

추진제 급 과산화수소 증류를 위한 기초 연구

정승미* · 안성용* · 권세진**

Basic Study for Distillation of Rocket Grade Hydrogen Peroxide

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

ABSTRACT

Because many research using rocket grade peroxide is studied, distillation method for domestic production of rocket grade hydrogen peroxide is required. Distillation methods are very various and divided by feeding method, distillation time, distillation pressure, and so on. Among these, vacuum distillation is a suitable method for hydrogen peroxide. This method can reduce thermal decomposition and reaction with impurities. Distillation condition is determined by Raoult's law. Low vacuum level and vacuum level control are appeared as important problems of the experiment equipment, which are solved by using less leakage vacuum chamber and metering valve.

초 록

고농도 과산화수소를 이용한 연구가 활발해짐에 따라 과산화수소의 국내 생산을 위한 증류 방법에 대한 연구가 요구된다. 증류 방법에는 증류할 물질의 공급방식과 증류 회수, 증류 압력 등의 증류 조건에 따라 여러 가지 방법이 존재하며 과산화수소 증류에는 진공증류법이 사용된다. 진공 증류는 과산화수소의 열분해와 공기 중 입자와의 반응을 줄일 수 있다. 증류 조건은 Raoult's law를 이용하여 결정하였다. 실험 장치의 낮은 진공도와 진공도의 조절이 중요한 문제로 나타났으나 진공 챔버의 교체로 진공의 누설을 막아 진공도를 높였으며, 실험 장치에 정량밸브를 설치하여 진공도를 조절하였다.

Key Words: Hydrogen Peroxide(과산화수소), Distillation Method(증류법), Vacuum Distillation(진공 증류), Vacuum Level Control(진공레벨 조절)

1. 서 론

최근 환경과 비용에 대한 관심이 높아지면서 추진제 영역에서 과산화수소의 사용이 증가하고 있으며 이에 따라 국내에서도 과산화수소를 사용한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 과산화수소를 추진제로 할 때 응용 대상에 따라 80 wt%에서 100 wt%에 가까운 농도까지 다양한 농도

* 학생회원, 한국과학기술원항공우주공학과

** 중신회원, 한국과학기술원 항공우주공학과
연락처, E-mail: trumpet@kaist.ac.kr

의 과산화수소가 필요하다. 현재 국내 업체에서는 이러한 고농도 과산화수소를 취급하지 않아 해외로부터 수입시 배송 중 농도 저하 문제와 고가의 수입 비용이 연구의 걸림돌이 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 과산화수소를 효과적으로 증류하기 위한 진공 증류 연구를 수행한다.

2. 증류 방법

2.1 다양한 증류법

증류란 끓는점의 차이를 이용하여 액체상태의 혼합물을 분리하는 방법으로 물질사이의 화학 반응 없이 물질적인 분리가 일어나는 경우를 말한다. 증류는 기원전 2000년경부터 시작되었으며 현재 증류가 필요한 물질의 특성과 주변 환경에 따라 여러 종류의 증류법이 존재하며 여러 기준으로 분류된다. 증류할 물질을 공급해주는 방식에 따라 연속증류와 회분식 증류장치로 나눌 수 있으며 증류 횟수에 따라 다단 증류와 단단 증류로 나누어진다. 증류 압력에 따라서는 대기압에서 행해지는 상압증류, 높은 압력에서 행해지는 가압 증류, 낮은 압력에서 행해지는 진공증류, 그리고 증기증류가 있다. 가압증류는 휘발성 물질 증류시 응축온도를 올리기 위해 증류하는 압력을 높여서 증류하는 방법이고 진공증류는 끓는점을 낮추기 위해 증류시의 압력을 낮춰 증류하는 방법이다. 증기 증류는 끓는점이 높고 물에 거의 녹지 않는 유기화합물을 증류할 때 사용하며, 끓는점보다 낮은 온도에서 수증기와 함께 유출되는 증기를 냉각, 분리시키는 방법이다. 그 외에도 추출증류, 공비증류, 단거리 증류 등의 증류 방법이 존재한다[2].

