

Technical Paper

DOI: <https://doi.org/10.6108/KSPE.2020.24.3.081>

케로신 연료 및 코킹에 대한 검토

이준서^a · 안규복^{a,*}

Review on Kerosene Fuel and Coking

Junseo Lee^a · Kyubok Ahn^{a,*}^a*School of Mechanical Engineering, Chungbuk National University, Korea*^{*}*Corresponding author. E-mail: kbahn@cbnu.ac.kr*

ABSTRACT

In liquid oxygen/kerosene liquid rocket engines, kerosene is not only a propellant but also plays a role as a coolant to protect the combustion chamber wall from 3,000 K or more combustion gas. Since kerosene is exposed to high temperature passing through cooling channels, it may undergo heat-related chemical reactions leading to precipitation of carbon-rich solids. Such kerosene's thermal and fluidic characteristic test data are essential for the regeneratively cooled combustion chamber design. In this paper, we investigated foreign studies related to regenerative cooling channel and kerosene. Starting with general information on hydrocarbon fuels including kerosene, we attempted to systematically organize sedimentary phenomena on cooling channel walls, their causes/research results, coking test equipments/prevention methods, etc.

초 록

액체산소/케로신 액체로켓엔진에서 케로신은 추진제일 뿐만 아니라 3,000 K 이상의 연소가스로부터 연소실 벽면을 보호하기 위한 냉각제 역할도 수행한다. 케로신은 냉각채널을 통과하면서 높은 온도에 노출되기 때문에 열과 관련한 화학반응이 일어나 탄소 과잉 고체가 침전되는 현상이 발생할 수 있다. 이러한 케로신의 열/유체 특성 시험 데이터는 재생냉각 연소실 설계에 필수적이다. 본 논문에서는 재생냉각채널과 케로신에 관련된 해외 연구를 조사하였다. 탄화수소 연료에 대한 전반적인 정보를 시작으로, 냉각채널 벽면에 발생하는 퇴적 현상, 이에 대한 원인/연구결과, 케로신 코킹 시험 장치/예방 방법 등을 체계적으로 정리하고자 하였다.

Key Words: Coking(코킹), Kerosene(케로신), Regenerative Cooling Channel(재생냉각채널), Thermal Instability(열 불안정)

1. 서 론

성공적으로 개발하였다. 이후 최초의 액체엔진(가압식)이 적용된 KSR-III 과학로켓을 2003년에 발사하였으며, 일련의 과정으로 KSLV-I(나로호), KSLV-II(누리호) 개발사업을 통해 액체산소(LOx)/케로신 액체로켓엔진 개발에 집중하고 있다. RP-1, RP-2(미국), RG-1(러시아)과 같은 로켓용 케로신은 수입이 어려우며, 국내 시장규모의 한계로 인한 높은 단가 때문에 로켓용 케로신 개발은 미루어져 왔다. 따라서 우리나라 액체산소/케로신 액체로켓엔진에는 항공용 케로신인 Jet A-1이 사용되고 있다. KSLV-II 후속 사업에서는 엔진의 연소실 압력을 높여 성능을 향상하려는 계획이 추진되고 있다. Space-X의 Falcon 9 등으로 인해 저비용 재사용 발사체가 대세가 되어가는 현 시점에서 우리나라도 밀도가 높고 열안정성에 강한 로켓용 케로신 개발이 요구되고 있으며, 이를 위해 연료 특성에 대한 이해가 필요하다.

재생냉각(regenerative cooling)은 발사체 및 비행체에서 연소실의 고온 가스로 인한 열, 구조적 손상을 방지하기 위해 사용된다. 액체로켓엔진에는 무게, 강도, 열전도도를 고려하여, 구리합금이 재생냉각채널 재료로 많이 적용된다. 하지만 Jet A-1과 같은 탄화수소 연료는 고온의 냉각채널에서 열 불안정에 의해 코킹 현상이 나타날 수 있다. 또한 구리 성분은 케로신과 접촉해 있으면서 부식 현상이 발생할 수 있다고 알려져 있다. 이러한 문제를 이해하고 해결하기 위해, 재생냉각채널과 관련된 연료, 코킹, 채널 재료들의 관계에 대해 조사하고, 코킹한계 데이터베이스 구축에 대한 접근 기반을 만들고자 하였다.

2. 연료와 재생냉각

2.1 추진제

1950-1960년대에 H-1, F-1, RD-107, RD-170 등과 같은 많은 종류의 액체산소/케로신 액체로켓엔진이 미국과 구소련에서 성공적으로 개발되고 제작되었다. 액체로켓엔진은 연소반응에 사용되는 추진제를 기준으로 별도의 산화제가 필요 없

는 단일추진제 시스템과 산화제를 따로 공급하는 이원추진제 시스템으로 구분된다. 이 중 이원추진제 로켓엔진은 단일추진제 엔진에 비해 큰 비추력 성능을 낼 수 있어 많은 대형 로켓엔진에 적용되고 있다. 실용화된 이원추진제 로켓엔진은 대부분 액체산소/케로신, 액체산소/액체수소(LH₂), NTO(N₂O₄)/MMH(또는 UDMH) 등을 산화제/연료 조합으로 사용한다. 여기서, MMH와 UDMH는 각각 monomethylhydrazine와 unsymmetrical dimethylhydrazine의 약자이다 [1-4].

추진제의 대표적인 자료는 Table 1, 2에 나타나 있다. Table 1에서 유동은 정상 상태(steady state) 및 평형(equilibrium) 상태를 가정하였으며, 혼합비는 중량 기준이다. 그리고 연소실 압력 6.89 MPa(1000 psi)에서 노즐 팽창비 40을 기준으로 진공/대기 상태로 등엔트로피 팽창하는 것을 기준으로 계산한 결과이다. 대기 상태에서의 비추력 값은 동일한 노즐 팽창비에서 연소생성물이 1 atm까지만 팽창하기 때문에 배기속도(모멘텀 변화율)가 작게 만들어져 진공 상태로 계산된 값보다 작은 것을 알 수 있다. 이원추진제의 사용 예시로, H-II 2단, Atlas V 2단, Ariane 5 1단, 스페이스셔틀 메인 엔진(SSME) 등에서 액체산소/액체수소를, Delta III, Atlas V, Zenit 등의 1단에서는 액체산소/케로신을, Ariane 4, Titan II 1, 2단에서는 사산화이질소(N₂O₄)/히드라진(hydrazine) 계열 추진제를 사용하였다. 이론상으로 베릴륨 또는 불소/수소 등의 조합이 더 큰 비추력을 가진다. 하지만 이런 연료는 구조재료와의 적합성, 탱크로부터 엔진에 공급하는 안정적인 방법, 추진제 및 연소가스의 독성 등의 난제를 가지고 있다[1-3,5]. 따라서 현재까지 산소/수소는 최고의 성능을 낼 수 있는 실질적인 추진제 조합이다. 이는 연료로써 사용되는 액화수소가 질량당 생산하여 유지할 수 있는 추력이 크다는 점에 근거한다. 하지만 수소가 가지고 있는 낮은 밀도(약 0.0708 g/cm³) 특성 때문에 발사체의 부피가 커져야 하며, 액화수소를 유지하기 위한 극저온(약 20 K 기준) 장비가 필요하여 발사 비용에 대한 추가적 부담을 가져온다. 수소

를 이용한 실용화된 엔진 중, 진공 비추력이 가장 높은 엔진은 Delta III의 2단에 사용된 엔진(RL-10B-2)이며 그 값은 460 s이다[3,6]. 사산화이질소는 상온에서도 액체 상태로 저장 가능하며, 자동 점화 특성과 시스템의 간단한 구조성을 가지고 있어 MMH 또는 UDMH와 함께 추진제로 사용되지만, 독성이나 탱크 재료의 부식성을 야기할 수 있어 취급에 주의해야 한다.

이처럼 각 추진제 조합은 추진제 밀도, 엔진 비추력 성능, 저장성, 독성, 자동 점화 특성, 냉각 특성, 구조재료와의 적합성 등에서 장단점이 뚜렷하다[7]. 이외에도 연료 회사, 엔진 및 발사체 제조사 등 연료 수급 및 시스템 최적화와 관련한 다양한 문제들과 직면하게 되고, 상황에 맞

게 적절한 타협점을 만족하는 연료가 액체로켓 설계에서 최적의 연료일 것이다. 따라서 계획하는 발사체의 목적 혹은 현재 시험설비, 기술 수준, 개발 난이도에 맞게 추진제를 결정한 후 액체로켓엔진을 개발하게 된다.

2.2 탄화수소 연료 및 용어

석유를 기반으로 한 여러 종류 생산물은 연료 또는 재료로 사용되며 수백에서 수천 가지의 탄화수소로 이루어져 있다. 원유에서 증류된 연료는 구성 성분에 따라 끓는점(boiling point)의 범위, 증기 압력, 오염성의 정도, 어는점 등이 변화되고, 이러한 성질들은 첨가물에 의해 어느 정도 조절될 수 있다.

Table 1. Liquid propellants [3,5].

Vacuum						
Examples		Mixing ratio (oxidizer/fuel)	Fuel specific gravity	Combustion temperature, K	Characteristic exhaust velocity, m/s	Specific impulse, s
O ₂	H ₂ 49%/Be 51%	0.91	0.24	2862	2850	540
	H ₂	4.83	0.32	3251	2386	455
	CH ₄	3.45	0.83	3563	1838	369
	RP-1(CH _{1.97})	2.77	1.03	3701	1783	358
N ₂ O ₄	N ₂ H ₄	1.42	1.22	3266	1770	344
	N ₂ H ₄ 50%/UDMH 50%	2.15	1.20	3369	1731	342
	MMH	2.37	1.20	3398	1724	342
Atmosphere						
Examples		Stoichiometry	Attributes			Specific Impulse, s ^a
LOx	LH ₂	O ₂ +2H ₂ → 2H ₂ O	Cryogenic, high performance			391
LOx	RP-1	1.5O ₂ +CH ₂ → CO ₂ +H ₂ O	Kerosene, high density, cheaper handling			300
Nitrogen tetroxide	Hydrazine	N ₂ O ₄ +2N ₂ H ₄ → 3N ₂ +4H ₂ O	Storable, hypergolic			292
Peroxide	Kerosene	3H ₂ O ₂ +CH ₂ → CO ₂ +4H ₂ O	Storable, relatively nontoxic			273

^aEquilibrium 1000-psia(1-atm) expansion

Table 2. Some physical properties of several liquid propellants [4].

Propellant	Liquid fluorine	Hydrazine	Liquid hydrogen	Methane	Monomethylhydrazine (MMH)	Nitric acid ^a (99% pure)	Nitrogen tetroxide	Liquid oxygen	Rocket fuel RP-1	Unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH)	Water
Chemical formula	F ₂	N ₂ H ₄	H ₂	CH ₄	CH ₃ NHNH ₂	HNO ₃	N ₂ O ₄	O ₂	Hydrocarbon CH _{1.97}	(CH ₃) ₂ NNH ₂	H ₂ O
Molecular mass	38.0	32.05	2.016	16.03	46.072	63.016	92.016	32.00	~ 175	60.10	18.02
Melting point (K)	53.54	274.69	14.0	90.5	220.7	231.6	261.95	54.4	225	216	273.15
Boiling point (K)	85.02	386.66	20.4	111.6	360.6	355.7	294.3	90.0	460.540	336	373.15
Heat of vaporization (kJ/kg)	166.26 ^b	44.7 ^b	446	510 ^b	875	480	413 ^b	213	246 ^b	542	2253 ^b
Specific heat (kcal/kg·K)	0.368 (85 K) 0.357 (69.3 K)	0.736 (293 K) 0.758 (338 K)	1.75 ^b (20.4 K)	0.835 ^b	0.698 (293 K) 0.735 (393 K)	0.042 (311 K) 0.163 (373 K)	0.374 (290 K) 0.447 (360 K)	0.4 (65 K)	0.45 (298 K)	0.672 (298 K) 0.71 (340 K)	1.008 (273.15 K)
Vapor pressure (MPa)	0.0087 (100 K) 0.00012 (66.5 K)	0.0014 (293 K) 0.016 (340 K)	0.2026 (23 K) 0.87 (30 K)	0.033 (100 K) 0.101 (117 K)	0.0073 (300 K) 0.638 (428 K)	0.0027 (273.15 K) 0.605 (343 K)	0.01014 (293 K) 0.2013 (328 K)	0.0052 (88.7 K)	0.002 (344 K) 0.023 (422 K)	0.0384 (299 K) 0.1093 (399 K)	0.00689 (312 K) 0.03447 (345 K)

^aRed fuming nitric acid(RFNA) has 5 to 20% dissolved NO₂ with an average molecular weight of about 60^c and a density and vapor pressure somewhat higher than those of pure nitric acid

^bAt boiling point

석유 증류 생산물에 근본을 둔 연료 분야는 주로 끓는점에 의해 물질들을 구분하여 생산하였던 초기 정유 산업 용어에 기초한 다소 모호한 용어들을 사용한다. 본 절에서는 이에 관련된 용어들을 간단하게 정리하였다. 일반적으로 어느 물질의 끓는점 온도가 증가할수록 몰 질량과 밀도는 증가하고 증기압은 감소한다. 상대적으로 높은 끓는점 범위를 가지는 물질에 대하여 'heavy'라고 표현하며, 이는 대부분 비행체들이 선호하는 연료 특성이다. 낮은 황 성분비를 가지는 물질에 대해서는 'sweet', 높은 황 성분비를 가지는 물질에 대해서는 'sour'라고 말한다. 주로 증류만을 이용하여 만들어진 연료는 'straight run', 반면에 황이나 다른 불순물을 줄이는 과정을 거친 연료는 'hydrotreated'라고 표현한다. 항공용 가솔린(gasoline)은 별도의 첨가 및 정제 과정을 거치지 않은 일반적인 가솔린 부류에 속하며, aviation gasoline의 줄임말인 'Avgas'라고 한다. 일반적인 등유에 기반을 둔 대부분의 제트 연료(jet fuel)들과 액화 탄화수소 연료들은 케로신(kerosene 또는 kerosine)이라 포괄적으로 표현한다[5,6,8].

전반적인 증류와 관련된 연료 정보는 Table 3과 4에 나타나 있다. Table 3을 보면, 증류에 의한 연료의 분류마다 겹치는 온도 범위가 상당하여 경계에 존재하는 물질에 대해 애매한 부분이

있다. 이러한 이유로 역사적으로 석유 생산물들의 정확한 정의를 위하여 인화점(flash point)과 같은 물리적 성질을 이용하여 연료들을 구분하였다.

연료에 관한 내용을 이해하기 위해 이와 관련한 화학성분 및 용어를 간단하게 설명하고자 한다. 파라핀(paraffin)은 탄소 원자 간 모두 단일 결합으로 이루어진 지방족 포화 탄화수소의 총칭이다. C_nH_{2n+2} 으로 표현되며, 알케인(알칸, alkane)으로 명명되고, 메탄(C_1H_4) 계열 탄화수소라 많이 불린다. 낮은 밀도, 낮은 어는점 그리고 화학적으로 반응성이 적은 것이 특징이라 연료 성분 중 열적 안정성이 뛰어나다. 기본적인 사슬 구조는 'normal-(n-)', 곁가지가 있는 사슬 구조는 'iso-'라고 접두사를 붙여 표현한다. 원유나 증류 방식에 따라 약간 다르나 석유 물질에서 대략 60%의 큰 비중을 차지하는 도데칸($C_{12}H_{26}$, n-dodecane)이 파라핀 계열 성분의 대표적인 예이다[7].

사이클로파라핀(cycloparaffin)은 고리 구조로 되어 있는 포화 탄화수소의 총칭이다. 사이클로알케인(cycloalkane)으로 명명되며, 나프텐(naphthene)으로도 불린다. 제트 연료의 구성 성분 중 25-35%를 차지하고 일반식은 C_nH_{2n} 으로 표현되어 올레핀 계열의 이성질체로 볼 수 있지만, 화학적 안정성 부분에서 파라핀과 유사해 사이클

Table 3. Petroleum distillation standard and terminology [5].

Fractions	Approximate boiling range, °C	Typical average carbon number	Most prevalent carbon number
Generic terms			
Gasoline	< 200		
Naphtha	150-250	-	-
Kerosene	200-300		
Fuel oil(gas oil)	> 275		
Specific products			
Avgas	45-145	C_7	C_8
Motor gasoline(mogas)	30-200	C_7	C_5
Auto diesel	200-350	C_{16}	C_{16}
Jet fuel	150-265	C_{11}	C_{11}

로파라핀으로 불리게 되었다.

올레핀(olefin)은 지방족 불포화 탄화수소 중 분자 내에 탄소 원자 간 이중결합을 하나 가지고 있는 화합물을 말한다. 알켄(alkene)으로 명명되고 에틸렌(C_2H_4) 계열 탄화수소라고 불리며, 화학적으로 반응성이 크다. 일반적으로 원유에 극소량으로 존재하는 성분이지만, 정유 과정에서 생성되며 큰 반응성을 통해 다른 분자와 쉽게 반응하여 고형물을 만들어내는 것으로 알려져 있다[7,9]. 이런 특성 때문에 대부분의 기계 엔진

에서 부적절한 연료 성분으로 여겨진다.

방향족(aromatics)은 분자 내에 벤젠 고리를 가지고 있는 화합물을 총칭한다. 일반식은 C_nH_{2n-6} 으로 표현되고, 구조상 고리를 생성하기 위하여 탄소 수는 5~6개부터 시작된다. 연속적인 벤젠고리 2개로 이루어진 물질은 나프탈렌(naphthalene)이라 부른다. 벤젠고리 자체는 안정한 물질이지만 다른 화합물과 결합하여 특이한 반응성을 가질 수 있다. 예로 벤젠고리에서 수소 원자 하나를 메틸기로 치환한 톨루엔

Table 4. Properties of hydrocarbon products from petroleum [8].

	Molecular weight	Specific gravity	Boiling point °F	Ignition temperature °F	Flash point °F	Flammability limits in air %V/V
Benzene	78.1	0.879	176.2	1040	12	1.35-6.65
n-Butane	58.1	0.601	31.1	761	-76	1.86-8.41
iso-Butane	58.1	-	10.9	864	-117	1.80-8.44
n-Butene	56.1	0.595	21.2	829	Gas	1.98-9.65
iso-Butene	56.1	-	19.6	869	Gas	1.8-9.0
Diesel fuel	170-198	0.875	-	-	100-130	-
Ethane	30.1	0.572	-127.5	959	Gas	3.0-12.5
Ethylene	28.0	-	-154.7	914	Gas	2.8-28.6
Gasoline	113.0	0.720	100-400	536	-45	1.4-7.6
n-Hexane	86.2	0.659	155.7	437	-7	1.25-7.0
n-Heptane	100.2	0.668	419.0	419	25	1.00-6.00
Kerosene	154.0	0.800	304-574	410	100-162	0.7-5.0
Methane	16.0	0.553	-258.7	900-1170	Gas	5.0-15.0
Naphthalene	128.2	-	424.4	959	174	0.90-5.90
Neohexane	86.2	0.649	121.5	797	-54	1.19-7.58
Neopentane	72.1	-	49.1	841	Gas	1.38-7.11
n-Octane	114.2	0.707	258.3	428	56	0.95-3.2
iso-Octane	114.2	0.702	243.9	837	10	0.79-5.94
n-Pentane	72.1	0.626	97.0	500	-40	1.40-7.80
iso-Pentane	72.1	0.621	82.2	788	-60	1.31-9.16
n-Pentene	70.1	0.641	86.0	569	-	1.65-7.70
Propane	44.1	-	-43.8	842	Gas	2.1-10.1
Propylene	42.1	-	-53.9	856	Gas	2.00-11.1
Toluene	92.1	0.867	321.1	992	40	1.27-6.75
Xylene	106.2	0.861	281.1	867	63	1.00-6.00

(toluene) 물질은 불포화 탄화수소의 특성을 가지게 되어 반응성이 좋아진다. 연소가 되는 경우 그을음(soot formation)을 만드는 경향성과 고무에 대한 용해 작용 특성으로 올레핀 계열과 마찬가지로 대부분 기계 엔진 시스템에 부정적인 영향을 미칠 가능성이 크다. 특히 straight run을 통하여 만들어진 석유 물질에 많이 존재한다. 이 때문에 로켓 연료의 석유 정제에는 방향족 성분 제거 과정이 포함된다[7,10].

수소 원자(H⁺), 메틸기(methyl group, CH₃), 술폰산(sulfonic acid, SO₃H)과 같은 요소들은 화학적으로 비공유 전자쌍을 가지고 있지만, 독립적으로 존재 가능한 유리기(자유 라디칼, 치환기, free radical)로 불리는 화합물이다. 하지만 대부분이 불안정하며 큰 반응성을 가지고 있어, 수명이 짧고 화학반응 과정 중간에 일시적으로 생성되는 것이 특징이다. 이러한 유리기와 더불어 불포화 탄화수소들은 탄소 퇴적물 형성의 기초가 되며 금속과 반응을 하거나 다른 분자들의 반응을 유발한다. 이외에도 물, 금속 이물질 등 여러 물질이 석유 물질에 포함되어 있지만 대표적으로 황을 말할 수 있다. 황 성분은 구리 금속 부식성을 가지고 있어 대부분 상황에서 부적절한 연료 성분이며, 단위는 ppm으로 측정된다.

앞서 언급한 용어들은 석유 산업계에서 많은 탄화수소로 이루어진 케로신 연료의 구성 성분을 언급할 때 자주 사용된다. 왜냐하면 각각의

탄소 수, 수소 수 그리고 분자구조에 따른 화학 성분 이름을 일일이 열거하지 않고 포괄적으로 나타낼 수 있기 때문이다. 대표적으로 케로신과 같은 탄화수소 연료의 구성 성분은 주로 paraffin, iso-paraffin, olefin, aromatic 그리고 이외의 파생물질들로 구성되어 있다고 알려져 있다[5,7]. 이와 관련하여 Fig. 1에 나타나 있다.

