

암모늄 디나이트라미드염의 합성 및 액상연료화 연구

김우람 · 박미정 · 김소희 · 전종기* · 조영민†

경희대학교 환경응용과학과, *공주대학교 화학공학과
(2019년 7월 30일 접수, 2019년 8월 25일 심사, 2019년 8월 29일 채택)

Preparation of High Purity Ammonium Dinitramide and Its Liquid Mono-propellant

Wooram Kim, Mijeong Park, Sohee Kim, Jong-Ki Jeon*, and Youngmin Jo†

Department of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, 1732, Deogyong-daero, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Korea

*Department of chemical engineering, Kongju National University, 1223-24, Cheonan-daero, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31080, Korea

(Received July 30, 2019; Revised August 25, 2019; Accepted August 29, 2019)

초 록

친환경 대체연료물질로서 ammonium dinitramide (ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)는 상온에서 안전하고, 안정하지만 실제 적용을 위해서는 고순도가 요구된다. 소량의 불순물은 단일계 액상연료용 추력기 내 촉매의 분해반응을 억제하며, 비추력을 저하시키고, 노즐 막힘과 같은 부작용을 초래한다. 따라서 본 연구는 반복추출, 활성탄에 의한 흡착, 그리고 저온추출 방법을 적용하여 합성한 ADN을 정제하였고, FT-IR, UV-Vis 및 IC 분석을 통하여 화학적인 순도를 평가하였으며, 최종 순도로서 IC 분석기준으로 99.82%를 획득하였다. 또한, ADN을 주 산화제로 활용하는 액상연료를 제조하였으며, 최소 148 °C에서 분해되는 단일계 추진제를 합성하였다. 그러나 상안정화를 위하여 우레아를 연료물질로 추가하였을 경우, 분해온도는 188 °C까지 상승하였다.

Abstract

A recently developed propellant, ammonium dinitramide (ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$) is stable and safe at an ambient condition. However, it requires high purity for practical applications. A very little quantity of foreign impurities in ADN may cause clogging of thruster nozzles and catalyst poisoning for the use of a liquid propellant. Thus, several purification processes for precipitated ADN particles such as repetition extraction, activated carbon adsorption and low-temperature extraction were presented in this study. The purifying methods helped to improve the chemical purity as evaluated by FT-IR and UV-Vis spectroscopy in addition to ion chromatography (IC) analyses. Among the purification processes, adsorption was found to be the best, showing a final purity of 99.8% based on relative quantification by IC. Thermal analysis revealed an exothermic temperature of 148 °C for the synthesized liquid monopropellant, but rose to 188 °C when urea was added.

Keywords: Green energy material, Ammonium dinitramide, High-purity, Liquid monopropellant

1. 서 론

ADN (ammonium dinitramide)은 ammonium 양이온 (NH_4^+)과 dinitramide 음이온 ($\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$)으로 구성된 산화제로서 23 kJ/cm³의 매우 높은 에너지 밀도를 가진다[1]. Ammonium perchlorate 또는 hydrazine 대신 친환경 추진제 시스템에서 HPGP (high performance green propellant)로 사용하기 위해서는 최종 산화제 및 첨가제의 순도가 매우 중요하다. 소량의 불순물은 catalyst poisoning을 촉진시켜 촉매의 성능과 수명을 저하시키고, 안정성이 저하되어 상온에서 분해됨으로써 액

상 단일 추진체의 에너지 용량을 감소시킬 수 있다[2,3]. 또한, 비휘발성 잔류물을 포함한 일부 불순물이 추력기의 분사 노즐에 스케일을 형성하여 연료 분사를 방해할 수도 있다[4]. ADN 순도는 고농도 질산 및 황산의 중화과정 및 중간생성물인 KHSO_4 , KNO_3 , K_2SO_4 , NH_4NO_3 , 그리고 양이온 유도체인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 감소되며, 이러한 불순물은 최종적으로 석출되는 ADN의 분해반응에서도 발생한다[5]. 합성과정의 주 용매로 사용되는 물에 대한 용해도가 높은 불순물은 입자상 ADN 최종 생성물에서 완전히 제거되지 않기 때문에 일부 불순물은 수용액에 용해된 채로 남아있을 수 있으며, ADN과 공존할 수 있다[6]. 그러나 대부분의 불순물 또는 부산물은 용해도를 고려하여 선정된 용매로부터 2차 재결정 과정에서 제거할 수 있다[7,8]. 그러나 질산 암모늄 또는 질산칼륨은 ADN과 유사한 물리적 특성을 나타내기 때문에 정제과정 후에도 잔존할 수 있다.

