

고에너지 이온성 산화제 HAN [Hydroxylammonium nitrate] 합성공정 연구

김소희 · 박연수 · 김우람 · 박미정 · 권윤자 · 조영민[†]

경희대학교 환경응용과학과
(2019년 2월 9일 접수: 2019년 3월 28일 수정: 2019년 3월 29일 채택)

Synthesis of high capacity ionic oxidizer: HAN[Hydroxylammonium Nitrate]

So-Hee Kim · Yeon-Soo Park · Wooram Kim · Mi-Jeong Park
Yoon-Za Kwon · Young min Jo[†]

*Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University,
Yongin-City, Gyeonggi-Do, 17104, South Korea**

(Received February 9, 2019; Revised March 28, 2019; Accepted March 29, 2019)

요약 : 국문 우주항공 분야에서 널리 쓰이고 있는 하이드라진[hydrazine, N_2H_4]은 로켓연료로 사용되는 대표적인 추진제이지만 환경에 유해하고 독성이 강하다는 단점이 존재한다. 따라서 친환경적이고 독성이 적은 추진제가 다양하게 개발되고 있다. 본 연구에서는 수산화아민[hydroxylamine, NH_2OH]을 출발물질로 하여, 질산[nitric acid, HNO_3]과 산-염기 반응을 통해 얻어지는 친환경 추진제 HAN [hydroxylammonium nitrate, NH_3OHNO_3]의 물리 화학적 특성에 대하여 적외선분광법을 이용하여 합성물의 조성, 화학구조 및 작용기를 관찰하였고, 열중량분석을 통해 HAN의 분해온도를 확인하였다. 이온 크로마토그래피를 통해 합성한 HAN에 함유되어 있는 질산이온의 함량을 측정하였다. 즉, N-H와 N-O의 IR peak가 3161 cm^{-1} 와 1324 cm^{-1} 에서 각각 나타나는 것을 통해 생성한 화합물이 HAN임을 확인하였고, pH 5-7 근처에서 합성한 HAN은 분해온도가 120-140°C인 반면, pH 8 정도인 HAN은 분해온도가 140°C 이상임을 알 수 있었다. 한편, pH 6-7 사이에서 HAN을 합성하였을 때, 가장 높은 질산이온의 농도는 70%인 것으로 나타났다.

주제어 : HAN, Ion chromatography, Hydroxylamine, Synthesis, Nitric acid

Abstract : Hydrazine[N_2H_4] is a typical propellant for a rocket fuel in the field of aerospace. Since it is very toxic and harmful to the environment, various environmentally-friendly propellants have been developed. In this study, relatively a safe propellant, hydroxylammonium nitrate[NH_3OHNO_3], was prepared via a neutralization reaction of hydroxylamine[NH_2OH] and nitric acid[HNO_3]. FT-IR

[†]Corresponding author
(E-mail: ymjo@khu.ac.kr)

was used to analyze the chemical composition, chemical structure and functional groups of HAN. Thermogravimetric analysis showed the decomposition temperature of HAN. Ion chromatography was also used to evaluate the content of nitrate ions.

It was proved that the peaks of FT-IR at 3161 cm^{-1} and 1324 cm^{-1} indicates the functionalities of N-H and N-O present in HAN. The decomposition temperature of HAN synthesized at pH 5 to 7 was $120\text{--}140^\circ\text{C}$, and pH 8 resulted in higher decomposition temperature than 140°C . Meanwhile, the sample obtained from pH 6-7 showed the concentration of nitric acid ion with 70%.

Keywords : HAN, Ion chromatography, Hydroxylamine, Synthesis, Nitric acid

1. 서론

3차 폭발물로 정의될 수 있는 고함량의 산소 평형을 가지는 물질로서 현재 알려진 고에너지 물질은 ADN[ammonium dinitramide, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$], HAN[hydroxylammonium nitrate, NH_3OHNO_3], HNF[Hydrazinium nitroformate, $\text{N}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_3$] 등이 있고, 이는 주 연료로서 메탄올 등을 첨가하여 단일계 액상추진제(monopropellant)로 쓰이고 있다 [1]. 이들 물질을 고에너지 산화제라고 정의하며, 높은 화학에너지를 저장하고 있는 화합물의 역할을 한다 [2]. 인공위성 추력기에 사용되는 hydrazine[H_2N_2] 단일 추진제는 우주선의 반응 제어 시스템(Reaction control system, RCS)에 사용된다. 이러한 하이드라진은 국가 방위 전략적 항공 장비(전투기) 및 인공위성 자세제어 추력기, 그리고 군용 추진기관 추력기에 사용되고 있다. 그러나 하이드라진은 REACH(Registration Evaluation Authorization and Restriction of Chemicals)에 “Annex XIV”로 분류된 맹독성 물질로 분류되고 있는바 [3], 세계적으로 대체 물질을 연구 중이며, 최근 해외에서 안전성과 취급이 상대적으로 우수한 HAN, HNF 및 ADN 기반 친환경 저독성의 단일계 액상 추진제가 활발히 개발되고 있다 [3,4,5,6,7]. 이 가운데 HAN은 연료 성분인 질소와 산화제로서의 산소 및 수소가 혼합된 이온성 액상 산화제로 용액 내에서 NH_3OH^+ 과 NO_3^- 와 같은 이온 형태로 해리되어 있기도 하고, NH_3OHNO_3 의 형태로 결합해 있기도 하다 [2].