2.3 재생냉각

비행체 전반에 걸쳐 'high heat sink fuel cooling' 기술은 엔진 성능을 향상시켜 줄 수 있다고 알려져 있으며, 실제로 많은 비행체 개발에 사용되어 왔다. 로켓의 경우도 추진제는 엔진 연소실에서 연소반응을 통해 고온의 가스를 형성하고, 노즐을 통과하며 추력을 생성함과 동시에 배출된다. 그 과정에서 노즐 및 연소실 벽면을 통한 높은 열전달이 동반되어 로켓엔진의 열적 및 구조적 손상을 유발할 수 있다. 이러한 열부하를 겪는 구조물의 파손 및 손상을 방지하기 위해 높은 수준의 열 제거(heat sink) 기술이 필요하게 된다. 벽면을 통해 전달되는 열 유동을 흡수할 수 있는 대표적인 방법은 빠르게 다른 부분으로 열을 이동시켜 배출하는 것이다. 재생냉각은 냉각과정에서 회수된 열로 추진제의 엔탈피를 증가시켜 엔진의 높은 열효율과 그로 인해 증가된 추력 성능을 기대할 수 있다[6,11-13]. 러시아와 미국에서는 시스템 설계 시 기기·구조물에 문제가 발생하지 않기 위해 저장성, 성분 등을 고려하면서도 충분한 냉각 효과를 낼 수 있는 여러 종류의 탄화수소를 연구하였다.

2.4 케로신 연료

Fuel oil, paraffins, kerosene, kerosine 또는 paraffin oil 등으로 불리는 케로신은 연한 황색, 특징적인 냄새를 가진 가연성 기름이고, 크게 탄화수소 연료 범위에 포함되는 액체 연료이다 [4-6,8,10,13,14]. 로켓에서 많이 사용되는 액체산소/케로신 이원추진제에서 액체산소는 단일 분자로 구성된 물질인 반면에 케로신은 일반적으로 분자당 대략 9~16개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 화합물들의 혼합물이다. 이와 관련된 대

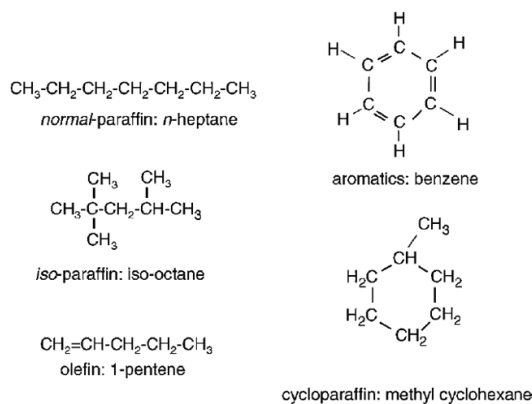


Fig. 1 Examples of hydrocarbons found in hydrocarbon fuels [5].

표적인 연료들의 탄소 원자 개수 분포가 Fig. 2 와 3에 나타나 있다.

대부분의 전통적인 케로신 연료와 이를 사용하는 엔진은 2차 세계대전 때 개발되었고, 그 후 구소련과 미국의 냉전 시대를 통해 비행체와 발사체의 성능이 비약적으로 발전하였다. 엔진 성능 연구가 진행되면서 사용되는 연료 특성 연구 또한 중요해졌다. 예로 높은 고도 비행을 목적으로 하는 비행체나 로켓의 경우 연료가 쉽게 얼지 않게 어는점이 낮은 연료를 필요로 했다. 이와 같은 맥락으로 1940년대 후반과 1950년대 초반 사이에 가솔린과 케로신 혼합물이 개발되어 미국에서 JP-4(MIL-F-5624)로 불렸으며, -50℃의

어는점을 가지고 있는 케로신 연료는 영국에서 DERD-2494로, 미국에서는 Jet A-1(ASTM D-1655)으로 명명되었다. 그리고 -40℃의 어는점을 가진 연료는 Jet A(ASTM D-1655)로 구분되었다.

케로신 연료의 분류는 사용 목적을 기준으로 다음과 같이 나누어 볼 수 있다. 미국에서 군용으로 사용하는 항공용 케로신으로는 JP-4, JP-5, JP-6, JP-7, JP-8, JP-TS, 민간 항공용으로는 Jet A, Jet A-1, Jet B, 로켓용으로 RP-1(MIL-P-25576, Rocket propellant-1 또는 Refined petroleum-1), RP-2가 있다. 러시아에서 항공용으로 TS-1, 로켓용으로 RG-1, T-1 케로신을 사용한다. 미국은 군

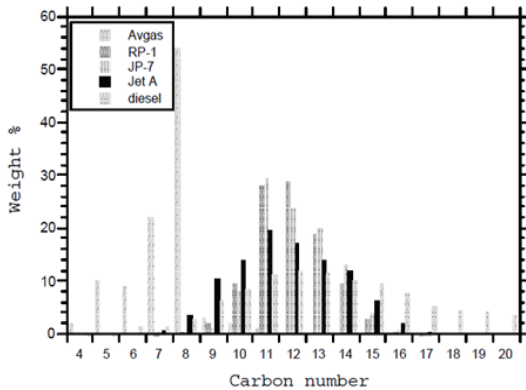


Fig. 2 Carbon number distribution of hydrocarbon fuels [6].

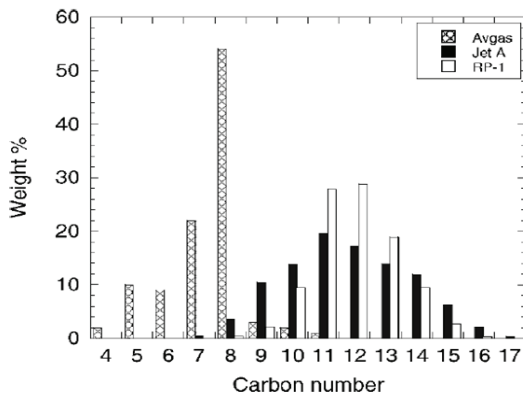


Fig. 3 Carbon number distribution of hydrocarbon fuels [5].

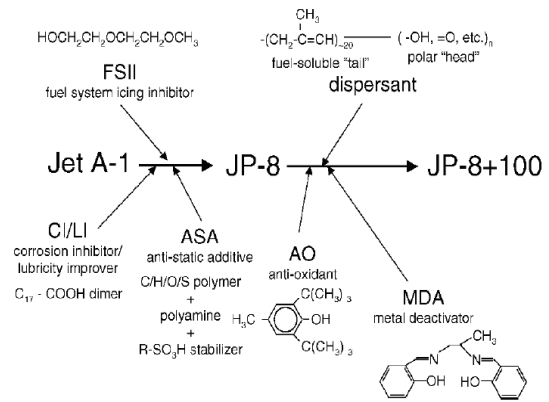


Fig. 4 Jet fuel additives [5].

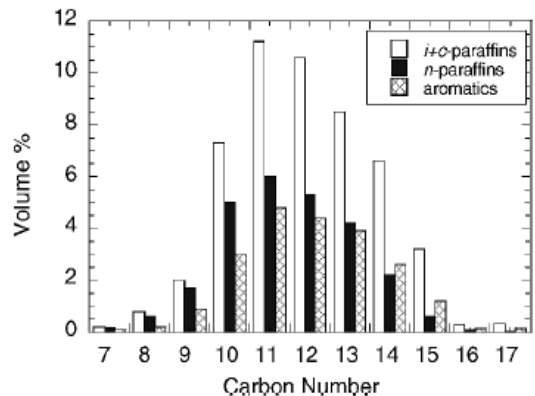


Fig. 5 Composition distribution for petroleum-derived Jet A-1 [5].

Table 5. U.S. military jet fuels [10].

Fuel	Year introduced	Type	Freeze point °C max	Flash point °C min	Comments
JP-1	1944	Kerosine	-60	43	Obsolete
JP-2	1945	Wide-cut	-60		Obsolete
JP-3	1947	Wide-cut	-60		Obsolete
JP-4	1951	Wide-cut	-72		U.S. Air Force fuel
JP-5	1952	Kerosine	-46	60	U.S. Navy fuel
JP-6	1956	Kerosine	-54		XB-70 program, obsolete
JP-TS	1956	Kerosine	-53	43	Higher thermal stability
JP-7	1960	Kerosine	-43	60	Lower volatility, higher thermal stability
JP-8	1979	Kerosine	-47	38	U.S. Air Force fuel
JP-8+100	1998	Kerosine	-47	38	U.S. Air Force fuel containing an additive that provides improved thermal stability

JP stands for Jet Propulsion

Table 6. Typical aviation fuel properties [6].

Property	JP-4	JP-5	JP-7	JP-8 (Jet A, Jet A-1)	T-6
Approx. formula*	C _{8.5} H ₁₇	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₁ H ₂₁	C ₁₆ H ₃₃
H/C ratio	2.00	1.92	2.07	1.91	1.91
Boiling range, °F	140-460	360-495	370-480	330-510	350-600
Freeze point, °F	-80	-57	-47	-60 (JP-8, Jet A-1) -50 (Jet A)	-77
Flash point, °F	-10	147	140	127	178
Net heating value, BTU/lb	18700	18500	18875	18550	18560
Specific gravity, 60 °F	0.76	0.81	0.79	0.81	0.84
Critical T, °F	620 (327°C)	750 (399°C)	750 (399°C)	770 (410°C)	-
Critical P, psia	450 (3.1 MPa)	290 (2 MPa)	305 (2.1 MPa)	340 (2.34 MPa)	-

*For illustration of average carbon number-not designed to give accurate H/C ratios

용 항공기로 1980년대 이전에는 JP-4 연료를 사용하였으나, 후에 Jet A-1 연료에 군용 지침 첨가제를 넣은 JP-8(MIL-T-83133)으로 교체하였다. 군용 지침 첨가제는 3가지로 얼음 억제제(icing inhibitor), 부식 억제제 또는 윤활제(corrosion inhibitor 또는 lubricity improver), 정적 감쇄제(static dissipater)이다. Fig. 4는 첨가제에 대해 모식도형으로 설명한 것이다. 이러한 첨가제들은 항공기와 비행체의 안정성을 크게 향상시켰다.

JP-5(MIL-F-5624)는 미국 해상 전투함의 안정성을 높이기 위해 1952년에 개발되어 사용되는 연료이며, JP-6(MIL-F-25656)은 고속 비행체에서 사용되기 위한 낮은 휘발성을 가진 케로신 연료이다. 그리고 낮은 어는점과 열적 안정성을 모두 요구하는 고고도용 정찰기에 사용하기 위해 JP-TS(MIL-T-25524) 연료가 개발되었다. 이외의 JP-9과 JP-10 연료는 일반 케로신보다 높은 밀도를 가진 미사일 연료이다. 보통의 제트 연료와는

Table 7. Thermal properties of hydrocarbon fuels [12].

Fuel	$T_{\text{saturation}}$, K	P_{cr} , MPa	T_{cr} , K	ρ , 293 K (kg/m ³)	C_p , 293 K (kJ/kg K)	k , 293 K (W/m K)	μ , 293 K (10 ⁻³ Pa · s)
Methane	112	4.64	191	422 (113 K)	3.426 (112 K)	0.195 (112 K)	0.098 (112 K)
Propane	231	4.26	370	584 (230 K)	2.24 (233 K)	0.123 (233 K)	0.205 (233 K)
Aerokerosene	-	2.39	598	781.7	2.08	0.148	1.141
RP-1	-	2.2	668	810	1.9	0.104	1.93

cr: critical

Table 8. Properties of typical fuels made from petroleum [4].

	Jet fuel	Kerosene	Aviation gasoline	Diesel fuel	RP-1
Specific gravity, 289 K	0.78	0.81	0.73	0.85	0.80-0.815
Freezing point (K)	213 (max)	230	213	250	239 (max)
Viscosity, 289 K, (cP)	1.4	1.6	0.5	2.0	16.5 (239 K)
Flash point (K)	269	331	244	333	316
Specific heat (cal/kg K)	0.50	0.49	0.53	0.47	0.5
Average molecular mass (kg/mol)	130	175	90	-	-
<u>ASTM distillation (K)</u>					
10% evaporated	347	-	337	-	458-483
50% evaporated	444	-	363	-	-
90% evaporated	511	-	391	617	-

달리, 연료 탱크 경량화와 재생냉각 안정성과 같이 효과적인 추진제로서의 요구 특성에 맞춘 로켓용 RP-1, RP-2, RG-1은 민간 항공유 Jet A-1보다 밀도가 높고 유황분이 적다고 알려져 있다. 이와 관련된 연료의 대표적인 물리적 성질은 Table 5-9에 나타나 있다.

Table 6, 7의 approximate formula, 그리고 C와 H의 성분비를 통해 알 수 있듯이, 케로신 연료는 단일 화학물질이 아니기 때문에 구성요소가 규격을 통해 고정되어 있지 않다. 단지 연료 구성요소들을 표현할 경우, 편의성을 위하여 성분 조사 결과로부터 구해진 탄화수소들의 평균값에 근접한 간소화된 화학식으로 표현한다. 존재하는 연료의 규격은 오로지 허용 가능한 구성요소의 범위만 정해줄 뿐이다. 따라서 여러 화학

Table 9. Typical kerosene propellant properties [6].

Property	RP-1	RG-1
Approx. formula*	C ₁₂ H _{23.4}	C ₁₂ H _{23.4}
H/C ratio	1.952	1.946
Boiling range, °F	350-525	380-525
Freeze point, °F	-56	-52
Flash point, °F	155	160
Net heating value, BTU/lb	18650	18560
Specific gravity, 70 °F	0.806	0.832
Critical T, °F	770	
Critical P, psia	315	

성분으로 구성된 케로신 연료들은 구체적인 화 하나 구성 성분 기준 범위에 맞추어 정의된다고
 학식보다는 연료들이 가지고 있는 물리적 성질 볼 수 있다. 이와 관련하여 Table 10에 정리되어

Table 10. Hydrocarbon number range for petroleum products [8].

Product	Lower carbon limit	Upper carbon limit	Lower boiling point, °C	Upper boiling point, °C
Refinery gas	C ₁	C ₄	-161	-1
Liquefied petroleum gas	C ₃	C ₄	-42	-1
Naphtha	C ₅	C ₁₇	36	3-2
Gasoline	C ₄	C ₁₂	-1	216
Kerosene/diesel fuel	C ₈	C ₁₈	126	258
Aviation turbine fuel	C ₈	C ₁₆	126	287
Fuel oil	C ₁₂	> C ₂₀	216	421
Lubricating oil	> C ₂₀	-	> 343	-
Wax	C ₁₇	> C ₂₀	302	> 343
Asphalt	> C ₂₀	-	> 343	-
Coke	> C ₅₀ *	-	> 1000*	-

*Carbon number and boiling point difficult to assess; inserted for illustrative purpose only.

Table 11. Typical fuel compositions [6].

Property	JP-5	JP-7	JP-8(JetA/A-1)	RP-1
Approximate formula	C ₁₂ H ₂₃	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₁ H ₂₁	C ₁₂ H ₂₄
H/C ratio	1.92	2.07	1.91	1.98
Aromatics, vol%	19	3	18	3
Naphthenes	34	42	35	58
Paraffins	45	55	45	39
Olefins	2	-	2	-
Sulfur, ppm	470	60	490	20

This data shows average compositions for various kerosene fuels.

Table 12. Preliminary compositional analysis of kerosene fuels from GC/FIMS [6].

Fuel	JP-7	RP-1	RG-1	Jet A	Jet A-1	JP-5
n-Paraffins, wt%	8.8	2.1	0.3	8.4	10.3	7.0
iso-Paraffins	29.1	27.1	8.1	20.8	27.4	21.2
Naphthenes	59.8	62.4	86.3	39.6	26.9	50.9
Aromatics	2.3	8.4	5.3	31.2	35.4	20.9
<u>ASTM D1319</u>						
Aromatics, vol%	1.1	2.3	2.9	18	-	-
Spec max, vol%	5	5	-	20*	20*	25

*25 vol% if seller notifies user

Table 13. Typical aviation fuel properties [15].

Property	Avgas	JP-4	JP-5	JP-7	JP-8 (Jet A/A-1)	RP-1
Approximate formula ^a	C ₇ H ₁₅	C _{8.5} H ₁₇	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₁ H ₂₁	C ₁₂ H ₂₃
H/C ratio	2.09	2.00	1.92	2.07	1.91	1.95
Boiling range, °C	46-145	60-240	180-260	190-250	165-265	175-275
Freeze point, °C ^b	-	-62	-49	-44	JP-8, Jet A-1: -51 Jet A: -45	-48
Flash point, °C	-	-23	64	60	53	57
Net heating value, kJ/kg	0.72	43490	43025	43895	43140	43370
Specific gravity, 16°C	-	0.76	0.81	0.79	0.81	0.81
Critical temperature, °C	-	325	400	400	410	410
Critical pressure, MPa	-	3.1	1.98	2.08	2.33	2.18
Average composition						
Aromatics, vol%	25	10	19	3	18	3
Naphthenes	-	29	34	32	35	58
Paraffins	-	59	45	65	45	39
Olefins	10	2	2	-	2	-
Sulfur, ppm	-	370	470	2	490	20

^aFor illustration of average carbon number, not designed to give accurate H/C ratios.

^bTypical

Table 14. Properties of representative jet fuel hydrocarbons [10].

Compound name	Carbon number	Hydrocarbon class	Boiling point, °C	Freezing point, °C	Density at 20 °C, g/cm ³
n-Octane	8	n-Paraffin	125.7	-56.8	0.7027
2-Methylheptane	8	iso-Paraffin	117.6	-109.0	0.6979
1-Methyl-1-ethylcyclopentane	8	Naphthene	121.5	-143.8	0.7809
Ethylcyclohexane	8	Naphthene	131.8	-111.3	0.7879
o-Xylene	8	Aromatic	144.4	-25.2	0.8801
p-Xylene	8	Aromatic	138.4	13.3	0.8610
Cis-Decalin	10	Naphthene	195.8	-43.0	0.8967
Tetralin	10	Aromatic	207.6	-35.8	0.9695
Naphthalene	10	Aromatic	217.9	80.3	1.1750
n-Dodecane	12	n-Paraffin	216.3	-9.6	0.7488
2-Methylundecane	12	iso-Paraffin	210.0	-46.8	0.7458
1-Ethyl-naphthalene	12	Aromatic	258.3	-13.8	
n-Hexylbenzene	12	Aromatic	226.1	-61.0	0.8602
n-Hexadecane	16	n-Paraffin	286.9	18.2	0.7735
2-Methylpentadecane	16	iso-Paraffin	281.6	-7.0	
n-Decylbenzene	16	Aromatic	297.9	-14.4	0.8554

Table 15. Common characteristics of jet fuels [16].

Fuel	Specification	Description	Flash point, °C	Freeze point, °C
Jet A-1	ASTM D1655, UK DefStan 91-91	Standard commercial jet fuel	> 38	< -47
Jet A	ASTM D1655	U.S. domestic jet fuel	> 38	< -40
JP-8	MIL-DTL-83133	U.S. military jet fuel (Jet A-1 +3 additives)	> 38	< -47
JP-5	MIL-DTL-5624	U.S. Navy high flash jet fuel	> 60	< -46
TS-1	GOST 10227-86	Russian jet fuel	> 28	< -50

Table 16. Composition results for world survey fuels [16].

	World Survey Average, vol%	Composite Jet A blend
Paraffins(n- + i-)	58.78	55.2
Monocycloparaffins	10.89	17.2
Dicycloparaffins	9.25	7.8
Tricycloparaffins	1.08	0.6
Alkyl benzenes	13.36	12.7
Indans+tetralins	4.9	4.9
Naphthalene	0.13	< 0.2
Substituted-naphthalenes	1.55	1.3

The ASTM procedure (D2425) also measures acenaphthenes, acenaphthylenes, tricyclic aromatic, and indenenes, but these were below detection limits in all cases.

있다.

마찬가지로 연료마다 벤젠과 같은 방향족 탄화수소의 성분비가 다르다. 이와 관련한 정보는 Table 11-13 그리고 Fig. 5에 나타나 있다. Table 14에 탄화수소에서 찾아지는 전반적인 구성 성분들에 대해 정리되어 있으며, 연료 규격을 정함에 있어 사용되는 'ASTM' 표준화 방법에 관해 Table 15에 나타나 있다.

앞서 연료 분류(특히 케로신)의 정확한 정의를 하고자 하는 노력의 일부로 ASTM[10]과 같은 표준화된 실험적 방법을 간략히 언급하였다. 이는 물리적, 화학적 지식에 근거한 규격화된 실험

Table 17. Example of JP-8, Jet A surrogate [15].

Compound	wt %
iso-Octane	5.0
Methyl cyclohexane	5.0
m-Xylene	5.0
Cyclooctane	5.0
Decane	15.0
Butyl benzene	5.0
1,2,4,5 Tetramethyl benzene	5.0
Tetralin	5.0
Dodecane	20.0
1-Methyl naphthalene	5.0
Tetradecane	15.0
Hexadecane	10.0

을 통해 실제적인 연료의 구성 성분을 찾아보고 성질을 이해하는 데 도움을 준다. 그러나 실제 비행체와 발사체 개발 단계에서 연료에 관한 동적인 요소를 연구함에 있어서는 부족하다. 즉, 연소, 냉각, 흐름, 부하 등에 대한 동적인 열·유체적 특성을 알아보기 위해서는 단순히 연료의 물성 또는 화학적 특성뿐만 아니라 실제로 수행한 실험을 통해 이론에 근거한 경험식 또는 보정값을 만들어 이용하게 된다. 이 경우 여러 실험 조건에 맞는 실제 규모의 구조물 및 부품을 일일이 직접 만들어 실험하는 것은 커다란 시간적, 경제적 손실을 야기한다.

상사의 법칙(similarity law)을 이용하여 만든 시편 모델링은 실제 상황 조건과 완벽히 부합하게 설정할 수 없다. 하지만 실제 실험에 비해 상

당한 저비용으로 정성적 분석에 관한 나름 정확한 일부 데이터를 확보할 수 있다는 점에서 실제 개발 단계에서도 많이 사용되어왔다[15,16]. 이러한 대안의 일환으로 단순히 스케일을 줄인 모델링을 하는 것이 아니라 전산유체해석과 같은 시뮬레이션을 이용하고자 하였고, 컴퓨터 해석을 위한 연료의 유체적 데이터 모델링이 필요하게 되었다.

Surrogate라 불리는 대리 연료 모델의 데이터 모델링을 위해 케로신의 수많은 구성 성분을 모두 고려하는 것은 어렵다. 중요성이 낮은 연료 성분을 무시하여도 수치해석 시 발생하는 복잡

한 물리적, 화학적 변수를 다루기 힘들기 때문이다. 대리 모델의 목표는 실제와 다른 적은 수의 연료 성분을 조합하여 이용하더라도, 실제 실험과 데이터 모델 실험의 결과를 최대한 유사하게 만들고 예측 용도로써 다루기 쉽고 유용하게 사용하는 것이다[15,17]. 동시에 저비용 설계, 개발 방법이라는 점에서 모델을 설정하는 것에 장점이 있고, 해석 기술이 발전됨에 따라 충분히 참고할 만한 자료가 된다. 이와 관련한 예가 Table 16에 나타나 있다. Composite Jet A blend는 서로 유사한 Jet A, Jet A-1 그리고 JP-8을 조합한 것이며, 성분 분석 방법으로는 ASTM D2425가

Table 18. Example of surrogate make-up from various groups [16].

