

## 고온에서 HAN 계열 추진제 액적의 거동에 대한 연구

황창환\*, 백승욱\*, 한조영\*\*, 김수겸\*\*, 전형열\*\*

# Investigation on Behavior of HAN-based Propellant Droplet at High Temperature

Chang Hwan Hwang\*, Seung Wook Baek\*, Cho Young Han\*\*,  
Su Kyum Kim\*\* and Hyung Yeol Jeon\*\*

### ABSTRACT

The droplet behavior of 83.9 wt.% HAN water solution was investigated experimentally with various ambient temperature and nitrogen environment. At the initial stage of evaporation under thermal decomposition temperature of HAN, gradual decreasing of droplet diameter was observed. After that, the droplet started to expand due to the internal pressure build up by water nucleation inside the droplet. The micro explosion was observed at higher temperature than the decomposition temperature of HAN and the remaining droplet showed similar behavior of single composition droplet. The decreasing rate was augmented as the ambient temperature increasing.

**Key Words** : HAN, HAN-based monopropellant, droplet, evaporation, decomposition

### 1. 서 론

HAN(Hydroxylammonium nitrate,  $[\text{NH}_3\text{OH}]^+ [\text{NO}_3]^-$ ) 계열 추진제는 이온성액체로 분류되며 독성이 강한 기존의 단일추진제를 대체할 수 있는 후보물질로 여겨지고 있다. 지난 수십 년간 하이드라진(Hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) 이 단일추진제로 널리쓰였으나 독성이  $\text{LD}_{50} = 59\sim 60\text{mg/kg}$  (쥐, 경구) 에 달하며 [1] 연소생성물인 암모니아(Ammonia,  $\text{NH}_3$ ) 가스는 5000 ppm 이상 흡입하면 사망에 이를 정도로 독성이 강하다. 이에 반해 HAN 추진제는  $\text{LD}_{50} = 325\text{mg/kg}$  (쥐, 경구) 의 낮은 독성과 발암이나 돌연변이 유발과 관련이 없으며 비추력 특성이 우수하고 (220~240 sec) 하이드라진에 비해 낮은 빙점과 높은 밀도를 갖는 등 물리적인 특성이 우수하다 [2]. 이러한 특징으로 인해 HAN 계열 추진제는 추력기와 추진장약(gun propellant) 연구 분야에서 많은 관

심을 받아오고 있다.

HAN 계열 액체를 추진제로 이용하기 위해 물성치, 증발 그리고 분해(혹은 연소) 특성에 대한 연구가 이루어졌으며 연구 초기에는 추진장약으로 이용하기 위한 연구가 주를 이루었다. Zhu 와 Law [3], Call 등 [4] 은 HAN, TEAN (Triethanol ammonium nitrate), 물의 혼합물인 LP-1845 추진제 액적의 폭발 및 연소에 대한 실험을 수행하였다. 이들은 약 900°C의 평면화염 후류에 액적을 낙하시켰다. 이들의 실험에서 액적의 팽창과 미소폭발(micro explosion) 현상을 관찰하였는데, Zhu 와 Law [3] 는 미소폭발이 물의 증발보다는 화학반응에 의한 것으로 보고하였다. Call 등 [4] 은 4기압의 환경에서 액적이 서서히 팽창하다가 노란 화염과 함께 반응함을 보고하였다. Farshchi 등 [5] 은 HAN 계열 추진제를 열선을 이용하여 1~10 기압, 질소와 공기 환경에서 액적의 연소실험을 수행하였다. 이들은 추진제의 액체상태 반응으로 인해 액적내부에서 작은 방울이 발생한다고 보고하였다. 추진제의 분해 후 잔존물이 압력을 증가시킬수록 작은 크기를 갖으며 공기 환경에서는 대부분의 추진제가 화염을 보이는 데에 반해 질소 환경에서는 화염이 관찰되지 않았다. Courthéoux 등 [6] 은

\* 한국과학기술원 기계항공 시스템 공학부

\*\* 한국항공우주연구원 위성 열/추진 팀

† Contact Author, [swbaek@kaist.ac.kr](mailto:swbaek@kaist.ac.kr)