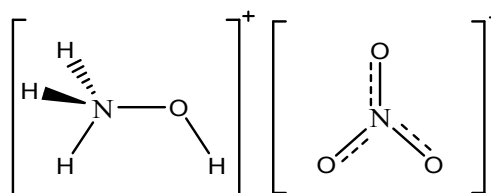
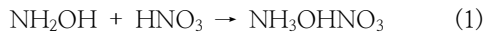


Fig. 1. Chemical structure of ionic HAN.

HAN 화합물 계열의 추진제는 발암물질이나 돌연변이 유발물질과 관련이 없고, 연소가스 또한 독성(LD_{50})이 거의 없으므로 환경친화적인 특성이 있으며, 비추력(I_{sp}) 특성이 우수하고($210\text{--}276\text{ s}$) 하이드라진에 비해 낮은 빙점(frozen point)과 높은 밀도(density)를 갖는 등 물리적인 특성 또한 우수하다. 산소 평형(oxygen balance)은 추진제의 성능을 평가하는 방법의 하나로, HAN 화합물은 이온성 액상 추진제(Ionic liquid fuel)로서 적용 시, 최적의 성능을 발휘할 수 있는 충분한 산소량을 보유하고 있다 [8]. HAN 화합물 합성공정으로는 하이드록실 암모늄 황산염 [hydroxylammonium sulfate, $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$] 과 바륨나이트레이트[barium nitrate, BaNO_3]를 반응시키고 농축하는 방법이 있고 [9], 하이드록실 암모늄 황산염과 암모니아[ammonia, NH_3]를 에탄올에 반응시켜 질산과 이온교환 하는 방법 [10], 하이드록실 암모늄 황산염과 질산나트륨 [sodium nitrate, NaNO_3]를 n-부틸알콜[n-butyl alcohol, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$]에서 반응시키는 방법 [11] 등 다양한 시작물질을 이용하여 합성한다. 일반적으로 HAS(hydroxylammonium sulfate)를 끓는 포화 질산바륨 용액과 화학 양론적으로 반응시켜 HAN을 합성하는 방법은 초기 단계에서 barium 염이 생성되어 최종적인 HAN의 순도가 낮아지는 문제점과 합성과정 중 형성되는 황산바륨 부

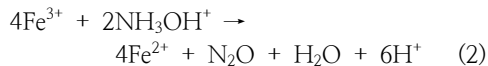
산물을 제거해야 한다는 문제점이 공존하고 있다. 이러한 문제점을 극복하고자 본 연구에서는 액상의 수산화아민[HA, NH₂OH]을 시작물질로 하여 중간생성물의 형성을 최대한 차단하고자 하였다. 즉, 반응식 (1)에서와 같이 수용액상 수산화아민을 시작물질로 선택하고, 질산을 투입하여 중화시키면서 산-염기 반응을 유도하여 합성시켰다 [12-13]. 강산인 질산이 아니라 약염기인 수산화아민을 시작물질로 선택함으로써 중화반응에서 생성되는 발열반응을 줄일 수 있다. 또한 질산을 시작물질로 하여 반응기 내에서 반응을 시작할 경우 수산화아민을 적가하기 전에 질산이 fume을 형성할 수 있으므로 HAN 생성에 오히려 효율적이지 않다. 따라서 본 연구에서는 수산화아민을 시작물질로 사용함으로써 보다 더 일정한 농도의 HAN을 형성시키고자 하였다.