Composition	UCI vol%	Violi 1 vol%	Violi 2 vol%	Drexel	REI
<u>n-Paraffins</u>					
n-Decane	2.5		25		32.6
n-Undecane	0				
n-Dodecane	25	30	25	varies	34.7
n-Tridecane	10				
n-Tetradecane	5	20	20		
n-Pentadecane	5				
<u>iso-Paraffins</u>					
iso-Octane		10	5		
iso-Cetane				varies	
<u>cyclo-Paraffins</u>					
Methyl cyclohexane		20	5	varies	16.7
n-Propyl cyclohexane					
n-Peptyl cyclohexane	11				
n-Pentyl cyclohexane	11				
Decalin	11.5			varies	
<u>Aromatics</u>					
Toluene			20		
m-Xylene		15			
1,3 Diisopropyl benzene	3				
n-Propyl benzene					
n-Butyl benzene					16
1-Phenyl hexane	5			varies	
Tetralin	9.5	5			
1-Methyl naphthalene	1.5			varies	

사용되었다[16]. Table 16과 같은 정보를 바탕으로 케로신 주된 성분을 기준 삼아 데이터 모델링을 한다. 그 예시는 Table 17, 18에 나타나 있다. 이를 통해 실제 케로신을 이해하기 위하여 케로신에 포함된 어떠한 단일 성분이 화학적 및 물리적으로 주된 고려 대상인지 알 수 있다.

연료의 데이터 모델링을 하면서 실제와 최대한 유사하기 위하여 생각하는 것은 구성 성분 종류만이 아니다. C/H 비율, 밀도, 휘발성, 끓는 범위, 열 전도성, 비열, 점성과 같은 물성도 고려 대상이지만, 연소 특성, 상변화, 분자량, 그을음 처럼 배기 특성과 같은 부가적인 동적인 요소도 생각해야 한다[15]. 하지만 탄소와 수소 원자 이외의 ppm 수준에서 측정되는 산소, 질소, 황 그리고 금속입자 등 불순물 역할을 할 수 있는 요소들이 실제 연료와 모델에서의 차이가 명확하다. 이에 따라 동적인 상황에서 데이터 모델의 난이도가 훨씬 높다. 대리 모델을 설정하는 경우 단일 성분에 대해서는 임계온도를, 케로신과 같은 혼합물에 대해서는 여러 구성 성분에 대해 종류 또는 끓는 범위를 실제와 유사하게 우선적으로 설정하려는 경향이 있다. 실제 모델링 상황에 따라 케로신에 대한 적절한 연료 대리 모델을 Edwards[15]와 Li 등[17]이 제시하였다.

2.5 재사용 발사체

20세기 후반부터 21세기, 글로벌 및 정보화 시대의 가속화가 일어남에 따라 작게는 개인, 크게는 기업 또는 국가 차원에서 더욱 방대하고 다양한 정보를 얻기 위해 여러 개의 위성을 이용하고 있다. 이런 맥락 속에서 재사용 로켓은 우주개발 빈도 향상, 경제적 비용 절감 등을 목적으로 한다. 재사용 로켓의 추진제 연료로는 케로신과 메탄이 사용 또는 시험되고 있다. 재사용 발사체라는 이름에서부터 추측할 수 있듯, 발사체의 부품을 재사용하기 위해서는 사용되었던 부분을 회수하는 것도 중요하지만, 회수한 구조물 또는 부품이 발사 과정과 착륙 시 손상이 적고 상대적 저비용의 관리 및 수선을 통해 발사전과 똑같은 상태로 만들 수 있는 것도 중요하다. 이러한 측면에서 케로신과 메탄은 충분한 냉각 용량과 더불어 재사용 측면에서 사용하기 우수하다고 평가받고 있다[18,19]. RP-1 또는 TS-1과 같은 케로신 연료는 높은 밀도로 저장 탱크와 터빈 기계의 크기, 무게를 줄일 수 있는 장점이 있다.

LNG(liquefied natural gas)를 포함하여 메탄은 최근 케로신 연료의 대체 추진제로써 주목받고 연구되고 있다. 케로신과 비교하여 다음과 같

Table 19. Thermodynamic properties [18].

Property	RP-1	T(S)-1	Methane
Boiling point(1 bar), K	450-547	466-547	112
Freezing point, K	224	226	91
Density(16°C), kg/m ³	809	836	0.72
Density(liquid at boiling point), kg/m ³	-	-	422.5
Kinematic viscosity(liquid), mm ² /s	3.02(274 K)	4.01(274 K)	0.28(111 K)
Critical temperature, K	662	658	190
Critical pressure, MPa	2.17	1.82	4.60
Specific heat capacity, J/kg · K	2093	1980	3480
Specific energy, MJ/kg	43.34	43.13	50
Coking limit, K	560	-	950
Handling properties	Storable	Storable	Cryogenic
Atomic carbon/hydrogen ratio	CH _{1.952}	CH _{1.946}	CH ₄
Molecular mass, kg/kmol	172	167	16.043

은 성능 향상을 기대할 수 있다. 발사 전 발사체의 무게가 같을 때 20~30% 높은 유효 탑재량 무게(payload), 높은 비추력을 동반한 우수한 냉각 성능, 탄소 퇴적물에 대한 침탄한계온도가 높다는 점과 함께 그을림 현상이 적게 발생, 재생 냉각채널에서 필요 차압이 더 적고 케로신보다 약 3배 정도 값이 싸다는 것이 장점이다 [4,7,18,19]. 즉, 연료 라인을 오염시키는 코킹 현상(coking formation)이 발생할 가능성이 낮아 로켓의 구조물 및 부품의 재사용 가능성을 높인다는 개발 목적에 부합한다는 뜻이다. 하지만 'soft cryogenic' 추진제인 메탄은 앞서 언급한 극저온 추진제와 유사하게 케로신에 비해 112 K의 낮은 끓는점을 가지고 있어 저장성이나 지상에서의 취급성은 좋지 않고, 밀도가 낮아 상대적으로 발사체의 크기가 증가하는 경향성을 보인다. 수소는 더욱 낮은 20 K의 끓는점을 가지고 있어 이러한 경향성은 더욱더 심하다[4]. Table 19, 20에 재사용 로켓에서 고려되는 케로신, 메탄 연료에 대한 정보가 나타나 있다.

메탄을 사용한 재사용 발사체 시스템의 개발은 이러한 장단점에 초점을 맞춰 개발되며 이에 따른 극저온 온도 범위에 맞는 펌프, 단열된 덕트 및 라인, 연소실 및 분사기 등의 최적화가 이

Table 20. Theoretical performance for 6.89 MPa chamber pressure [18].

Combustion with LOx	RP-1	Methane
Sea level, optimum expansion		
Max I_{sp} , s	300.1	309.6
Mixture ratio	2.58	3.21
Chamber temperature, K	3676	3533
Bulk density, kg/m^3	1030	820
Characteristic velocity, m/s	1799	1857
Vacuum expansion, $\epsilon = 40$		
Max I_{sp} , s	358.2	368.9
Mixture ratio	2.77	3.45
Chamber temperature, K	3701	3563
Bulk density, kg/m^3	1030	820
Characteristic velocity, m/s	1783	1838

루어져야한다[19]. 반면 메탄 사용으로 인해 증가된 스테이지 크기는 모터 또는 펌프 무게의 증가와 증가된 항력을 야기하고 이로 인한 추진 손실 때문에, 거시적으로 발사체 개발 및 발사 성공이라는 미션을 바라볼 때 케로신을 사용한 시스템과 큰 차이가 없다고 발표한 견해도 있다 [18]. 이러한 두 가지 측면의 비교 시 케로신의 적절한 가격과 뛰어난 안정성 및 저장성, 지상에서의 간편한 취급성, 상대적으로 작은 스테이지 크기라는 장점 때문에, 과거 로켓의 추진제로 케로신이 메탄에 비해 더욱 많이 연구되었고 실용화가 더욱 빨리 이루어진 이유를 설명해줄 수 있다.

3. 케로신 코킹 현상 및 원인

3.1 코킹 관련 용어정리

탄화수소 연료는 로켓엔진 연소실에서 산화제와의 연소반응으로 고온의 가스를 발생시키며, 연소실 및 노즐로 수십 MW/m^2 의 열유속을 전달하게 된다. 벽면 손상을 방지하기 위하여 여러 냉각 방식을 사용하는데, 이 중 재생냉각은 냉각채널을 통해 연소실 벽면 온도를 낮추고 냉각과정에서 회수된 열로 추진제의 엔탈피를 높임으로써 향상된 열효율과 그로 인해 증가된 추력 성능을 기대할 수 있다. 재생냉각 사용 시 열전도도가 높은 구리합금이 냉각채널 내피(inner wall) 재료로 많이 사용되며, 탄화수소 연료는 열적 불안정성이 발생할 가능성이 높아진다. 이는 연료가 재생냉각채널에서 열을 회수하면서 고온 환경에 노출되고, 연료에 잔류된 이물질과 유기물 간에 화학반응이 일어나기 때문이다. 냉각채널을 지나며 불안정해진 연료가 이물질 기반의 퇴적물 또는 탄소분이 풍부한 잔류물을 남기고, 이러한 물질이 연료가 닿아 젖어 있는 냉각채널 내부 표면에서 응집되어 냉각성능을 저해한다. 표면에 응집된 잔류물은 끈적이는 고형물 또는 고체 침전물(코크스, cokes)의 특징을 가지고 있으며, 이러한 전체적인 과정을 통해 벽면이 오염되는 것을 보편적인 의미의 '코킹

(coking)'이라 한다.

그러나 코킹에 대한 정의를 관점에 따라 넓은 의미와 좁은 의미의 코킹으로 나누어 볼 수 있다. 넓은 의미의 코킹은 단순히 연료가 고온 환경에서 열분해 됨에 따라 벽면에 발생하는 탄소 퇴적 현상만이 아니라 로켓에 구조적 손상을 유발하는 현상 중, 열과 관련하여 연료 자체가 원인이 되는 모든 현상을 포함하는 말이다. 예로 Anand[20]가 보고한 내용에서 퇴적물 성분 분석 시, 단순히 탄소 퇴적물만 존재하는 것이 아닌 황과 산소, 질소 성분들도 항상 원래 연료 성분 비보다 높게 검출되어 코킹 퇴적물은 탄화수소가 가지고 있는 탄소, 수소와 더불어 산소, 황 성분들도 퇴적물 생성의 일부 요인이라는 것이 확인되었다. 또한 채널을 이루는 구리와 황이 서로 반응하여 발생하는 부식 현상과 침전물의 퇴적 현상 자체가 표면을 거칠게 만들고, 나빠진 표면 조도가 이후의 퇴적 현상을 더욱더 유발한다고 보고된 바 있다[21]. 특히 길고 좁은 채널을 가지며 열교환기 역할을 하는 재생냉각채널 환경 특성상 코킹이 발생할 가능성이 크다. 그리고 단순히 연료의 열적 불안정성에 근거하여 생긴 탄소 퇴적물들은 연료가 지나가는 라인, 밸브, 분사기 등 국부적으로 면적이 변하는 곳에서 발견될 가능성이 크며, 매우 높은 온도를 가진 연소실 벽면에서도 발견된다[22-24]. 이처럼 열전달, 연료, 유동, 벽면 재료, 국부적 형상 그리고 열분해를 포함한 복잡한 화학적, 물리적 퇴적 메커니즘 때문에 코킹은 복합적인 현상이다. 따라서 이러한 폭넓은 의미의 코킹이 일반적인 정의로 많이 사용된다.

반면 발사체 및 비행체와 관련된 연료 분야의 기술 연구가 발전됨에 따라, 분야가 더욱 세분화되고 이에 따라 용어 의미에 대한 개념적 정확성이 필요해졌다. 좁은 의미의 코킹이란 넓은 의미의 코킹이 가지고 있던 개념들을 구체적으로 나눠 정의하는 것이다. 단순히 탄소 퇴적물이 발생하는 현상은 온도에 따라 경향성이 크게 달라진다.

전체적으로 낮은 온도 구간에서는 연료에 포함된 산소, 황, 구리를 포함한 산화 반응이 주로

이루어진다. 이때 산화 반응에 의하여 퇴적물이 발생하는 것을 'fouling'이라 표현한다[23]. 산화 자체는 연료 저장 과정 또는 높은 온도에 노출될 경우 발생한다. Fouling은 재생냉각채널에서 매우 불균일하게 발생하는 것이 특징이고, 온도가 높지 않아 퇴적되는 속도가 느려 벽면에 정착되지 않고 떠내려가는 산화 생성물 비율이 상대적으로 높다[22].

반면 약 500℃ 이상 충분한 온도 에너지를 통해 유기 화합물인 탄화수소 성분들은 열분해가 된다. 그 결과로 만들어진 생성물이 퇴적되는 현상 자체를 좁은 의미의 코킹이라 표현한다. Fouling보다는 실제 발사체 및 비행체 재생냉각채널에서 주요한 문제 원인이다. 여기서 말하는 코킹의 열분해는 크게 2가지로 나누어 볼 수 있다[5,23]. 첫째는 충분한 열에너지를 통해 탄소와 수소 또는 탄소와 탄소 간 결합을 분해하여 고분자를 '저분자화'하는 반응이다. 둘째는 2개 이상의 유기화합물 분자가 반응하는 경우, 분자 중심에서 먼(반드시는 아니다.) 간단한 저분자가 떨어져 생성물을 만드는 축합반응(condensation) 또는 중합반응(polymerization)이다. 사실 축합반응은 중합반응의 일부지만 두 가지 용어 모두 화학반응을 통해 '고분자화'한다는 점에서 유사한 의미로 사용되며, 이러한 반응에는 방향족 성분이 관여한다. 탄화수소의 경우 분자 중심에서 먼 간단한 분자는 주로 H^+ 이며, 이 과정에서 주로 물(H_2O)이 빠져나간다. 추가적인 열분해에 대한 자세한 내용은 아래 절들에서 다룰 것이다.

연료만 열의 영향을 받는 것이 아니라 냉각채널 재료도 동시에 영향을 받게 된다. 재생냉각채널의 성능을 감소시키는 부식이 대표적 예이다. 온도 환경에 따라 냉각채널 전면에 걸쳐 비균일하게 연료와 금속이 촉매반응(catalytic reaction)을 하게 되고, 특히 황 성분이 구리와 반응하면서 황화구리(cuprous sulfide, Cu_2S)를 만들며 구리를 국부적으로 부식시킨다[25]. 부식 특성은 연료도 중요하지만, 금속재료의 특성과도 관련이 크고 부식이 재생냉각채널 냉각 특성에 미치는 영향도 상당하다. 부식이 진행된 부분은 냉각제가 지나가면서 파편 형태로 떨어져 나가고 거칠

어진 표면에 탄소 퇴적물이 점착되거나, 떨어진 파편 자체가 후단 채널 및 로켓 구조 라인에서 다시 퇴적될 수 있다. 부식으로 거칠어진 표면에 탄소 퇴적물이 쌓이기 시작하면 연속적으로 다시 퇴적물 자체가 표면 조도를 나쁘게 만들어 퇴적물이 쌓일 가능성을 높인다. 보통 케로신 연료와 구리의 부식은 발사체 및 비행체에서 설계되는 재생냉각채널 온도 범위에서 전반적으로 발생하나 실험 환경의 온도, 전체 연료 당 황 농도, 재생냉각 지속시간이 증가할수록 발생 정도가 증가한다[25]. 부식은 재생냉각채널 설계 관점에서 피해야 할 요소지만, 온도 관점에서는 불가피하기 때문에 일반적으로 다른 요소를 통해 부식을 피하고자 한다. 부식 또한 아래 절들에서 다시 다룰 것이다.

유사하게 탄화수소 연료를 이용한 재생냉각 시스템의 설계 시 열 교환 성능을 저해하는 침전물이 형성되는 것을 피해야 하므로, 연료로 사용되는 각각의 케로신 특성을 조사하여 설계 파손기준에 근접하지 않으려 한다. 코킹 현상이 활발해지기 시작하는 온도는 파손기준이 되고, '침탄한계온도(코킹한계온도, coking limit temperature)'라고 정의된다. 문헌들에 따라 조금씩 다르지만, 한국형발사체에서 사용하는 Jet A-1의 침탄한계온도는 약 600-650 K이다. 즉, 재생냉각채널의 구리합금 내벽 온도는 Jet A-1의 코킹 특성을 고려하여 최대 650 K 이하가 되도록 설계해야 함을 의미한다. 동시에 강도, 부식

등에서 냉각채널 재료 성능 또한 함께 복합적으로 고려하게 된다. 그리고 설계상 안전계수의 의미로 '침탄한계여유(coking margin)'를 사용하게 된다. 설계된 재생냉각채널의 설계온도가 코킹한계온도보다 얼마만큼 안전하게 낮은지, 또는 노즐 벽면 재료가 녹을 정도의 온도는 아닌지를 판단하는 간단한 안전지표이다. Table 21은 RP-1 케로신 연료에 대한 것으로 과거 연구한 문헌마다 침탄한계온도가 차이를 보여준다. 따라서 실제 냉각채널을 모사하는 유속, 온도, 압력, 케로신 종류에 따른 침탄한계온도 실험 데이터는 재생냉각채널 설계에 필수적임을 알 수 있다.

3.2 로켓과 스크램제트

액체로켓은 우주개발에 목적을 두고 현재로서 일회용적인 측면이 강한 발사체이다. 연료의 열안정성 관점에서 로켓은 매우 짧은 수명을 가지고 있음에도 설계 단계에서 일반 비행체보다 엄격한 기준을 가지고 있다. 이는 로켓이 매우 높은 열유속을 견뎌야하기 때문이다. 스크램제트(supersonic combustion ramjet, scramjet)는 대기권에서 마하(Mach) 5 이상의 매우 빠른 속도로 날 수 있는 비행체로서 국외에서는 군용 미사일 또는 정찰기로 개발 중이다. 로켓과는 달리 산화제를 싣고 운용되지 않아, 이론적으로 로켓보다 비추력이 2~4배 높다.

로켓과 스크램제트 둘 다 높은 추력을 생산하면서 발생하는 연소실의 열로부터 구조체를 보호하기 위해 재생냉각 시스템을 필요로 한다. 하지만 재생냉각채널에서 발생하는 코킹 현상을 바라보는 관점에는 차이가 있다. 우선 재생냉각채널의 열 교환 방식은 연료의 현열 변화(change of sensible enthalpy)와 화학 변화(change of chemical enthalpy)로 나눌 수 있다. 로켓은 높은 열유속을 견디는 과정에서 연소실 방향 재생냉각채널 벽면 온도 및 출구 연료 온도가 코킹한계온도를 넘지 않도록 설계된다. 이 경우 설계되는 재생냉각채널의 출구 최대 온도는 대략 350℃를 넘지 않으며, 침탄한계여유가 고려된 값이다. 이런 온도 범위에서는 연소실의 높은 열유속과 더불어 fouling, 그리고 앞서 설

Table 21. RP-1 Coking wall temperature limit [5].

Reference	Upper temperature limit, °C
Ziebland and Parkinson, 1971	425
Van Huff, 1972	450
Wagner and Shoji, 1975	340-370
Wheeler, 1977	315
Rosenberg and Gage, 1991	305
Cook and Quent meyer, 1980	315
Michel, 1983	490

명한 황과 관련한 부식 문제가 상대적으로 크다. 열유속이 높은 만큼 시간당 열전달량이 많고, 재생냉각채널을 지나는 연료는 단시간에 많은 에너지를 받아 코킹이 일어날 가능성이 크다. 때문에 애초에 코킹한계온도를 넘지 않도록 설계되는 것이다. 이때 액체로켓 재생냉각채널이 코킹한계온도 이하 온도 범위에 위치하기 때문에 주로 연료의 현열 변화를 이용한다고 볼 수 있다.

스크램제트는 대기권에서 흡입되는 공기가 램 효과와 경사 충격파를 통해 고온, 고압 상태가 된다. 연소실 입구의 공기부터 음속 이상이고, 압축기나 터빈 존재에 따른 재료 및 구조적 제약 없이 매우 고온의 유체를 사용할 수 있는 특성 때문에 연소를 거친 배기가스는 매우 빠른 속력을 가지고 배출되면서 연소실과 노즐 벽면에 매우 높은 온도를 전달하게 된다. 이러한 과정에서 스크램제트 재생냉각채널은 로켓보다 높은 고온(약 500°C 이상) 환경에 노출된다 [5,13,26]. 500°C 이상 환경에서는 노출된 연료 성분들의 열분해가 활발해지고, 이를 통해 생성되는 퇴적물과 관련한 문제가 상대적으로 크다. 효과적인 열 방출을 위해 구리를 사용하는 로켓과는 다르게 스크램제트는 고온을 견디기 위하여 구리보다 열전도도가 떨어지는 초내열합금 (superalloy)을 스크램제트의 냉각채널 재료로 사용한다. 그리고 전체적으로 냉각제는 코킹한계 이상의 온도에 노출되어 순환하게 된다. 이때 냉

각제의 현열 변화만으로는 냉각이 충분치 않아 환경에 맞는 냉각 용량을 확보하기 위하여 연료의 화학변화를 이용한다. 따라서 스크램제트를 대상으로 한 코킹 연구는 연료의 흡열반응 (endothermic reaction)에 관심을 가지고 있고, 고압, 고온 환경을 적절히 조성하여 흡열반응의 대표적인 예인 열분해를 이용하려 한다. 그리고 냉각제 역할을 하면서 흡열반응을 하는 탄화수소 연료를 EHF(endothermic hydrocarbon fuels)라고 논문에서 주로 지칭된다. 이러한 연구의 목적은 스크램제트의 설계 온도 범위에서 피할 수 없는 코킹 현상은 최소화하고, 흡열반응을 통한 효율적 냉각채널의 개발이다. 예로 음속 이상의 유동 속도를 가지고 있는 스크램제트는 연소실에서 점화 및 화염을 유지시키기 어렵다. 이때 흡열반응을 통한 엔탈피의 증가와 열분해되어 생성된 저분자 덕분에 증발성이 증가한 연료가 미립화가 용이해져 연소 문제 해결에 도움을 줄 수 있다. 열분해는 온도가 증가할수록 활발하고, 에틸렌과 수소와 같은 저분자가 많이 생성되는 경우 연소실에서 연료와 산화제의 혼합 및 연소에 도움을 주기 때문이다[27]. 그리고 산화에 의

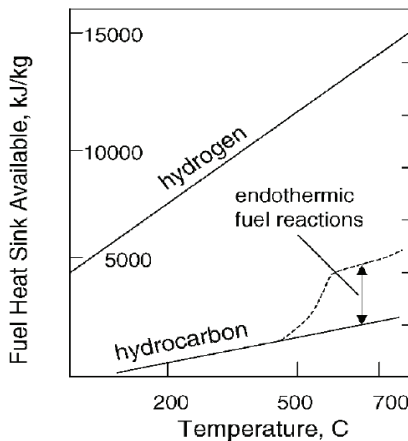


Fig. 6 Heat sink capability of LH₂ and hydrocarbons [5].