TEL : (042)350-3714 FAX : (042)-350-3710

HNF(Hydrazinium nitroformate,  $[N_2H_5]^+[C(NO_2)_3]^-$ )와 HAN의 열분해와 촉매분해를 열분석 장비(TGA, thermogravimetric analysis and TDA, differential thermal analysis)와 정적반응기를 이용하여 연구하였다. 이들은 TGA를 이용한 열분해 결과를 통해 추진제 성분 중에 물이 충분히 제거된 후 순수한 HAN과 HNF만이 남은 후에 분해반응이 시작된다고 보고하였다. 이를 통하여 물은 수용액내의 이온들을 퍼져있게 하여 안정화 작용을 하며 분해반응이 일어나기 위해서는 이온성 시약들은 반드시 서로 접촉하고 있어야한다고 보고하였다.

본 논문에서는 HAN 추진제 액적의 증발 및 열분해 거동을 온도가 조절된 질소환경에서 관찰하였다. 선행연구자들의 연구에서 이루어지지 않은 100~600℃ 영역에서 액적의 변화를 관찰하였으며 초고속카메라를 통해 얻어진 이미지를 후처리하여 각 온도별 증발 및 분해에 따른 액적 크기의 감소율을 계산하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장비 및 방법

실험을 위해 83.9 wt% 의 농도를 가지는 HAN 수용액이 준비되었다. 이 추진제는 전남대 응용화학공학부 청정에너지기술연구실에서 하이드록실아민(Hydroxylamine,  $NH_2OH$ )과 질산(Nitric acid,  $HNO_3$ )의 산-염기 반응을 통해서 HAN을 합성한 후 83.9 wt.% 으로 농축하였다.

실험에 이용된 액적실험장치에 대한 자세한 설명은 Ghassemi 등 [7] 의 논문에서 확인할 수 있다. 실험을 위해 압력용기는 실험 전에 질소를 이용하여 충분히 환기시켜 내부를 1기압의 질소 환경으로 유지시키며 온도조절기를 이용하여 전기히터 내부온도가 설정이 되면 마이크로 펌프를 이용하여 석영섬유 끝의 비드(Bead)에 준비를 하게 된다. 실험을 위해 생성한 액적의 크기는 0.7~1 mm 의 크기를 가지며, 반복된 실험을 통하여 0.75~0.85 mm 범위의 실험데이터를 선택하여 후처리를 하였다. 액적의 이미지는 고속 CCD(charge-coupled device) 카메라를 이용하여 획득하였으며, 각 온도별 액적의 변화에 따라 초당 프레임수를 20~300 Hz 로 조절하였다.

### 2.2 액적이미지의 후처리

액적의 이미지는 0.1mm 의 SiC 섬유와 함께 촬영되었으며 이는 후처리프로그램에서 기준크기로 이용하였다. 후처리 프로그램은 Visual Basic 을 이용하여 작성되었으며 촬영된 이미지를 불러들여 해당 액적이미지와 기준크기를 갖는 SiC 섬유의 픽셀 개수를 세고 비교하여 액적의 지름

을 계산하게 된다. [7~9]

후처리된 데이터를 이용하여 시간에 대한 액적지름의 변화를 그래프로 나타내었다. 액적지름의 제곱과 시간은 각각 액적의 초기지름의 제곱으로 평준화(Normalized) 하였다. 액적의 증발율은  $D^2$ -law 에 따라 다음의 식으로 정의할 수 있다.

$$C_v = -\frac{d(D^2)}{dt} \quad (1)$$

본 연구에서 액적의 증발율은 평준화된 액적지름변화 그래프에서 선형변화 추세를 보이는 구간의 기울기를 통해 계산되었다.

## 3. 결과 및 토론

실험이 수행된 온도는 100℃부터 50℃ 간격으로 600℃ 까지 총 11개의 온도범위에서 수행되었다. 액적의 변화경향에 따라 ① 100, 150℃ ② 200~350℃ ③ 400~600℃ 로 구분하여 현상을 비교하였다.