Table 1 Various distillation methods

| 증류법의 분류 | 증류방법 |
|---------|--------------|
| 공급방식 | 연속 증류법 |
| | 회분식 증류법 |
| 증류 횟수 | 다단 증류법 |
| | 단단 증류법 |
| 증류 압력 | 상압 증류법 |
| | 가압 증류법 |
| | 진공 증류(감압증류)법 |
| | 증기 증류법 |
| 기타 | 추출 증류법 |
| | 공비 증류법 |
| | 단거리 증류법 |

2.2 과산화수소 증류법

우리나라에서 일반적으로 생산되고 있는 반도체용 과산화수소는 30 wt%로 추진제로 사용하기 위해서는 증류가 필요하다. 상압에서 물의 끓는점은 100 ℃이며 과산화수소의 끓는점은 150 ℃로 물보다 높으나 100 ℃ 이상에서는 열분해가 일어나기 때문에 단순증류를 실시할 경우 과산화수소가 그 열로 인해 분해될 가능성이 있다. 따라서 증류의 온도를 낮출 수 있는 진공증류(감압증류)법을 사용하여야 한다.

진공증류는 진공도에 따라 증류가 이루어지는 온도를 낮출 수 있어 열에 의해 과산화수소의 분해가 일어나는 것을 최소화 시킬 수 있으며 공기와의 접촉을 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 공기 중에 포함되어있을 수 있는 작은 입자들과 과산화수소의 접촉을 줄일 수 있어 이들과의 접촉으로 인한 과산화수소의 분해 반응을 감소시킬 수 있는 장점을 가진다.

3. 증류 실험

3.1 증류 조건 계산

과산화수소와 물은 불순물이 섞이지 않은 순수한 것이며 실험 중 온도와 진공도는 일정하게 유지된다고 가정하였다. 실험 조건을 잡기 위해

온도가 60 °C와 40 °C일 때로 가정하고 Raoult's law를 이용하여 농도에 따른 증기압을 구하였다. 그 값은 아래의 Table 2와 3에 나타난 것과 같다. 이는 40 °C와 60 °C일 경우의 과산화수소와 물의 증기압을 각각 5.625 torr와 10.002 torr, 55.324 torr와 164.286 torr로 놓고 계산한 것이다.

Table 2 Vapor pressure of mixture at 60 °C

| | Mole fraction of hydrogen peroxide | Mole fraction of water | Vapor pressure of mixture (torr) |
|--------|------------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| 30 wt% | 0.1850 | 0.8150 | 135.744 |
| 40 wt% | 0.2610 | 0.7390 | 124.018 |
| 50 wt% | 0.3462 | 0.6538 | 110.873 |
| 60 wt% | 0.4427 | 0.5573 | 95.984 |
| 70 wt% | 0.5527 | 0.4473 | 79.013 |
| 80 wt% | 0.6793 | 0.3207 | 59.481 |
| 90 wt% | 0.8266 | 0.1734 | 36.755 |

Table 3 Vapor pressure of mixture at 40 °C

| | Mole fraction of hydrogen peroxide | Mole fraction of water | Vapor pressure of mixture (torr) |
|--------|------------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| 30 wt% | 0.1850 | 0.8150 | 46.148 |
| 40 wt% | 0.2610 | 0.7390 | 42.379 |
| 50 wt% | 0.3462 | 0.6538 | 38.153 |
| 60 wt% | 0.4427 | 0.5573 | 33.367 |
| 70 wt% | 0.5527 | 0.4473 | 27.911 |
| 80 wt% | 0.6793 | 0.3207 | 21.631 |
| 90 wt% | 0.8266 | 0.1734 | 14.325 |

3.2 실험 장치의 구성

진공증류장치는 네 가지 부분으로 나뉘어진다. 먼저 증발이 이루어지는 플라스크와 헤드, 가열 장치 부분, 기화된 물질을 다시 액화시켜주는 응축기와 리시버 부분, 응축기를 냉각시켜주는 냉각수 펌프, 진공펌프와 진공게이지, 그리고 트랩 부분이다. 개략도는 아래의 Fig. 1과 같다.

