 부합 여부, ② 저장 용기의 마개, ③ 추진제 저장 온도의 세 가지로 선정하였으며, Table 1에서 정리하였다. 또한 저장 기간 동안 추진제가 분해될 경우 용기에서 압력이 형성되지 않도록 하였다. 준비 과정에서 불순물 유입을 최소화하기 위해 모든 용기는 청정실(Clean room)에서 질산 세척을 수행하여 표면 처리하였으며 추진제 주입 및 밀봉 과정 또한 청정실에서 수행하였다. 모든 측정은 초기 다수의 샘플을 준비한 후 1회 측정 후 폐기하였으며 한 번에 두 개의 샘플을 측정한 후 측정된 농도를 평균하여 외부에서 유입되는 불순물의 영향을 최소화하고자 하였다.

Case 1은 MIL-PRF-16005F에 부합하지 않는 30 wt% 공업용 과산화수소를 증류하여 제작한 96.2 wt%를 사용하였다. 가장 먼저 저장성 평가를 시작하여 2007년 4월부터 24개월 동안 10 ℃ 이하의 냉장에서 보관하면서 중간 중간에 각 샘플을 채취하여 농도를 측정하였다.

Case 2에서는 MIL-PRF-16005F에 부합하는 88.1 wt% 농도의 과산화수소를 이용하였다. 2007년 6월부터 현재까지 18개월 간 측정하였다. 추진제 보관조건은 약 10 ℃의 냉장 및 상온 보관 두 가지 조건을 적용하였다.

Case 3은 2008년 5월부터 현재까지 8개월간 측정하였으며 마개 재질을 Case 1, 2와는 달리 파라핀 필름으로 대체하였다. 0 ℃이하의 냉동, 약 10 ℃의 냉장, 상온에서 저장하였다.

과산화수소의 어는점은 100 wt%의 순수한 과산화수소의 경우 -0.43 ℃에서 고상으로 변하나 이번 연구에서 사용된 약 90 wt% 농도의 과산화수소의 어는점은 약 -11 ℃로 0 ℃이하의 냉동 상태에서 보관하여도 과산화수소는 액체 상태로 유지되게 된다. Fig. 1은 과산화수소의 농도에 따른 어는점을 나타내고 있다.

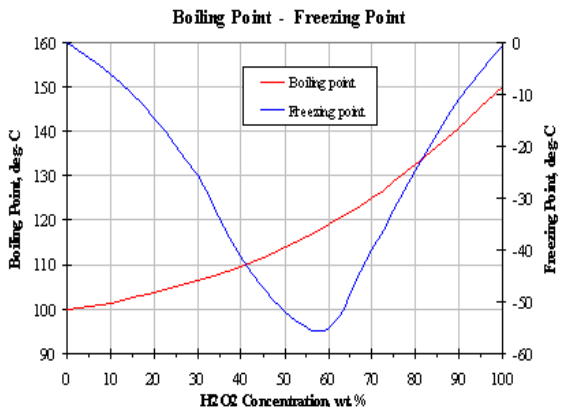

Fig. 1 Freezing Point of Hydrogen Peroxide According to the Concentration[12]

Table 1. Test Condition for H_2O_2 Storage Test

항 목	Case 1	Case 2	Case 3
MIL-16005F 부합여부	×	○	○
초기 농도	96.2%	88.1%	89.4%
측정 기간	24개월	18개월	8개월
보관 온도	10 ℃ 이하	10 ℃이하 상온	0 ℃이하 10 ℃이하 상온
마개 재질	Plastic	Plastic	Paraffin

3. 실험 결과 및 고찰

각각의 경우에 대한 실험 결과 비교 그래프를 Fig. 2 ~ 4에서 제시하였다. Fig. 2는 안정제 및 기타 불순물의 양에 따른 저장성 차이를 나타낸 것으로 MIL-PRF-16005F 부합 여부에 따른 농도 저하 결과를 나타낸다. 18개월 경과 후의 농도는 Case 1의 경우 82.6 wt%로 13.6 wt% 감소하였으며, Case 2 경우 85.7 wt%로 2.4 wt% 감소하였다. 월별 평균 감소량 또한 각각 0.8 wt%와 0.1 wt%로 큰 차이를 나타냈다. 일반적으로 과산화수소에서는 과산화수소의 운송, 보관 과정에서 안전의 목적 및 추진제가 스스로 분해되는 것을 막기 위한 목적으로 안정제를 첨가하는 것으로 알려져 있다. 실제 실험에서는 안정제가 다량 포함되어 MIL-PRF-16005F를 만족시키지 못하는 과산화수소의 경우 더 심한 농도 감소를 보였다. 고농도 과산화수소에서 다량의 안정제 성분은 저장성을 향상시키는데 도움이 되지 못하는 것으로 판단할 수 있다.