그러므로 본 연구는 반복추출(repeated extraction, RE), 활성탄 흡착(adsorption by activated carbon, AA), 저온추출(low-temperature ex-

† Corresponding Author: Kyung Hee University,
Department of Applied Environmental Science, 1732, Deogyong-daero,
Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Korea
Tel: +82-31-201-2485 e-mail: ymjjo@khu.ac.kr

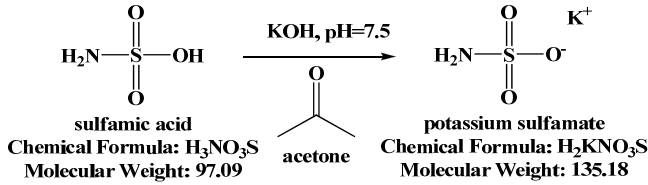


Figure 1. Schematic process of potassium sulfamate synthesis (Kim *et al.*, 2017).

traction, LT)의 공정을 구성하여 최고 순도의 ADN염을 석출하였다. 공명구조(resonance structure)를 띠면서 전자의 비편재화(delocalization)가 나타나 안정적인 분자시스템 구조를 지니는 ADN은 고체상의 상안정성을 유지하기 위해 표면 개질이 필요하며, 액상화 된 추진제의 경우 선택적으로 첨가된 안정화제인 ammonium hydroxide, urea, pyridine, hexamine, hydroxylamine, trimethylammonium dinitramide 등의 첨가에 의해 상 안정성이 향상되는 것으로 나타났다[4]. 실험실에서 합성한 ADN 염에 대한 평가는 FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy), UV-Vis (ultraviolet-visible spectroscopy) 및 IC (ion chromatograph) 분석을 사용하여 순도에 조점을 맞추어 분석하였으며, 액상 연료에 대한 평가는 밀도, 점도 및 DSC (differential scanning calorimetry)를 이용한 열분해 특성으로 평가하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 시약

본 연구에서 사용한 potassium sulfamate ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$, assay > 99%), sulfamic acid ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, assay > 99%), sulfuric acid (assay > 98%), fuming nitric acid (assay > 99.5%), ammonium sulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, assay > 99.5%), 그리고 potassium hydroxide (KOH, assay > 99.5%)는 ADN 합성의 출발물질로 사용되었으며, Sigma-Aldrich (USA)로부터 구입하였다. 용매는 순도가 99% 이상인 대정화급(Korea)의 시약급 isopropyl alcohol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), acetone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), ethyl ether ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), ethyl acetate ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)를 사용하였다. 선택적 흡착에 사용되는 PAC (powdered activated carbon, 100 mesh) 및 다공성 필터층으로 사용되는 Celite 545는 Sigma-Aldrich (USA) 제품을 사용하였다.

2.2. Ammonium dinitramide 합성

Figure 1에 요약한 반응을 통하여 실험실에서 합성한 potassium sulfamate (PS, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$)를 fuming nitric acid (HNO_3)와 sulfuric acid (H_2SO_4)의 혼합산에 천천히 첨가하여 질화반응을 유도한 후, 빠르게 $-35\sim-45\text{ }^\circ\text{C}$ 로 냉각시켰다. 상기 반응물의 폭발 및 수용액상의 dinitramide ($-\text{N}(\text{NO}_2)_2$) 분해를 방지하기 위하여 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 10 min 동안 반응시킨 후, 1M-KOH 용액으로 pH 7~8로 중화시켰다. 반응온도는 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정하였으며, 중화된 용액을 암모늄염으로 전환하기 위해 ammonium sulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)를 서서히 첨가하였다. ADN 합성과정에서 생성되는 중간생성물인 K_2SO_4 과 KHSO_4 는 저온에서 침전이 촉진되므로 1차적으로 고형상 혼합물을 석출시키고, acetone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)을 세척용매 및 분리용매로 투입하여 선택적으로 ADN을 분리하여 추출하였다. 중간 생성물의 추출된 용액으로부터 3 h 이상의 감압하에서 농축하여 비정질 ADN을 석출하였다. 이때, Table 1에 요약한 바와 같이 결정화 과정은 여러 가지 용매 가운데 적합한 용매도를 고려하여 선택하였으며, 선택된 결정화 반응매(anti-solvent)인 ethyl

Table 1. Solubility of ADN in Different Solvents (G. Santhosh, 2003)

Solvent	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Solubility (g/100g water)
Ethyl acetate	32	2.0
	32	14.0
	10	7.0
Isopropanol	0	4.9
	32	26.5
	10	14.6
Acetonitrile	0	10.8
	32	47.6
	10	33.0
Acetone	0	30.0
	32	90.3
	32	423.5

acetate ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), ethyl ether ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), isopropyl alcohol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)를 이용하여 결정상 ADN을 생성시켰다. 최종적으로 추출된 ADN 입자는 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 오븐에서 24 h 동안 건조하였다[5].

2.3. Ammonium dinitramide 정제과정

2.3.1. 반복추출 정제연구

합성된 ADN 생성물을 모두 용해시키기 위해서 상온의 acetone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)에 용해시킨 다음 냉각된($5\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$) isopropyl alcohol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)을 서서히 첨가하여 추출하였다. 일부 불순물은 상온에서 ethyl acetate ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)를 첨가하여 선택적으로 용해하는 원리로부터 생성물로부터 분리하였다. 침전된 ADN은 여과지(5A, Advantec)를 사용하여 회수하였으며, 이 과정을 세 번 반복하였다.

