Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers
Vol. 20, No. 4, pp. 26-33, 2016

Research Paper DOI: http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2016.20.4.026

액체탄화수소의 초임계 천이과정에 대한 거시적 특성 분석

신봉철[a] · 김도헌[b] · 손 민[a] · 이건웅[a] · 송우석[a] · 구자예[b,*] · 권오채[c]

Macroscopic Analysis on Supercritical Transition of Liquid Hydrocarbon Fuel

Bongchul Shin[a] · Dohun Kim[b] · Min Son[a] · Keunwoong Lee[a] · Wooseok Song[a] · Jaye Koo[b,*] · Oh Chae Kwon[c]

[a]*Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Graduate School, Korea Aerospace University, Korea*
[b]*School of Mechanical and Aerospace Engineering, Korea Aerospace University, Korea*
[c]*School of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University, Korea*
[*]*Corresponding author. E-mail: jykoo@kau.ac.kr*

ABSTRACT

In order to analyze supercritical transition of liquid hydrocarbon fuel which used propulsion engine, visualization of phase changing using Methylcyclohexane (MCH) was performed. Also, measurements of temperature and pressure were conducted to obtain saturation lines of MCH and Decane. delayed increase of the pressure existed near the critical point due to dramatical increase of specific heats and the critical opalescence was only observed from the end point of delaying to the critical point. Beyond the critical point, the boundary between phases disappeared and the strong density gradient was observed. As the comparison between experimental and numerical saturation lines, the numerical estimation for mixture had relatively little difference while the results of pure components had almost coincidence.

초 록

추진기관의 주요 연료로 사용되는 액체 탄화수소 연료의 초임계 천이특성을 분석하기 위해서 Methylcyclohexane (MCH)의 상변화 가시화 및 MCH와 Decane의 포화곡선 측정실험을 수행하였다. 압력 정체구간은 임계점 부근에서 급격한 비열의 상승으로 존재하며, 정체구간이 종료되는 시점부터 임계점까지 임계단백광이 관측되었다. 또한, 초임계로 완전히 천이되면서 상의 경계가 사라지고 강한 밀도 구배를 관측할 수 있었다. 실험 포화온도 곡선과 수치적 데이터를 비교한 결과 단일 탄화수소계열 연료는 실험과 수치데이터가 거의 일치하는 경향을 보였으나, 혼합탄화수소계열연료의 임계점 예측에서는 다소 차이를 보였다.

Key Words: Supercritical State(초임계 상태), Visualization(가시화), Hydrocarbon Fuel(탄화수소연료), Shadowgraphy(그림자기법)

Received 29 March 2016 / Revised 4 July 2016 / Accepted 9 July 2016
Copyright ⓒ The Korean Society of Propulsion Engineers
pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

1. 서 론

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

초임계 유체는 온도와 압력이 임계점 이상인 열역학적 상태의 유체로 정의되며, 밀도는 액체와 가깝고 점성은 기체에 가까운 상태가 된다. 유체의 온도, 압력이 상승함에 따라 물성치들은 변하기 시작하여 천임계 부근에서는 정압비열이 갑자기 증가하는 급격한 변화를 일으킨다. 초임계에 도달하면 물질들은 열 유동이 빨라지고, 점도가 낮아지며, 표면장력이 거의 사라져 침투성이 우수해진다[1].

