

초음파에너지 조사 W/O type 유화연료의 제반특성에 관한 연구 (II)  
- 단일액적 미소폭발 및 화학적 특성을 중심으로 -

A Study on the Various Characteristics of Ultrasonic-Energy-Added W/O Type  
Emulsified Fuel (II)

- attaching importance to micro-explosion of single droplet and chemical characteristics -

김용철\*, 한근희\*\*, 류정인\*\*\*

Yongcheol Kim, Keunhee Han, Jeongin Ryu

**Abstract**

To investigate characteristics and micro-explosion of single-droplets of emulsified fuel, water is mixed with diesel oil by using ultrasonic energy fuel feeding system. The fuel characteristics is analysed through H-NMR spectrum and micro-explosion phenomena of the emulsified fuel is also investigated. The life times of droplets of conventional diesel fuel, ultrasonic energy added diesel fuel and emulsified fuel are obtained additionally.

According to this study, the micro-explosion phenomena of single-droplets happen in atmospheric pressure condition, a curve form of emulsified fuel's life time is different from diesel fuel's one and the change of chemical structures is a cause of ultrasonic-energy-added diesel fuel effect.

주요기술용어 : Emulsified fuel(유화연료), W/O type(유중수적형), NMR spectrum(핵자기공명 스펙트럼), Branch index(브랜치인덱스), Micro-explosion(미소폭발), Ultrasonic energy fuel feeding system(초음파연료공급장치), life time(수명시간)

**1. 서론**

일반적으로 탄화수소계열 연료에 물을 혼합한 유화연료의 연소 과정에서는 연료의 증발, 연소와 더불어 물의 증발이 일어나기 때문에 2차적인 미립화현상인 미세폭발(micro-explosion)

현상이나 Puffing 형상이 나타난다. 물의 급격한 증발에 의한 유화연료 2차 미립화 현상인 미세폭발 현상은 연료액적에서 먼저 증발이 발생하고 분열, 폭발로 전개된다. 이러한 현상은 연소효율을 극대화 시켜 연소기의 효율을 향상시킬 수 있으며 유화연료의 첨가 수분에 의해 Soot와 미연 탄화수소 등의 유해가스 배출을 저감시키고 수증기에 의한 연소온도의 저하로 질소산화물도 저감시킬 수 있다.<sup>(1)</sup> 그러나 유화연료는 장기간 보관시 상분리 현상으로 인한 연료의 안정성 문제가 발생하는데 유화 연료의 기계적 혼합시설과 주유소와 같은 연료의 저장

\* 회원, (사)한국선급

\*\* 회원, 한국에너지기술연구원

\*\*\* 회원, 충남대학교 기계공학부

및 공급시설의 구비가 어려운 단점이 있다.<sup>(2)</sup> 기존의 유화연료의 연구는 경유와 물을 혼합시킬때 2액간의 계면장력을 저하시키는 역할을 하는 계면활성제를 첨가하는데 공해물질(유황 성분 등)이나 독성물질(염소성분이나 브롬성분 등)이 배출되는 문제 때문에 양이온 계면활성제나 음이온 계면활성제보다는 비이온 계면활성제의 사용이 바람직하다. 또한 계면활성제의 사용에 따른 배기물질의 악화염려와 경제성의 문제로 인하여 계면활성제를 혼합하지 않는 초음파에너지를 이용하는 것이 더 타당성이 있다고 생각된다.

본 연구에서는 초음파에너지 공급장치를 이용하여 유화연료를 제조한 후 화학적 방법을 통하여 연료로서의 특성을 확인하고 유화연료의 단일액적에 대한 실험적 연구를 통하여 증발 특성의 독특한 현상인 미소폭발현상을 통계적으로 분석하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 유화연료 제조장치 및 초음파에너지

유화연료는 균일하게 용해되지 않은 두가지 유체가운데 하나가 분산질이라고 하는 미립자 형태로 분산매라고 하는 다른 액체중에 분산되어 있는 형태의 연료를 말하며, 분산입자의 크기는 대략 10~5000Å 정도 된다. 일반적으로 분산질은 물 또는 수용액을 가리키고 분산매는 물과 완전히 용해되지 않는 유기액체 또는 그 용액으로서 통상 기름이라고 부르는 것이다. 기름이 분산질인 경우에 수중유적형(oil in water type, O/W)에밀전이라고 부르며, 반대의 경우에는 유중수적형(water in oil type, W/O)에밀전이라 부른다.<sup>(3)</sup>

실험에 사용한 유화연료 공급장치는 초음파에너지 조사 W/O type 유화연료의 제반특성에 관한연구(I)에서 사용한 동일한 실험장치로서 장치의 구성은 초음파 발전기와 연료에 초음파에너지를 조사하는 장치로 이루어져 있다. 본 실험에서는 유화제를 첨가하지 않고 유화연료 제조장치를 통하여 초음파에너지를 조사하여 유화연료를 제조하였다. 실험에 사용한 시료는 순수경유, 초음파에너지를 조사한 경유, 물을 혼합한 유화연료로 하였다.