Case 1, 2를 실험하는 과정에서 일부 증발하는 추진제 증기가 뚜껑의 마개 재질과 반응을 하는 것이 발견되었다. Fig. 5에서 왼쪽부터 차례로 상온 보관 시, 냉장 보관 시 추진제와 반응한 형상을 제시하였다. 마지막은 사용하지 않은 마개의 모습이다. Case 3에서는 마개 재질을 파라핀 필름으로 교체한 후 하였다. 추진제를 보관하는 용기의 마개 재질에 따른 저장성 결과를 Fig. 3에서 제시하였다. Case 2에서 10 ℃ 이하에서 냉장 보관한 경우 88.1 wt%에서 시작하여 18개월이 지난 후에 2.4 wt% 감소한 85.7 wt%로 나타났으며 상온에서 보관한 경우에는 18.6 wt% 감소한 69.5 wt%로 측정되었다. 반면, 파라핀 필름으로 마개 재질을 교체하여 8개월 간 추이를 측정한 결과 10 ℃이하에서는 89.4 wt%에서 90.4 wt%로 오히려 1.0 wt% 가량 농도가 증가하였으며 상온에서 보관한 경우 83.4 wt%로 농도가 6.0 wt% 감소하여 마개 재질 교체 후 저장 특성이 좋아졌음을 볼 수 있다. 같은 기간 동안 월별 감소량 측면에서 보면, Case 2의 경우 -0.2 wt%/month(냉장), -0.9 wt%/month (상온)인 반면 Case 3에서는 +0.1 wt%/month(냉장), -0.8 wt%/month(상온)의 결과를 보였다.

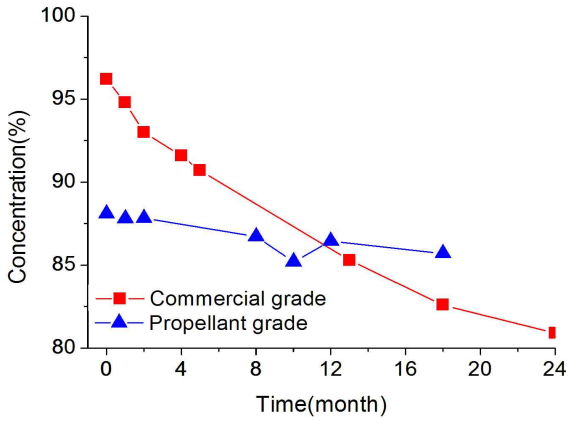

Fig. 2 Concentration Time History of H_2O_2 According to MIL-PRF-16005F Accordance

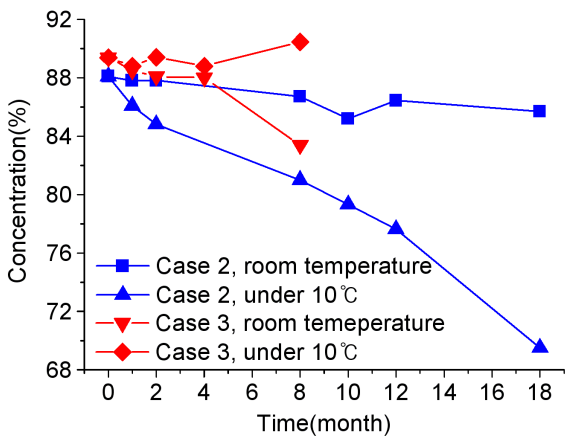

Fig. 3 Concentration Time History According to Temperatures and Sealing Materials with High Purity H_2O_2

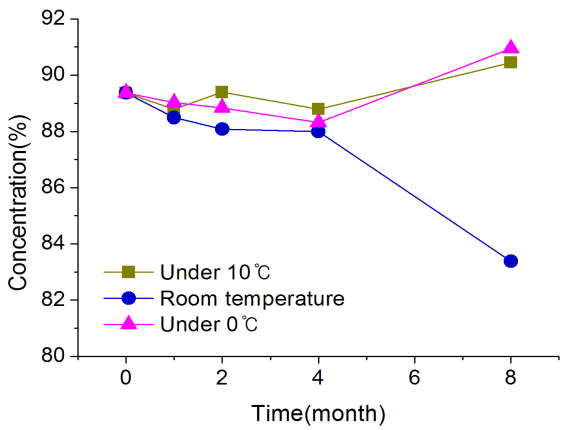

Fig. 4 Concentration Time History of High Purity H_2O_2 According to Temperatures (Case 3)

