

고형 에탄올 연료의 기본 물성치 및 연소특성

김혜민¹ · 조민경² · 양성호^{2,†}¹한국교통대학교 항공기계설계학과²한국교원대학교 화학교육과

Preliminary Properties and Combustion Behavior of Solidified Ethanol Fuel

Hyemin Kim¹, Min Kyung Jo², Sung Ho Yang^{2,†}¹Department of Aeronautical Mechanical Design Engineering, Korea National University of Transportation²Department of Chemistry Education, Korea National University of Education

Abstract

Liquid and solid fuels currently in use have various pros and cons. As a result, researches are dedicated to produce a new form of fuel that utilizes the advantages and overcomes weakness of conventional fuels. In the present study, a new method for making solidified ethanol fuel is introduced, and its preliminary properties and combustion characteristic are observed. The solidified ethanol fuel was made through the production of agarose hydrogel, and its subsequent soaking into pure ethanol. The properties of the solidified ethanol fuel were quantitatively and qualitatively observed, and its validity and applicability discussed.

초 록

현대에 사용하는 다양한 종류의 액체 및 고체연료는 각각 장단점을 가지고 있으며, 이에 따라 많은 연구자들은 각 연료의 단점을 극복하고 장점만을 취하고자 새로운 형태의 연료를 연구하였다. 본 연구는 액체 에탄올을 고형화 하는 공정을 개발하고, 제조된 연료의 기초 물성치 및 연소특성을 관찰하는데 그 목적이 있다. 고형 에탄올은 아가로스 하이드로젤을 제조하고 이를 에탄올에 침전시키는 방법으로 제조하였다. 실험 조건으로 제조된 고형 에탄올 연료의 정성적/정량적 특성을 관찰하였으며, 이를 통해 제조된 연료의 유효성 및 고형 에탄올 연료의 실제 활용 가능성을 고찰하였다.

Key Words : Solidified fuel (고형화 연료), Ethanol (에탄올), Agarose (아가로스), Hydrogel (하이드로젤), Heat of combustion (발열량)

1. 서 론

현대에 사용하는 다양한 종류의 연료는 상(Phase)에 따라 크게 고체, 액체 및 기체 연료로 구분할 수 있으며, 이 중 항공우주분야에서는 액체 및 고체연료를 주요하게 사용하고 있다. 특히 액체 연료는 고체연료에 비해 연료의 이송이 쉽고 연소가 용이하다는 장점이 있어 항공우주분야 뿐만 아니라 많은 열기관에

서 주요한 연료로 사용되고 있다. 항공우주분야에서 주요하게 사용되는 액체연료로는 석유계 탄화수소 연료와 알코올 계열 연료 등이 있으며, 이들 연료는 사용이 간편하고 연소 효율이 높다는 장점이 있다. [1]

반면 석탄과 같은 고체연료는 오래전부터 사용되었으나, 현대에는 액체 및 기체연료의 상용화로 인해 일반 산업에서는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다. 그러나 고체연료는 액체 및 기체연료가 가지지 못한 저장성 및 안정성 측면에서 장점을 가지고 있어 오늘날까지도 휴대용 스토브에서부터 고체 로켓에 이르기까지 일부 분야에서 꾸준히 사용되고 있다. 특히 항공우주분야에서 고체연료는 특유의 안정적인 저장성으로 인해 군

사용 미사일에서 널리 활용되고 있다.

일반적으로 고체연료는 액체연료에 비해 발열량, 연소효율 및 오염물질 발생 측면에서 액체연료에 비해 성능이 떨어지는 형편이다. [2] 이러한 고체연료의 문제점을 보완하기 위해 각종 액체 연료를 젤화 또는 고형화하여 고체연료의 특성을 가지는 액체 연료를 제조하는 기술이 연구되고 있다. 특히 액체 연료를 점도가 높은 젤 형태로 만드는 젤 연료 제조 기술은 오래전부터 연구되었다. [3, 4] 젤 연료는 고체연료와 같은 안정성과 저장성을 가지면서도 액체와 같은 흐름성을 보이는 특성을 가지고 있어 액체연료와 고체연료의 장점만을 취한 차세대 연료로 각광받고 있으며, 2000년대 들어 젤 연료를 이용한 로켓 발사에 성공하는 등 상용화에도 힘쓰고 있다. 하지만 많은 연구에서 지목된 바와 같이 젤 연료의 흐름성 및 미립화 성능이 액체 연료에 비해 현저히 낮아 상용화가 지연되고 있는 실정이다. [5]