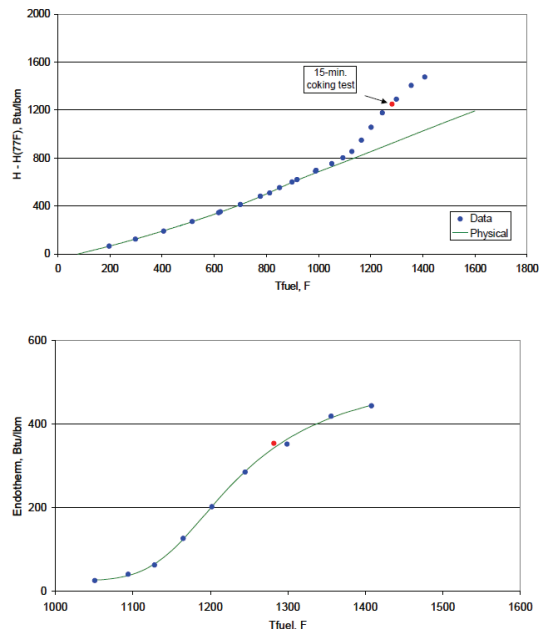


Fig. 7 Heat sink of JP 8+100 [13].

한 코킹 현상을 피하고자 1 ppm 이하로 산소 농도를 제한한 연료를 사용하거나, ASTM D3241과 같은 열 안정성을 위한 규격이 로켓과는 다르게 스크램제트에는 일부 존재한다[5].

탄화수소 연료가 고온 영역이 되면서 흡열반응을 하고, 증가하는 냉각 용량에 관해 Fig. 6과 7에 나타나 있다. Fig. 6에는 온도가 증가함에 따른 탄화수소 연료의 대략적인 냉각용량이 나타나 있으며, 약 500°C 이하 구간에서는 현열 변화에 의해 냉각용량이 점진적으로 증가함을 알 수 있다. 그리고 500°C 이상 구간에서는 현열뿐만 아니라 화학 변화도 추가되어 냉각용량이 급진적으로 증가하는 것을 알 수 있다. Huang 등 [13]은 스크램제트의 연료로 사용되는 JP-7, JP-8,

JP-8+100을 연구하였다. Fig. 7의 H-H는 Q_{SINK}/\dot{m} 을 의미하며 위부터 현열+흡열 냉각용량, 단순 흡열 냉각용량 순으로 JP-8+100의 온도 구간별 흡열반응에 따른 냉각 용량을 나타나 있다. 이를 통해 케로신의 흡열반응 시작 온도는 대략 500-600°C (1100 °F \approx 600°C) 이상 범위임을 알 수 있다.

코킹 실험에 대해 실험적 및 분석적으로 밝혀진 경향성과 유의미한 실험 결과가 있다. 일반적으로 연료의 속도가 증가할수록 냉각채널을 통과할 때 걸리는 체류시간은 감소한다. 대다수 로켓의 경우, 연료 속도가 증가하면 화학반응이 일어날 체류시간이 감소해 연료 속 용해된 산소가 일부만 소모되는 예상되는 결과를 보여준다. 반

Table 22. Comparison of aircraft and rocket cooling conditions [30].

	Aircraft heat exchangers/ fuel nozzles	Rocket regen. cooling channels
Typical max heat flux, BTU/in ² · sec	1	100
Required lifetime	2000 hrs (min)	300 sec/mission x 50 missions = 4 hours
Materials	Superalloys	Cu alloys
Incompatible materials	Cu, Cd, Zn, Pb	Cu incompatibility with S in fuel
Effect of dissolved oxygen	Oxygen removal below 1 ppm (from typically 70 ppm) dramatically reduces deposition	Little effect
Maximum deposition rates	JP-8:JP-7 \approx 140:1	JP-8:RP-1:JP-7 \approx 1:1:1
Maximum allowable deposit thickness	0.001" (considering flow reduction)	1x10 ⁻⁶ " (to avoid burn-through in copper)
Deposition mechanism	145-315°C: molecular growth through hydroperoxide chain mechanism with acceleration by polar heteroatomic impurities, over 480°C: pyrolytic fuel cracking leads to molecular growth through radical chain reactions	Similar but not sure
Specification	ASTM D3241	No

면 Edwards[5]에 따르면 일반 비행체 환경에서 같은 온도 기준 환경에서 용해된 산소가 거의 다 소모되는 반대 결과도 나타난다. 또한 RP-1 로켓연료 코킹 실험에서 산소 성분 제거 시 열 안정성에 대해 약간의 성능 상승이 확인된 반면, RP-1과 유사하게 산소가 제거되고 탈황된 JP-8+100 군 항공용 케로신 코킹 실험에서는 상당한 성능 상승이 발견되었다[28]. Zhong 등[29]은 스크램제트를 대상으로 RP-3 연료의 열전달 특성을 연구한 결과 초임계 압력에서 온도와 압력이 증가할수록 대류 열전달 계수가 높아짐을 Re 수와 Nu 수를 통해 설명하였다. 유사하게 Bates 등[30]은 로켓 연료의 열전달 특성을 연구하고 온도와 압력에 따라 대류 열전달 계수가 높아지는 것을 연구했다. 추가로 로켓의 경우 노즐목 형상에 의해 열유속이 더욱 증가함을 설명하였다. 비행체와 로켓에서 사용되는 재생냉각채널 간의 환경 차이에 대해 Table 22에 설명되어 있다.

3.3 재생냉각채널과 연료의 온도, 압력 범위

물처럼 주변 자연환경에서 존재하고 관찰 가능한 물질들은 온도 및 압력에 따라 그 성질이 달라진다. 예로 물, 질소, 수소와 같은 순물질의 대표적 물성을 수치화한 것으로 끓는점, 녹는점,

인화점 등을 정의할 수 있다. 마찬가지로 고속비행체용 항공유나 로켓용 추진제들도 온도 및 압력에 따라 물리적, 화학적 성질이 달라진다. 그러나 여러 탄화수소의 혼합물인 케로신 연료는 임의의 압력에서 단 하나의 끓는점이 정의되지 않는다. 현열 변화와 잠열 변화가 같이 발생하는 끓는 현상이 발생하기 때문에 온도 범위를 가지게 되고, 순물질처럼 온도(T)-엔트로피(S), 온도(T)-압력(P) 등의 선도 그래프를 정확히 그릴 수 없다. 때문에 앞서 설명한 연료 특성 분석의 일환으로, 하나의 물리량 지표를 기준 삼아 나머지 변수의 경향성을 파악하기 위한 실험 및 연구가 필요하다.

특히 재생냉각채널 및 코킹 현상과 관련한 연료 상태 데이터를 구함에 있어 온도 또는 압력이 대표적인 기준지표라 할 수 있다. 예로 액체 로켓 연료의 물성치 정보를 얻기 위해 온도와 압력에 따른 열전도 계수, 밀도, 점성력, 비열, 상변화 범위 등에 대해 연구되었다[15,24]. 이들은 실제 상황에서 발생할 수 있는 연료의 불안정성 및 물성치 변화를 예측하고자 대리 연료 모델을 세우고 실제 연료 실험 데이터와 비교하였다. 이에 관련하여 Fig. 8, 9에 나타나 있다. Fig. 8은 한국형발사체에서 사용하는 Jet A-1과

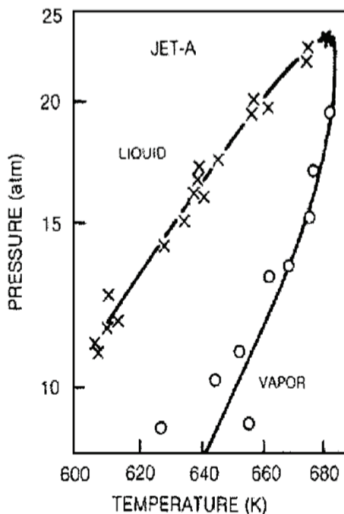


Fig. 8 Phase diagram modeling for Jet A [15].

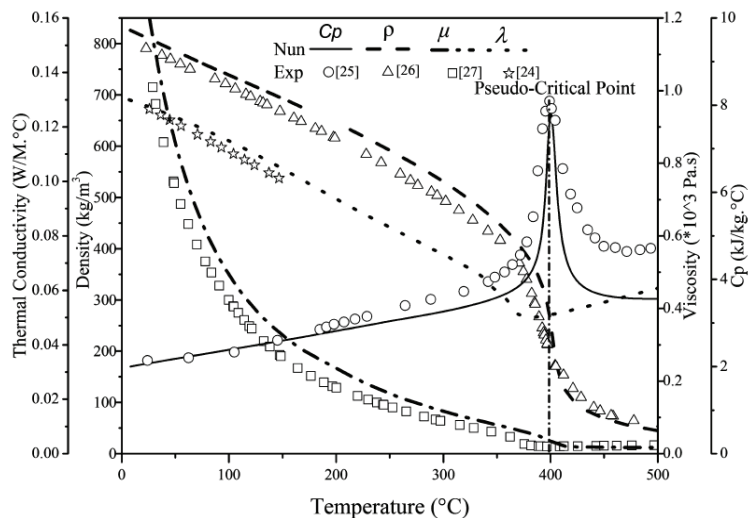


Fig. 9 Comparison of experimental and simulated RP-3 thermal properties [24].

물리적 성질이 유사한 Jet A에 대한 것이다. *은 임계점(critical point), x는 끓는점, °는 기화점(또는 이슬점, dew point)을 나타내며 실험을 통해 측정된 값이다. 실선은 모델링을 통한 예측선이다. 표를 통해 대략 Jet A의 임계점이 대략 23 atm(≈ 2.3 MPa), 680 K($\approx 400^\circ\text{C}$)임을 알 수 있다. 물론 이는 앞서 설명했듯 정확한 선도 그래프는 아니다. 다만 혼합물도 전 압력, 온도 범위에서 순물질과 비슷한 경향성을 가지며 변화한다. 만약 모델링을 통하여 실제 실험값과 오차가 크지 않는 범위 내로 선도를 그려낼 수 있다면, 연료의 물성치 변화를 어느 정도 예측할 수 있다는 점에서 의의가 있다. 유사하게 Fig. 9에는 3 MPa, 초임계 압력상태의 RP-3 연료 물성치가 나타나 있다. 각각의 실선 및 점선들은 대리 모델을 통한 예측값이고, 점선은 실제 실험을 통해 측정된 값이다.

전반적으로 케로신 계열에 포함되는 탄화수소 연료들의 임계압력은 대략 2~2.5 MPa 정도 범위에 분포해 있다. 제트 연료들의 임계온도는 대략 370~400 $^\circ\text{C}$ 에 분포한다[9]. 몇몇 문헌들에 따른 연료들의 임계압력 및 온도를 Table 23에 정리하였다.

냉각제가 통과하는 재생냉각채널은 반드시 임계압력 이상이 되도록 설계된다. 예로 마하 6 정도의 스크램제트는 재생냉각채널에서 3-7 MPa의 압력 범위를 가져 케로신 임계압력보다 높은 상태가 유지된다[9,27,29]. 그리고 마하 8 정도의 스크램제트에서 연료 온도는 750 $^\circ\text{C}$ 에 도달하며, 3.5 MJ/kg의 냉각 용량을 제공한다[34]. 이러한 설계 이유는 크게 2가지로 설명할 수 있다. 첫

째, 연소실과 노즐 벽면에 위치한 냉각채널을 통과한 냉각제 연료는 분사기에 도달한 후 연소실에서 연소가 된다. 연소효율을 증가시키기 위해 연료와 산화제의 혼합, 연료의 미립화/증발 특성이 매우 중요하다. 이는 분사기의 높은 분사 압력을 통해 달성할 수 있으며, 분사 압력의 증가는 연료라인 시스템 자체에서 차압이 커져야 함을 의미한다. 때문에 연료 라인 시스템의 일부분인 재생냉각채널 또한 압력이 높게 된다. 둘째, 모든 물질은 임계압력 이하에서 온도에 따라 상변화가 일어난다. 재생냉각채널에서 임계압력 이하 조건으로 연료가 통과할 때 상변화가 발생하게 되어 끓는 현상이 발생하게 되면 기포가 발생된다. 이러한 기포는 액상보다 밀도가 낮기 때문에 표면으로 떠오르게 되고, 냉각채널의 경우 벽면에서 얇은 기체층을 형성하게 된다. 기체는 액체보다 매우 열전달 성능이 떨어지기 때문에 기체층이 형성되어 있는 곳은 국부적으로 열이 방출되지 못하게 된다[32]. 결과적으로 열을 방출하지 못한 부위는 파손되어 엔진의 수명을 줄일 수 있다. 이러한 문제는 재생냉각채널을 임계압력 이상으로 유지하는 경우 해결될 수 있다.

임계점 이하에서 증기압 곡선(vapor pressure curve)으로 그려지고, 흔히 끓음 또는 비등으로 표현하는 것이 skin 또는 surface boiling이다. 반면, 임계점 이상 구간에서는 기체와 액체 관계처럼 뚜렷한 상변화는 더 이상 존재하지 않는다. 대신 명확한 형태 없이 균질하고 연속적인 상태를 가지는 초임계 유체만이 존재한다. 상변화를 초임계 영역까지 확장하게 되면, 끓는 현상에 대한 상변화선(boiling line)은 gas-like, liquid-like

Table 23. Critical temperature and pressure of various hydrocarbon fuels.

	JP-5	JP-7	JP-8	Jet A, Jet A-1	RP-3	RP-1	T(S)-1	Methane
Critical $T, ^\circ\text{C}$	399[6,15], 382-415[31]	399[6,15]	410[6,15], 370-405[31]	410[6,15]	372.5 [22,32]	410[6,15], 389[18]	385[18]	-83.2[18]
Critical P, MPa	2[6,15], 1.93-2[42]	2.1[6,15]	2.34[6,15], 1.9-2.4[31]	2.34[6,15], 2.2 [33]	2.39[22], 2.3[32], 2.2[29]	2.17 [6,15,18]	1.82[18]	4.6[18]

라는 성질에 따라 2가지로 나눌 수 있다[35-37]. 이는 용어 그대로 초임계 유체이지만 성질이 기체 또는 액체에 좀 더 유사한 정도를 뜻한다. 이러한 정의는 혼합물인 케로신 연료에도 적용될 수 있다. 압력과 온도에 따라 임의의 물질 변화를 나타내는 계상상태(상평형 그림, phase state diagram)에서 초임계 유체이면서 성질 변화가 발생하고 교차하는 지점을 'pseudo boiling point'라 한다. 그리고 이러한 지점들을 모아 증기압 곡선으로부터 초임계 영역으로 그린 연장선을 'pseudo boiling line(pseudo critical point)' 또는 'Widom line'이라 부른다[38]. 일종의 상변화 천이 구역으로 볼 수 있는 pseudo boiling line 구역은 다음과 같은 특징을 가지고 있다. 일정한 초임계압력 상태에서 온도를 올리며 물성을 측정하는 경우, Fig. 9처럼 독특한 현상을 그리게 된다. 대표적으로 정압비열(C_p)은 임계온도 근처의 짧은 온도 구간에서 급격히 상승했다가 감소하며, 밀도(ρ)는 천천히 감소하다 임계온도 근처에서 급격히 감소하게 된다. 이러한 경향성은 임계온도와 임계압력에 매우 근접할수록 뚜렷하고, 온도와 압력이 증가하면서 급격한 변화는 점차 사라진다. 때문에 pseudo boiling point는 정압비열 값이 가장 높은 곳으로 정의되기도 한다. 이에 대한 예시가 Fig. 10에 나타나 있으며, 비록 수치적으로는 차이가 있으나 순물질과 혼합물의 구분 없이 전체적인 경향성은 유사하다[39]. 또한 pseudo boiling point는 압력이 증가하면서 온도도 증가한 곳에 위치하며, 초임계 구간으로 올라갈수록 더 이상 정확한 위치(C_p 의 최댓값 위치)를 지정할 수 없어 천이 영역 구간이 넓게 형성되는 경향성을 보여준다. Fig. 10(a)에서 압력과 온도가 증가함에 따라 곡선의 꼭짓점이 완만해지는 것을 통해 확인할 수 있다. 이에 대한 액체, 기체, 초임계 상태에 관한 상평형도가 Fig. 11에 나타나 있는데, pseudo boiling line이 온도와 압력이 증가함에 따라 선이 아니라 구역으로 변하는 것을 알 수 있다. 여기서 T_r 는 T/T_{cr} , P_r 는 P/P_{cr} 이다. Fig. 11의 (1)의 왼쪽 부분은 액체에서 기체로 상변화가 발생하는 증기압 곡선이 나타나 있다. 이 경우 앞서 언급한 제

생냉각채널이 임계압력 이하일 때 상변화에 의한 기포 문제가 발생하는 구간이다. (2), (3)은 임계압력 이상에서 온도가 증가하더라도 뚜렷한 상변화 혹은 비열의 감소 없이 pseudo boiling line 영역을 지나가는 경우이다. 재생냉각채널 설계 목적에 따라 약 300°C(액체로켓의 범위)까지 상대적 저온 구간에서부터 약 750°C(스크램제트 범위) 고온 구간까지 케로신은 다양한 온도 변화를 겪을 수 있다. 그리고 두 경우 모두 임계압력 이상 환경이기 때문에 온도 구간 사이에는 케로신의 pseudo boiling line이 존재한다[9]. 결론적으로 액체로켓의 경우 임계압력 이상에서 냉각제는 압축액(compressed fluid) 상태이며 초임계유체의 유동 특성을 가진다[34]. 비록 온도에 따라 물질이 단일 상으로(liquid-like에서 gas-like로 바뀌기 때문에) 유지되지 않지만, 고압일수록(임계점 근처를 제외하고) 열 교환 성능

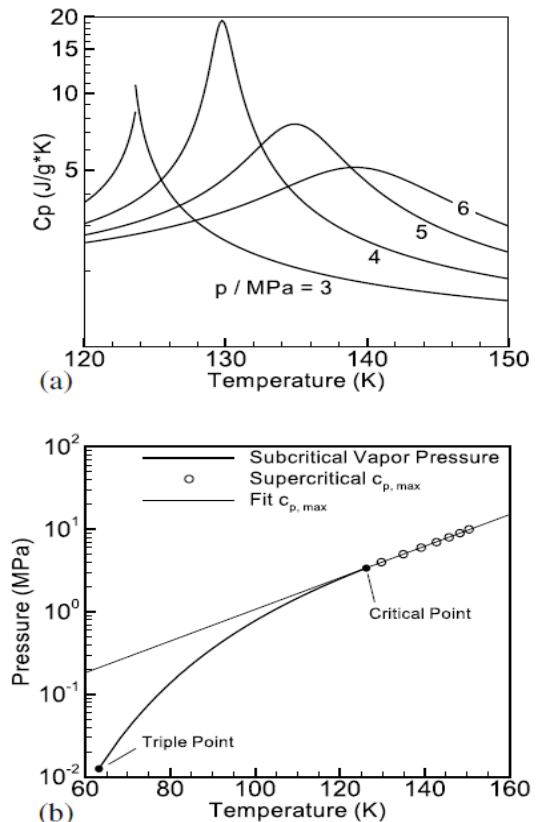


Fig. 10 Example of nitrogen pseudo-boiling line [38].

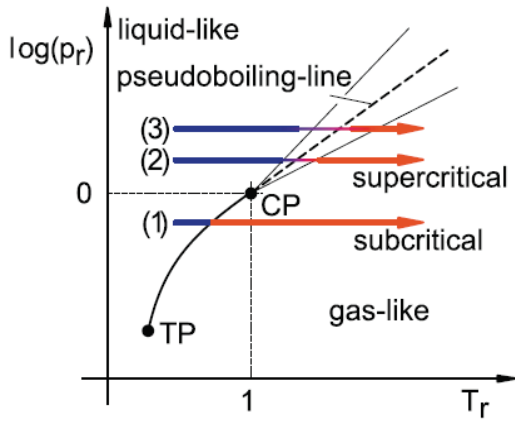


Fig. 11 Phase diagrams for subcritical and supercritical state [38].

에 크게 문제가 되지 않는 점을 이용하여 재생 냉각채널은 반드시 임계압력 이상이 되도록 설계한다. Fig. 12에 압력에 따른 벽면 온도와 연료 온도 차이가 나타나 있다. 여기서 G는 질량 유속이다. 임계압력에 가까울수록 열 교환 특성에 불안정성이 생성됨을 알 수 있다.

연소실 압력 상승은 엔진의 효율과 추력을 증가시킨다. 하지만 연소실 압력이 증가하면 연소실 및 노즐 벽면에 전달되는 열량이 증가한다. 이는 벽면으로의 열전달 계수가 연소실 압력(P), $P^{0.8}$ 에 비례하기 때문이다[6,30]. 이러한 경향성은 Fig. 13, 14에서 확인할 수 있다. 아래에 위치한 띠 모양 구역은 케로신을 추진제로 사용한 로켓들의 분포이며, 위쪽 구역은 수소를 추진제로 사용한 로켓들의 분포이다.

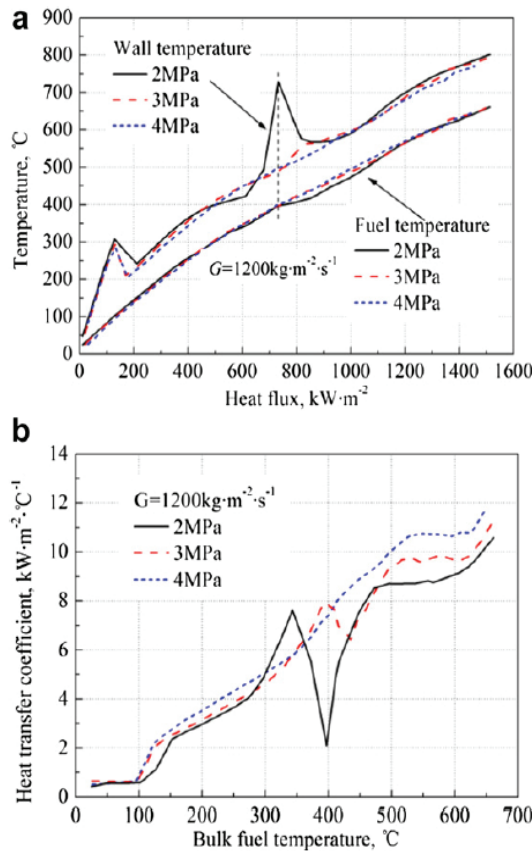


Fig. 12 Heat-transfer behavior at average molecular $C_{11.9}H_{23.4}$ fuel up to $600^{\circ}C$ for different pressures [34].