2. 실험

2.1. 실험재료 및 방법

HAN 화합물을 합성하기 위하여 수산화아민 [assay-50%, hydroxylamine, NH₂OH, U.S Sigma-aldrich]과 상업용 질산[assay-60%, nitric acid, HNO₃, DAEJUNG Chemical & Metals Co., Ltd.]을 고농도 황산[sulfuric acid, H₂SO₄]과의 탈수반응으로 고순도의 질산을 추출하였다. 그러나 질산이나 수산화아민 용액 내에 미량의 금속성분이 함유되어 있을 때, 적정과정에서 다음과 같은 반응이 일어날 수 있다. 여러 금속성분 중 철 이온의 경우 다음과 같은 반응식 (2)로부터 이온상의 불순물이 존재할 수 있음을 알 수 있다 [14]. 이러한 금속이온에 의해 수산화아민이 분해되기 때문에 고순도의 수산화아민을 사용하여 HAN을 제조하는 데 방해가 된다.



따라서 본 연구에서는 PTEE 소재의 membrane filter를 사용하여 미량의 금속성분 및 기타 불순물을 여과해 내었다. 이 결과로 일차적으로 생성된 assay-95% 농도의 질산과 불순물이 제거된 고순도의 수산화아민으로부터 합성을 진행하였다.

수산화아민이 담긴 3-neck 플라스크에 질산을 천천히 적가(1 ml/min)하였고, 합성 반응기 내부의 온도를 50°C 미만으로 유지하기 위해 thermocouple을 삽입하여 온도변화를 주의 깊게 관찰하였다. 본 연구에서는 pH에 따른 HAN 화합물의 특성을 살펴보기 위해 질산의 적가량을 조절하면서 실험을 진행하였다.

2.2. 시험분석

생성된 HAN 물질에 대한 합성 여부는 적외선 분광기[FT-IR, Spectrum One System, Perkin-Elmer, USA]를 이용하여 수용액 내부에 존재하는 'N-H'와 'N-O'의 작용기를 검출함으로써 평가하였다. 또한 유사한 구조를 가진 암모늄나이트레이트와 수산화아민, 하이드록실아민설페이트와 비교하여 이온상 HAN을 정량적으로 분석해보았다. 합성한 HAN의 열분해 온도는 열중량분석기 [Thermogravimetric analysis, TGA A-1500, USA]를 이용하여 측정해보았다. 이온 크로마토그래피 [Ion chromatography, 883 basic IC plus, Metrohm, Swiss]는 수용액의 pH에 따른 질산의 함량을 산출하여 수용액상의 HAN의 농도를 평가하였다. 동시에 수용액상에 존재하는 HAN의 상대적인 함량을 비중병을 이용하여 측정할 수 있는 밀도로부터 경험식(3)을 적용하여 계산하였다 [15].

$$p = \frac{107.85}{96.042 - w(\text{HAN}) \times 30.99} \quad (3)$$

여기서 P 는 HAN의 밀도(density of HAN)이고, W 는 HAN의 질량분율(mass fraction of HAN)이다.

3. 결과 및 고찰

실제로는 과량의 질산을 가함으로써 수용액상 반응액의 pH는 2에서 3에 가깝게 나타났다. 본 연구에서는 HAN의 합성수율을 최대한 높이기 위하여 노력하였으며, 이상적인 수산화아민과 질산의 양론비는 1:1 (몰 비율)로서 혼합액의 pH가 2-3에 접근하는 중화반응이 기본이지만, pH의 안정성을 위해 6-7사이의 HAN을 제조하였을 때의 최대 농도를 나타내었다 [16].

3.1. 수용액상 HAN 시험합성

본 연구에서는 수용액상의 하이드록실 아민과 질산을 혼합하여 HAN을 합성해내는 간단한 공정을 고찰하였다. 합성반응은 고농도(95%)의 질산으로부터 시작하여 고품량의 HAN을 추출할 수 있도록 하였다. 이는 단일액상추진제를 제조 시, 추진제의 self-sustaining combustion을 조절하기 위해 HAN의 수분함량을 최소화할 수 있는 과정이다 [17]. 초기 수산화아민의 pH 값은 9에서부터 시작하지만, 질산(pH 1-2)의 투입량에 따라 꾸준히 낮아졌다. 무엇보다 pH가 4 이하로 내려갈 때 고품상의 침전물이 형성되지 않도록 반응물 수용액의 pH를 세밀하게 조절하였다.