앞서 언급한 이유로 인해 일부 연구자들은 젤 연료 대신 액체 연료를 흐름성이 없는 단단한 고체 형태로 제조하는 공정에 대해 연구하였다. [6] 이 경우 제조된 연료는 흐름성을 가지지 않아 고체연료와 유사한 물리적 특성을 갖지만, 상변화 및 연소 측면에서 고체연료에 비해 유리하므로 하이브리드 로켓과 같은 고체연료 시스템에 적용하여 기존 고체연료의 단점을 극복할 수 있을 것이라 기대하고 있다. 본 연구에서도 기존 고형 연료의 단점을 극복하기 위해 에탄올을 고형화시키는 공정을 개발하고, 제조된 연료의 기본 물성치 및 연소 특성을 확인하는데 그 목적이 있다.

2. 연료 제조 과정 및 실험방법

본 연구에서는 아가로스 (Agarose) 기반의 하이드로젤 (Hydrogel) 을 이용하여 고형 에탄올 연료를 제조하였다. 하이드로젤은 Fig. 1과 같이 고분자들이 분자 사이 수소결합을 통해 접점 (Crosslinking)을 형성하여 그물 형태로 배열되었을 때, 구조 사이에 물을 다량 함유한 젤이다. 본 연구에서는 fig 1. 에 나타난 구조 사이의 물을 에탄올로 치환하여 고체 에탄올 연료를 제조하고자 하였다. 한천에서 추출한 고분자 물질인 아가로스 제조한 젤은 대표적인 하이드로젤로, 제조

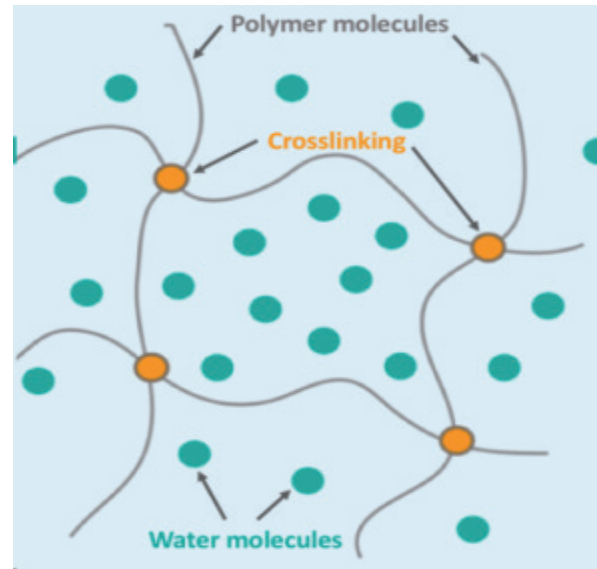


Fig. 1 Internal structure of hydrogel [7]

가 간편하고 굳히는 틀에 따라 다양한 형상으로 제조가 가능하여 화학, 생물 및 의학분야에서 널리 사용되고 있다. 특히 젤의 경도가 타 재료에 비해 높아 고체화된 에탄올 연료를 만들기에 적절한 재료라고 할 수 있다. [8]