### 3.1 100, 150℃

HAN 액적이 100℃ 의 주변온도에 노출되었을 때 초기에는 지속적으로 액적의 크기가 줄어들다가 팽창을 하기 시작한다. 팽창을 시작한 이후로 액적내부에서는 방울의 형성이 관찰되며 팽창과 수축을 반복하며 액적의 크기가 지속적으로 줄어들었다. Courthéoux 등 [6] 이 보고한 내용으로 비추어 보았을 때 HAN 의 분해온도 174℃ 보다 낮은 온도에 액적이 노출되었으므로 Farshchi 등 [5] 의 경우와는 다르게 수용액 내에 포함된 물의 끓음으로 인한 것으로 판단된다.

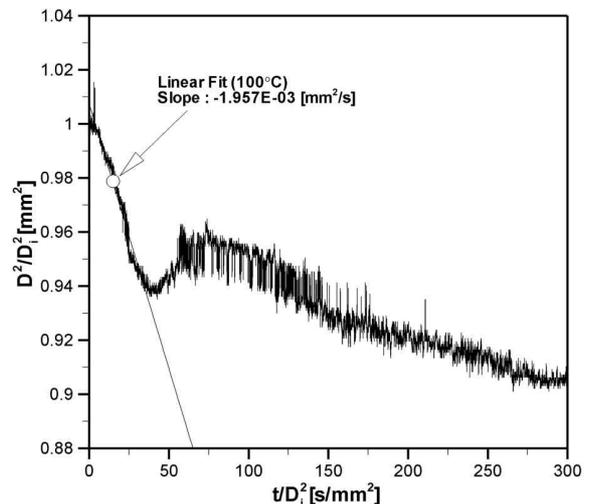


Fig. 1 Normalized temporal variation of the squared diameter of HAN droplet at 100℃

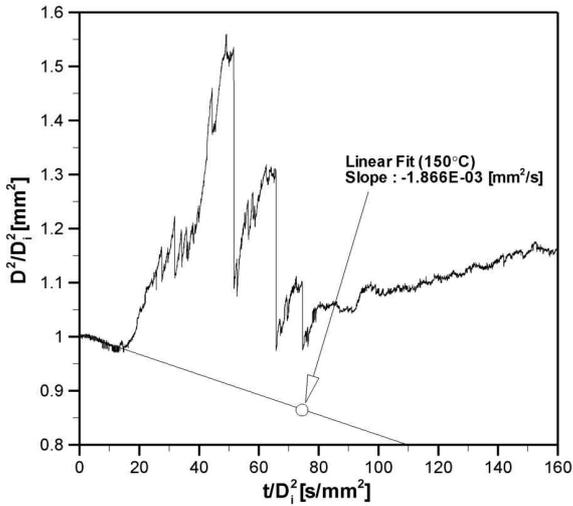


Fig. 2 Normalized temporal variation of the squared diameter of HAN droplet at 150°C

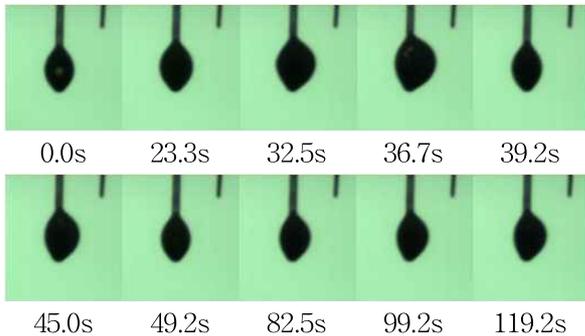


Fig. 3 Sequential droplet pictures at 150°C

그림 2, 3에 나타난 150°C의 경우도 초기에 액적표면부근의 물이 증발하며 액적크기의 감소를 보이지만 일정시간이 지나 액적 내부의 온도가 올라감에 따라 물의 끓음으로 인해 방울이 급격하게 형성되고 본래의 액적크기보다 크게 팽창하고 수축을 반복하는 모습을 보인다. 이는 HAN 보다 물의 증발이 더 활발하기 때문에 액적내부에 수증기가 형성되었다가 배출되는 현상이 반복되는 것으로 해석할 수 있다.