### 2.2 단일액적 공급장치 및 미세폭발현상

유화연료 입자가 고온속으로 유입되었을 때 유화연료 내부에 분산된 조그마한 물입자들이 초기에는 증발하다가 격렬하게 폭발되어 유화연료 입자의 미립화가 촉진되고 연소가 개선되는데 이러한 현상은 유화연료만이 가지고 있는 독특한 현상으로 미세폭발 현상이라고 한다. 이러한 유화연료의 2차 미립화 현상인 미소폭발현상을 규명하고자 열판상에 대기압조건하에서 microsyringe를 이용하여 미소량의 유화연료를 낙하시켜 미소폭발 현상 및 액적수명을 관찰하는 실험장치의 개요를 Fig. 1에 나타내었다. 구성은 microsyringe, DC motor 등으로 구성된 액적공급부와 K-type thermocouple, sound level meter 및 data logger와 computer로 이루어진 데이터 처리장치, 영상분석장치 그리고 heater 및 가열평판으로 구성되어 있다. 또한 소음 측정을 위해 흡음재를 이용하여 주위의 소음을 차폐시켰다. Fig. 2는 실험장치의 사진을 나타낸 것이다.

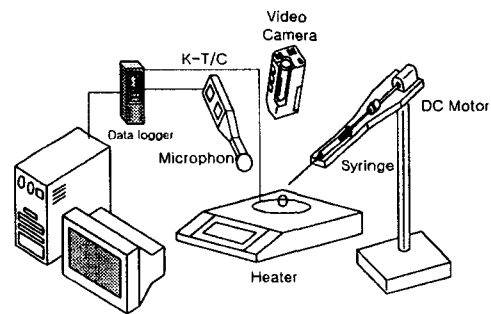


Fig. 1 Schematic diagram of experiment of single droplet heating

여기에서 사용한 가열평판은 직경 100mm, 두께 10mm의 황동제이고 중앙부에는 곡률반경이 70mm이며 깊이가 3mm의 오목부를 설치하여 액적의 이탈이 방지되도록 하였다. 이 가열판의 온도는 히터의 온도를 변화시키면서 전열면 온도를 광범위하게 하였다. 액적은 내경이 0.1mm의 침으로 된 시린지를 이용하여 1.32m/min의 피스톤 이송속도로 전열면 상에 20mm 높이에서 45°의 각도로 혼합된 액체를 자유낙하 시켰으며 이 경우의 증발시간(수명시간)과 증발형태에 대하여 조사하였다.

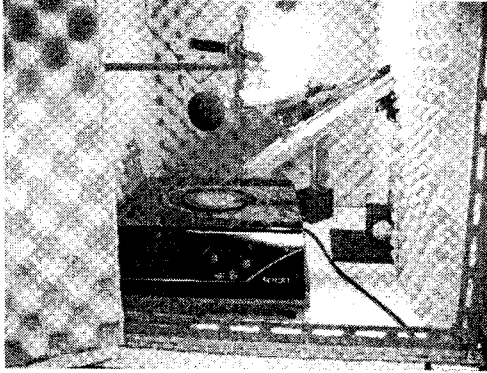


Fig. 2 Photograph of experimental set-up for single droplet heating

즉, 증발시간은 액적이 전열면 상에 낙하하면서 증발해서 소멸할 때 까지 시간을 비디오 영상 분석을 통하여 측정하였다. 액적의 초기직경은 평균 2.22mm이다. 한편 액적의 거동은 8mm 비디오카메라를 이용하여 연속촬영을 한 후에 VTR 편집기와 한 장면씩 화상을 처리할 수 있는 이미지보드를 이용하여 증발형태에 대하여 검토하였다. 실험에 사용한 시료는 순수경유, 초음파를 조사한 경유와 함수율이 5~20%인 유화연료로 하였다. 또한 초음파에너지 조사 W/O type 유화연료의 제반특성에 관한연구(I)에서 유화연료의 안정성실험을 기초로 하여 유화연료 생성 후 5분 이내에 모든 실험을 종료되도록 하였다. 소음강도 측정은 RION사의 sound level meter, NL-05로서 측정범위는 40~100dB로 설정하였으며 Agilent benchlink data logger, 34970A를 통하여 RS232 cable로 computer에 data를 저장하였다.