아가로스 젤 내부의 물을 에탄올로 치환하기 위한 다수의 화학적 공정이 존재하였으나, 그중 공학적으로 의미 있다고 판단된 공정은 동결건조법과 에탄올 침전법이 있었다. 동결건조법은 하이드로젤을 동결건조시켜 젤 내부의 물은 증발시키고 구조물만 남긴 상태에서 에탄올을 주입하는 방식으로, 제조 시간이 빠르고 탈수가 확실하다는 장점이 있었지만, 건조된 구조물이 스펀지 같은 형태가 되어 에탄올이 스며들 뿐 젤 형태로 팽윤하지 않는 문제가 발생하였다. 에탄올 침전법의 경우 젤을 오랜 시간 에탄올에 침전시켜 젤 내부의 물이 에탄올로 점차 치환될 수 있도록 하는 방법으로, 상대적으로 시간이 오래 걸리고 에탄올 치환 정도를 가늠할 수 없다는 단점이 있었으나 치환 후에도 안정적인 젤 형상을 유지하였다. 따라서 본 연구에서는 에탄올 침전법을 통해 고형 에탄올 연료를 제조하였다.

고체 에탄올 연료를 만드는 자세한 공정은 Fig. 2를 통해 확인 가능하다. 먼저 0.5, 1, 3, 5, 10 wt. % 의

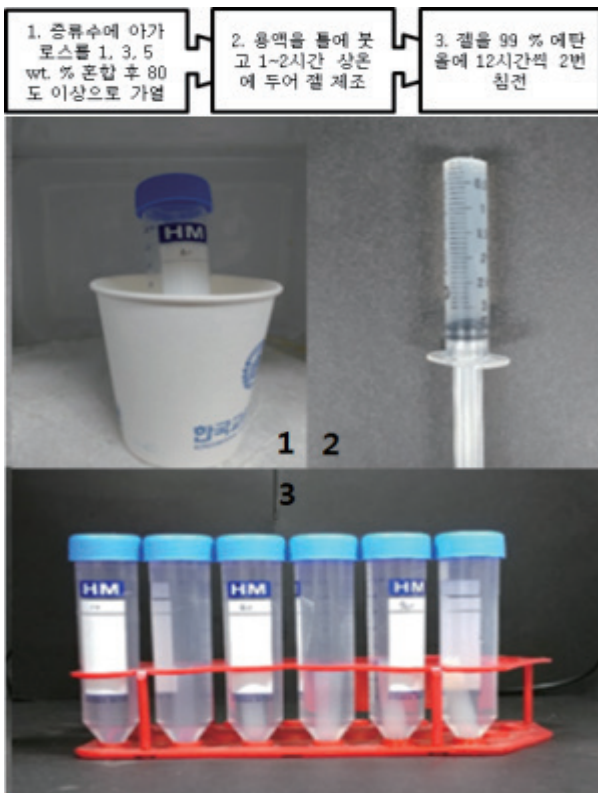


Fig. 2 Procedure of solidified ethanol gel : Production of agarose/water solution (up, left), Solidification (up, right), soaking in liquid ethanol (down)

아가로스를 80 도 이상의 뜨거운 증류수에 용해시켜 약 10 ml 의 아가로스 수용액을 만든다. 이 후 아가로스 수용액을 틀에 붓고 1~2 시간정도 냉각시키면 고형의 아가로스 하이드로젤이 만들어진다. 이후 제조된 하이드로젤을 99.9 % 의 에탄올에 12시간씩 2번 침전시켰다. 이 과정에서 하이드로젤 내부의 물이 에탄올로 치환되어 에탄올 성분을 함유한 겔로 변화하게 된다.

제조된 고형 에탄올은 물성 및 연소특성이 기존 고

Table 1. Qualitative and Quantitative measurement of fuel properties

정성적 특성	정량적 특성
겔보기 특성	연료 안정성
경도	연소열
연소 특성	잔여물 질량

체연료와는 상이하야 특성을 정량적으로 확인할 수 있는 방법이 선행연구에서 제시된 바 없어 실험 계획에 어려움이 있었다. 따라서 본 연구에서는 연료의 기초 특성을 정성적/정량적인 방법으로 나누어 확인하였다. 실험을 통해 확인할 연료의 주요 특성은 Table 1. 에 정리되어 있다.

연료의 연소열을 측정하기 위해 붐 열량계 (Parr Instrument company, Model 1341)을 사용하였다. 붐 열량계 내에 시료 0.45 g 을 넣고 용기 내에 기체 산소 15 bar 를 주입한 후 열선으로 점화시켜 연료를 점화시키는 방법으로 연소열을 측정하였고, 제조된 연료간의 발열량 차이를 비교하였다.