2.3.2. 활성탄 흡착 정제연구

분말상 활성탄(particulate activated carbon, PAC)은 액상에 존재하는 이온종을 선택적으로 흡착하여, 분리해냄으로써 최종 생성물을 추출하기 위한 흡착제로 사용된다. 이온화된 ADN 수용액(100 mL)에 PAC를 첨가하였으며, 혼합된 용액은 30 min 동안 추가적으로 교반하였다. 여과장치 하단에는 2 cm 두께의 다공성 celite 층을 구성하여 분말상 활성탄을 고정하였다. 다시 흡착된 ADN은 미온수($50\text{ }^\circ\text{C}$)로 용출시켰다.

2.3.3. 저온추출 정제연구

3차 증류수로 이온화된 ADN 수용액은 여과지(5A, Advantec)를 사용하여 침전물을 제거하였다. 여과된 수용액을 60 min 동안 감압-농축시키면서 emulsion 형태의 ADN으로 석출한 후, $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 로 매우 천천히 냉각시켰다. 24 h이 지나면서 더 이상의 침전이 발생하지 않았기 때문에, 추출과정을 멈추었다. 생성물은 여과 후 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 오븐에서 24 h 동안 건조하였다.

2.4. 단일계 액상추진제 제조

산화제를 비롯한 연료 및 첨가제 등은 질량(w/w%)을 기준으로 준비하였으며, 염기성첨가제(ammonium hydroxide, urea, pyridine, hexamine, hydroxylamine, TA-DN)를 다양하게 변화시켜가며 시험하였다. ADN 및 기타 산화제를 60~65%, 그에 따른 연료 및 보조연료물질(15~20%), 안정제(< 5%), 그리고 상온의 초순수에 용해시켜가며 배

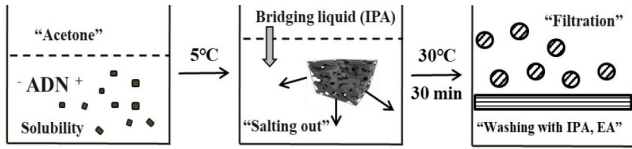


Figure 2. Schematic diagram of repeated extraction.

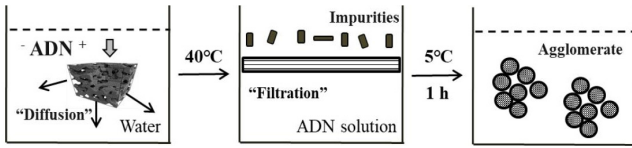


Figure 3. Schematic diagram of low temperature extraction.

합하였으며, 안정화제 성분에 따라 KMP-203 (ammonium hydroxide), KMP-205 (urea), KMP-207 (pyridine), KMP-212 (hexamine), KMP-214 (hydroxylamine), KMP-221 (TA-DN)으로 명명하였다. 액상추진제는 밀폐된 glove box에서 제조함으로써 공기 중에 존재하는 수분과의 접촉을 최소화시켰다.

2.5. 산화제 및 추진제 특성평가

합성된 ADN의 특성과 상대적 순도는 몇 가지 분석기술을 통해 정량적으로 평가하였다. 우선, 4,000 cm⁻¹에서 500 cm⁻¹ 영역의 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Spectrum One, Perkin-Elmer, USA)와 284 nm의 ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis, CARY 300 Bio, Varian, USA) 파장 분석으로 양이온인 NH₄⁺와 음이온 (NO₂)₂의 광물성 분석을 진행하였다. 미립자 ADN의 원소 조성을 원소 분석기 (EA, Flash EA 1112, Thermo Fisher, USA)로 측정하고, 물질의 분자식으로부터 이론적인 값을 비교하였다. 질산염 이온과 같은 잠재적인 불순물은 ion chromatography (IC)를 이용하여 더 면밀히 조사하였으며, 장치 설정은 SUPP 5 150/4.0 분석 컬럼과 Na₂CO₃ 및 NaHCO₃ 용리액, 시료 주입 속도는 0.7 mL/min으로 설정하였다. 또한, 선택한 고순도 산화제를 이용한 액상연료물질의 평가는 점도계(895 series by Atago Visco)를 이용한 점도 및 differential scanning calorimeter (DSC) 열분석으로 용융되는 상변화를 포함한 열분해 개시온도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