실제 로켓엔진은 고온, 고압의 초임계 조건에서 운영되기 때문에 연구자들은 초임계 조건 로켓에 대한 연구를 진행해왔다. 선행연구로 초임계 유체 특징을 이용하여 대기압 상태로의 아임계, 천임계, 초임계의 인젝션 실험에서 상압의 분무의 형태가 달라지는 연구가 진행되었으며[2], 유사 연구로 연구자들은 모사 추진제를 사용하여 천임계, 초임계에서의 분사 가시화연구도 수행하였다[3-4]. 또한 로켓 운영 조건인 초임계 연소에 관한 연구가 국내, 국외에서 활발히 진행되었으며[5-9], 초임계 부근에서 연소 불안정 연구도 진행되어 있다[10-12]. 초임계 가시화 실험에 관한 선행연구는 이산화탄소로 초임계점을 구분하는 방법이 있지만 아임계, 천임계, 초임계에 대한 자세한 연구는 되어 있지 않으며[13], 로켓 연료로 사용되는 탄화수소 계열 유체의 초임계 가시화 연구는 진행된 바가 없다. 선행연구로 미루어 볼 때 탄화수소계열 유체의 천임계 및 초임계 상태에서 열역학적 물성 특성의 변화와 거시적 상변화를 관찰할 필요가 있다.

본 연구에서는 탄화수소계열 유체의 정적가열을 통해 온도, 압력상승 데이터를 SUPERTRAPP 데이터와 비교 분석하였고, 임계점 부근에서 비열 상승에 따른 온도정체, 압력정체를 확인하였으며 임계점 부근에서 초임계 유체 상변화를 가시화하여 거시적 특성을 분석 하였다.

2. 실험 장치

Fig. 1의 가시화 챔버는 스테인리스스틸 304로 제작 되었으며, 직경 60 mm, 두께 14 mm의 공간에 40.0 ml의 유체를 넣을 수 있도록 제작하였다. 가시화를 위한 초임계 유체의 가시화 영역은 직경 60 mm, 두께 30 mm의 석영유리(quartz)를 사용하였으며, 유체의 공간 양쪽에 기밀을 유지하기 위하여 SSTC사의 흑연 가스켓(Graphite Gasket) 3 mm를 사용하였다. 챔버 내부로 열이 균등하게 전달하기 위하여 450 W 스테인리스 밴드 히터 2개를 설치하였다. 챔버 상부에는 열전대(1/16 inch K-Type, Ground Type)와 Wika의 압력 트랜스듀서를 사용하였다.

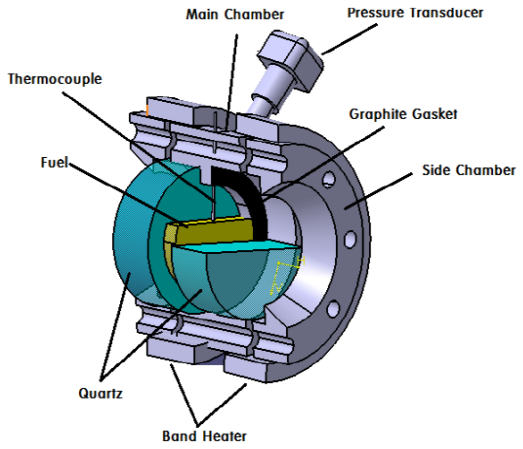


Fig. 1 Schematic of chamber module.

Fig. 2는 가시화 장치의 전반적인 구성도를 나타내고 있다. 초임계 가시화 이미지를 위하여 CCD카메라를 사용하였으며, Shadowgraphy 이미지는 카메라 반대 방향에서 LED광원을 조사하여 고속카메라 SA 1.1을 이용하여 수집하였다.

연료는 상부 배관으로 공급할 수 있으며, 연료 배출은 하부 배관라인의 열교환기를 통과하여 냉각된 상태에서 배출 되도록 제작하였다. 온도 제어는 Autonics사의 NX3 모델을 사용하여 설정 온도 값에 제어되었으며, 압력제어기는 Autonics사의 MT4Y-DA-43모델을 사용하여 설정한 압력 값을 넘어서면 공압 밸브가 작동하도록 설정하였다. 온도데이터는 K-Type열전대를 통해 Labview 9211 NI 모델로 수집하였으며, 압력데이터는 압력 트랜스듀서를 통해 Labview 9201 NI 모델로 수집하였다.