연소 후 물질의 질량을 비교하기 위해서 연료를 상온/상압 환경에서 연소시켰으며, 연소가 완료된 후 잔여물을 수거하여 질량을 측정하였다.

3. 연료 기초 물성 및 연소특성

3.1 연료 기초 물성

제조된 연료의 기초 물성을 정성적/정량적으로 파악하였다. 연료간 비교를 위해 지름 10 mm, 원기둥 형태의 연료를 제조하여 Fig. 3 의 연료를 최종적으로 얻을 수 있었다. 제조된 고형 에탄올 연료는 치환 전 하이드로젤과 비교해 볼 때 큰 변화 없이 기존 형태를 유지하고 있어, 향후 다양한 형상을 가진 연료로 제조 가능함을 확인하였다.

연료의 겔보기 특성을 확인해 볼 때, 아가로스 질량비 0.5 % 인 에탄올 겔의 경우 연료가 일정한 고체 형태를 유지하지 못하고 외력에 의해 쉽게 손상됨을 확인하였다. 그러나 아가로스의 질량비 1 % 부터는 고체연료로 사용 가능할 정도로 일정한 형상을 유지하였으며, 경도가 0.5 % 에 비해 증가하였다. 아가로스의 질량비가 증가할수록 연료의 경도도 증가함을 정성적으로 확인하였는데, 질량분율이 증가하여 아가로스 함량이 3 % 인 경우 연료의 경도는 양초 (파라핀) 과 유사하였으며, 이는 에탄올 치환 이전의 하이드로젤의

특성과 거의 유사하였다. 이를 통해 제조된 고형 에탄올이 고체연료로 사용되기 충분한 경도를 가지고 있음

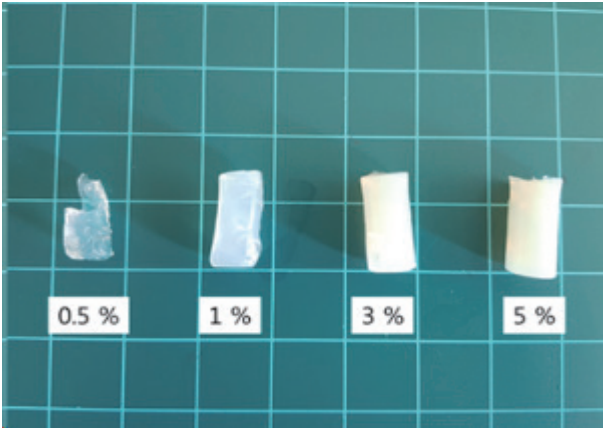


Fig. 3 Appearance of solidified ethanol fuel with different agarose concentration



Fig. 4 Appearance of solidified ethanol fuel before dry (up) and after dry (down) 을 확인하였다. 이후 실험에서는 경도가 충분하지 못한 0.5 % 연료는 제외하였다.

하이드로젤의 경우 밀봉된 상태로 보관하면 장기 보존이 가능하나, 외부 공기에 노출될 경우 수분이 증발하여 젤이 건조되는 특성이 있다. 고체 에탄올 연료에도 동일한 현상이 있을 것으로 생각되어, 연료의 외부 노출 시 아가로스 함량에 따른 질량 변화를 관찰하였다. 실험을 위해 1, 3, 5, 10 %의 아가로스 함량으로 제조된 젤을 상온/상압환경에 노출시킨 후 시간에 따른 질량 변화를 관찰하였다. 아가로스의 경우 증발이 발생하지 않으므로 연료의 질량 결손은 연료 내부의 물 에탄올에 의한 것으로 판단할 수 있다.