3.4 재생냉각채널과 퇴적현상

실제 냉각채널 벽면의 온도 및 연료 온도는

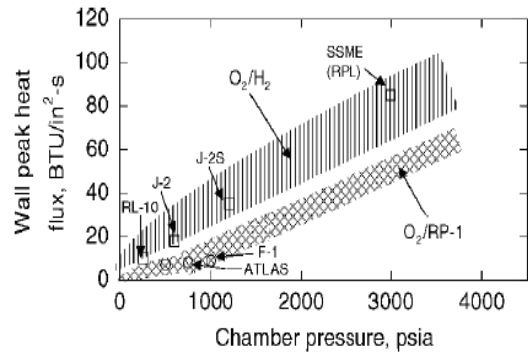


Fig. 13 Wall heat flux and pressure [5].

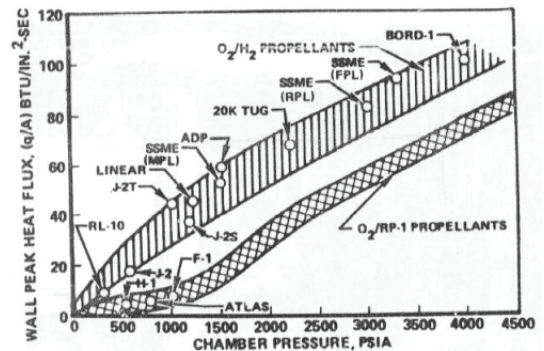


Fig. 14 Wall heat flux and pressure [30].

열유속이 일정하더라도 벽면 자체의 열 저항 때문에 점진적으로 올라간다. 앞서 설명한 좁은 의미의 코킹 퇴적물의 열전도도는 0.12 W/m·K (구리 360 W/m·K, 초내열합금 22.5 W/m·K)로 매우 작다[5]. 때문에 코킹 퇴적물은 매우 얇더라도 단열층을 형성할 수 있고, 벽면 온도를 증가시키는 또 다른 원인이 된다. 특히 열유속이 높은 액체로켓에서는 급격한 국부적 온도 상승의 원인이 되어 다른 일반 비행체보다 더 작은 퇴적 두께만 견딜 수 있다.

코킹 퇴적물인 끈적거리는 물질(gums) 및 고체(cokes)는 황과 다른 기타 금속 입자와 같은 연료에 용해된 헤테로 원자(유기화합물에서 탄소와 수소를 제외한 원자, heteroatomic species) 때문에 퇴적 현상에 대한 메커니즘을 이해하기가 어렵다. 재생냉각채널에서 넓은 의미의 코킹 현상이 연구됨에 따라 fouling과 부식도 포함하여 코킹 퇴적물에 대한 세부적 개념들을 통해, 코킹 형성 과정 및 퇴적 현상을 좀 더 구체적으로 살펴보고자 한다.

3.4.1 산화

금속의 산화는 부식을 포함하기 때문에 여기서 언급하는 산화는 연료에 포함되어 있는 성분들의 산화만을 의미한다. Fig. 15에 왼쪽에서 오른쪽으로 연료 유동이 형성되어 있고, 점진적으로 연료의 온도가 증가하는 상황이 나타나 있다.

R은 알케인(C_nH_{2n+2})에서 수소 원자가 하나 없는 알킬기(alkyl group)를 나타낸다. 앞서 2.3절에서 설명한 메틸기가 메탄(CH_4)에서 수소가 하나 빠져 유리기의 하나인 알킬기가 되는 대표적 예시이다. R·은 유리기 중 화학반응 과정에 잠깐 생성되는 중간체를 뜻한다[40]. PAH는 poly aromatic hydrocarbons이다. Edwards[5]와 Pei 등[24]에 의하면, 연료의 온도가 상승하는 경우 저온 구간(약 400-450°C 이하)에서 산화 반응이 활발하다. 연료에 용해된 산소가 재생냉각채널을 통과하면서 열에 노출되고 탄화수소와 함께 반응하게 된다. 산화 반응은 산소가 전부 소비될 때까지 이루어지며 생성물인 과산화물(peroxide)이 퇴적되는 fouling이 발생한다. 그 후 온도가 더욱 상승하여 침탄한계온도 지점까지 도달하게 되면, 연료의 열분해가 점진적으로 시작된다. 그리고 침탄한계온도 이상의 고온 구간(약 500-550°C 이상)에 진입하게 되면 활발해진 열분해로 인해 만들어진 탄소 과잉물이 다시 퇴적되는 코킹 현상이 발생한다.

산화는 온도에 크게 의존적이면서 전 온도 구간에서 발생할 수 있다. 그러나 재생냉각채널 환경에서 냉각제는 열을 흡수할 때 앞서 저온 구간을 통과하면서 산화가 많이 발생하여 고온 구간에서는 거의 발생하지 않는 것이 특징이다. 이는 일반적으로 150°C 기준에서 연료에 용해된 대략 70 ppm의 산소를 사용하는 데 1시간이 걸

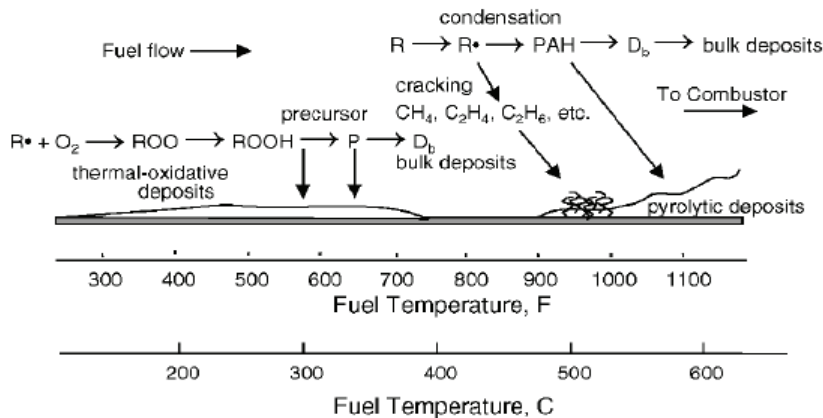


Fig. 15 Fuel deposition situations [5].

리지만, 260℃ 기준에서는 수 초(약 1초)면 충분하다는 사실에 기인한다[5]. 따라서 실제 재생냉각채널에서 산화된 퇴적물은 재생냉각채널 전단 부분에서 주로 생성되어 연료 흐름을 따라 퇴적된다. 그러나 일반적인 예상과는 다르게 산화물 퇴적 자체는 냉각제의 체류 시간, 속도에 상대적으로 덜 민감한 것으로 조사되었으며, 현재까지는 연료에 용해된 산소량과 온도가 산화물 퇴적률에 확실히 영향을 주는 것으로 파악된다 [5,22,24]. 또한 고온 영역 열분해 코킹 성분 분석 시 산소, 황, 질소, 기타 용해된 금속 물질 성

분들이 검출되는데, 이는 저온 구간에서 퇴적된 산화물이 기반 역할을 하기 때문이다[24].

추가로 산화 및 코킹으로 인한 퇴적 메커니즘을 설명하기 위하여 Fig. 16에 다음과 같은 Taylor mechanism이 나타나 있다. 간단히 설명하면, 열 교환 초기 산화로 인해 생성되는 산화물은 화학반응이 짧기 때문에 산소 성분 비율이 낮으며 생성물 자체가 많지 않다. 그리고 일부는 연료에 다시 용해가 가능하다. 산화가 더욱 진행됨에 따라 산소 성분 비율이 높아지고, 단단한 산화물이 되어 연료에 다시 용해되지 못하는 상

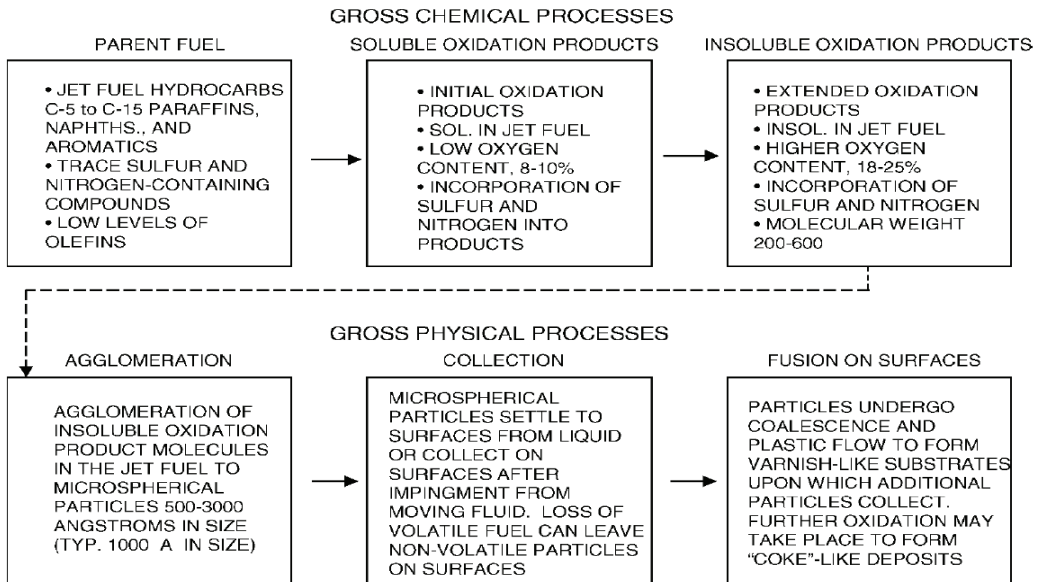
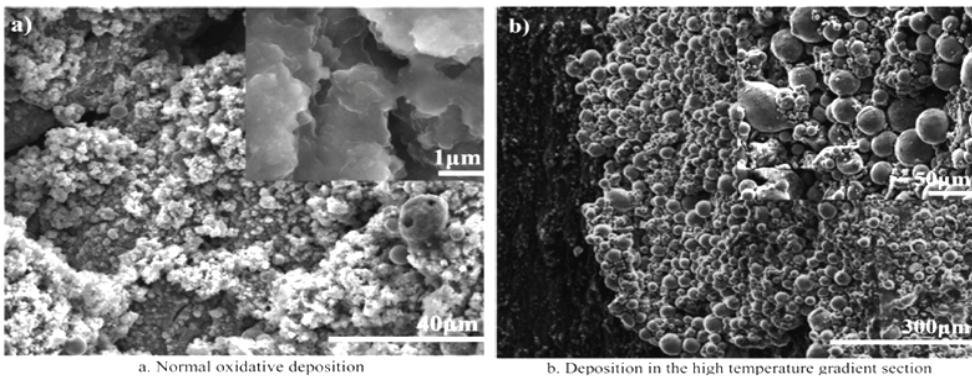


Fig. 16 Taylor mechanism for fuel thermal-oxidative instability [5].



a. Normal oxidative deposition b. Deposition in the high temperature gradient section

Fig. 17 SEM micrographs of the inner surface deposition [24].

태가 된다. 화학반응에 따라 여러 원소 성분의 복합체(agglomeration)가 된 산화물은 연료 유동을 따라 흐르다 벽면에 부착되거나 계속 흘러간다. 부착된 산화물은 말 그대로 퇴적물이 되며 기질(결합조직의 기본 물질)이 된다. 산화와 관련하여 더 부드러운 표면은 유도 시간(화학반응이 시작되기 위해 필요한 시간, induction time)을 늘려주는 경향을 보여주어 실험 초기에는 표면에서의 퇴적물이 낮고 전반적으로 깨끗하다 [5]. 또한 탈산소화된 연료는 fouling 감소에 매우 효과적이다. 그러나 온도가 증가하면서 깨끗한 내부 표면이 다른 퇴적반응을 수월하게 만들기 때문에 결과적으로 열분해 퇴적물이 증가한다는 견해도 있다[5]. 이러한 경향성은 단일 탄화수소 물질일 경우 뚜렷하다고 한다. Fig. 17에 SEM(scanning electron microscope)으로 측정된 산화 퇴적물이 나타나 있다. 이를 통해 산화 퇴적물은 확실한 형태가 없이(amorphous), 털 문치가 모여 있는 모양(flocculent)을 가지고 있음을 알 수 있다.

3.4.2 부식

냉각채널의 내피는 재료의 무게와 강도, 그리고 열전도도를 고려하여 구리를 많이 사용한다. 하지만 구리 성분은 강(steel)에 비하여 부식 현상을 동반한 코킹을 유발하는 것으로 알려져 있다. 여기서 언급되는 ‘황’은 단순 황 원자뿐만 아

니라 황화수소(H₂S, hydrogen sulfide), 싸이올(SH-, thiol 또는 mercaptan), 유리 황(free sulfur)을 모두 포함한다. 황은 가공되기 전 원유에 평균적으로 질량 기준 0.1-6% 정도를 차지하고 있다. 이러한 원유 속 황 성분은 연소과정에서 산소랑 결합하여 이산화황(SO₂, sulfur dioxide)을 만드는 것이 일반적이다. 구리가 황과 반응하는 금속 촉매반응 및 이로 인한 생성물(catalytic product)은 벽의 부식을 유발한다. 예로 메르캅탄으로 자주 불리는 메탄싸이올(CH₃SH, methanethiol 또는 methyl mercaptan), 황화수소, 황화카보닐(COS, carbonyl sulfide), 황화구리 등의 화합물 형태로 채널 내에 쌓이거나 벽면을 부식시킨다. 부식된 표면 형상들이 Fig. 18, 19에 나타나 있다. 이러한 화합물들로 인해 부식된 벽면이 연료 유동에 의해 파편 형태로 떨어지는 현상(flaking)이 발생할 수 있다. 부식물이 벽면에 계속 집착되어 있거나, 떨어져 표면 조도를 더욱 거칠게 만들어 후단 연료라인에서 다시 쌓이는 등의 경로를 통해 퇴적 과정의 시발점을 제공한다[21,25]. 이러한 과정의 모식도가 Fig. 20에 나타나 있다. a)는 황화수소가 벽면을 부식시키는 것이고, b)는 부식물이 표면에 붙어 있는 것이며, c)는 부식물이 떨어져 나간 후 거칠어진 표면을 표현한 것이다. 이와 같은 과정을 통해 연료에 황 성분이 많아질수록 퇴적 현상과 부식 현상이 동시에 증가하는 현상을 보이며, 산

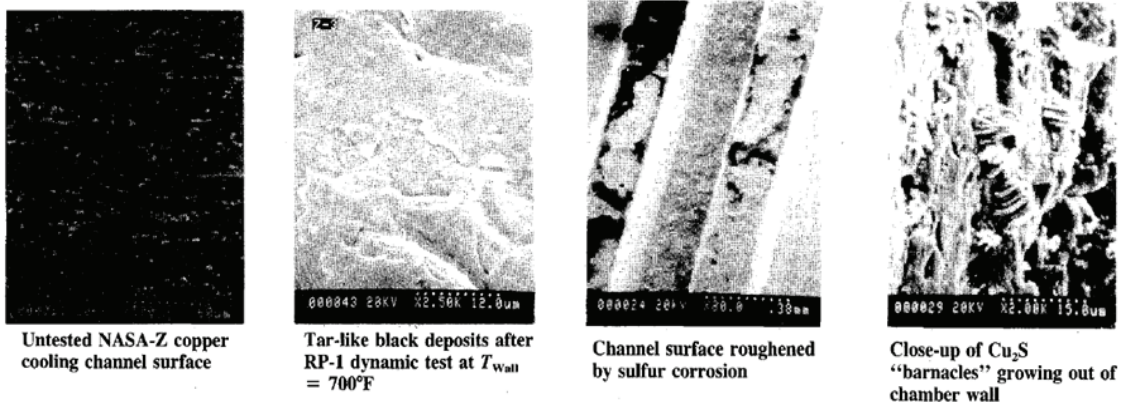


Fig. 18 SEM micrographs of copper cooling channel for RP-1 corrosion [25].

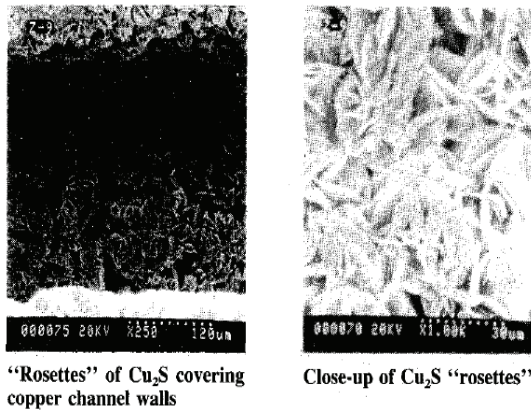


Fig. 19 SEM micrographs of copper cooling channel for methane corrosion [25].

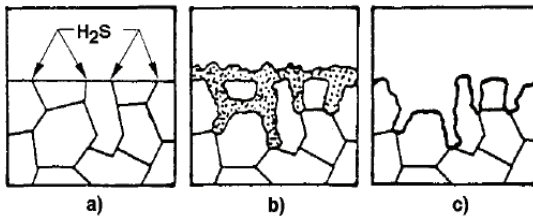


Fig. 20 Sulfur-copper corrosion scheme [25].

화와 같이 부식은 전 온도 구간에서 발생한다. 따라서 안전에 민감하고 커다란 비용이 투자되는 로켓 분야에서는 RP-1, RP-2, RG-1과 같은 연료를 사용하며, 이들 연료는 더욱 좁은 밀도 허용범위와 황이 적게 포함되도록 성분 한계가 적용돼 있다.

3.4.3 열분해

500°C 이상의 고온 구간에서부터 연료가 가지고 있는 유기화합물들이 충분한 열에너지를 공급받게 된다. 이때 유기화합물은 화학반응을 위해 에너지를 흡수하게 되고 이 과정에서 흡열반응을 하게 된다. 그리고 흡열반응을 하는 연료는 보통 스크램제트 재생냉각채널 설계상 초임계 유체이다. 초임계 상태에서의 화학반응은 임계압력 이하 조건의 상온 영역과 극적인 차이를 가지고 있어 이에 대한 이해가 필요하다. 영역 간 차이는 초임계유체가 액체와 같은 밀도, 기체와

같은 점성, 고체 물질에 대한 높은 용해성을 가지고 있다는 것에 기인한다[9].

특히 스크램제트와 같은 고속비행체의 관심 분야인 흡열반응은 탈수소반응(dehydrogenation), 열분해(pyrolysis 또는 thermal cracking), 수증기 개질(steam reforming) 등의 화학반응과 동반되어 발생하며, 모두 재생냉각채널에서 발생하는 화학반응이다[5]. Jet A-1과 유사한 RP-3 연료는 침탄한계온도 650 K과 별개로 약 800 K에서부터 활발한 열분해가 시작된다[27]. 물론 800 K 이전 온도 구간에서 열분해가 전혀 발생하지 않는다는 뜻이 아니다. 전반적으로 탄화수소 연료의 열분해 시작 온도는 480-540°C로 알려져 있다 [9].

열분해에 관해 다음과 같이 조금 더 자세하게 설명할 수 있다. 탄소 C-C 결합을 끊기에 충분치 않은, 낮은 온도 구간에서 분자의 재배열과 산화 과정의 일부분으로 물(H₂O)이 생성되는 축합반응이 발생하나 활발하지 않다. 탄소결합을 끊기에 충분한 온도 구간에서는 탈수소화, 고리화(cyclisation), 이성질화(isomerization), 축합, 분열(cracking) 반응 등이 발생하며, 퇴적물 생성에 있어 방향족 성분이 크게 영향을 미친다[5,20]. 고리화는 방향족의 기본 물질인 벤젠고리를 기초로 고리가 점진적으로 추가되는 반응을 말한다. 축합 반응은 두 개의 분자가 결합하는 과정에서 저분자가 빠져나가며 합쳐지는 반응을 말한다. 고리화와 축합 반응은 정의로부터 열분해라는 용어와 맞지 않는 것처럼 보일 수 있으나, 중간과정에서 열에너지를 통한 분자의 분열 반응을 선행하고 결론적으로 고분자 반응(polymerization, 중합 반응)과 연결된다는 점에서 열분해에 포함한다. 분열 반응은 고분자 유기물이 열에너지를 이용해 탄소 결합이 끊어지며 저분자 유기물이 되는 것을 말한다.

열분해는 유기기 연쇄 과정(free radical chain mechanism)을 통해 진행된다. 화학변화 중간 과정에서 분해되지 않고 매개 물질로 작용하는 기(라디칼, radical)는 주로 C-C 결합 분열을 통해 기체상으로 만들어지며, 탈수소화 과정과 β-분열(β-scission)을 통해 전달되고 다른 라디칼이 생

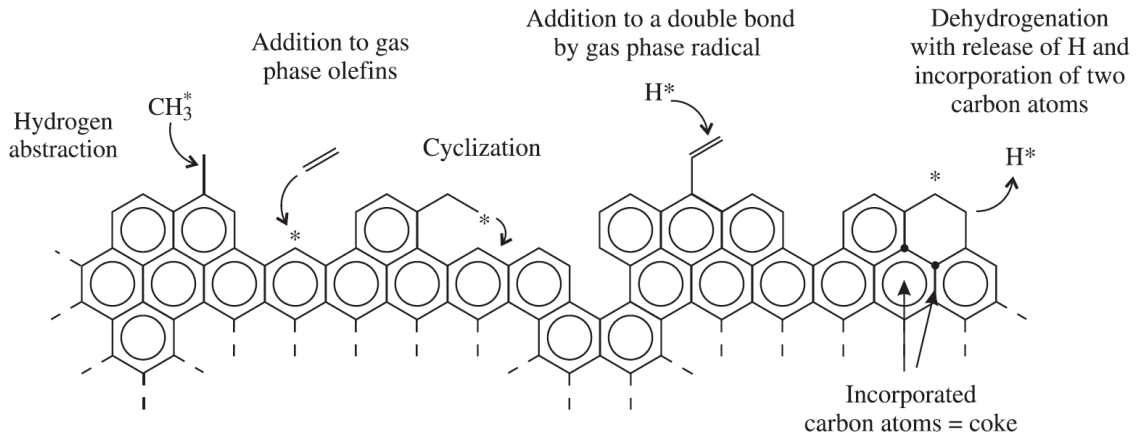


Fig. 21 Radical elementary reaction steps leading to coke growth [41].