### 3.2 200~350°C

액적이 HAN의 분해온도 174°C보다 높은 온도에 노출되었을 때는 미소폭발이 발생하였다. 이는 물의 증발로 인하여 짧은 시간동안 액적내부에 압력이 형성되어 수증기가 일시에 액적에서 배출된 것으로 해석할 수 있다. 또한 HAN의 분해온도 이상의 환경에 액적이 노출되었기 때문에 HAN의 분해열이 액적내부 물의 증발이 더욱 활성화 되었다.

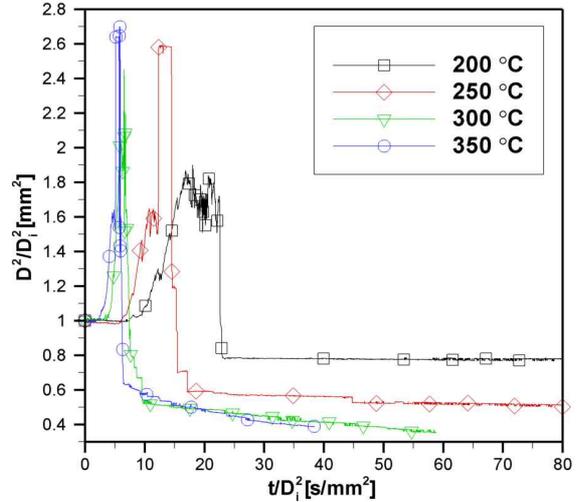


Fig. 4 Normalized temporal variation of the squared diameter of HAN droplet at 200~350°C

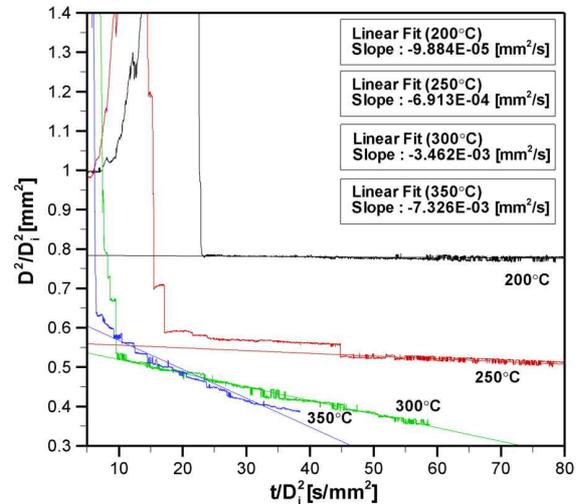


Fig. 5 Linear variation part after micro explosion of HAN droplet at 200~350°C

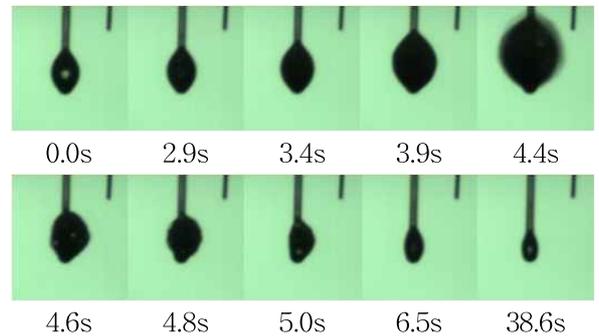


Fig. 6 Sequential droplet pictures at 300°C

미소폭발이 발생한 후에 남은 액적은 물이 모두 제거되어 HAN 만이 남았기 때문에 단일성분의 액적이 증발과 유사한 거동을 보인다. 선형 감소부분의 기울기를 그림 5에 나타내었으며 온도가 증가할수록 감소율은 증가하였다.

### 3.3 400~600°C

200~350°C 구간에서는 온도가 증가함에 따라 액적이 팽창하는 정도가 증가하는 경향을 보였으나 400°C 이상의 고온영역에서는 비슷한 팽창정도를 보였다. 온도가 증가할수록 미소폭발이 발생하기까지 지연시간이 짧아졌으며 미소폭발 이후의 HAN 액적의 감소기울기가 점차 증가하였다.