고형 에탄올 건조 전과 16시간 이후 연료가 건조된 모습은 Fig. 4와 같다. 고형 에탄올 연료는 모든 아가로스 함량에서 수 시간 이후 연료가 증발하여 아가로스만 남았다. 이는 아가로스 분자 구조 내부의 에탄올이 아가로스 분자와 강한 화학적 결합으로 연결되어 있지 않기 때문이다. 고형 에탄올 젤은 아가로스 구조 내부에 에탄올이 갇힌 형태라고 보는 것이 타당하며, 이 경우 외부에 직접적으로 노출되게 되면 아가로스 분자 내부의 에탄올이 비교적 쉽게 기화되는 것으로 생각된다.

연료의 초기 질량 대비 시간에 따른 질량 변화를 Fig. 5에서 나타내었다. 모든 연료에서 노출 후 2시간 후 질량은 초기 대비 절반 이상 감소하였으며, 아가로스 함류량이 증가할수록 증발 속도는 다소 감소하였으나 유의미하지는 않았다. 특히 아가로스 함량이 10 %인 경우를 제외한 모든 경우에서 16시간 이후의 연료 질량은 연료 내부 아가로스 함량과 거의 동일하였으며, 이를 통해 연료 내부의 물과 에탄올이 완전히 증발되었음을 추측할 수 있다. 반면 아가로스 함량이 10 %인 경우 16시간 후에도 약 30 % 질량이 지속적으로 남아있었는데, 이는 높은 아가로스 함량으로 인한 견고한 내부 분자구조로 인해 일부 에탄올 분자들이 구조에 갇혀있기 때문으로 생각된다.

실험 결과는 고형 에탄올 연료가 외부에 직접적으로

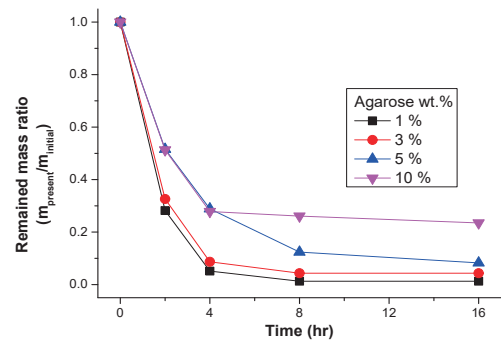


Fig. 5 Remained fuel mass ratio of solidified ethanol fuel over time

노출시켜 보관하기는 어렵다는 점을 보여준다. 반면 용기 내에서 보관할 경우 연료의 증발 없이 온전히 보존되므로, 고형 에탄올 연료의 장기간 보관하기 위해

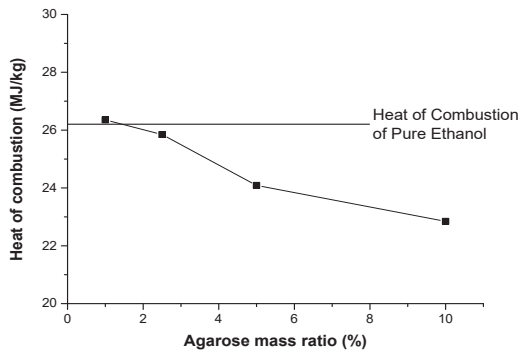


Fig. 6 Heat of combustion of solidified ethanol fuel with various agarose concentration

서는 외부 공기와의 차단이 필요함을 확인하였다.

외부 공기와의 차단이 이루어진 상태에서 보관하였을 때, 모든 아가로스 비율 연료에서 한달 이상 보관 과정동안 연료 내 에탄올 결손은 발생하지 않았다.

3.2 연료 연소특성

봄 열량계를 이용하여 및 고형 에탄올 연료의 발열량을 측정하여 연료의 에탄올 치환율을 평가하였으며 그 결과는 Fig. 6 과 같다. 액체 에탄올의 발열량은 동일한 실험 장치 및 절차로 측정하였다.