성되게 유도한다[26,41]. β-분열은 열분해 과정에서 중요한 과정 중 하나로, C-C 또는 C-H 결합 분열에 라디칼이 관여할 때 탄소와 수소의 저분자(주로 CH₃ 메틸기)를 만들어 분자에서 내보내고 인근 탄소 단일결합을 이중결합으로 만들어 올레핀을 만드는 화학반응이다[42]. 그리고 이렇게 라디칼의 전파와 분자의 분해가 이루어지는 과정에서 생성되는 저분자 부산물들이 탄소 과잉의 기본적인 코킹 퇴적물을 형성하고, 벽면에서 부착되어 코킹 퇴적물 성장의 기초가 된다.

Fig. 21에 열분해로 인해 퇴적물이 면적을 넓히며 성장해 가는 것이 표현되어 있다. Fig. 22, 23

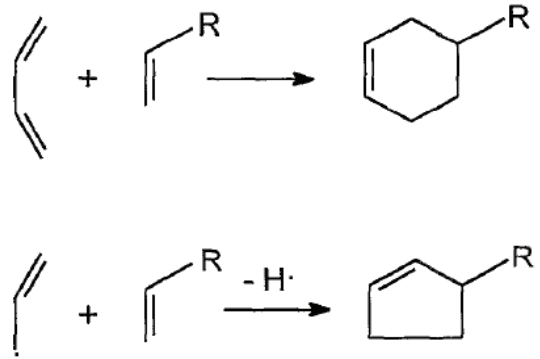


Fig. 22 Formation of five and six member ring [44].

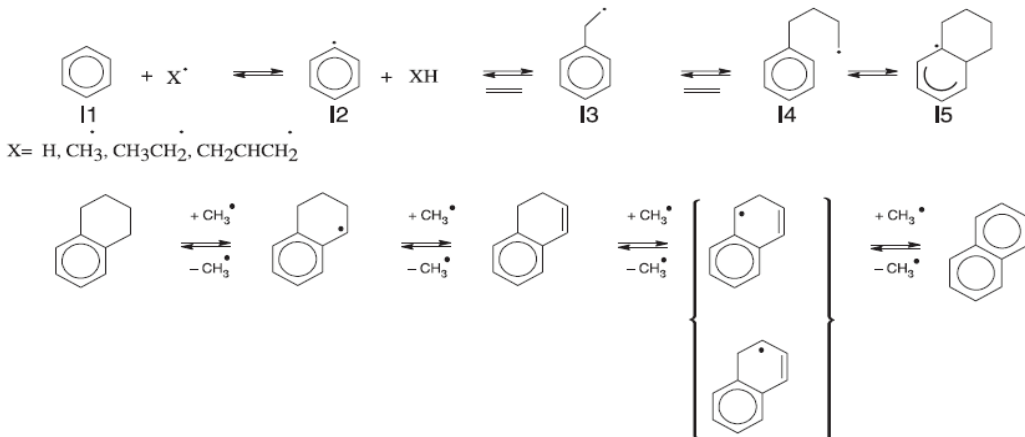


Fig. 23 Reaction route starting from benzene to naphthalene for coking cyclization [41].

에 벤젠에서 시작되는 고리화 과정이 설명되어 있다. 처음 고온 영역에서 열분해가 시작되고 결과로 탈수소화 반응과 β-분열로 인해 H⁺(H^{*}, 수소 라디칼), 올레핀 그리고 CH₃가 생성되고 연

속적으로 열분해가 가속된다[26]. 그리고 이러한 저분자 부산물이 벤젠고리 일부에 대체되거나 결합하며 다른 분자의 열분해에 관여한다. Edwards[9]에 의하면 파라핀 계열과 비슷하게 안정성이 높은 물질로 알려진 나프텐(사이클로파라핀)은 파라핀 계열보다 50% 이상 더 코킹 발생률이 높다고 한다. 또한 예상과 달리 에틸렌(C₂H₄)은 코킹현상에 대한 경향성이 그리 높지 않다. 정확히 말하자면, 연료 열분해 과정에서 올레핀 계열 중 사이클로 펜텐(cyclo-pentene), 사이클로 펜타디엔(cyclo-pentadiene)이 코킹 현상에 많은 비중을 차지하고 있다. 또한 탄소 간 삼중결합을 가지고 있는 알카인 계열도 마찬가지로 열분해를 통한 코킹 경향성이 높다. 분자 간 코킹 경향성을 비교할 경우, 반응성이 큰 것부터 나프탈렌류 파생물(벤젠고리 2개), 벤젠류 파생물(벤젠고리 1개), 알켄, 사이클로파라핀, 파라핀 순으로 나타난다[9].

고리화는 대부분 벤젠고리에 메틸기가 붙은 톨루엔과 벤젠 C-H 부분을 올레핀이 대체하는 것을 시작으로 수소 라디칼과 결합하면서 진행된다. 고리화로 인해 벤젠고리는 나프탈렌으로 고분자화 되고, 커진 고분자 방향족 결합체는 연쇄적으로 분자구조를 키우기 위하여 중심 물질인 탄소를 필요로 한다. 따라서 결과적으로 방향족 결합체를 바탕으로 한 탄소 과잉물이 생성된다[41-44]. 열분해에 의해 벤젠에서부터 고리화가 진행된 고분자들의 예시가 Fig. 24에 나타나 있다. SEM을 이용해 열분해 코킹 퇴적물을 관찰한 사진은 Fig. 25에 나타나 있다. Fig. 25은 (a), (b), (c), (d) 순서로 750℃ 기준, 0.7, 1.5, 3.5, 6

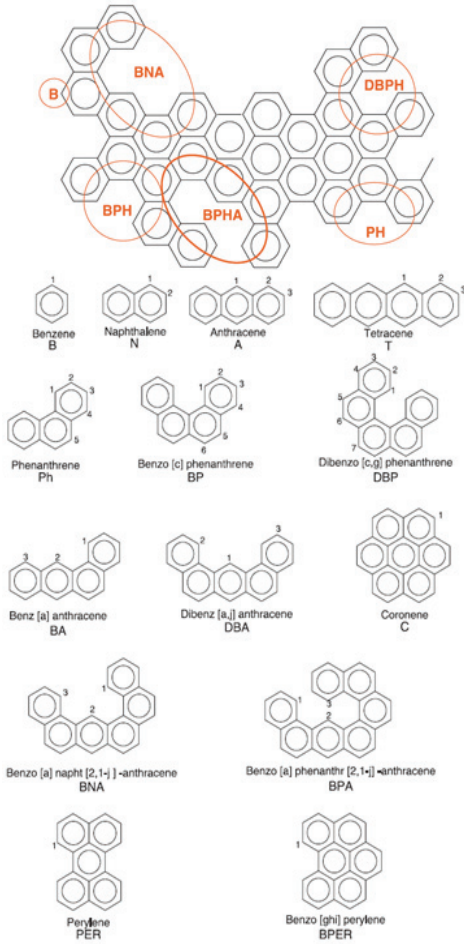


Fig. 24 Polyaromatic hydrocarbons dataset [41].

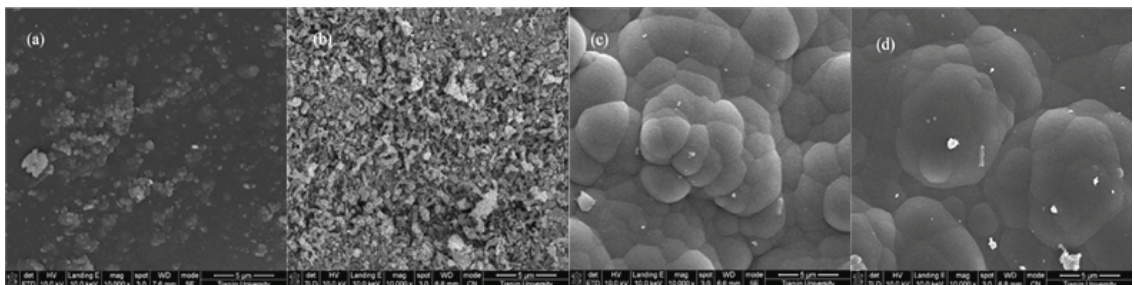


Fig. 25 Surface SEM images of pyrolysis coke deposition at the outlet reactor tube at 750℃ [26].

MPa 압력 조건에서 나타난 코킹 퇴적물이다. 압력이 증가할수록 작고 오밀조밀한 섬유 모양(filamentous)에서 크고 구름과 같은 무정형(amorphous)으로 변하는 것을 알 수 있다.

재냉각채널에서 열분해 코킹 현상에 대해 다음과 같은 경향성이 있다. 연료의 흡열반응에서 탈수소화로부터 생산된 수소와 분열로부터 생산된 저분자 올레핀 성분들은 퇴적물이 되지 않고 분사기를 지나 연소실로 들어간다면, 점화

지연 시간을 단축하고 연소효율을 증가시키게 되어 엔진 성능에 도움이 된다[26]. 비슷하게 스크램제트 열분해 관점에서 성분분석 시 올레핀/파라핀 비율에 관심을 가진다. 왜냐하면 안정한 물질인 파라핀 성분은 열분해가 적극적으로 발생하지 않아 흡열 반응을 통해 냉각용량을 확보해 줄 수 있는 올레핀 성분이 필요하기 때문이다. 그러나 열분해를 통해 올레핀 성분이 많이 생성되었으나 방향족 성분과 함께 코킹 퇴적물 과정에 사용된다면 역으로 냉각 용량 확보에 어려움을 줄 수 있다[9].

같은 온도 조건에서 압력이 증가할수록 열분해에 의한 연료의 가스화(gas yield)와 화학적 변환(conversion) 비율이 증가한다. 고압일수록 연료의 밀도가 증가하고, 이에 따라 물리적으로 분자들 간 거리가 줄어들어 화학반응 발생 확률이 증가하기 때문이다. 이에 관하여 Fig. 26, 27에 나타나 있다. Fig. 26에서 변환은 실험 후 새롭게 생긴 분자의 질량 비율이고, 이 중 기체 생성물이 가스화이다[17,26,42]. 고리화 과정은 방향족 성분에 기체상의 라디칼이 작용하는 일련의 과정이기 때문에, 열분해로 생성된 기체를 측정하는 것은 코킹 퇴적량을 예상함에 있어 의미가 있다. 기체 성분은 압력에 상관없이 메탄(CH_4)과 에틸렌(C_2H_4)이 가장 풍부하게 만들어지는 가스 성분이고 에틸렌, 프로필렌(C_3H_6)과 같이 생성된 올레핀 물질들은 압력이 증가하면서 감소한다

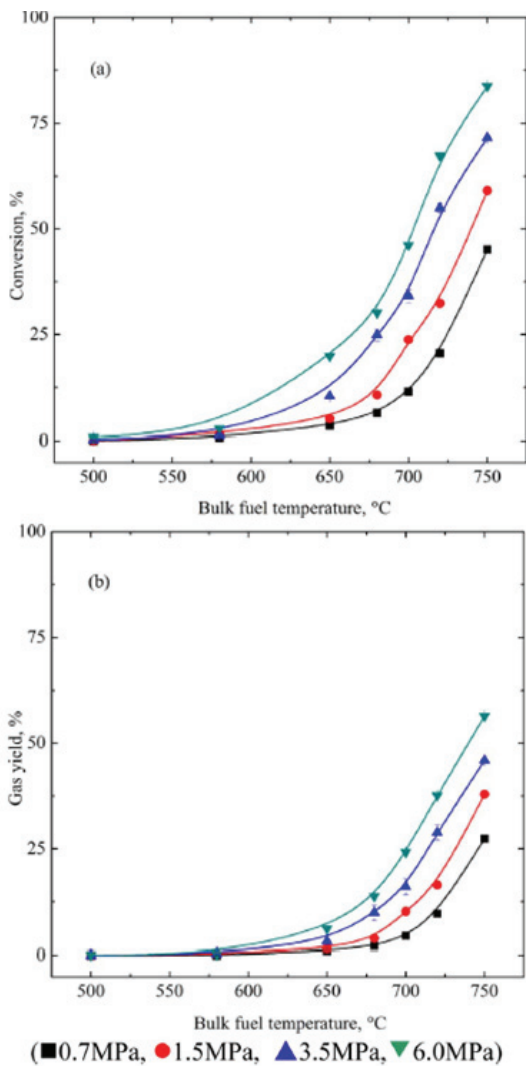


Fig. 26 Conversion and gas yield as a function of bulk fuel temperature under different pressure [26].

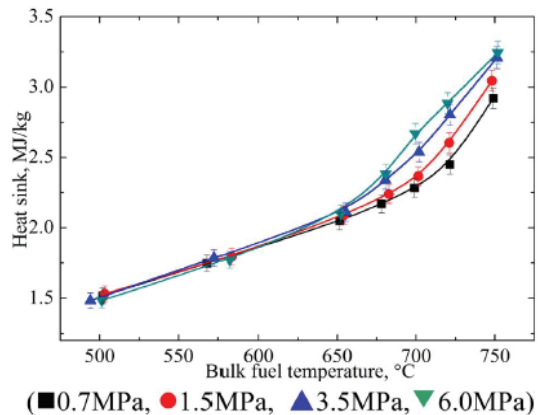


Fig. 27 Heat sink of the EHF as a function of bulk temperature under different pressures [26].

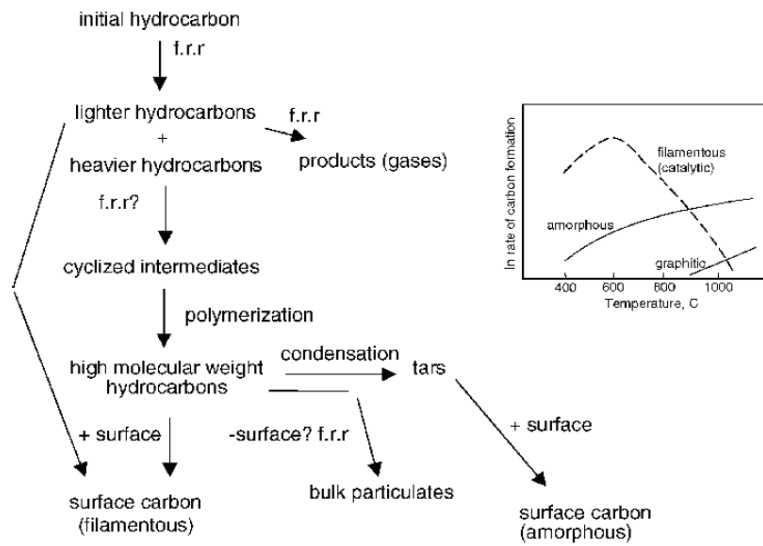
[26]. 고압에서 생성된 올레핀 계열이 적다는 것은 더 활발한 흡열반응을 통해 열분해가 많이 이루어져 더 이상 열분해할 분자가 적음을 의미한다. 따라서 Fig. 27에서 온도에 따라 압력이 증가할수록 냉각 용량이 증가하는 결과를 볼 수 있다. Zhong 등[27]은 RP-3 케로신을 대상으로 열분해 실험을 한 결과 유사한 경향성을 보였으나 900-960 K 이상 구간에서 온도가 올라갈수록 열분해를 통한 흡열반응이 더 이상 증가하지 않는다고 설명하였다. 이는 연료 성분의 열분해가 온도에 따라 최종 단계에 가까워지고 화학반응이 많이 진행되면서 흡열반응을 할 올레핀 계열 성분이 감소하기 때문이라 판단된다.

3.4.4 코킹 현상 정리

코킹 퇴적물은 형상에 따라 섬유 모양(filamentous), 무정형(amorphous), 탄소질(graphitic) 퇴적물로 나눌 수 있다. 섬유 모양 퇴적물은 Fig. 18, 19처럼 황과 구리의 부식과정에서 금속 촉매반응을 통해 만들어진다. 무정형 퇴적물은 Fig. 17처럼 산화 과정을 통해 만들어진 생성물과 열분해 과정을 통해 만들어진 생성물을 모두 포함하고 대부분이 고분자 물질로 이루어져 있다.

탄소질 퇴적물은 Fig. 25처럼 매우 고온 구간에서 열분해를 통해 거의 방향족을 근원으로 탄소 성분 비율이 높은 고형 생성물이다.

Fig. 28, 29, 30을 통해 전반적인 퇴적물 형성 과정을 설명할 수 있다. 여기서 f.r.r.은 유리기 반응으로 화학반응 과정에서 유리기가 중간 매개체 역할로 사용됨을 뜻한다. 아세틸렌(C_2H_2)은 탄소 간 삼중결합을 가지고 있는 가장 간단한 원소이다. 다이올레핀(diolefin)은 분자 내 탄소 간 이중결합이 2개 있는 분자이다. Fig. 28의 오른쪽 위 표에 재생냉각채널 온도에 따른 퇴적물 정도가 형상별 분류되어 나타나 있다. 임계압력 이상으로 설계되는 재생냉각채널에서 퇴적 현상은 연료가 저온에서부터 고온까지 연속적인 온도 변화를 겪으며 발생하기 때문에, 앞서 산화와 부식이 같이 발생하면서 벽면에 퇴적물이 쌓이게 되고 후에 열분해가 다시 중첩되는 일반적인 현상[41]을 그래프가 보여주고 있다. 또한 초기 온도 구간에서 주로 발생하는 산화와 중간부터 열분해가 시작되는 경향성을 합친 무정형 퇴적물이 온도에 따라 점진적으로 증가함을 보인다. 재생냉각채널에서 부식은 600°C 근처까지 금속 촉매반응이 활성화되지만 이후로는 감소하는 경



f.r.r. = free radical reactions; surface carbon can grow by addition of fluid phase radicals

Fig. 28 Pyrolytic deposition mechanisms [5].

향성을 보인다. 이는 열분해가 시작되면서 생기는 퇴적물이 벽면에 접촉됨에 따라 황과 구리의 접촉을 방해하는 것으로 해석할 수 있다. 참고로 이러한 경향성은 액체로켓에 적용되지만, 스크램 제트처럼 초내열합금을 사용하는 고압, 고온 환경에서는 다르다[5]. 때문에 스크램 제트는 상대적으로 로켓에 비해 부식 현상은 주요 문제점으로 고려되지 않는다. 탄소질 퇴적물은 열분해와 방향족 분자 성장에 크게 관련되어 있어 가장 늦게 생성된다.

전체적으로 낮은 온도 구간에서는 분자 간 화학반응에 필요한 에너지가 부족하여 탄소 퇴적

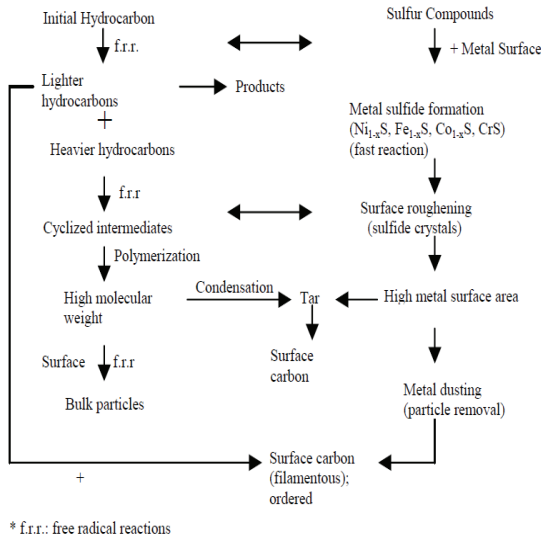


Fig. 29 Carbon deposition mechanism including sulfur-metal surface involvement [23].

과정 메커니즘이 제한적이다. 때문에 금속 촉매 반응을 하는 부식 현상이 더 활발한 것으로 판단된다. 또한 Edwards[9]도 유사하게 임계온도 이하에서는 열로 인한 산화 퇴적물이 주요 원인이며, 임계온도 이상이 되어 초임계 조건이 된 연료는 용해된 산소량 부족으로 인해 산화물 감소를 나타낸다고 보고하였다. 그리고 낮은 온도 구간에서는 케로신 연료 퇴적물이 시편 튜브 전면에 걸쳐 고르지 않고, 유동 속도가 증가할수록 떨어질(flaking) 확률이 증가한다[24,45]. 이에 대해 Fig. 31에 간략히 나타나 있다. 그림에서 코킹은 넓은 의미의 코킹을 의미한다. 높은 온도 구간에서는 퇴적물을 만드는 여러 메커니즘이 활발하게 되어 탄소 퇴적이 서서히 가속화되나, 마찬가지로 이유로 냉각제 유동 속도가 증가할수

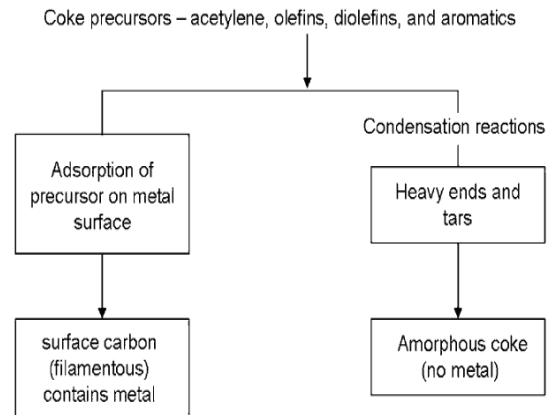


Fig. 30 Coking mechanisms and classification of deposit formation [9].

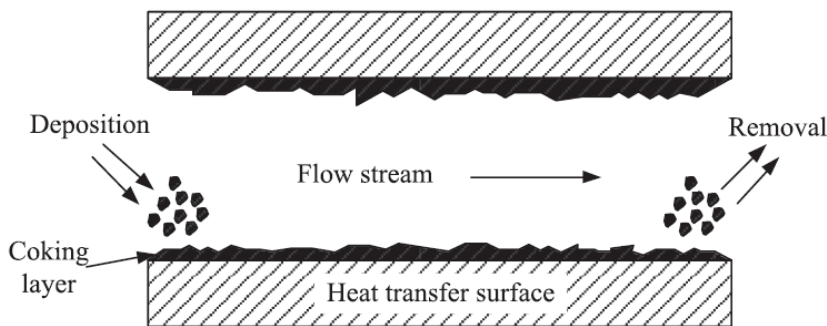


Fig. 31 Fouling processes [45].

록 탄소 퇴적률이 감소한다[21].

결과적으로 액체로켓에서 재생냉각채널로 전달되는 열유속은 매우 높아 냉각제 역할을 하는 연료 온도를 빠르게 높이고, 그로 인해 산화 과정은 단시간에 끝나게 되어 부식 그리고 열분해가 더욱 지배적으로 나타난다. 이로 인해 재생냉각채널 온도가 침탄한계온도 이하라면 큰 문제가 없을 것이라는 예측을 할 수 있다.