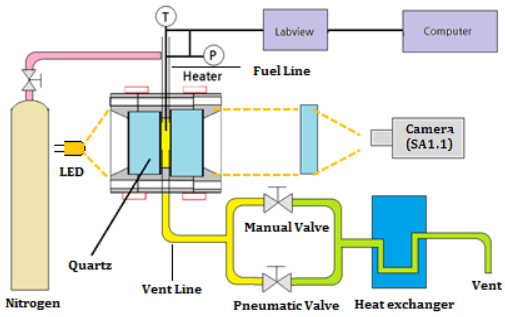


Fig. 2 Schematic of experimental system.

3. 실험조건 및 실험방법

3.1 실험 조건

본 실험에서는 탄화수소 계열 연료 중 단일물질인 순도 99.5%의 메틸사이클로헥산(methylcyclohexane, MCH)과 순도 99.0%의 Decane을 사용하였다. 혼합탄화수소계열유체는 MCH 50%와 Decane 50%를 체적비율로 혼합하였으며, 혼합에 따른 몰분율은 Table 1과 같다.

비교 분석을 위해 NIST (National Institute of Standards and Technology)의 SUPERTRAPP 프로그램으로 단일 탄화수소계열 연료, 혼합 탄화수소계열 연료의 임계점을 예측하였으며, SUPERTRAPP으로 대응상태원리(principle of corresponding state)를 통해 계산된 열역학적 물성치를 Table 2에 나타내었다[14]. 챔버 내부에 남아있을 공기에 의해 고온에서 자연발화 및 폭발을 방지하기 위하여 질소를 충진기체로 사용하였으며, 질소의 양은 약 15 ml이다. 챔버 내부에서 몰분율은 약 0.004이며, SUPERTRAPP 프로그램 결과 질소로 인해 임계압력이 0.04 bar, 임계온도 0.5 K만큼 증가하는 예측 결과로써 질소의 영향을 무시할 수 있다. Shadowgraphy 이미지는 30 fps, 셔터속도 1 μsec, 512 x 512 pixel 해상도의 조건으로 촬영하였다.

3.2 실험방법

챔버와 연결된 모든 배관라인과 챔버 내부에 질소를 충전한 후 실험 탄화수소계열 유체를 챔버 내부로 주입하고, 챔버 배관에 탄화수소 계열 유체를 채운 상태를 유지하였다. 실험 탄화수소계열 유체 25 ml를 챔버 내부에 투입시키고 실험 유체의 끓는점까지 히터로 가열하여 챔버 내부에 남아 있을 질소를 제거한 후 챔버와 연결된 밸브를 모두 잠근 다음, 히터로 가열하여 초임계 상태에 도달하였다. 데이터는 온도, 압력 데이터 수집과 카메라의 시간을 동기화하여 상변화에 따른 온도, 압력데이터를 비교할 수 있도록 실험을 진행하였다.

Table 1. Mole fractions of experimental mixture.

Material	MCH Mole Fraction	Decane Mole Fraction
MCH 100%	1.000	0.000
MCH 50%+ Decane 50%	0.607	0.393
Decane 100%	0.000	1.000

Table 2. Calculated critical points from SUPERTRAPP.