ADN 합성과정의 nitric acid 및 sulfuric acid 혼합물의 nitration 저온 반응 장치는 실험실 공간에 존재하는 수분에 노출될 수 있으며, 이로 인한 혼합물 전구체와 수분의 반응으로 HSO₄⁻ 또는 NO₃⁻를 형성할 수 있다. 이들 음이온은 출발 반응물인 potassium sulfamate에 존재하는 K⁺ 이온과의 반응으로 KNO₃ 또는 KHSO₄ 염을 형성하는 것으로 사료된다. 아울러, 합성과정의 마지막 단계에서 첨가되는 (NH₄)₂SO₄는 H₂O에 의해 이온화되어 K₂SO₄와 같은 불순물을 형성할 수 있다. 해리된 NO₃⁻ 음이온은 K⁺ 또는 NH₄⁺과 반응하여 또다른 불순물인 KNO₃ 또는 NH₄NO₃를 형성할 수도 있다. 결국, 단일계 액상연료 내의 ADN 산화제는 산성화 조건에서 분해반응에 의한 부가적인 염을 생성할 수 있으므로 염기성 안정화제의 첨가는 빠르게 진행되는 연료성능의 저하를 방지할 수 있다.

3.1. Ammonium dinitramide 합성 및 정제

3.1.1. 반복추출 정제공정의 특성 및 수율 평가

반복추출 공정에 사용되는 모든 용매는 ADN의 용해도를 고려하여 선택되었다. 그 중 용해도가 낮은 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent)인 ethyl acetate와 극성 양자성 용매(polar protic solvent)인 isopropyl alcohol을 반용매(anti-solvent, 결정화 용매)로 선정하였다. 수용액상에 용해되어 있는 ADN은 감압농축으로 과포화상태 과정을 지나 1차 핵(primary nucleation)을 생성시켰으며, 추가적으로 선택된 반용매를 첨가하여 2차 핵생성(secondary nucleation)을 야기 시켜 임계 크기 이상 성장하게 하여 고유의 안정한 입자상을 획득하였다. 즉, 핵이 다시 용해되지 않고 계속 존재하기 위해서는 표면에너지와 이의 용해도를 감소시키기에 충분한 속도로 성장해야 한다. 만약 결정화 공정에서 온도, 압력 및 결정의 조성이 일정하다고 가정할 때, 결정핵이 임계 크기의 반경보다 커지게 되면 결정의 에너지 상태가 낮아지기 때문에 지속적으로 결정의 성장이 유지될 수 있다.

추출된 ADN 미립자는 30 °C의 ethyl ether로 세척하고, 재건조시켜서 얻은 최종 수율은 최대 73%이었다. 반복추출법은 일부 침전물의 손실에도 불구하고 최종 생성물의 순도를 증가시키는데 도움을 주었다. 그러나 3회 이상의 반복 정제공정에도 합성 과정에서 생성되는 질산암모늄의 용해도가 ADN과 매우 유사하므로 재결정화 단계에서 완전히 제거하기가 어렵다. 따라서 이들 질산염은 침전된 염을 회수하였을 때 불순물로서 잔류할 수 있으며, 이 공정의 한계로 판단된다.

3.1.2. 활성탄 흡착 정제공정 특성 및 수율 분석

탄소기반의 고체 흡착제(PAC)는 표면탄소의 화학적 특성과 ADN 사이의 상호작용으로 인해 수용액에서 이온상으로 존재하는 ADN을 선택적으로 흡착한다. 이때 이온상 ADN의 흡착은 Langmuir 또는 Freundlich 등온선 모델을 따르며, 활성탄 표면에 단일층 형태로 포집된다[18]. 다공성 celite 층은 PAC가 여과액으로 이동하는 것을 억제하며, PAC 표면에 물리적으로 흡착된 ADN은 50 °C의 초음파 수조에서 열에너지와 진동에너지를 가하여 순도를 높이면서 탈착시켰다. 마지막으로, 감압농축기 내부를 45 °C로 유지하면서 이온상 ADN을 결정으로 추출하였다. 결정질의 ADN 회수수율은 질량기준으로 최대 70%까지 얻었다.

3.1.3. 저온추출 정제공정 특성 및 수율 분석

정제된 저온(0~5 °C)의 초순수를 가하여 선별적으로 불순물을 분리하고, 순수한 고품질의 ADN을 추출하였다. 일반적으로 일정한 농도의 수용액 또는 용융상태의 물질은 온도가 낮아지면 평형농도보다 많은 양의 용질을 함유하는 준안정 상태(meta-stable) 구간으로 진입하게 되고, 결정의 생성과 함께 농도는 낮아지게 된다. 낮아진 농도 상태에서 다시 결정을 석출하기 위해서는 온도를 낮추거나, 압력을 높임으로써 연속적으로 결정을 생성시킬 수 있지만, 해당 공정에서는 물의 어는점 이하에서 실험은 무의미하므로 초기 결정이 생성된 후 실험을 종료하였다. 결국, 추출단계가 완료된 후, 용해되지 않은 고체는 비정질 형태로 석출되었으며, 최종 획득 수율은 31%이었다.

3.2. 합성된 ADN의 화학적 조성 분석

ADN의 분자식(NH₄N(NO₂)₂)으로부터 이론적인 원소의 함량 값을 계산하였다. 삼수소 알루미늄의 분자식을 갖는 ADN은 산소와 질소가 각각 51.58, 45.17%으로 가장 높은 비율로 존재하며, 소량의 수소(3.25%)를 제외한 다른 원소는 함유하고 있지 않다.