그러나 침탄한계온도가 정말 모든 코킹 현상에 대해 안전지표 값이 될 수 있는지에 대해서는 의문점이 있다. 왜냐하면 코킹 퇴적물이 발생하는 메커니즘에서 재생냉각채널 환경도 촉매 역할(reactor)을 할 수 있기 때문이다. 논문에 따라 단순히 열분해(pyrolysis 또는 thermal cracking)라 하지 않고, 실험 시편 형상 및 실험 상황 자체 등을 고려한 것을 열 촉매 분해(thermal-catalytic cracking) 또는 표면 촉매 효과(surface catalytic effect)라 표현한다[9,46]. 예로 유동 자체가 촉매작용을 하여 메틸사이클로헥산(MCH, methyl cyclohexane), 데칼린(decalin) 등의 열분해가 활발해지고, 연료 흐름상 좁은 냉각채널을 지나며 확률적으로 일부분에서 농도가 증가(batch, 한 성분이 어느 한 부분에 집중되는 현상)되는 경우 상황 자체가 촉매가 되어 뷰틸벤젠(butyl benzene)은 고리화 반응의 바탕이 되는 톨루엔 등을 만들게 된다. 물론 전반적으로 스크램제트의 환경과는 다르게 열분해가 활발히 발생하지 않은 로켓 재생냉각채널 분야에서는 침탄한계온도가 의미가 있다. 하지만 단순히 온도만으로는 재생냉각채널 안의 동적인 상황까지 고려할 수 없다.

3.5 연료 외 고려사항

아직까지 코킹 현상을 유발하는 산화, 열분해 과정들을 완벽히 이해하여, 이를 예상하는 것은 어려운 문제다[24]. 산화 및 부식을 포함한 넓은 의미의 케로신 코킹을 이해하기 위해 다양한 변수에 관한 열전달 특성 및 코킹에 대한 연구가 진행되어 왔고, 이전 절들에서 전반적으로 살펴 보았다.

전체적으로 코킹 연구에서 퇴적률(deposit rate)

은 연료와 맞닿아 있는 벽면 온도에 크게 의존적이지만, 연료의 황 또는 산소 성분과 관의 재질, 재생냉각채널에서의 체류 시간, 임계압력 부근에서의 유동 특성 등의 영향도 복합적으로 받는 것을 알 수 있다[5,32]. 때문에 밝혀졌던 경향성도 실험에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로 냉각제 유동 속도가 빨라질수록 열전달 계수가 증가하여 냉각 성능이 상승한다. 그러나 유동 속도가 빨라질수록 연료와 벽면의 온도 차이는 시편 길이 방향을 따라 전반적으로 증가하여 시편에서 최고 온도 위치가 실험마다 바뀌고, 연료가 충분히 냉각제 역할을 수행하지 않고 냉각채널을 통과하기 때문에 벽면의 온도는 낮은 속도에 비하여 더욱 빠르게 증가한다는 보고도 있다[31]. 또 간혹 코킹 퇴적물을 말할 때 퇴적물 속 헤테로 원자들도 모두 포함하여 지칭하기도 한다[46]. 그리고 나빠진 표면 조도는 코킹 퇴적물이 쉽게 쌓일 수 있다고 설명하였다[21,25]. 그러나 반대로 Wang 등[47]은 시편 내부 벽에 골과 거칠어진 표면 조도를 만들어 RP-3을 대상으로 실험하였다. 결과로 튜브 시편의 압력손실은 증가했지만 넓어진 열 교환 면적을 통해 열전달이 향상되어 매끄러운 관에서 측정된 침탄한계온도 370°C 보다 410°C로 증가했으며 코킹이 발생한 경우에도 열 전달량이 향상되었다고 보고하였다.

초기 퇴적 현상 연구의 경우, 대부분의 문헌에서는 표면 효과는 무시하고 압력에 따른 온도만을 중요시 생각하였다. 하지만 재사용 발사체와 같이 지속가능한 발전 기술에 맞추어 다른 요소 영향에 관한 자세한 조사가 필요해졌다. 앞서 언급한 열 촉매 분해 또는 표면 촉매 효과에서 촉매 효과는 화학반응을 증진하는 현상뿐만 아니라 제한하는 현상도 포함한다. 엄밀히 말하자면 벽면에 탄소 과잉몰로 이루어진 얇은 단열층이 생성되면 더 이상 벽면은 연료와 맞닿아 있지 않아 촉매로써 고려 요소가 아니지만, 이러한 상황 전까지는 채널 재료 또한 코킹 현상에 대한 변수이다. 화학반응이 촉진되는 것은 부식을 포함하며, 반대개념으로는 코팅을 포함한다. 그리고 이러한 용어의 등장은 연료의 유동 자체, 냉각채널의 열 교환 면적, 채널 수력 직경, 벽 두

계 및 조도와 같은 요인들도 상황에 따라 중요한 고려 대상임을 의미한다. 예로 Fau 등[46]은 여러 코팅 방법과 벽면 재료로써 다양한 합금이 개발되면서 연료와의 열적 관계에 대해 다양하게 조사하였고, 마찬가지로 촉매반응으로 인한 퇴적물은 섬유질 모양을 가지고 있음을 설명하였다. Wang 등[47]은 냉각제 흐름에서 난류성을 증가시키기 위해 내부 벽면 형상에 골을 새기고, 골 간격 거리와 골 높이의 비가 7.5일 때 압력손실 대비 열전달이 효율적으로 상승한다고 설명하였다.

4. 실험 및 시험 장비

4.1 코킹 실험 장치

이번 장에서 언급하는 코킹이란 열분해뿐만 아니라 산화 및 부식까지 포함하는 넓은 의미의 코킹을 뜻한다. 추진제의 열적 안정성, 냉각 용량 및 코킹 경향성에 대해 실험을 구성함에 있어 중요한 것은 실제 상황과의 유사성이다. 재생냉각채널에서 추진제의 열 관류율, 체류 시간 또는 속도, 채널 형상, 온도, 재료, 표면 조도 등을 조정하여 실제 상황과 유사하게 만들 수 있으며, 추가로 가격 요소, 실험적 정보를 얻기 위한 적절한 장비나 분석 방법도 실험을 구성함에 있어 고려 요소이다. 그러나 이러한 조건을 모두 완벽히 만족시키기는 어렵다. 때문에 서로 다른 연료에 관해 코킹 특성을 실험하는 경우, 퇴적물과 벽면 온도 그리고 서로 다른 화학성분이 가지고 있는 코킹 경향성 등과 같이 여러 논문에서 찾아지는 실험 목표 및 결과가 있다[30]. 예로 Liang 등[12]은 여러 탄화수소 연료를 대상으로 모사 재생냉각채널에서 압력, 온도, 속도를 변화시켜가며 코킹에 대해 연구하기 위해 열 전달량, 냉각채널 벽면 온도, 코킹 저항(coking thermal resistance) 등을 알아보았다. 이를 위해 연료에 맞는 Nu 수를 설정하고 Re 수와 Pr 수를 측정하였으며, 결과로 냉각제의 열전달 계수는 채널을 지나가는 유속이 빨라질수록 상승함, 퇴적물은 10분 동안 매우 활발하다가 이후에는 일정해

지는 경향성, 산소 가압이 질소로 가압했을 경우보다 더 낮은 온도에서 코킹 현상이 발견되고 퇴적량 또한 증가함 등을 발표하였다. 또한 예상되는 부식 특성과 다르게 로켓 케로신을 대상으로 한 실험에서는 코킹 현상이 발생하지 않아 구리와 호환성이 좋다는 결과를 보여주었다. Giovanetti 등[21]도 유사하게 구리 가열 관에서 RP-1, 프로판 그리고 메탄에 대해 벽면 온도, 압력, 속도, 연료의 첨가물, 극저온 연료, 실험 지속 시간을 변수로 하여 열적 안정성 및 코킹 현상에 대해서도 연구하였다. 퇴적 형태를 파악하기 위한 데이터 측정 방법으로 X-ray와 SEM을 사용하였다. 그 결과 메탄의 퇴적물이 가장 낮았으며, 프로판이 가장 높다고 하였다. 또한 단순히 구리관을 사용하는 것보다 니켈과 같이 사용하게 되면 퇴적물이 감소한다고 보고하였다. 그리고 메탄은 열적 안정성이 우수하며, 연료에 금속 비활성제(metal deactivator)를 첨가하면 의미 있는 수준으로 코킹 현상이 감소한다고 발표하였다.

코킹 실험은 크게 정적(static), 동적(dynamic) 시험으로 나눌 수 있다. 코킹 정적 시험은 단순히 재료와 탄화수소 연료 간 호환성을 알아보기 위해 사용하는 방법이다. 임의의 온도와 압력 조건에서 벽면 재료와 연료의 정적인 접촉 상태를 유지시켜 시간에 지남에 따라 발생하는 현상 및 반응물에 대해 실험한다. 대표적으로 Pei 등[22]처럼 산화 경향성을 알기 위해 조사하거나, Rosenberg 등[25]처럼 부식 경향성을 알기 위해 구리와 탄화수소 연료의 반응성 실험을 예로 들 수 있다. 코킹 동적시험은 앞서 언급했던 모든 코킹에 대한 경향성을 알아보기와 재생냉각채널 모사 시편을 만들고 냉각제 역할을 하는 연료가 순환하는 상황을 모의하는 것을 말한다. 추가적으로 코킹 실험에서 성분 및 데이터 분석을 위해 대표적으로 사용되는 방법들은 SEM, GC(gas chromatography), 그리고 MS(mass spectrometer)가 있다.

4.2 전기 가열관

문헌마다 같은 코킹 분야일지라도 알고 싶은 압력, 온도 범위나 연료 종류, 연료 성분, 실험

지속시간 등 목표로 하는 데이터는 조금씩 다르다. 그러나 재생냉각채널이라는 분야에서 시편에 관해 전기가열이라는 보편적인 유사성이 존재한다. 전기저항 가열 시편(EHT, electrical heating test rig) 장비는 코킹에 대한 연구 전반에 걸쳐 주로 사용되어온 방법이다[12,21,25-30,48]. 시편은 coupon, test rig, specimen, tube, reactor 등으로 다양하게 불린다. 이 경우 코킹 현상을 연구하기 위한 실험 장치는 크게 공급부, 가열부, 응축부(또는 포집부)로 나누어진다.

공급부는 연료를 가압하기 위하여 사용되는 부분이다. 연료 가압을 위해서는 펌프 가압 및 가스 가압 방식이 주로 사용된다. 가스 가압 방식에 헬륨, 질소나 일반 공기를 사용하며, 이유는 코킹 실험 결과에 미치는 영향이 크지 않고 연료와 쉽게 반응하지 않기 때문이다. 그러나 일부에서는 일반 공기에 들어 있는 산소가 연료를 가압하면서 코킹 실험 시 산화 특성에 영향을 줄 수 있다고 가능성을 제시한다[5,22]. 공급부에서는 실험 후 응축부 및 가열부에서 얻어지는 샘플과 비교 및 측정하기 위하여(무게 또는 연료 성분의 변화) 사용하는 연료의 실험 전 상태를 분석하는 경우도 있다.

가열부는 전기를 이용한 저항 및 전도열을 시편 외피에 가하여 가열하는 부분이다. 동적 또는 정적인 시험을 위해 실제 재생냉각채널을 모사하게 되는 과정에서 전기가열을 하는 기기는 보통 정류기(rectifier)나 가열 카트리지(heating cartridge)를 사용한다. 모사한 재생냉각채널은 주로 이중관이다. 이 이중관은 하나의 구멍으로 이루어진 원형 또는 사각형 튜브의 형상을 가지고 있다. 냉각제 역할을 수행할 연료와 맞닿는 내피는 주로 구리, 그리고 외벽은 인코넬 또는 스테인리스강을 기반으로 한 합금강이 사용된다. 이러한 외피 재료들은 실험 조건의 높은 온도에서도 충분한 인장 강도를 가지고 있다는 장점 때문에 사용된다. 코킹과 관련한 여러 정보를 얻기 위하여 벽면 온도, 연료 온도 및 압력, 연료의 유량 및 속도 등을 측정하며, 온도 측정의 경우 보통 열전대가 사용된다. 열전대를 사용할 때 실험 조건에 따라 손상을 입지 않게 주의해야

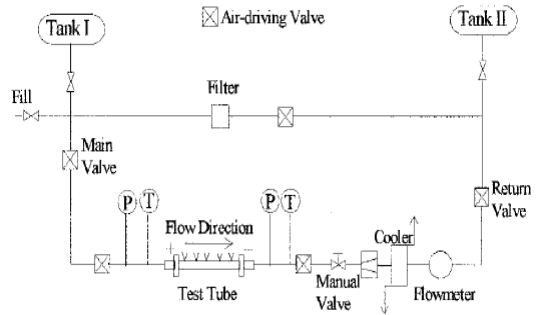


Fig. 32 Schematic of electrical heat transfer test setup [12].

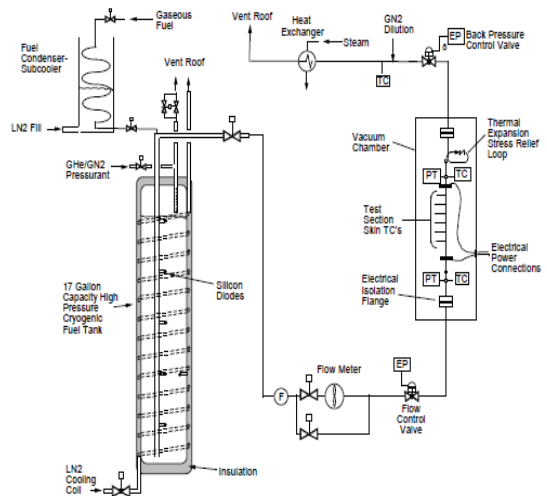


Fig. 33 Simplified schematic of the NASA Glenn Research Center Heated Tube Facility's low volume fuel flow loop in cryogenic configuration [30].

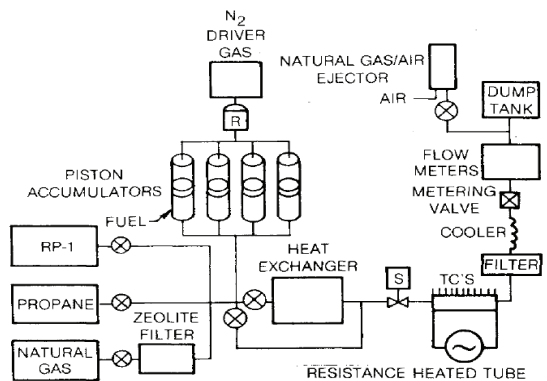


Fig. 34 Deposit formation test apparatus [21].

하고 열전대가 삽입되는 형상에 따라 열 손실이 발생하지 않으면서도 실험계측 신호 값에 영향이 없도록 전기적으로 단절되게 설계되어야 한다. 문헌마다 열전대 측정 깊이 위치가 조금씩 다르지만, 시편의 열전도도가 높기 때문에 반지름 또는 외부 방향의 온도 차이가 크지 않다고 가정하여 열전대와 냉각제 사이의 아주 얇은 벽면 두께는 무시해도 무방하다고 판단하는 경향이 크다. 그리고 실험 이후 시편은 실험으로 인한 퇴적물을 분석하기 위해 분해된다. 응축부 또는 포집부는 냉각제 역할을 하며 온도가 상승한 연료를 열교환기를 통해 온도를 낮추고 회수하는 부분이다. 보통 응축부 전단 또는 가열부 후단에 연료 성분분석을 위한 샘플링 라인을 설치하게 된다.

이외에도 부가적으로 실험실행 전, 관 내부의 이물질 및 잔여물 제거를 위해 iso-propanol, 이온 제거수 등이 사용된다. 이러한 과정을 수행할 수 있는 장치를 간단하게 나타낸 도식화된 그림이 Fig. 32, 33, 34에 나타나 있다. Fig. 32는 가장 기본적인 코킹 실험 장치라 할 수 있다. 시편에서 연료의 물성 변화를 알기 위해 열전대가 길이 방향을 따라 여러 개 꽂혀있으며, 시편 전단과 후단에도 시편에 걸리는 압력차와 bulk 온도를 측정하게 된다. 냉각제의 흐름을 균일하게 만들기 위해 시편이나 유량계 전단에 필터를 설치하기도 한다. 또한 벽면에 붙지 않고 유동을 따라 흘러가는 퇴적물을 측정하기 위한 필터를 시편 후단에 설치할 수 있다. Fig. 33처럼 시편 주변을 진공 챔버로 감싸는 경우 외부로 손실되는 열 또는 외부요인을 막기 위하여 설치된 것이다. 예냉각을 위하여 액화질소를 사용하며, 실험 조건에 따라 시편 전단에서 예열기를 설치하는 경우도 있다. 보통 실험에서 시편은 가로 방향으로 누워있지만, 수직 방향으로 만들어진 시편을 가지고 실험한 경우도 있다[49].

4.3 개선된 시험 장치

미래 재사용 액체 추진제 로켓으로 발사체 개발 방향이 흘러감에 따라, 전체적인 크기와 무게는 감소하고 증가한 성능 및 실용화 가능성이

증가하면서 매우 높은 열유속에 따른 탄화수소 연료들의 열 안정성에 대한 더욱 정확하고 향상된 이해를 원한다. 앞서, 전기 가열 시편(EHT, electrically-heated tube)은 재생냉각채널을 모사하기 위한 보편적인 코킹 시험 장치로 사용되었다. 하지만 이 시험 장치는 엄밀히 말하면 실제 재생냉각채널 상황과 다르다. 실제 재생냉각채널은 연소실 및 노즐 벽면을 통해서 재생냉각 열교환이 이루어지고, 연소실 방향 벽면 온도와 연료의 온도 그리고 로켓 외피 방향의 벽면 온도, 연료의 입출구 온도가 모두 다르기 때문에 온도 구배가 크게 발생한다[27]. 따라서 실제로는 연소실 및 노즐 벽면을 기준으로 냉각제 방향으로만 비대칭적인 열유속이 발생한다. 그리고 실험시 발생 가능한 누설 문제, 가열 설비의 한계 등으로 인해 튜브 형태인 전기 가열 시편은 중심축을 기준으로 열 교환이 모든 반지름 방향으로 이루어진다는 점에서 재생냉각채널을 모사하는데 있어 한계가 명확하다.

이러한 온도구배에 따른 오차를 줄이고 미래 개발 방향성에 맞춰 매우 높은 열 유속 환경을 만들고자 AFRL(Air Force Research Laboratory)에서 기존의 코킹 실험에 관한 경험을 이용해 HHFF(high heat flux facility)를 개발하였다[50]. 이를 통해 열 관류율, 벽면 온도, Re 수, 채널 재료, 연료 성분, 차압에 따른 열전달 계수, 코킹과 부식 정도에 관한 데이터를 더욱 실제 상황과 유사하고 정확하게 얻을 수 있다. 이에 관해 Fig. 35, 36, 37에 나타나 있다. 전기를 이용한 가열 방법과 단면이 원형인 냉각제 채널 형상은 EHT 방법과 같지만, 가열 블록과 접하는 곳은 평평하고 열전달이 한 방향으로만 이루어져 온도구배가 실제와 유사하게 설계되었다. 시편과 가열 블록은 모두 구리로 이루어져 있고, Fig. 35처럼 가열 블록 내부에 25개의 가열 카트리지가 포함되어 전도를 통해 시편을 가열하며 스프링과 결합한 열전대가 있다. 또한, 로켓 재생냉각채널을 모사하여 만들어져 최대 온도 650°C, 최대압력 31 MPa까지 실험 환경을 구성할 수 있다. Fig. 37에서 실험 주변 환경을 진공으로 만들기 위해 실험 장치가 챔버로 둘러싸여 있다.

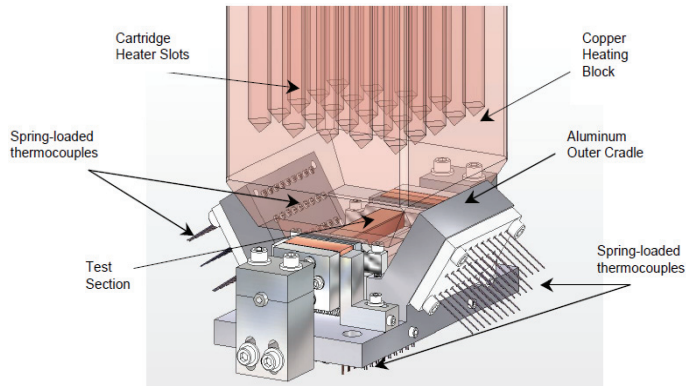


Fig. 35 Front view of the test section cradle [50].

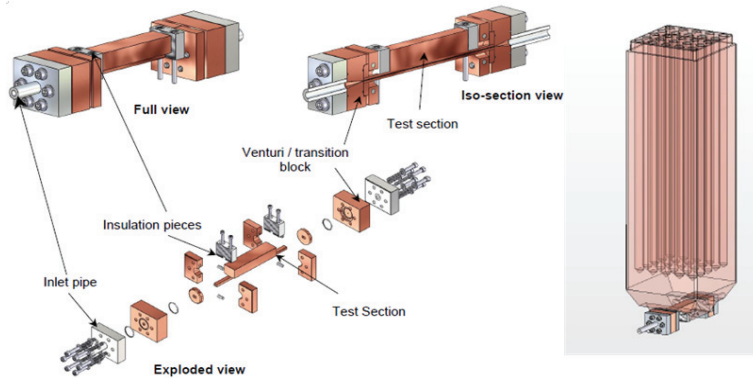


Fig. 36 Test section assembly design and heater block geometry [50].

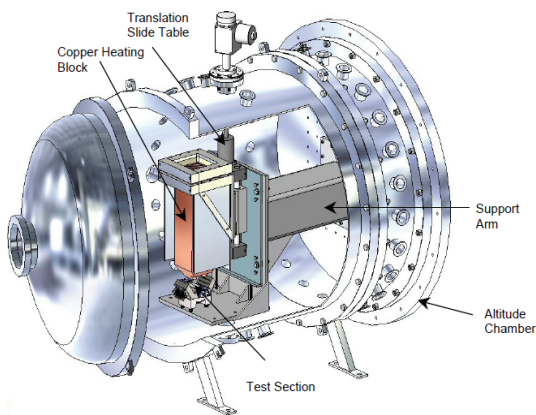


Fig. 37 Chamber configuration [50].

가능한 한 가열 블록과 접한 부분을 통해서만 열전달이 되어야 하므로 진공을 이용한다. 이는

가열 블록으로부터 주변 공기를 통해 시편에 열이 전달되는 것을 방지, 그리고 데이터 해석 및 계측의 경우 외부요인에 대한 실험적 오차가 적게 하기 위함이다.