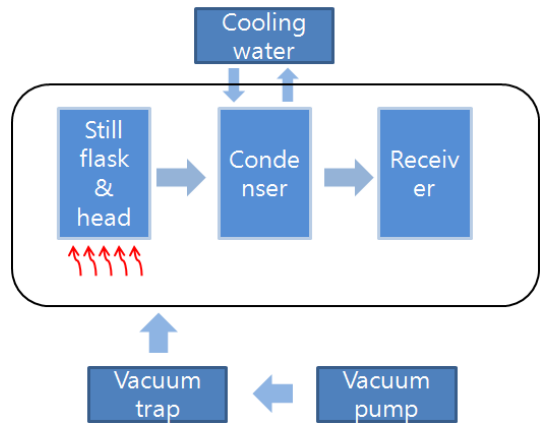


Fig. 1 Vacuum distillation schematic

고진공을 필요로 하는 것이 아니기 때문에 오일 로터리 펌프를 사용하였으며 대부분의 장치는 초자류로 구성 후 다우 코닝사의 진공 그리스를 사용하여 진공의 누설을 방지하였다. Fig.2는 실제 실험 장비의 모습이다.



Fig. 2 Vacuum distillation equipment

4. 실험장치의 문제점과 보완

4.1 실험장치의 문제점

실험장치 구성 후 진공도 레벨에 관련되어 두 가지 문제가 대두되었다. 먼저 실험장치가 실험에 필요한 충분한 진공레벨에 도달하지 못하는 문제가 있다. 위에서 계산한 값으로 볼 때 이 실험을 위해 필요한 진공도는 약 10 ~ 140 torr 여야 한다. 하지만 실험장치 구성 후 진공펌프와 연결된 챔버에서 측정된 측정값은 160 torr로 원하는 값에 도달하지 못하였다. 두 번째 문제는 진공도의 조절이다. 진공펌프는 일정하게 공기를 흡입하여 제거하여 주는 장치로 정해진 진공도만을 유지시켜 주며 진공도에 변화를 주기가 힘들다. 본 실험을 위해서는 앞서 언급한 10 ~ 140 torr 내에서 진공도를 변화시키며 실험을 수행해야 하기 때문에 진공도를 변화시킬 수 있는 장치가 필요하다.

4.2 실험 장치 보완

첫 번째 문제는 진공 펌프에서 문제를 찾을 수 없었기 때문에 실험 장치가 완전히 밀봉되지 않아 진공의 누설이 일어나고 있는 것으로 판단되었다. 이 문제의 해결을 위해 진공 챔버를 누설이 적은 것으로 교체 하였으며, 그로 인해 50 torr 감소한 110 torr의 압력을 얻을 수 있었다. 두 번째 문제는 밸러스트 밸브가 있는 진공펌프를 사용하거나 주파수 변환기를 이용하여 진공펌프의 주파수를 변화시키는 방법 등이 사용될 수 있으나, 이를 위해서는 고가의 장비의 구입이 필요하다. 또 다른 방법으로는 니들밸브를 사용하여 조절하는 방법이 있다. 이는 실험장비에 밸브의 연결부가 하나 더 늘어나야하기 때문에 진공이 누설될 가능성이 늘어난다는 단점을 가지고 있으나 적은 비용으로 진공도 조절이 가능하기 때문에 매우 정밀한 진공이 요구되지 않는 경우에 사용가능하다. 이번 연구에서는 이 방법으로 두 번째 문제를 해결하고자 하였다. 실험장치를 보완하기 위하여 사용한 제품은 HOKE

사의 정량 밸브 중 2335F4Y 제품으로 한 바퀴당 0.1585mm의 오리피스 조절이 가능하며, 밸브회전 정도에 따라 더욱 미세한 조절도 가능하다. 이 밸브를 사용하여 최대 50 torr의 진공도 차를 얻을 수 있었다.

5. 결 론

과산화수소의 열분해 및 공기 중의 입자들과의 반응을 통한 분해를 줄이기 위해서 과산화수소의 증류는 진공증류법을 사용하는 것이 적합하다. 실험장비를 구성하는 중에 발생한 진공도 확보 및 조절에 관한 문제 중 충분한 진공레벨에 도달하지 못하는 문제는 진공 챔버를 기밀이 좋은 것으로 교체하여 해결할 수 있었으며, 진공도 조절에 관한 문제는 유체의 공급량을 조절해주는 정량 밸브를 사용하여 해결하였다.

후 기

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R0A-2007-000-20065-0)

참 고 문 헌

1. 임하영, 안성용, 권세진, 친환경추진제 “과산화수소”의 특성과 응용, 한국추진공학회 2006년도 춘계학술대회, pp.283-287
2. R. J. Hengstebeck, Distillation; Principles and Design Procedure, Robert E. Krieger Publishint CO., INC, 1976
3. Erich Krell, Handbook of Laboratory Distillation; completely revised second edition, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982