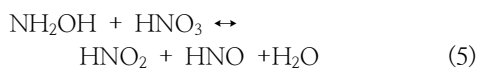
Table 1은 질산의 적가량에 따라 변화하는 수용액의 pH 값을 요약한 결과이다. 이온성 화합물의 특성상, 중화과정 단계에서 생성되는 원리에 기초해서 중성인 pH 7 주변에 대하여 집중적으로 고찰하였다. 얻어진 시료의 pH는 5.35에서 8.67 (K-HAN 11)까지 변화하였다. 초기 수산화아민의 pH는 9이고, 사용한 질산의 pH 값은 1로서 질산에 포함된 수소이온의 양에 따라 수용액상 HAN의 pH가 낮아지게 된다. 관찰한 결과, HAN의 합성에 유효한 pH 값은 6.9-7.2 인 것으로 사료된다. 이론상 100% 반응한 HAN을 생성시키기 위해 수산화아민과 질산은 양론비적으로 1 : 1몰의 반응을 유도함으로써 얻은 pH 값은 7에 가까울 것이다. 이때, 수용액상의 pH가 낮아질수록 수용액내 이온상으로 존재하는 $[\text{NO}_3^-]$ 의 양이 증가하게 된다. 그러나 질산이 과량 투입되면 잉여 질산이온이 잔존하면서 HAN의 이온결합을 저해할 수도 있으며, 궁극적으로는 에너지 물질로서 HAN의 기본적인 물성을 변화시킬 수 있다 [18].

한편, 합성된 HAN은 일반적으로 반응식 (4)와 같이 분해가 시작된다. 이러한 분해반응은 하이드록실아민과 질산이 생성됨과 동시에 수소이온과 질산이온이 가역적으로 이동하며 수용액상의 HAN을 생성하는 결과를 얻는다. 실제로 HAN을 합성할 때, 물을 제거하면서 하이드록실아민과 질산의 농도가 증가하는 현상이 관찰되었으며, 궁극적으로는 안정도가 낮은 수용액상의 HAN이 형성될 것으로 판단된다. 즉, 질산의 농도가 계속 높아지면 더욱 산성화된 용액으로 변화하면서 매우 강한 염기성의 하이드록실아민이 질산으로부터 해리되는 수소와 결합하는 역반응이 일어난다. HAN의 분해반응 메커니즘을 살펴보면 질산이온

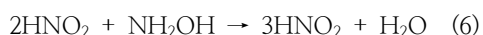
이 감소하면서 아질산(HNO_2) 또는 nitroxyl (HNO)이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 분해 현상이 반응식(4)에 의해 수용액의 pH를 증가시키는 요인으로 예측된다. 즉 본 연구에서 질산을 추가할수록 질산이온의 함량이 증가하다가 감소하는 영역이 관찰된다면 HAN의 분해가 시작되는 지점이라고 볼 수 있다.



질산이 적가하면 혼합용액의 농도가 증가하면서 수용액의 온도가 지속적으로 증가하게 되어 식 (5)의 반응이 일어날 수 있다. 자체 촉매작용으로 이끄는 중간체로서 HNO_2 가 생성되는 것으로 알려져 있다. 반응 (5)가 발생할 수 있는 조건은 정확히 알려져 있지 않지만, 감압 분위기의 84.8-200°C에서 일어나는 것으로 나타났다. 실제로 반응 (5)가 반응 (4)보다 높은 온도 조건에서 일어나는 것으로 알려져 있다 [2].



아질산이 형성되기 시작하면서 HAN의 분해는 꾸준히 증가한다. 그러므로 반응식(6)에서 전반적인 자체 촉매반응은 HNO_2 의 생성에 기인하여 연속적인 HAN의 분해 반응을 유도한다.



결국 이와 같은 가역반응에서 HAN이 생성되는 조건을 유지하는 환경을 제공하는 것이 필요하며, 선택적 반응 수율을 높이는 방안이 된다. 식 (3)의 정의로부터 얻은 HAN의 함량을 비교해 보았을 때, 실제로 수산화아민과 질산의 초기 반응비에 따른 pH 변화량에 관한 실험에서도 Table 1에 요약한 바와 같이 pH가 7에 접근한 시료(K-HAN6)의 HAN 함량은 60%로서 가장 높았다. 수산화아민의 비율이 높아질수록 pH 값은 계속 증가하지만, 오히려 HAN의 함량은 다시 낮아지는 것을 알 수 있었다. 한편, 수용액을 감압하에서 농축시키면 겔 상태로 변화되고, 최대 80% 함량의 HAN 화합물을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 HAN의 조해성으로 인하여 용매를 최대한 증발시켰을 때 얻을 수 있는 최대함량은 80%를 넘을 수 없었다.