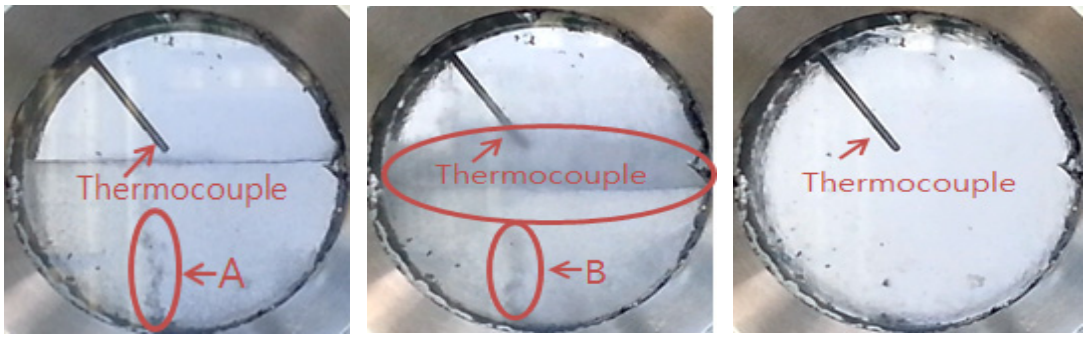
Material	Molecular Weight (g/mol)	Critical Temp. (K)	Critical Pressure (bar)
MCH 100%	98.2	572.2	34.7
MCH 50%+ Decane 50%	116.1	595.5	27.0
Decane 100%	144	617.7	21.1

4. 실험 결과

4.1 단일물질 상변화 가시화

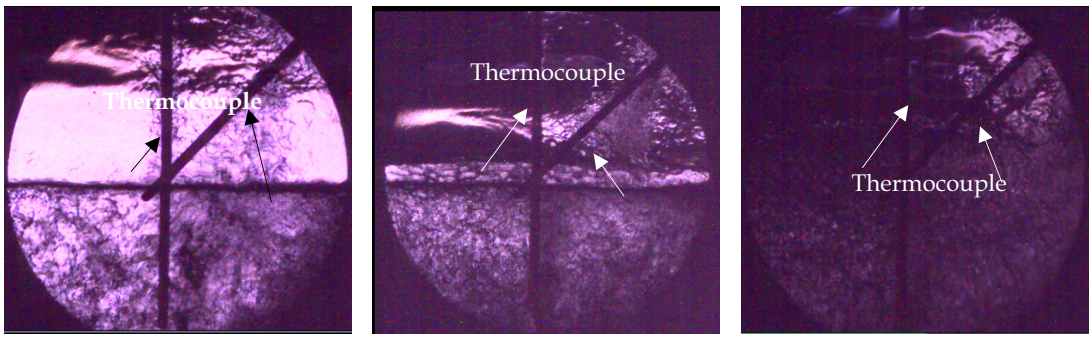
Fig. 3, Fig. 4에서실험에 사용된 탄화수소 계열 유체는 MCH이며, (a)부터 (b), (c) 순서로 초임계 가시화과정의 이미지와 Shadowgraphy이미지를 나타낸다.

아임계 과정의 이미지는 온도 550.2 K, 압력 25.0 bar의 Fig. 3 (a), Fig. 4(a)의 이미지이며,



(a) Subcritical condition (550.2 K, 25.0 bar) (b) Near-critical condition (569.3 K, 32.5 bar) (c) Supercritical condition (574.2 K, 35.6 bar)

Fig. 3 Captured images of phase changing MCH.



(a) Subcritical (550.3 K, 25.2 bar) (b) Near-Critical (569.4 K, 32.7 bar) (c) Supercritical (577.2 K, 36.1 bar)

Fig. 4 Shadowgraphy images of phase changing MCH.

Fig. 3의 (a)에서는 A로 표기한 기포 방울이 관측 된다.

천임계 과정 이미지는 온도 569.3 K, 압력 32.5 bar의 Fig. 3(b), Fig. 4(b)의 이미지이며, 아임계와 같이 Fig. 3 의 B로 표기한 기포 방울이 관측되고 아임계 상태와 비교하여 온도 구배에 따른 챔버 내부의 유체 대류가 좀 더 활발하게 관측이 되었다. 또한 온도와 압력이 증가하여 임계점 근처에 도달하게 되면 유증기가 생성되기 시작하여 기체로 이동하는 현상이 관측되었으며, 이 현상을 Fig. 3(b)의 원형으로 표기하였다. 이 현상은 빛의 산란 강도(scattering intensity)가 최대가 되어 주변보다 밝아지며 이 현상은 중국 연구자 Wang[15]에 의해 임계 단백광(critical opalescence)이라고 보고하였다.