Table 2. Elemental Composition of Extracted ADN

Sample	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)
Theoretical comp	45.17		3.25	51.58
Crude ADN	43.18	0.02	2.92	53.87
Repetition extraction	44.25	0.01	3.45	52.29
AC-adsorption	44.67	0	3.23	52.10
Low temperature extraction	41.84	0.07	2.88	55.21

Table 3. Characteristic FT-IR Frequencies for ADN (Ghee, 2007)

Mode	Frequency (cm ⁻¹)
<i>v</i> N-H of NH ₄ ⁺	3,135
<i>vs</i> NO ₂ in phase	1,343
<i>vs</i> NO ₂ out of phase	1,175
<i>vas</i> NO ₂ in phase	1,538
<i>vas</i> NO ₂ out of phase	1,403
<i>δ</i> sciss NO ₂ in phase	828
<i>δ</i> sciss NO ₂ out of phase	762
<i>δ</i> rock NO ₂ out of phase	732
<i>vs</i> N ₃	952
<i>vas</i> N ₃	1,021

그러나 Table 2에서 볼 수 있듯이, 본 연구에서 추출한 ADN은 일부 탄소성분의 불순물은 정제되지 않은 Crude ADN (CA), RE 및 LT 시료에서 발견되었다. 탄소성분은 반응물질에 함유되어 있거나 불충분하게 세척된 실험도구로부터 유입된 것으로 추정된다. 대부분의 탄소 성분 불순물은 다양한 정제단계에 의해 여과될 수 있지만, RE 공정에서는 0.01%, 그리고 LT 공정에서는 0.07%의 탄소성분이 정제시료에 잔존하는 것으로 밝혀졌다. 그러나 PAC를 이용한 흡착은 이들 탄소종을 보다 효과적으로 분리할 수 있으며, 해당 시료에 대한 원소분석 결과로부터 탄소는 검출되지 않았다. 결과적으로, AA 정제공정으로부터 얻은 시료가 ADN의 이론적인 구성성분에 가장 가까운 원소조성을 가진 것으로 사료된다.

FT-IR상에 나타난 ADN의 peak는 Table 3에 표기하였으며, 대표적인 파장은 3,124 (N-H signal of NH₄⁺), 1,537 (asymmetric in-phase signal of the NO₂ group), 1,343 cm⁻¹ (symmetric in-phase signal of the NO₂ group)이며, Figure 4와 같이 모든 시료에서 선명하게 검출되었다 [10,11]. 추가적으로 1,040 cm⁻¹에서 보이는 피크는 ADN 결정의 순도를 저하시키는 ammonium nitrate (AN)이며, 선행도가 각 시료마다 다르더라도 대부분의 시료에는 해당 불순물의 존재를 암시하는 미세한 파장이 확인되었다. EA 및 FT-IR 분석은 표적물질을 얻었음을 입증하기 위한 화학구조 분석으로서 원소분석과 함께 해당물질의 합성여부를 검증하는 판단기준이 된다.

3.3. 합성된 ADN의 정량적 순도평가

UV-Vis는 ADN 반응물이 dinitramidic acid로 전환됨으로써 반응정도를 추적할 수 있으며, Beer의 법칙에 따라 정량적 순도를 추정할 수 있다[12,13]. 각각의 정제방법으로 얻은 ADN 시료들의 순도를 평가하기 위해 농도 10 mg/L로 제조한 수용액 중의 ADN에 대한 흡광도를 계산하였다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 dinitramide (-N(NO₂)₂) 구

Table 4. Sample Purities Determined by UV

Sample	Absorbance	Purity (%)
CA	0.4097	97.71
RE	0.4148	98.89
AA	0.4194	99.82
LT	0.4125	97.89

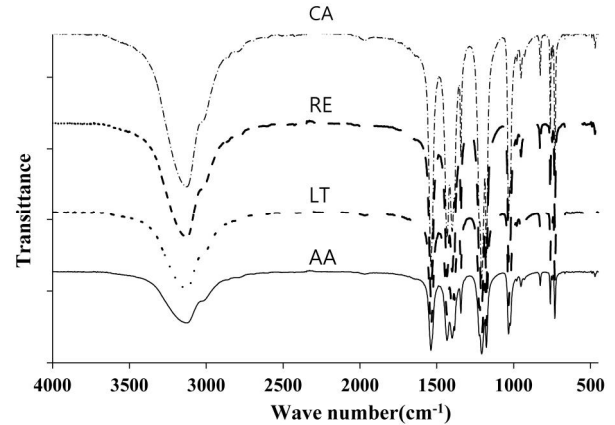


Figure 4. FT-IR spectra of ADN samples.