Table 1. Synthesized ionic HAN compounds according to nitric acid volume

Sample	K-HAN0	K-HAN1	K-HAN2	K-HAN3	K-HAN4	K-HAN5
Ratio*	1.47	1.52	1.73	2.00	2.38	3.32
pH	5.35	5.68	5.89	6.19	6.48	6.86
Content of HAN(%)	37	39	42	48	50	57
Sample	K-HAN6	K-HAN7	K-HAN8	K-HAN9	K-HAN10	K-HAN11
Ratio*	3.64	3.78	3.81	3.91	4.12	4.23
pH	7.06	7.42	7.92	8.21	8.49	8.67
Content of HAN(%)	60	58	56	51	48	41

* Ratio : Addition ratio of hydroxylamine and nitric acid ($\text{NH}_2\text{OH}/\text{HNO}_3$)

* Content of HAN(%) : The HAN content value calculated from equation (3)

3.2. 합성 HAN의 물성분석

3.2.1. FT-IR 분석

액상으로 존재하는 이온성 HAN 화합물의 합성 여부를 관찰하기 위하여 적외선분광법으로 물질의 화학 작용기를 추적해보았다. Fig. 2와 3에서 비교한 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 초기 반응 물질인 수산화아민에 존재하는 N-H 및 O-H 작용기의 peak spectrum은 3244 cm^{-1} 와 1605 cm^{-1} 에서 각각 나타났고, 본 연구에서 합성한 HAN에서는 3324 cm^{-1} 와 1608 cm^{-1} 에서 발현함으로써 상대적인 peak spectrum과 유사하였다. 그러므로 분자 상호간에 존재하는 N-H peak spectrum을 비교해봄으로써 이온성 HAN의 존재 여부를 확인할 수 있었다. 실제로 N-H, O-H, 그리고 N-O peak은 이론적으로 $3,500\text{--}3,200\text{ cm}^{-1}$, $1,600\text{--}1,400\text{ cm}^{-1}$, $1,400\text{--}1,300\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타나는 것으로 알려져 있다 [19]. 따라서 N-H 작용기는 황산염수산화아민[Hydroxylamine sulfate, $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{SO}_4$]과 질산암모늄

[Ammonium nitrate, NH_4NO_3]을 분석해봄으로써 간접적으로 재확인할 수 있었다.

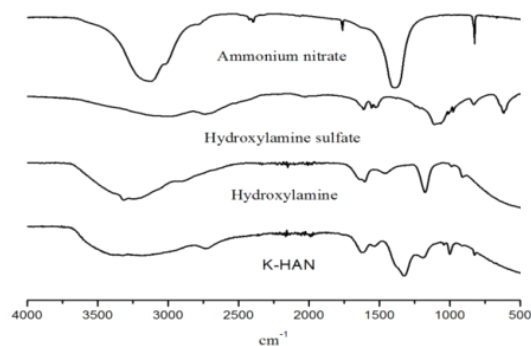


Fig. 2. IR spectrograms of used chemicals and HAN focusing on N-H functionalities.

또한 작용기 'N-O'의 존재는 Fig. 3에 함께 측정된 질산칼륨[Potassium nitrate, KNO_3]과 질

Table 2. IR frequencies of N-H functionalities for HAN and reference compounds

Compound	Absorption frequency (N-H)
Ammonium nitrate	3,130
Hydroxylamine sulfate	3,025
Hydroxylamine	3,244
K-HAN	3,161

산암모늄[Ammonium nitrate, NH_4NO_3]의 peak spectrum을 관찰하여 확인할 수 있었고, 실제로 두 가지 작용기 모두 참고물질과 매우 유사한 범위에서 발현하고 있었다.

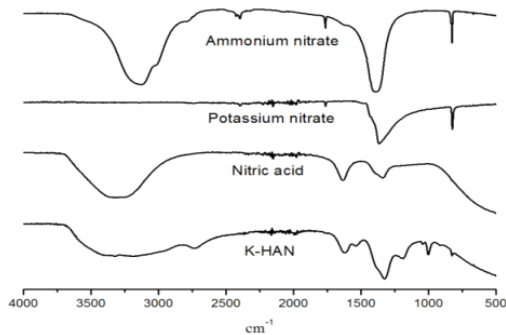


Fig. 3. IR spectra of the used chemicals and prepared HAN focusing on N-O functionalities.

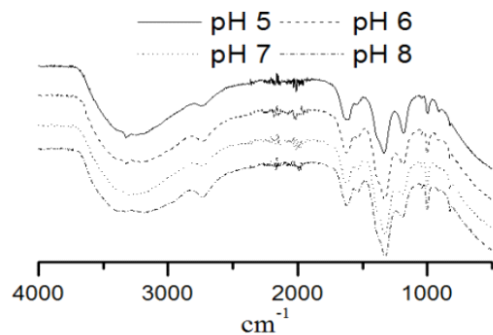


Fig. 4. IR peak spectra of HAN depending on its pH.