아가로스 함량이 1 % 인 경우 동일한 질량의 순수 에탄올과 발열량이 거의 유사하였으며, 이는 아가로스 젤 내부의 물이 에탄올로 대부분 치환되었음을 의미한다. 그러나 아가로스의 질량비가 증가할수록 발열량은 감소하여, 아가로스 질량비가 10 % 인 경우 발열량은 순수 에탄올 대비 88 % 까지 감소하였다. 이는 하이드로 젤 제조 시 물과 아가로스의 결합이 견고하여 상당량의 물이 에탄올로 치환되지 못하고 연료 속에 남아 있기 때문으로 판단된다. 따라서 고형 에탄올을 제조할 때 아가로스의 함량이 증가할수록 경도가 높은 연료를 제조할 수 는 있으나, 연료의 발열량이 감소하게 된다. 아가로스가 유기물이므로 순산소 조건에서 연소시킨 고형 에탄올 연료는 연소 후 잔여물을 남기지 않았다.

고형 에탄올 연료의 기초 연소 특성을 확인하기 위해 연료를 상온/상압조건에서 연소시켜 연료의 화염특성과 연소 후 물질에 대한 분석을 진행하였다. 연료의 연소율을 파악하기 위해 고체연료 연소율 측정 방

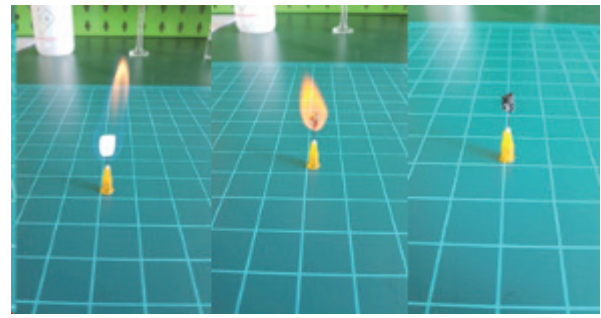


Fig. 7 Burning of Solidified ethanol fuel in atmospheric pressure and temperature condition

식인 strand burner를 활용하고자 하였으나, 연료의 연소 특성이 표면이 침식해 나가는 기존 고체 연료와 달리 아가로스 구조 내에서 에탄올이 스며 나오는 형태로 연소하여 표면이 일정시간동안 침식하지 않는 문제가 발생하였다. 따라서 본 연구에서는 연료의 연소 특성을 정성적으로 평가하였다.

Figure 7 은 시간에 따른 고형 에탄올 연료의 화염 변화를 보여주는 사진이다. 점화된 연료는 사진 좌측과 같이 안정한 화염 형상을 나타내었다. 아가로스 젤 내부에 갇혀있던 에탄올이 바깥으로 스며 나오면서 액체 에탄올의 연소와 유사한 형상의 화염이 형성되었다. 이 때 고형 에탄올 연료만의 연소특성으로는 연소 시 일반 고체연료와 같이 표면의 후퇴가 발생하지 않는다는 점이다. 이러한 특성은 고형 에탄올 연료가 양초와 같이 표면이 증발하면서 연소되는 것이 아니라 내부에서 에탄올이 스며나와 연소된다는 것을 암시한다. 그 이유 중 하나는 아가로스 젤의 녹는점에 있는 것으로 생각된다. 아가로스 젤의 경우 녹는점이 80 ℃ 이상인 것으로 알려져 있는데, 에탄올의 끓는점은 약 78 ℃로 아가로스 젤의 녹는점 보다 낮다. 따라서 연소 과정에서 연료의 내부 온도는 에탄올의 끓는점으로 유지되므로 표면의 용융은 발생하지 않는다. 이에 따라 연소가 지속되는 전체 시간 중 70 ~ 80 % 정도의 시간동안 동안 고형 에탄올 연료의 부피 변화는 관찰되지 않았다.

연소가 지속됨에 따라 연료 표면이 건조해 졌고, 건조되어 딱딱해진 연료 표면 사이로 연료 내부의 에탄올 증기가 분출되면서 폭발하는 현상이 관찰되었다.