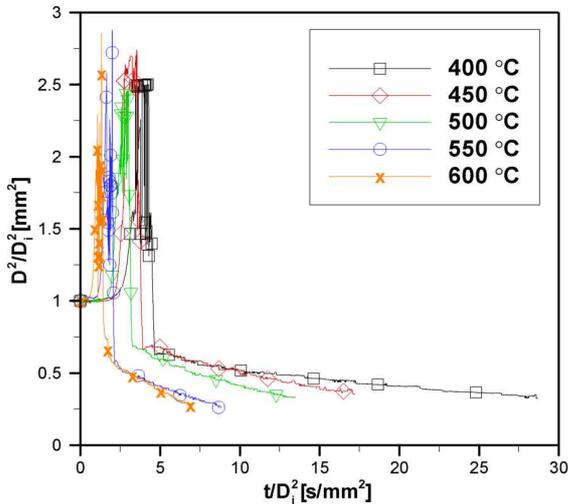


Fig. 7 Normalized temporal variation of the squared diameter of HAN droplet at 400~600°C

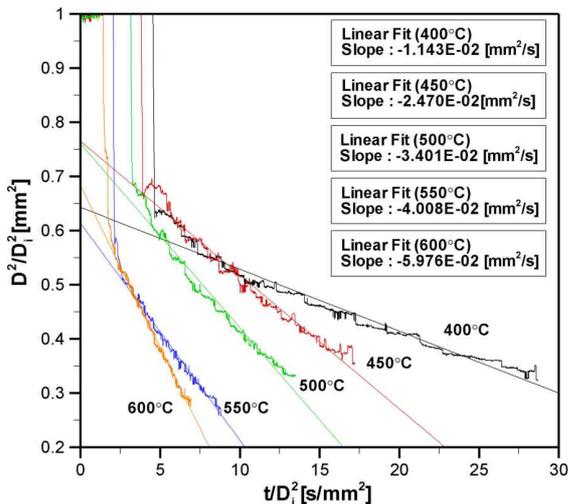


Fig. 8 Linear variation part after micro explosion of HAN droplet at 400~600°C

## 4. 결론

83.9 wt.% HAN 수용액은 HAN의 분해온도 이하의 주변온도에서는 미소폭발이 발생하지 않았으며 물의 끓음에 의한 액적의 팽창이 관찰되었다. 분해온도 이상의 주변온도에서 미소폭발이 발생하였으며 폭발 이후에 단일액적의 증발과 유사한 거동을 보였으며 온도가 증가함에 따라 감소율이 증가하였다.

## Acknowledgement

본 연구는 한국항공우주연구원 “학연협력강화사업”의 지원을 받았으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

## Reference

- [1] H. Meng, P. Khare, G.A. Risha, R.A. Yetter, and V. Yang, "Decomposition and Ignition of HAN-Based Monopropellants by Electrolysis", 47th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including The New Horizons Forum and Aerospace Exposition 5-8 January 2009, Orlando, Florida, AIAA-2009-451.
- [2] R. S. Jankobsky, "Han-Based Mono-propellants Assessment for Spacecraft", NASA Technical Memorandum 107287, 1996, AIAA-96-2863.
- [3] D. L. Zhu and C. K. Law, "Aerothermochemical studies of energetic liquid materials-1. Combustion of HAN-based liquid gun propellants under atmospheric pressure", Combustion and Flame, Vol. 70, No. 3, 1987, pp.333-342
- [4] C. Call, D. L. Zhu, C. K. Law, S. C. Deevi, "Combustion and microexplosion of HAN-based liquid gun propellants at elevated pressures", Journal of Propulsion and Power, Vol. 13, No. 3, 1997, pp.448-450
- [5] M. Farshchi, V. Vaezi, B. D. Shaw, "Studies of HAN-based Monopropellant Droplet Combustion", Combustion Science and Technology, Vol. 174, No. 7, 2002, pp.71-97
- [6] 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, 2006, pp.217-225
- [7] H. Ghassemi, S. W. Baek, and Q. S. Khan, "Experimental Study on Binary Droplet Evaporation at Elevated Pressures and Temperatures", Combustion Science and Technology, Vol.178, No.6, 2006, pp.1031-1053