초임계 과정 이미지는 Fig. 3(c), Fig. 4(c) 이미지이며, 천임계 과정에서 온도와 압력이 상승함에 따라 임계 단백광이 확대된 후 액체 표면과 기체사이의 경계는 사라지게 된다. 초임계 상태는 Fig. 3(c) 이미지처럼 투명한 것처럼 보이며, Fig. 4(c) Shadowgraph 이미지에서는 전체적으로 높은 밀도 구배와 열확산(thermal diffusion)에 의해 Fig. 4의 (c)와 같이 강한 대류가 관찰된다. 또한, 초임계 상태에서는 표면장력이 0이기 때문에 아임계, 천임계에서 관측되었던 기포방울은 더 이상 관측이 되지 않는다.

4.2 혼합물의 온도-압력 물성

Fig. 5는 단일 탄화수소계열 연료 MCH 100%와 Decane 100%, 혼합 탄화수소계열 연료 MCH

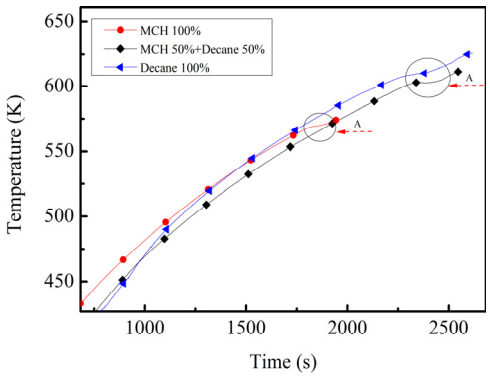


Fig. 5 Chamber temperature records according to heating time.

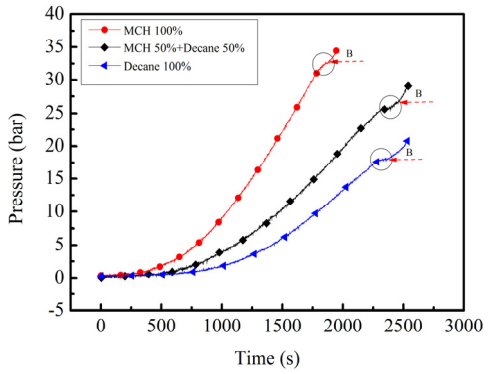


Fig. 6 Chamber pressure records according to heating time.

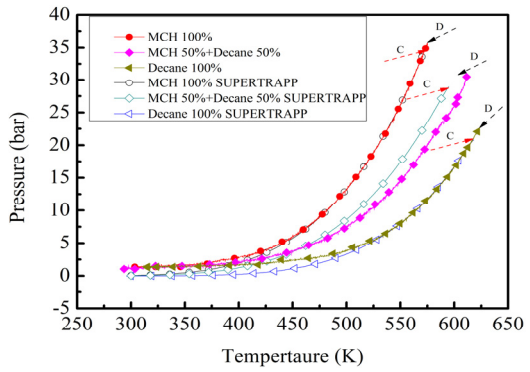


Fig. 7 Results of chamber pressure and temperature from experiment and SUPERTRAPP.

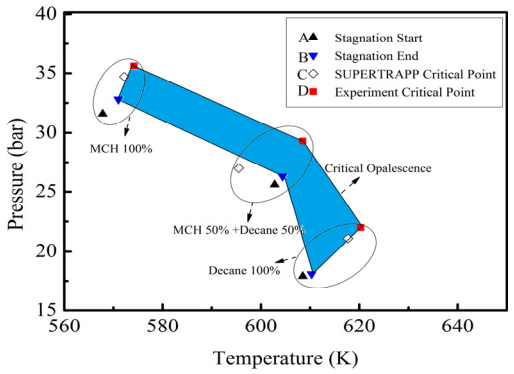


Fig. 8 Summarized results of stagnation and critical points.