Figure 4에서는 MIL-PRF-16005F에 부합하는 추진제의 온도에 따른 농도 추이를 제시하였다 (Case 3). 그 결과 상온에서는 시간에 따라 농도 감소폭이 상승하는 반면, 냉장, 냉동 보관에서는 저장 초기 농도 감소폭이 적고 오히려 농도가 소폭 상승하는 결과를 가져왔다. 이는 낮은 온도에서는 추진제 자체의 분해가 거의 이루어지지 않고 있고 오히려 추진제에 포함된 물이 증발하면서 농도가 증가되는 것으로 판단된다. 과산화수소는 보관 시 용기 내에 압력 증가를 방지하기 위해 완벽히 밀봉하지 않아 외부의 공기가 건조할 경우 과산화수소 내에 포함되어 있는 물의 증발이 일어날 수 있다. Case 3의 결과 또한 이와 같은 경우로, 낮은 온도에서 과산화수소의 자체 분해가 거의 이루어지지 않고 있으면서 건조한 겨울을 지나며 추진제에 포함된 물의 증발이 일어나 오히려 농도가 증가한 것으로 판단된다. Fig. 4를 볼 때, 추진제의 저장성은 온도에 매우 민감하게 반응하는 것으로 판단되며, 10 ℃ 이하에서는 장기간 보관 특성이 매우 우수할 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 5 Reacted Seal Material Apparatus of Vial Cover at Case 1, 2 (Left: Room Temperature, Middle: Below 10 ℃, Right: Unused)

4. 결 론

과산화수소의 장기 저장 가능성을 고찰하기 위한 목적으로 추진제 급 과산화수소의 기준 만족 여부, 저장 온도, 마개 재질에 따른 농도 추이를 살펴보았다.

과산화수소 내의 안정제 등의 불순물이 과산화수소의 저장성에 무시할 수 없는 영향은 미쳐 순도가 높을수록 저장성이 우수하였다. 또한 추진제와 직접 접촉하지 않는 마개 재질 또한 추진제의 증기와 반응할 경우 저장특성이 나빠졌다.

추진제 저장성은 온도와 밀접한 관련이 있었다. Case 2에서 18개월의 저장성을 살펴본 결과 상온에서 보관한 경우 10 ℃이하에서 보관할 경우에 비해 농도 감소량은 7 ~ 8배에 달하는 큰 차이를 보였다. 또한 저장 온도가 낮아짐에 따라서 과산화수소의 농도는 오히려 증가하는 경향이 있어 적절한 온도 조건에서 과산화수소를 저

장할 경우 과거 문헌과는 달리 상당히 긍정적인 장기저장 가능성이 예상되었다. 이는 수십 년 전과 현재의 과산화수소 제조 공정 향상에 기인하는 것으로 판단된다.

현재의 실험은 추진제의 장기저장 가능성을 살펴보기 위해 추진제 저장성에 미치는 다양한 파라미터 중 주요 파라미터를 선정하여 수행하였다. 또한, 추진제 소요량, 실험시 취급의 편의를 위해 저장 용기의 면적 대 부피 비(S/V)를 현실 조건 보다 가혹한 조건에서 수행하였다. 실질적인 연구를 위해 현실적인 S/V 비율을 적용한 후, 다양한 금속 재질에 따른 추진제의 저장성을 가속 시험으로 수행할 계획이다.

후 기

본 연구는 (주)한화의 과산화수소 단일추진제 추력기 위탁과제의 지원을 받아 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. Wernimont, M. Ventura, G. Garboden and P. Mullens, "Past and Present Uses of Rocket Grade Hydrogen Peroxide," 2nd international Hydrogen Peroxide Propulsion conference, Purdue University, Nov 6-10, 1999, pp.45-67
2. 안성용, 이종광, 랑성민, 권세진, “마이크로 추력기 응용을 위한 과산화수소 촉매 분해 반응,” 한국추진공학회지, 제9권 4호, 2005, pp.1-8
3. 안성용, 진정근, 권세진, “모노리스를 이용한 과산화수소 단일추진제 추력기 개발,” 한국추진공학회지, 제11권 1호, 2007, pp.18-26
4. Mark C. Ventura, "Long Term Storability of Hydrogen Peroxide," 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2005-4551, Tucson, AZ, July 10-13, 2005
5. Franklin J. Gillig and John L. Beal, "Effects of Concentrated Hydrogen Peroxide on Mechanical and Corrosion Properties of Structural Aluminum Alloys," Cornell Aeronautical Laboratory, Inc., February 1959
6. J. M. Monger, A. J. Hilliard, A. F. Johnson and K. D. Detling, "Storable Concentrated Hydrogen Peroxide," AFRPL-TR-66-207, September 1966
7. Oliver W. Cass, Jean P. Paris and Albert M. Stock, "Research On The Stability Of High Strength H_2O_2," AFRPL-TR-66-13, March 1966
8. J. A. Lee and P. S. Chen, "Aluminum -scandium Alloys: Material Characterization, Friction Stir Welding, and Compatibility With Hydrogen Peroxide (MSFC Center Director’s Discretionary Fund Final Report, Project No. 04-13)," NASA/TM-2004-213694, December 2004
9. Kevin Huang, Steven Yuan and Mike Pinsky, "A Study of Concentrated(98%) H_2O_2: Compatibility with Ni Alloys and Reserve Stability of Some Metal Contaminants," H_2O_2 Conference, 2002
10. Hydrogen peroxide handbook, Air Force Rocket Propulsion Laboratory, AFRPPL-TR -67-144, USA, 1967
11. James McCormick, "Hydrogen Peroxide Rocket Manual," FMC Corporation, 1965
12. www.h2o2.com