Fig. 4는 HAN 수용액을 pH별로 준비한 시료의 IR 패턴이며, 모든 시료가 유사한 형태의 작용기들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 즉, 질산을 적가하여 pH가 감소하면서 질산기가 눈에 띄

게 증가하거나 새로운 형태로 변환되는 현상은 보이지 않았다. 또한, $800\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ 근처와 $1,300\text{--}1,380\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 넓고 날카로운 강한 적외선 영역을 통하여 질산이온의 형태가 존재할 것으로 추정할 수 있으며, $3,000\text{--}3,200\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 넓은 band 형태가 나타나는 것으로 보아 N-H를 포함한 작용기가 있음을 예측할 수 있다 [20-22].

3.2.2. 이온상 질산분석

수용액상 HAN 화합물에 존재하는 질산이온을 정량적으로 측정하기 위하여 IC 분석을 시행하였다. 본 연구에서는 공업용 질산(60%)은 6.0×10^5 ppm의 질산이온을 함유하고 있다. Table 4에 요약한 분석결과를 보면 pH 7 주변에서 얻은 수용액은 8.8×10^5 ppm의 질산이온 농도를 보여주었다. 이렇게 실제로 측정된 질산이온의 양이 이론적인 수치보다 높게 검출된 이유는 중화반응을 유도하기 위하여 경제성이 높은 저함량의 질산용액을 반응물로 사용하여 과량의 질산을 적가하였고, 이로 인하여 2.8×10^5 ppm의 질산이온이 잉여상태로 존재할 수 있음을 입증하는 것으로 판단된다.

한편, 물과 함께 공존하는 HAN 용액 내에 있는 질산이온의 절대농도를 측정함으로써, 이온상태로 해리된 HAN의 농도를 예상할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 질산과 수산화아민은 각각의 고유한 pH 값을 가지므로, 반응물의 첨가농도에 따라 중화반응 후에 생성될 수 있는 HAN의 pH 값을 측정하고, pH에 따른 HAN 함량을 산출할 수 있을 것으로 사료된다.

3.2.3. 열특성 분석

일반적으로 고에너지 물질의 상 안정성은 열특성을 관찰함으로써 예측할 수 있다. HAN 화합물의 분해온도는 이온상 HAN의 상대적인 물질인 수분의 함량에 따라 다르게 나타난다 [15,

Table 3. IR frequencies of N-O functionalities for HAN and reference compounds

Compound	Absorption frequency (N-O)
Ammonium nitrate	1,383
Hydroxylamine sulfate	1,367
Hydroxylamine	1,329
K-HAN	1,324

Table 4. Quantitative contents of NO_3^- in prepared HAN solution

pH	NO_3^- ($\times 10^5$ ppm)	pH	NO_3^- ($\times 10^5$ ppm)
5.36	12.1	7.06	8.8
5.68	9.0	7.42	8.1
5.89	8.9	7.92	7.6
6.19	8.8	8.21	7.1
6.48	11.7	8.49	6.5
6.86	8.7	8.67	7.8

22]. 실제로 HAN의 분해온도는 물의 함유량과 직접적인 관련이 있는데, 물의 함유량이 증가할수록, 즉 HAN의 함유량이 낮을수록 분해온도는 상승한다. 따라서 목표하는 비추력이나 상 안정성에 따라 HAN 함유 또는 물의 함유량을 결정하게 된다. Fig. 5는 본 연구에서 합성한 수용액상 HAN 화합물의 pH별 분해온도를 비교한 결과이다. 수용액의 pH에 따라 포함되어 있는 수분의 양도 다르기 때문에 pH 5에서 8까지 시료를 준비하여 200°C까지 가열하며 분해되는 과정을 살펴보았다. 분석결과, HAN의 분해온도는 pH 7 주변에서 가장 낮은 것을 확인할 수 있었다. 또한, pH 5에서 얻어지는 물질의 분해 온도는 다른 pH값의 시료보다 상대적으로 높았으며, 질산을 과량으로 투입하여 낮은 pH를 유지하면 오히려 HAN의 분해를 촉진할 것이라는 사실을 확인할 수 있었다.

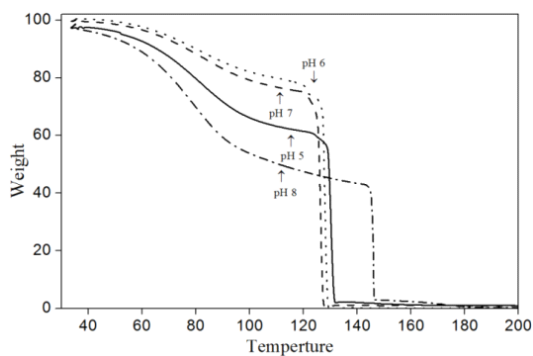


Fig. 5. Thermal properties of HAN in terms of its pH by using TGA.