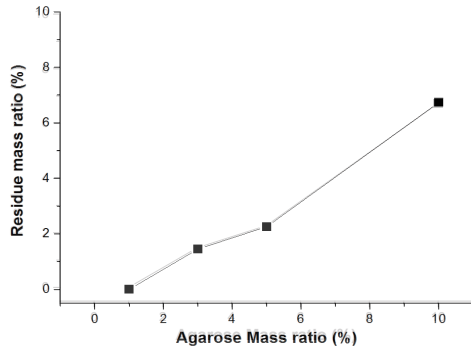


Fig. 8 Mass ratio of residue in various agarose mass ratio fuels

폭발의 빈도 및 강도는 아가로스 질량 비율이 증가할수록 증가하였으며, 이는 아가로스 함량이 증가할수록 표면의 아가로스 구조가 더욱 견고하여 강한 압력으로만 폭발이 발생하기 때문으로 생각된다. 연료 표면의 에탄올 양이 부족해짐에 따라 화염의 높이 및 형태도 변화하여 Fig. 7의 중간 사진과 같이 화염의 길이가 감소하였다.

연소 후 연료는 Fig. 7. 의 오른쪽 사진과 같은 잔존물이 남았다. 앞서 봄 열량계 실험에서는 연료가 순산소 환경에서 연소되었으므로 아가로스 고분자의 연소가 가능하였으나, 상온/상압 환경에서는 아가로스 고분자가 충분히 연소하지 못하고 잔존물로 남은 것이라 생각할 수 있다. 연소 후 잔존물과 전체 고탄 에탄올 연료의 질량비를 Fig. 8 의 그래프로 나타내었다. 연소 후 잔존물의 질량비는 아가로스의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, 모든 경우에서 연료에 함유된 아가로스 질량의 절반정도로 측정되었다. 이를 통해 볼 때, 상온/상압조건에서는 고탄 에탄올 연료에 함유된 아가로스의 절반가량이 연소하였다. 따라서 상온/상압조건에서 연료의 발열량을 높이고 연소 후 잔존물을 최소화하기 위해서는 아가로스의 함량을 낮춰야 함을 확인하였다. 또한 고온/고압환경에서 고탄 에탄올 연료의 연소특성을 차후 연구에서 확인할 필요가 있다.

4. 결 론

본 연구를 통해 아가로스 하이드로젤을 이용한 고탄 에탄올을 제조하였으며, 기초 물성치 및 연소 특성을

실험적으로 확인하였다.

본 연구에서 제안된 연료는 실험실 수준의 기초 공정으로 제작된 연료로써 제조 공정이 다소 까다롭다는 문제점이 있었다. 그러나 고탄 에탄올 연료는 기존 고탄 연료가 가지지 못한 장점을 가지고 있음을 확인하였으므로 후속 연구를 통해 제조 공정의 단순화와 연료 특성 향상을 도모할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] K. K. Kuo, "Importance and Challenges of Hybrid Rocket Propulsion Beyond Year 2000," Invited von Karman Lecture in the *Proc. of the 37th Israel Annual Conference on Aerospace Sciences*, pp. 1-31, February 1997,
- [2] J. Lee, G. Kim, J. Cho, S. Kim, H. Moon, H. Sung and J. Kim "A Study on the Local Regression Rate of Solid Fuel in Hybrid Rocket", 2008 *Proc. of KSPE Spring Conference*, pp.89-92, May 2008.
- [3] B.V.S. Jyoti and S.W.Baek, "Rheological Characterization of Ethanolamine Gel Propellants", *Journal of Energetic Materials*, vol. 34, pp. 260-278, January, 2016.
- [4] P.Nandagopalan, J.John, S.W.Baek, A.Migiani, and K.Ardhianto, "Shear-flow rheology and viscoelastic instabilities of ethanol gel fuels", *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 99, December, 2018.
- [5] Y. Choi, J. Choi, M. Kim and K. Kim "Technical Review of Gel Propulsion System", *Proc. of 2015 KSPE Fall Conference*, pp. 351-355. December 2015.
- [6] J.John, P.Nandagopalan, S.W.Baek, and A.Migiani, "Rheology of solid-like ethanol fuel for hybrid rockets: Effect of type and concentration of gellants", *Fuel*, Vol. 209, pp.96-108, December, 2017.
- [7] www.aip.nagoya-u.ac.jp
- [8] E. Ahmed, "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review", *Jornal of Advanced Research*, Vol 6, pp. 105-121, July 2015