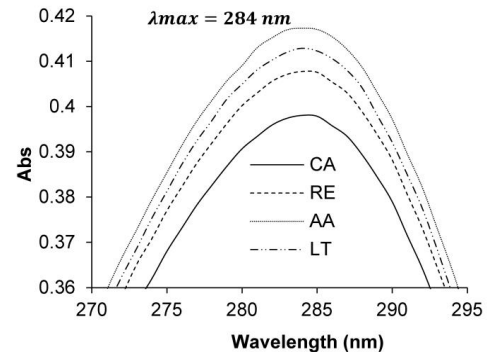


Figure 5. UV-Vis spectroscopy absorbance of ADN samples.

조는 NO (최대 284 nm) 영역에서 강한 흡수강도를 나타낸다. 또한, dinitramide의 음이온은 UV 신호를 집중적으로 흡수하므로 높은 정확도로 목표물질의 함량을 정량화시킬 수 있다. 흡수피크의 상대적인 값은 RE 시료의 경우, 0.4148; AA의 경우, 0.4194; LT의 경우, 0.4125 이었다. 따라서 Table 4에 요약한 바와 같이 계산된 순도는 각각 98.89, 99.82 및 97.89%으로 산출되었다. 결론적으로 활성화된 흡착법을 적용하여 정제하는 방법이 가장 높은 순도의 입자상 ADN을 얻는 수단으로 판단된다. Figure 6에 도시한 ion chromatography 분석은 용액에 용해된 이온상 불순물의 농도를 측정하여 상대적 순도를 간접적으로 결정할 수 있는 기법이다[14]. ADN이 분해되면서 형성될 수 있는 부산물인 ammonium 염은 ADN 순도를 저하시키는 물질로서, NO₃⁻, SO₄²⁻ 또는 N(NO₂)₂에 결합된 형태로 존재한다. 따라서 음이온 분석으로 관찰된 이온상 물질을 불순물의 함량으로 정의하고, 검출된 물질의 함량을 제외한 부분을 ADN의 순도로 표기하였다. 스펙트럼 결과에서 볼 수 있듯이, AA 공정으로부터 얻은 시료가 다른 샘플과 비교하여 현저히 낮은 이온물질의 농도를 보였으며, 흡착추출을 통해 얻은 ADN

Table 5. Density and Viscosity of KMP Samples

KMP-203			KMP-205			KMP-207		
mL	g	g/mL	mL	g	g/mL	mL	g	g/mL
5	6.31	1.26	5	6.66	1.33	5	6.55	1.31
10	12.68	1.26	10	13.37	1.33	10	12.9	1.29
15	19.15	1.27	15	20.10	1.34	15	19.68	1.31
Average		1.27	Average		1.34	Average		1.31
Viscosity (mPas)		3.51	Viscosity (mPas)		3.52	Viscosity (mPas)		3.51
KMP-212			KMP-214			KMP-221		
mL	g	g/mL	mL	g	g/mL	mL	g	g/mL
5	7.35	1.47	5	6.74	1.34	5	6.73	1.34
10	14.72	1.47	10	13.54	1.35	10	13.48	1.34
15	21.84	1.46	15	20.29	1.36	15	20.20	1.34
Average		1.47	Average		1.36	Average		1.35
Viscosity (mPas)		3.54	Viscosity (mPas)		3.51	Viscosity (mPas)		3.52

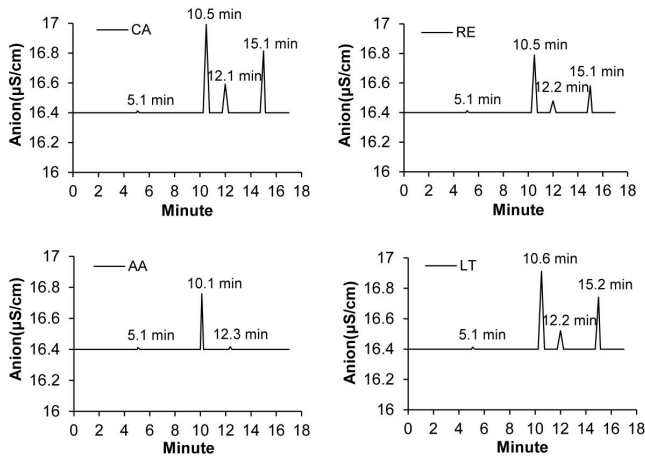


Figure 6. IC chromatograms of purified ADN samples.

결정 순도는 99.82%까지 상승하였다. 이 값은 UV로 분석한 순도와 거의 유사한 수준으로 나타남으로써 본 연구의 분석결과에 대한 신뢰성을 보여준다.