3.3. 이온성 HAN의 함유 평가

수용액 상의 HAN 기반 에너지화합물은 실제 HAN 함유에 따라 단일계 추진제로 적용 시 에너지량과 발열특성이 결정될 수 있다. 그러나 이

온상 형태로 존재하는 HAN의 농도를 직접 측정하기는 매우 곤란하다. 따라서 수용액의 비중을 측정하여 간접적으로 추산해내는 경험모델인 식(3)의 정의가 주로 사용되고 있다. 본 연구에서는 이론적인 HAN의 농도를 3.0-8.0 M 수준으로 준비하여 식(3)을 이용하여 HAN의 농도 값과 IC분석을 통해 도출한 질산이온의 함량을 Table 5에 각각의 방법으로 요약하였다. 특정한 농도의 HAN 화합물 생성에 필요한 질산이온의 함량을 고찰하기 위해 각 시료에 대해서 질산이온과 HAN의 농도를 측정하고, 산출하고자 하였다. 이에 근거하여 질산이온 농도로부터 역산을 통해 HAN 수용액 내에 해리된 질산이온의 함량을 계산하였다. 이를 통해 수용액 내에 존재하는 질산이온의 함량과 HAN의 함량을 비교할 수 있었다. HAN은 $[\text{NH}_3\text{OH}^+-\text{NO}_3^-]$ 형태의 ionic liquid 화합물이므로 수용액 상에서 NO_3^- 의 형태로 해리가 되거나 결합하는 상태로 존재한다. 따라서 IC를 통해 질산이온의 함량을 분석하여 실제 첨가한 질산이온의 양을 도출할 수 있었고 그에 따른 수용액 내 HAN의 농도를 도출할 수 있다. pH 5.35에서 얻어진 K-HAN0 시료는 함량이 37%로 계산되었고, pH 7.06에서 1.39 g/ml의 밀도로 가장 높은 함유량인 60%로 나타났다. 본 연구 과정에서의 실제 실험상의 오차를 고려하면 유효한 pH 범위는 6.9-7.2 인 것으로 판단되었다.

4. 결론

친환경 추진제의 원료물질인 HAN 화합물의 특성을 파악하고, 합성여부를 판단하기 위하여 적외선분광법(IR)을 이용하여 화학작용기를 관찰하였고, 수용액의 밀도를 측정하여 함유량을 평가하였다. 초기 반응물질과 peak spectrum이 유사하

Table 5. Density and content according to pH change of HAN

Sample	pH	Density (g/ml)	Content (%) ¹	NO ₃ ⁻ (x10 ⁵ ppm)	Content (%) ²
K-HAN0	5.35	1.27	37	9.2	37
K-HAN1	5.68	1.28	39	9.0	42
K-HAN2	5.89	1.31	42	8.9	31
K-HAN3	6.19	1.32	48	8.8	28
K-HAN4	6.48	1.34	50	8.6	59
K-HAN5	6.86	1.37	57	8.7	25
K-HAN6	7.06	1.39	60	8.6	70
K-HAN7	7.42	1.38	58	8.1	19
K-HAN8	7.92	1.37	56	7.6	15
K-HAN9	8.21	1.34	51	7.1	15
K-HAN10	8.49	1.32	48	6.5	9
K-HAN11	8.67	1.30	41	5.4	6

* Content(%)¹ : HAN content value using equation (3)

* Content(%)² : HAN content value calculated from nitrate ion concentration

게 발현할 수 있는 화학적 구조를 가진 화합물 (ammonium nitrate, potassium nitrate)을 비교함으로써 본 연구에서 합성한 화합물이 HAN 형태로 옳게 구성되어있는지 확인하였다. 또한 합성한 HAN 화합물의 수용액상 pH 변화에 따른 밀도와 함량을 측정하여 HAN 합성을 위한 적정 pH를 도출하였으며, 6.9에서 7.2 사이의 pH에서 가장 높은 밀도값(1.39 g/cm³)과 함량(60%)이 얻어짐을 알 수 있었다. 또한, pH7.06의 수용액에서 질산이온을 배경으로 하는 IC 측정결과 HAN의 함량이 70%로서 밀도기준 함량과 10% 차이를 나타내고 있었다. 한편, TG를 이용한 열분해 시험결과, 수용액의 pH가 7 주변인 시료가 가장 낮은 온도에서 분해되는 것을 알 수 있었는데, 높은 함량에서 불안정한 상 안정성의 가능성을 보여주고 있다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (NO. 2017-0469-01).