Trejo 등[51]은 HHFF 장치를 기초로 제작한 HHFTF(high heat flux test facility)를 사용해 액체메탄의 정상 상태 열전달 특성을 연구하였다. 실험 장치에 관해 Fig. 38에 나타나 있다. AFRL이 제작한 장치와는 달리 시편이 위에 있기 때문에 가열 블록을 받치기 위한 스프링 결합 열전대가 필요치 않다. 극저온 연료인 액체메탄을 위한 극저온 설비를 제외하곤 나머지는 동일하다. 액체메탄의 낮은 온도를 실험 과정 중 유지하고 정상 상태의 액체메탄 정보를 얻기 위한 MCU(methane condensing subsystem unit) 극저온 설비를 사용한다. 이에 대해 Fig. 39에 나

타나 있다. Fig. 40에는 시편 형상이 나타나 있다. 시험 시편의 입구 영역은 연료가 본격적인 가열부로 진입하기 전, 열 교환 성능을 위해 완

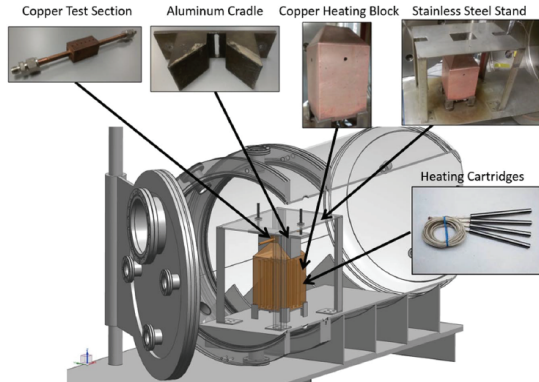


Fig. 38 High heat flux test facility configuration [51].

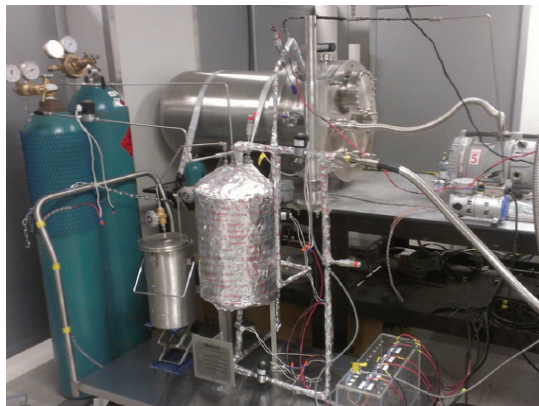


Fig. 39 Integration of MCU to HHFTF [51].

전히 발달된 난류가 되도록 도와준다. 축 방향으로 나란히 배열된 열전대들은 냉각제 역할을 하는 연료와 직접 맞닿아 있지 않고 1.27 mm 떨어져 있다. 직접적인 열 교환은 구리 블록 크기에 맞춘 5.1 cm 길이에 걸쳐 이루어진다. a)를 제외한 b), c), d)는 시편 단면을 나타낸다. 정상 상태 유동을 위한 유량계는 시험 시편 후단에 설치함으로써 역 압력을 조정하는 역할도 할 수 있도록 장치가 구성되어 있다. 스크롤 펌프를 사용해 챔버 안을 진공 환경(약 6.7 Pa)으로 만들고, 피스톤 펌프는 실험 전 시스템 라인의 진공으로 만든다. 이는 마찬가지로 시편에 부가적인 열전달 및 손실이 발생하지 않기 위함도 있지만, 구리로 이루어진 부품이 자연 산화되지 않게 방지하는 역할도 하며 연료라인에 이물질 제거한다. 또한 시스템 라인에 존재하는 공기를 제거하여 극저온 연료가 통과하면서 내부에서 얼어버릴 가능성이 있는 필요치 않은 물질(수분)을 방지하거나 실험 시 연료와 산소의 점화를 막는 역할도 한다.

4.4 코킹 예방

여기서 말하는 코킹 예방 방법이란 현 기술 수준에서 다른 부가적인 요인 고려 없이 코킹 현상만을 줄이기 위해 사용될 수 있는 방법을 뜻한다. 실질적으로 코킹 예방이라는 용어보다는 'control'이란 용어가 논문에서 주로 찾아지며, 그 또한 방법이 많지 않다. 이에 대해 간단히 언급하고자 한다.

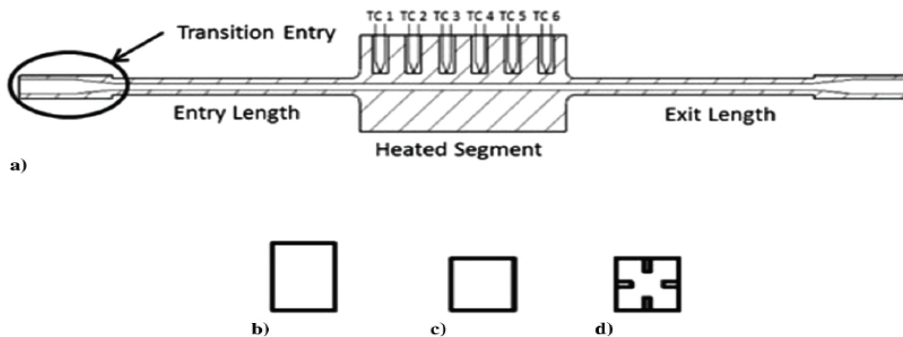


Fig. 40 a) Test section model, b) 1.8×4.1 mm² rectangular channel, c) 3.2×3.2 mm² square channel for roughness tests, and d) 3.2×3.2 mm² square channel with fins [51].

첫째, 침탄한계온도와 비교 온도 발생 장소가 되는 재생냉각채널 내벽의 재료를 구리 대신 코킹 발생량이 적은 재료를 사용하는 것이다. 현재까지 연구된 재료로 니켈, 금, 지르코늄, 이산화규소(Silica) 등을 내벽 구리합금에 코팅하면 코킹 현상에 의한, 특히 황에 의해 재료의 부식을 효과적으로 막아 준다[5,20,25]. 추가로 저온 구간에서 철, 코발트, 니켈을 포함한 합금은 취약하고, 알루미늄, 망간을 포함한 합금은 산화 코킹 현상에 저항하는 것이 밝혀졌다[9,46].

둘째, 재생냉각채널을 지나는 냉각제의 순환을 빠르게 한다. 즉 연료의 흐름을 빠르게 하여 체류 시간을 단축해 냉각 효과를 크게 하는 것이다. 하지만 이 방법은 앞서 언급하듯 연료의 흐름의 증가를 위해선 전체 발사체 시스템의 손실로 이어질 수 있는 부가적인 압력이 필요하여 설계 경우에 따라 조정이 필요한 부분이다.

셋째, 코킹 현상의 근본적인 원인이 되는 산소, 황, 여러 방향족 성분들을 연료에서 제거하는 것이다. KSLV-II 개발사업까지는 이 부분에 대해서 신경 쓸 여력이 부족했지만, 이후 후속 사업에서는 발사체 개발과 함께 국내에서도 RP-1, RG-1가 같은 추진제 연료 개발에도 많은 노력이 필요하다.

넷째, 연료를 보급하기 전, 예냉각을 시켜 재생냉각채널을 통과할 연료에 대하여 침탄한계온도에 관하여 여유를 크게 만드는 것이다[11,20]. 앞서 언급하듯 코킹 현상에서 연소실과 마주 닿고 있는 재생냉각채널 내벽 온도가 주된 변수이기 때문에 미리 온도를 낮춰 현열 교환에 따른 냉각 용량을 증가시킨다면 냉각제가 침탄한계온도에 쉽게 도달하지 않는 것이다. 또한 예냉각을 통해 연료의 밀도 증가 효과도 기대할 수 있다.

다섯째, 저장성이 뛰어난 연료를 사용하더라도 보관 과정에서 연료에 흡수되는 여러 불순물을 최대한 방지해야 한다. 예로 연료가 대기와 맞닿으면 극소량이지만 자연스럽게 산화 생성물 등이 생기기 때문이다. 유사하게 매우 극소량의 황이라도 산소와 함께 부식 반응을 일으킬 수 있어 주의가 필요하다[25].

여섯째, 알루미늄과 같은 금속 입자를 연료에

첨가한다면 비추력 성능이 향상된다[23]. 붕소와 같은 적절한 금속 성분을 첨가한다면 열분해로 인해 방향족으로부터 코킹 퇴적물이 생기는 과정에서 다른 유기 금속물이 대신 만들어지면서 코킹 현상을 감소시킬 수 있다고 한다. 이러한 방법은 NASA에서 알루미늄 젤이 혼합된 RP-1을 가지고 발사가 수행된 적이 있다[20].

일곱째, 예로부터 석유 공정산업에서 에틸렌을 얻기 위해 열분해를 사용하였고, 생산제품 품질을 위해 코킹 현상을 줄이기 위한 여러 방법을 사용하였다[9]. 이러한 방법의 효과 증명은 뚜렷하지 않지만 경험적 방법으로서 많이 사용되었다. 대표적으로 임계압력 이상 조건 중 낮은 압력 조건, 국부적으로 뜨거운 부분 없애기(온도 분포가 균일하게), 코킹 현상을 저해하는 원소(Nb, Ti, Al, Mn, Si 등)를 사용해 부동화(passivation, 보통의 화학 반응성을 상실한 상태의 금속으로 만드는 산화 피막 방법) 하는 것을 예로 들 수 있다. 그러나 낮은 압력으로 열분해를 피하는 방법은 앞서 스크램제트의 경우 임계점에서 발생하는 열전달 불안정성을 피하고자 압력이 높아야 한다는 점과 충돌하게 된다[34,46].

5. 결 론

본 논문에서는 케로신 연료 및 코킹에 대한 해외 연구를 조사하여, 내용을 크게 세 부분으로 나누어 검토하였다. 2장 연료와 재생냉각에서는 액체로켓엔진의 추진제를 시작으로, 탄화수소 연료와 용어, 재생냉각, 케로신 연료, 재사용 발사체에 대한 내용을 다루었다. 3장 케로신 코킹 현상 및 원인에서는 코킹 관련 용어정리, 케로신 코킹이 주로 문제가 되는 액체로켓엔진과 스크램제트, 온도/압력에 따른 케로신의 특성, 재생냉각채널에서의 산화, 부식, 열분해에 의한 퇴적 현상, 코킹의 현상 및 메커니즘을 구체적으로 살펴해보았다. 마지막으로 4장 실험 및 시험 장비에서는 코킹 연구를 위해 그동안 사용된 코킹 실험 장치 및 코킹 예방 방법을 간략하게 소개하

였다.

KSLV-II(누리호) 이후 후속 발사체에서는 성능 향상을 위해 엔진의 연소실 압력이 증가할 것으로 예상된다. 그리고 현재 세계적으로 회당 발사 비용을 줄이기 위해 재사용 발사체에 대한 요구가 급증하고 있으며, 우리나라도 앞으로 이 추세에서 벗어나기 힘들 것이다. 이러한 목표를 달성하기 위해서는 열적 안정성이 우수한 저황/저방향족 케로신의 확보가 필수적이다. 또한 극초음속 스크램제트는 코킹 발생은 적으면서도 열분해는 쉽게 일어나는 케로신 연료가 요구된다. 본 논문은 이러한 케로신 연구 및 개발을 수행할 국내 연구자들에게 좋은 참고자료가 될 것으로 기대된다.

후 기

본 논문은 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2013R1A5A1073861, NRF-2018M1A3A3A02065683, NRF-2019M1A3A1A02076962)을 받아서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Sutton, G.P., *Rocket Propulsion Elements*, 6th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., U.S.A., 1992.
2. Huzel, D.K. and Huang, D.H., *Modern Engineering for Design of Liquid-Propellant Rocket Engines*, 2nd ed., AIAA, Washington D.C., U.S.A., 1992.
3. Hill, P.G. and Peterson, C.R., *Mechanics and Thermodynamics of Propulsion*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Co., New York, N.Y., U.S.A., pp. 570-577, 1992.
4. Sutton, G.P. and Biblarz, O., *Rocket Propulsion Elements*, 8th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., U.S.A., pp. 241-264, 2010.
5. Edwards, T., "Liquid Fuels and Propellants for Aerospace Propulsion: 1903-2003," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 19, No. 6, pp. 1089-1107, 2003.
6. Edwards, T., "'Kerosene' Fuels for Aerospace Propulsion-Composition and Properties," *38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, Indianapolis, I.N., U.S.A., AIAA 2002-3874, Jul. 2002.
7. Lefebvre, A.H. and Ballal, D.R., *Gas Turbine Combustion Alternative Fuels and Emissions*, 3rd ed., CRC Press, New York, N.Y., U.S.A., 2010.
8. Speight, J.G., *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, Gulf Professional Publishing, Burlington, M.A., U.S.A., pp. 85-126, 2011.
9. Edwards, T., "Cracking and Deposition Behavior of Supercritical Hydrocarbon Aviation Fuels," *Combustion Science and Technology*, Vol. 178, No. 1-3, pp. 307-334, 2006.
10. Chevron Corporation, "Aviation Fuels Technical Review," 2006.
11. Kim, M.C., Kim, Y.J. and Kim, J.S., "Effects of Temperature on the Coking Characteristics of Kerosene," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 23, No. 2, pp. 46-52, 2019.
12. Liang, K., Yang, B. and Zhang, Z., "Investigation of Heat Transfer and Coking Characteristics of Hydrocarbon Fuels," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 14, No. 5, pp. 789-796, 1998.
13. Huang, H., Sobel, D.R. and Spadaccini, L.J., "Endothermic Heat-Sink of Hydrocarbon Fuels for Scramjet Cooling," *38th AIAA/ASME/ASE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, Indianapolis, I.N.,

- AIAA 2002-3871, Jul. 2002.
14. Stiegemeier, B., Meyer, M. and Taghavi, R., "A Thermal Stability and Heat Transfer Investigation of Five Hydrocarbon Fuels: JP-7, JP-8, JP-8+100, JP-10, and RP-1," *38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, Indianapolis, I.N., AIAA 2002-3873, Jul. 2002.
 15. Edwards, T. and Maurice, L.Q., "Surrogate Mixtures to Represent Complex Aviation and Rocket Fuels," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 17, No. 2, pp. 461-466, 2001.
 16. Colket, M., Edwards, T., Williams, S., Cernansky, N.P., Miller, D.L., Egolfopoulos, F., Lindstedt, P., Seshadri, K., Dryer, F.L., Law, C.K., Friend, D., Lenhart, D.B., Pitsch, H., Sarofim, A., Smooke, M. and Tsang, W., "Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Jet Fuels," *45th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Reno, N.V., U.S.A., AIAA 2007-770, Jan. 2007.
 17. Li, Z., Wang, H., Jing, K., Wang, L., Li, Y., Zhang, X. and Liu, G., "Kinetics and Modeling of Supercritical Pyrolysis of Endothermic Hydrocarbon Fuels in Regenerative Cooling Channels," *Chemical Engineering Science*, Vol. 207, pp. 202-214, 2019.
 18. Burkhardt, H., Sippel, M., Herbertz, A. and Klevanski, J., "Kerosene vs Methane: A Propellant Tradeoff for Reusable Liquid Booster Stages," *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 41, No. 5, pp. 762-769, 2004.
 19. Klepikov, I.A., Katorgin, B.I. and Chvanov, V.K., "The New Generation of Rocket Engines, Operating by Ecologically Safe Propellant "Liquid Oxygen and Liquefied Natural Gas(Methane)," *Acta Astronautica*, Vol. 41, No. 4-10, pp. 209-217, 1997.
 20. Anand, R., "A Study Report on Coking of Kerosene," Liquid Propulsion System Center, Indian Institute of Space Science and Technology, 2009.
 21. Giovanetti, A.J., Spadaccini, L.J. and Szetela, E.J., "Deposit Formation and Heat-Transfer Characteristics of Hydrocarbon Rocket Fuels," *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 22, No. 5, pp. 574-580, 1985.
 22. Pei, X. and Hou, L., "Effect of Dissolved Oxygen Concentration on Coke Deposition of Kerosene," *Fuel Processing Technology*, Vol. 142, pp. 86-91, 2016.
 23. Altin, O. and Eser, S., "Carbon Deposit Formation from Thermal Stressing of Petroleum Fuels," *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*, Vol. 49, No. 2, pp. 764-766. 2004.
 24. Pei, X., Hou, L. and Ren, Z., "Kinetic Modeling of Thermal Oxidation and Coking Deposition in Aviation Fuel," *Energy & Fuels*, Vol. 31, No. 2, pp. 1399-1405, 2017.
 25. Rosenberg, S.D., Gage, M.L., Homer, G.D. and Franklin, J.E., "Hydrocarbon Fuel/Copper Combustion Chamber Liner Compatibility, Corrosion Prevention, and Refurbishment," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 8, No. 6, pp. 1200-1207, 1992.
 26. Jin, B., Jing, K., Liu, J., Zhang, X. and Liu, G., "Pyrolysis and Coking of Endothermic Hydrocarbon Fuel in Regenerative Cooling Channel under Different Pressures," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 125, pp. 117-126, 2017.
 27. Zhong, F., Fan, X., Yu, F., Li, J. and Sung, C.J., "Thermal Cracking and Heat Sink Capacity of Aviation Kerosene under Supercritical Condition," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 25, No. 3, pp. 450-456, 2011.
 28. Roback, R., Szetela, E.J. and Spadaccini,

- L.J., "Deposit Formation in Hydrocarbon Fuels," *Journal of Engineering for Power*, Vol. 105, No. 1, pp. 59-65, 1983.
29. Zhong, F., Fan, X., Yu, F., Li, J. and Sung, C.J., "Heat Transfer of Aviation Kerosene at Supercritical Conditions," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 23, No. 3, pp. 543-550, 2009.
30. Bates, R., Edwards, T. and Meyer, M., "Heat Transfer and Deposition Behavior of Hydrocarbon Rocket Fuels," *41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Reno, N.V., U.S.A., AIAA 2003-123, Jan. 2003.
31. Edwards, T. and Zabarnick, S., "Supercritical Fuel Deposition Mechanisms," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 32, No. 12, pp. 3117-3122, 1993.
32. Wang, N., Zhou, J., Pan, Y. and Wang, H., "Experimental Investigation on Flow Patterns of RP-3 Kerosene under Subcritical and Supercritical Pressures," *Acta Astronautica*, Vol. 94, No. 2, pp. 834-842, 2014.
33. Air B.P., "Handbook of Products," 2000.
34. Liu, Z., Bi, Q., Guo, Y., Yan, J. and Yang, Z., "Convective Heat Transfer and Pressure Drop Characteristics of Near-Critical-Pressure Hydrocarbon Fuel in a Minichannel," *Applied Thermal Engineering*, Vol. 51, No. 1-2, pp. 1047-1054, 2013.
35. Cheng, X. and Schulenberg, T., "Heat Transfer at Supercritical Pressures. Literature Review and Application to an HPLWR," FZKA 6609, 2001.
36. Piore, I.L., Khartabil, H.F. and Duffey, R.B., "Heat Transfer to Supercritical Fluids Flowing in Channels-Empirical Correlations (Survey)," *Nuclear engineering and design*, Vol. 230, No. 1-3, pp. 69-91, 2004.
37. Piore, I.L. and Duffey, R.B., "Experimental Heat Transfer in Supercritical Water Flowing inside Channels (Survey)," *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 235, No. 22, pp. 2407-2430, 2005.
38. Banuti, D.T., "Crossing the Widom-line - Supercritical Pseudo-Boiling," *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 98, pp. 12-16, 2015.
39. Kim, S.K., Choi, H.S. and Kim, Y., "Thermodynamic Modeling Based on a Generalized Cubic Equation of State for Kerosene/LOx Rocket Combustion," *Combustion and Flame*, Vol. 159, No. 3, pp. 1351-1365, 2012.
40. "Organic Compound Nomenclature," retrieved 11 Oct. 2019 from <http://new.kcsnet.or.kr/iupacname>.
41. Speybroeck, V.V., Hemelsoet, K., Minner, B., Marin, G.B. and Waroquier, M., "Modeling Elementary Reactions in Coke Formation from First Principles," *Molecular Simulation*, Vol. 33, No. 9-10, pp. 879-887, 2007.
42. Wauters, S. and Marin, G.B., "Kinetic Modeling of Coke Formation during Steam Cracking," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, No. 10, pp. 2379-2391, 2002.
43. Gul, O., Rudnick, L.R. and Schobert, H.H., "The Effect of Chemical Composition of Coal-Based Jet Fuels on the Deposit Tendency and Morphology," *Energy and Fuels*, Vol. 20, No. 6, pp. 2478-2485, 2006.
44. Wickham, D.T., Alptekin, G.O., Engel, J.R. and Karpuk, M.E., "Additives to Reduce Coking in Endothermic Heat Exchangers," *35th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, Los Angeles, C.A., U.S.A., AIAA 1999-2215, 1999.
45. Liu, Z., Pan, H., Feng, S. and Bi, Q., "Dynamic Behaviors of Coking Process during Pyrolysis of China Aviation Kerosene RP-3," *Applied Thermal Engineering*, Vol. 91, pp. 408-416, 2015.

46. Fau, G., Gascoin, N. and Steelant, J., "Hydrocarbon Pyrolysis with a Methane Focus: A Review on the Catalytic Effect and the Coke Production," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 108, pp. 1-11, 2014.
47. Wang, H., Luo, Y., Gu, H., Li, H., Chen, T., Chen, J. and Wu, H., "Experimental Investigation on Heat Transfer and Pressure Drop of Kerosene at Supercritical Pressure in Square and Circular Tube with Artificial Roughness," *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 42, pp. 16-24, 2012.
48. Edwards, T. and Krieger, J., "The Thermal Stability of Fuels at 480°C (900 °F): Effect of Test Time, Flow Rate, and Additives," *ASME 1995 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition*, Houston, T.X., U.S.A., Jun. 1995.
49. Huang, D., Ruan, B., Wu, X., Zhang, W., Xu, G., Tao, Z., Jiang, P., Ma, L. and Li, W., "Experimental Study on Heat Transfer of Aviation Kerosene in a Vertical Upward Tube at Supercritical Pressures," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23, No. 2, pp. 425-434, 2015.
50. Maas, E., Irvine, S., Bates, R. and Auyeung, T., "A High Heat Flux Facility Design for Testing of Advanced Hydrocarbon Fuel Thermal Stability," *43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Reno, N.V., U.S.A., AIAA 2005-363, Jan. 2005.
51. Trejo, A., Trujillo, A., Galvan, M. and Choudhuri, A., "Experimental Investigation of Methane Convection and Boiling in Rocket Engine Cooling Channels," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 30, No. 4, pp. 937-945, 2016.