3.4. 단일계 액상연료 물질의 합성 및 평가

본 연구에서 합성한 99.8% 이상의 ADN을 주산화제로 사용하여 제조한 단일계 액상연료 추진제(mono-propellant)는 상대적으로 단분자 이면서 발열량이 충분한 다가 알코올(polyhydric alcohol) 물질 중 용해도 및 약염기 조건을 충족하는 메탄올을 연료물질로 선택하여 제조하였다. 자발적 분해가 가능한 hydrazine 추진제와 달리, ADN 기반 액상추진제는 실제 추력시스템에서는 촉매를 이용한 활성화가 필요하다. 그리고 수분의 증발과 추진제 분해를 위한 일정온도 이상의 촉매층(catalyst bed) 가열이 필요하므로, 본 연구에서는 예열온도를 낮출 수 있도록 적절한 용매 및 안정화제를 적용하였다.

또한, 열 및 화학적으로 장시간의 안정성을 유지시킬 수 있는 염기성 안정화제를 직접 제조하여, 추진제의 물성을 향상시켰다. 산화제와 연료가 포함되어있는 첨가제는 혼합비에 따라 용해도가 액상 온도별로 다양하므로, 연료로서의 기본적인 특성을 유지할 수 있도록 안정

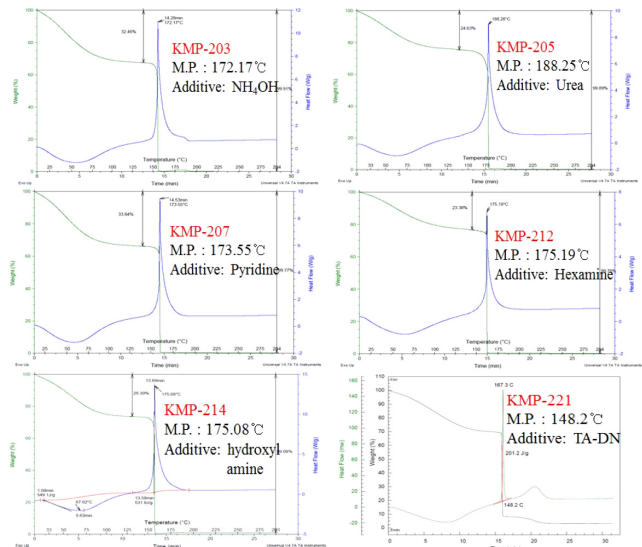


Figure 7. Heat flow of liquid monopropellants by DSC.

제는 5% (w/w) 이내로 제한하여 소량만 첨가하였다. 제조된 액상 추진제의 기호물성을 평가하기 위해 밀도(apparent density)와 점도(viscosity)를 분석하여 Table 5에 정리하였다. 본 연구에서 합성한 액상추진제는 각각의 구성에 따라 다양한 밀도 및 점도를 가지고 있었으며, 추진제의 밀도가 증가하면 부피당 에너지 밀도가 증가하기 때문에 연료의 연소효율이 증가할 것으로 판단된다. 안정화제의 함량이나 종류에 따라 단일계 액상연료의 밀도는 1.26~1.47 g/cm³로 측정되었으며, 3.52 mPa.sec의 평균 점도를 도출하였다. 본 연구에서 사용한 액상의 안정화제 가운데 KMP-212가 가장 높은 밀도(1.47 g/cm³)를 나타냈다. 상대적으로 점도는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 이러한 물성은 기존의 ADN 기반 단일계 액상추진제(FLP-106)보다 부피당 에너지 밀도가 높아 연료의 연소효율이 높을 것으로 판단된다. 또한, 다소 낮은 점도는 액상연료흐름에 낮은 저항을 유발시킬 수 있으므로 액상유체의 가스화에 유리하며, 촉매표면에서의 산화반응을 촉진할 수 있다. 한편, 제조된 액상추진제는 질소 분위기에서 10 °C/min의 속도로 가

열하여 최고 300 °C 까지 승온 시켜가며 고온에서의 열분해 특성을 고찰하였다. 해당물질의 열분해 특성은 고에너지 물질의 보관온도뿐만 아니라, 적용되는 추력시스템의 활성화 온도에 대한 정보를 제공하게 된다. 이미 개발되어 있는 E사 제품인 ADN 액상 추진제의 분해개시 온도가 170 °C 부근에서 나타난 반면, 본 연구에서는 Figure 6의 DSC 결과에서 볼 수 있듯이 148.2~188.25 °C에서 흡열 peak가 나타났다. 첨가된 안정화제의 열특성은 이온화 된 상태에서도 유지되며, 궁극적으로 최종 혼합물의 열분해 특성에 영향을 미친다. 특히, 용융되는 현상없이 낮은 온도에서 분해되는 TA-DN을 첨가한 액상연료의 경우, 상업용 물질 대비 20 °C 이상 분해온도가 낮았으며, 다형체 귀금속계 촉매를 적용한다면 더 낮은 에너지를 공급할 수 있을 것으로 기대되며, 효율적인 추력기 시스템 운영이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 단일계 액상 연료물질의 합성을 위한 ammonium dinitramide (ADN)의 고순도화 연구로서, 산화제를 직접합성하고, 정제하여 추출한 이온상 염을 평가하고, 액상 연료물질로 제조하였다. 고행상 ADN 시료는 FT-IR과 elemental analysis (EA)를 이용하여 화학 조성을 확인하였으며, UV-Vis와 ion chromatography로 부터 정량적인 ADN의 순도를 산출하였다. 최적의 고순도화 공정은 PAC를 이용한 방법으로 최고순도 99.83%이며, 해당 공정으로부터 얻은 입자상 ADN을 주요 산화제로 적용하여 단일계 액상의 연료 물질의 합성하고, 평가하였다. 산성조건 하에서 일어나는 분해반응을 억제하기 위한 안정화 물질의 첨가는 액상연료 물질의 안정성뿐만 아니라, 분해 개시온도를 현저히 낮추는 효과를 발생시켜 추력기 내 촉매층의 예열온도를 낮출 수 있을 것으로 사료된다. 결과적으로 기존 선행 연구의 분해 개시 온도보다 20 °C 이상 낮은 것으로 분석된 TA-DN을 첨가한 단일계 액상연료가 가장 우수한 것으로 판단된다.