50%와 Decane 50%의 혼합의 시간-온도 그래프를 나타내며, 그래프의 최종 지점이 임계점을 넘은 초임계 상태이고 Fig. 3(c)의 이미지의 상태와 같으며, 임계점 부근에서 화살표 A로 표기한 온도 정체구간이 관측된다. 이러한 정체구간은 임계점 부근에서의 급격한 비열의 상승으로 같은 열원을 이용한 가열조건에서 온도 상승이 지연되기 때문에 나타난다[1].

Fig. 6은 탄화수소계열연료의 시간-압력그래프이며 초임계 상태 진입시 Fig. 6의 B와 같이 표기한 압력 정체구간이 존재하며, 임계 정체 시작 구간은 임계점의 81%~88%에서 시작되며 임계 압력의 82%~92%에서 압력정체구간이 종료된다.

Fig. 7은 단일연료인 MCH와 Decane, MCH 50%와 Decane 50%를 혼합 연료를 Fig. 3(c)의 상태에 도달하였을 때까지의 실험을 통해 얻은 포화온도-포화압력그래프와 수치적으로 계산된 데이터의 포화온도-포화압력 그래프를 나타낸다. Fig. 7의 화살표 C는 탄화수소 계열 연료의 수치

Table 3. Error of Experiment Devices.

	Pressure Transducer		Thermo-couple
Error Type	Error FSO(%)	Error Pressure (bar)	Error
Non-Linearity	0.5	0.3	0.75%
Zero Error	0.16	0.096	
Middle Error	0.14	0.084	
Max Error	0.1	0.06	
Max non-linearity	0.11	0.066	
95% reliability	1.12	0.68	0.144 K

Table 4. Summarized experimental results.

Fluid	Stagnation Point Start(A)		Stagnation Point End(B)		SUPERTRAPP(C)		Experimental Critical End(D)		Errors (Exp. vs Cal.)	
	Temp (K)	Pressure (bar)	Temp (K)	Pressure (bar)	Temp (K)	Pressure (bar)	Temp (K)	Pressure (bar)	Temp (%)	Pressure (%)
MCH 100%	567.8	31.6	571.0	32.8	572.1	34.8	574.2	35.6	0.4	2.2
MCH 50% + Decane 50%	602.8	25.6	604.4	26.3	595.5	27.0	608.5	29.3	2.2	8.5
Decane 100%	608.5	17.9	610.3	18.1	617.3	21.0	620.3	22.0	0.5	4.5

적 데이터의 임계점을 나타내며, 화살표 D는 실험 데이터의 임계점을 나타낸다. Fig. 7의 실험적 데이터와 수치적 데이터를 비교하였을 때, 단일연료는 온도 0.5%, 압력 4.5%의 최대 오차를 나타내었으며, 혼합연료의 경우 온도 2.2%, 압력 8.5%의 최대 오차를 나타내었다. 위의 결과로 단일연료는 수치적 데이터와 실험적 데이터는 대체로 일치하였으나, 혼합연료는 단일연료와 비교하였을 때 다소 차이를 보였다.

Fig. 8의 A시점들은 Fig. 6의 임계 정체가 시작되는 지점으로 정의하고, B시점들은 Fig. 6의 임계 정체가 끝나는 지점으로 정의 한다. C지점들은 NIST의 SUPERTRAPP의 임계점 수치적 데이터를, D시점들은 실험을 통하여 얻은 임계점 데이터로 정확한 지점들은 Table 4에 나타내었다. 중국의 연구자 Wang은 임계점 부근에서 임계 단백광 현상이 일어난다고 보고 하였지만, 정확히 언제 일어나는지에 대한 언급은 없었다. 본 실험의 결과 임계정체점이 종료되는 B시점부터 임계 단백광 현상이 관측되기 시작하고 초임계 상태인 D시점에 도달할 때까지 관측되었으며 이 구간을 Fig. 8의 음영영역으로 표기하였다.