References

1. C. Y. HAN, S. K. Kim, S. H. Won, J. W. Chae, "Monopropellant Thrusters for a Satellite", *Current Industrial and Technological Trends in Aerospace*, Vol.11, No.2 pp. 119-126, (2013).
2. G. A. Neff, *The Decomposition of Hydroxylammonium Nitrate under Vacuum Conditions*, Master's Thesis, university of Western Michigan, Michigan, USA, (2016).
3. I. H. Cho, S. Y. Han, "Review of Green Propellant Thruster for Recent Space Launcher Vehicle", *Current Industrial and Technological Trends in Aerospace*, Vol.13, No.2 pp. 167-177, (2015).
4. J. U. Woo, S. H. Choi, Y. C. Park, "The study of propellant characteristic for low carbon & high nitrogen oxidizer", *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol.21, No.2 pp. 26-31, (2017).

5. K. Mahanta Abhay, D. Pathak Devendre, "Recent Advances in Development of Eco-friendly Solid Composite Propellants for Rocket Propulsion", *Research Journal of Chemistry and Environment*, Vol.14, No.3 pp. 94-103, (2010).
6. K. Farhat, C. Kappenstein, Y. Bantonneau, "Thermal and Catalytic Decomposition of AN, ADN and HNF-Based Ionic Monopropellants", 44th American Institute of Aeronautics and Astronautics, pp. 4209-4219, (2008).
7. J. S. Lee, J. M. Huh, S. J. Cho, S. H. Kim, S. J. Park, S. K. Kim, "Performance Evaluation of 1 N Class HAN/Methanol Propellant Thruster", *Journal of the Korean Society for Aeronautical and Space Sciences*, Vol.14, No.4 pp. 299-304, (2013).
8. J. P. Agrawal *High Energy Materials-Propellants: Explosives and Pyrotechnics*, pp. 231-233, Wiley-VCH, (2010).
9. T. Liggett, Process for producing concentrated solution of hydroxylammonium nitrate and hydroxylammonium perchlorate *US patent* 4066736A (1978).
10. K. L. Wagaman, Synthesis of hydroxylamine salts *US patent* 4956168A (1990).
11. T. Liggett, Hydroxylammonium nitrate process *US patent* 5182092A (1993).
12. J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, p.10815-10837, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2000).
13. D. W. Cawfield, Process for the production of high purity hydroxylammonium nitrate *US patent* 5213784A (1993).
14. G. Bengtsson, S. Fronaeus, L. Bengtsson-Kloo, "The kinetics and mechanism of oxidation of hydroxylamine by iron(III)", *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, Vol.12, Issue.12, pp. 2548-2552 (2002).
15. C. W. Siong, *Characterization & analysis on electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) ternary mixtures in microreactors*, PhD thesis, university of Nottingham, Nottingham, UK, (2017).
16. S. Hoyani, R. Patel, C. Oommen, R. Rajeev, "Thermal stability of hydroxylammonium nitrate(HAN):Role of preparatory routes", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.129, No.2 pp. 1083-1093, (2017).
17. J. B. Wei, B. D. Shaw, "Influences of pressure on reduced-gravity combustion of HAN-methanol-water droplets in air", *Combustion and Flame*, Vol.146, No.3 pp. 484-492, (2006).
18. D. Amariei, L. Courthéoux, S. Rossignol, Y. Batonneau, C. Kappenstein, M. Ford, N. Pillet. "Influence of the fuel on the thermal and catalytic decompositions of ionic liquid monopropellants", 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Joint Propulsion Conferences, pp. 3980, (2005).
19. B. H. Kuo, *A Study on the Electrolytic Decomposition of HAN-Based Propellants for Microthruster Applications*, Master Thesis, Pennsylvania state University, Pennsylvania, USA, (2010).
20. F. A. Miller, C. H. Wilkins, "Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions", *Journal of the American Chemical Society*, Vol.24, No.8 pp. 1253-1294, (1952).
21. M. Rozenberg, G. Shoham, "FTIR spectra of solid poly-l-lysine in the stretching NH mode range", *Biophysical Chemistry*, Vol.125, Issue.1, pp. 166-171, (2007).
22. L. Courthéoux, D. Amariei, S. Rossignol, C. Kappenstein. "Thermal and catalytic decomposition of HNF and HAN liquid ionic as propellants" *Applied Catalysis B:Environmental*, Vol.62, Issue.3-4, pp. 217-225, (2006).