감 사

이 성과는 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원 (NRF-2016 M1A3A3A02017723 및 NRF-2017M1A3A3A02016209)을 받아 수행된 연구임.

References

1. S. Singh, P. Srivastava, and G. Singh, Nano oxalates of Fe, Co, Ni: Burning rate modifiers for composite solid propellants, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **71**, 128-149 (2014).
2. W. Zhao, T. Zhang, L. Zhang, L. Yang, and Z. Zhou, Large-scale production of (2,4-DHB)nM micro-nano spheres by spray drying and their application as catalysts for ammonium perchlorate, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **38**, 73-81 (2016).
3. A. S. Gohardani, J. Stanojev, A. Demairée, K. Anflo, M. Persson, N. Wingborg, and C. Nilsson, Green space propulsion: Opportunities and prospects, *Progress in Aerospace Sciences*, **71**, 128-149 (2014).
4. A. P. Vandel, A. A. Lobanova, and V. S. Loginova, Application of dinitramide salts (Review), *Russian Journal of Applied Chemistry*, **82**, 1609-1615 (2009).
5. L. Jing, X. You, J. Huo, M. Zhu, and Z. Yao, Experimental and numerical studies of ammonium dinitramide based liquid propellant combustion in space thruster, *Aerospace Science and Technology*, **69**, 161-170 (2017).
6. W. R. Kim, Y. J. Kwon, Y. M. Jo, and Y. C. Park, Structural effect of potassium sulfamate on synthesis of ammonium dinitramide, *Journal of Energetic Materials*, **35**, 44-52 (2017).
7. R. Martin, PhD Dissertation, Green propellants, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (2010).
8. H. G. Jang, M. J. Sul, J. S. Shim, Y. C. Park, and S. J. Cho, Scalable synthesis of high purities ammonium dinitramide and its decomposition characteristics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **63**, 237-244 (2018).
9. D. M. Badgular, R. M. Wagh, S. J. Pawar, and A. K. Sikder, Process optimization for synthesis of guanylurea dinitramide (GUDN), *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **39**, 658-661 (2014).
10. W. R. Kim, Y. J. Kwon, S. Y. Hwang, and Y. M. Jo, Comparative evaluation of purity of green energetic material(ammonium dinitramide) depending on refining method, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **34**, 1693-1698 (2017).
11. L. Jing, X. You, J. Hou, M. Zhu, and Z. Yao, Experimental and numerical studies of ammonium dinitramide based liquid propellant combustion in space thruster, *Aerospace Science and Technology*, **69**, 161-170 (2017).
12. A. Langlet, H. Ostmark, and N. Wingborg, Method of preparing dinitramidic acid and salts thereof, *US Patent 5976483A* (1999).
13. N. Latypov and A. Langlet, Method of producing dinitramide salts, *WO Patent 1999046202 A1* (1999).
14. K. Sangwal, *Additives and Crystallization Processes from Fundamentals to Applications*, 1st ed., Wiley, Chichester, UK (2007).
15. W. R. Kim, Y. J. Kwon, A. A. Adelodun, and Y. M. Jo, Synthesis and characterization a new energy material: Pyridinium dinitramide (Py-DN), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **53**, 411-415 (2017).
16. A. Fernandez, M. T. Mallade, J. L. Viesca, R. Gonzalez, R. Badia, and A. Hernandez, Corrosion activity and solubility in polar oils of three bis (trifluoromethylsulfonyl) imide/bis (trifluoromethylsulfonyl) amide ([NTF₂]) anion-based ionic liquids, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **56**, 292-298 (2017).
17. J. P. Agrawal, *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 1st ed., Wiley, Weinheim, Germany (2010).
18. W. R. Kim, Y. J. Kwon, and Y. M. Jo, Synthesis and characterization of pyridinium dinitramide salt, *Applied Chemistry for Engineering*, **27**, 397-401 (2016).
19. C. Vorde and H. Shifs, Method of producing salts of dinitramidic acid, *US Patent 7981393 B2* (2011).