Fig. 8의 음영영역의 압력 증가는 일정해 보이나 온도는 증가의 차이가 관측된다. 이 현상은 MCH와 Decane의 화학식 C_7H_{14}, $C_{10}H_{22}$으로부터 Decane의 분자 간 인력이 MCH보다 더 크기 때문에 임계점에 도달하기 위해 분자 간의 분리의 에너지 소모로 판단된다.

본 실험의 재현 가능성을 위해 압력 트랜스듀서를 측정 불확도 방법을 실시하였으며, 열전대는 직각 확률분포를 가지는 표준 불확도를 진행하였다[16]. Table 3은 측정 불확도, 표준 불확도를 진행하기 위해 실험장치에 사용된 오차들을 나타내며, 이를 통하여 신뢰도 95%의 범위에서 압력은 ±0.68 bar, 열전대는 ±0.14 K의 범위 내에서 재현이 가능하다는 결론을 도출 하였다.

5. 결 론

본 실험에서는 탄화수소계열연료 MCH를 사용하여 MCH의 아임계, 천임계, 초임계 정적 가열과정동안의 상변화를 가시화 챔버와 CCD카메라 이미지, Shadowgraphy방법을 사용하여 가시화 이미지를 촬영 하였다.

가시화 결과로 아임계, 천임계, 초임계의 이미지 중 아임계, 천임계 상태에서는 표면장력이 존재하여 기포 방울이 관측 되었다. 천임계 상태에서는 임계압력 81%~88%지점에서 임계정체구간이 시작되며, 임계압력의 82%~92%구간에서 임계 정체구간이 종료되었다. 임계 정체구간 종료 시점에서 임계 단백광 현상이 관찰되었으며, 임계 단백광은 초임계 상태 진입까지 관측되었다. 이 정체구간은 임계점 부근에서 급격한 비열의 상승으로 단위 온도를 높이는데 더 많은 에너지를 사용되기 때문으로 판단된다. 초임계 상태는 액체와 기체사이 경계가 없어지며, 챔버 내부에 높은 밀도 구배와 열확산에 의한 강한 대류가 관측되어지며, 아임계, 천임계와 달리 기포 방울이 관측되지 않았다.

본 논문에서는 실험적 데이터와 수치적 데이터를 비교하였으며, 단일 탄화수소계열 연료는 포화온도-포화압력선도가 비교적 일치하는 경향을 보였으나 혼합 탄화수소계열 연료는 포화온도-포화압력선도가 다소 차이를 보였다. 혼합 탄화수소계열 연료의 수치적 데이터와 실험적 데이터의 차이의 발생 원인으로 수치적 데이터는 Surrogate모델의 가상의 단일 탄화수소로 가정하지만, 실제 혼합 탄화수소계 연료는 각각 다른 열역학적 물성치의 혼합으로 두 물질의 상관관계를 이루거나 소수의 반응으로 차이가 발생할 수 있다고 판단된다.

본 논문의 결과로서 케로신과 같은 혼합 탄화수소계열 연료의 초임계 유체 연구와 가시화를 통해 초임계 유체의 특징 연구에 도움이 될 것으로 예상된다.

후 기

이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 우주핵심기술개발사업(No. NRF-2012M1A3A3A02033146)과 서울대학교 선도연구센터지원사업 SPRC(NO. NRF-2013R1A5A1073861))의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

1. Zhong, F.Q., Fan, X.J., Wang, J., Yu, G. and Li, J.G., "Characteristics of Compressible Flow of Supercritical Kerosene," *Acta Mechanica Sinica*, Vol. 28, No. 1, pp. 8-13, 2012.
2. Fan, X., Yu, G., Li, J., Zhang, Z. and Sung, C.J., "Investigation of Vaporized Kerosene Injection in a Supersonic Model Combustor," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 22, No. 1, pp. 103-110, 2006.
3. Branam, R. and Mayer, W., "Characterization of Cryogenic Injection at Supercritical Pressure," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 19, No. 3, pp. 342-355, 2003.
4. Kim, D.H., Lee, K.W., Son, M. and Koo, J.Y., "Visualizations of Gas-centered Swirl Sprays in Sub to Super Critical Conditions," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 18, No. 3, pp. 26-33, 2014.
5. Kang, J.S., Hu, J.Y. and Sung, H.K., "Analysis on Flame Structure of Surrogate Kerosene/GOx and Numerical Simulation of Combustion in a Coaxial Shear Injector under Supercritical Conditions," *The Korean Society of Propulsion Engineers Spring Conference,* Seoul, Korea, pp. 330-335, May 2014.
6. Kim, T.H., Kim, Y.M. and Kim, S.K., "Modeling for gaseous methane/liquid oxygen combustion processes at supercritical pressure," *Korean Society of Propulsion Engineers Fall Conference,* Jeju, Korea, pp. 85-88, Nov. 2010.
7. Salgues, D., Mouis, G., Lee, S.Y., Kalitan, D., Pal, S. and Santoro, R., "Shear and Swirl Coaxial Injector Studies of LOX/GCH4 Rocket combustion Using Non-Intrusive Laser Diagnostics," *44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, N.V., U.S.A., AIAA 2006-757, Jan. 2006.
8. Mayer, W., Schik, A., Schweitzer, C. and Schaffler, M., "Injection and Mixing Processes in High Pressure LOX/GH2 Rocket Combustors," *32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit*, F.L., U.S.A., AIAA 1996-2620, July 1996.
9. Smith, J., Klimenko, D., Clauβ, W. and Mayer, W., "Supercritical LOX/Hydrogen Rocket Combustion Investigations Using Optical Diagnostics," 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE *Joint Propulsion Conference & Exhibit*, I.N., U.S.A., AIAA 2002-4033, July 2002.

10. Hitch, B. and KarPuk, M., "Experimental Investigation of Heat Transfer and Flow Instability in Supercritical Fuels," *33rd Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Seattle, W.A., U.S.A., AIAA 1997-3043, July 1997.
11. Matsuyama, S., Shinjo, J, Ogawa, S. and Mizobuchi. Y, "Large Eddy Simulation of High-Frequency Combustion Instability of Supercritical LOX/GH_2 Flame," 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE *Joint Propulsion Conference & Exhibit*, T.N., U.S.A., AIAA 2010-6567, July 2010.
12. Srinivasan, S., Ranjan, R. and Meonon, S., "Flame Dynamics during Combustion Instability in a high-Pressure, Shear-Coaxial Injector Combustor," *Flow, Turbulence and Combustion*, Vol. 94, No. 1, pp. 237-262, 2015.
13. Oag, R.M., King, P.J., Mellor, C.J., George, M.W., Ke, J., Poliakoff, M., Popov, V.K. and Bagratashvili, V.N., "Determining Phase Boundaries and Vapour/Liquid Critical Points in Supercritical Fluids a Multi-Technique Approach," *Journal of Supercritical Fluid*s, Vol. 30, No. 3, pp. 259-272, 2004.
14. Huber, M.L. Nist Thermophysical Properties of Hydrocarbon Mixtures Database (SUPERTRAPP) Version 3.2 Users' Guide, NIST, 2007.
15. Wang, N., Zhou, J., Pan, Y. and Wang, H., "Experimental Investigation on Flow Patterns of RP-3 Kerosene under Sub-Critical and Supercritical Pressure," *Acta Astronautica*, Vol. 94, No. 2, pp. 834-842, 2014.
16. Abernethy, R.B., Benedict, R,P. and Dowdell, R.B., "ASME Measurement Uncertainty," *Journal of Fluids Engineering,* Vol. 107, pp. 161-163, 1985.