### 2.3 화학적 분석장치 및 방법

순수경유, 초음파에너지를 조사한 경유, 물의 함량을 5~15%인 유화연료의 특성을 비교하였다. 이러한 시료의 초음파에너지 조사특성을 알아보기 위하여 핵자기공명분광법( $^1\text{H-NMR}$  spectrum)에 의하여 연료의 분자구조 해석을 하였다. 핵자기 공명이론은 어느 한 방향으로 자전하는 핵이 다른 방향으로 자전하는 핵으로 바뀌는 현상, 즉 한 방향의 핵 스핀이 다른 방향의 스핀 상태로 전이하는 것을 의미한다. 수소원자 핵에서 보면  $+1/2$  스핀에서  $-1/2$  스핀 상태로 또는 그 반대로 전이하는 현상을 뜻한다. 따라서

이러한 전이를 일으키기 위해서는 두 상태의 에너지 차이만큼의 에너지를 흡수하거나 방출해야만 한다.  $^1\text{H-NMR}$ 은 분자의 모양 및 구조에 관한 정보를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 특히 분자를 구성하고 있는 각종 형태의 수소의 화학적 환경에 관한 정보를 얻을 수 있으므로 취급하고 있는 분자의 구조를 확인할 수 있다.

본 실험에 사용된  $^1\text{H-NMR}$  분광기는 400MHz의 진동수를 가진 기기로서 Fig. 3은 그 개략도를 나타낸 것으로 구성은 전자석, 라디오파 발생장치, 시료관 및 자기코일로 구성되어 있다. 실험에 사용된 유화연료는  $^1\text{H-NMR}$ 용 튜브에 4cc를 채우고 이것을 희석시키기 위하여  $\text{CDCl}_3$  1cc를 혼합하여 실험을 하였다.

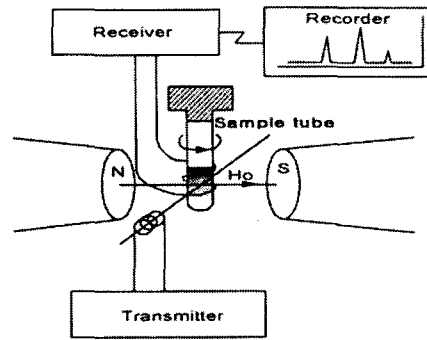


Fig. 3 Schematic diagram of  $^1\text{H-NMR}$  spectrometer

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 미소폭발 현상

유화연료의 미소폭발현상은 유화연료의 중요한 연소특성중 하나이다. 미소폭발현상이 발생할 때 유화연료 액적속에 분포되어 있는 수적들이 경유가 비등하기 전에 미리 수적이 비등하면서 수적이 유화연료 액적을 뚫고 이탈을 하기 때문에 상당히 큰 소음이 발생한다. 유화연료의 액적이 가열판으로 낙하하였을 때 불안정한 구형이고 입자가 증발하면서 가열판과 입자사이에 약간의 증발현상이 발생하면서 진구형의 형태가 되어지고 내부에서 복잡한 물 입자가 형성되면서 불규칙적으로 움직이며 마지막으로 육안으로 관찰할 수 없을 정도로 작은 입자들로 폭발하게 된다.<sup>(4)</sup>

Fig. 4는 순수경유, 초음파 에너지를 조사한 경유 및 함수율 5~15%까지의 유화연료에 대한 증발시간을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 순수경유와 초음파에너지를 조사한 경유는 최소 수명점(M)과 더불어 riding frost점(F)이 존재하며 3차 곡선의 형상이 나타나는 전형적인 증발곡선이 얻어진다.<sup>(5)</sup> 또한 5% 함수율의 유화연료에서도 가열판 온도변화에 따라 순수경유와 유사한 형태의 증발곡선이 얻어진다. 한편 함수율이 높은 유화연료의 경우 액적증발은 미소폭발 현상이 존재하는 구간인 가열판 온도가 약 573K 이상에서는 일시에 폭발을 동반하여 증발이 일어나기 때문에 액적의 수명이 상대적으로 단축됨을 알 수 있다. 낮은 함수율의 경우 구상증발 영역은 bouncing이 생겨 충분히 열전달이 이루어질 때까지 액적이 움직였으며 증발시간도 길었다.

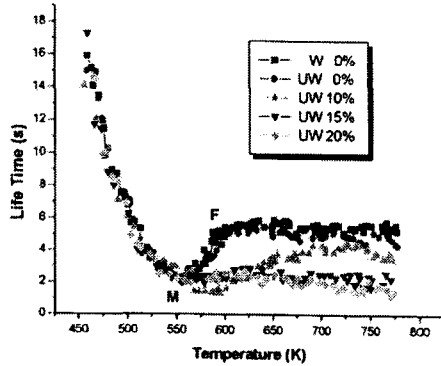


Fig. 4 Life time for ultrasonic energy added diesel fuel

Fig. 5는 물의함량이 5~20%인 유화연료로서 micro explosion 현상을 소음수준으로 나타낸 것으로 액적이 가열에 의해 내부의 물이 유화상태에서 분리되어 합체가 진행된다. 이 합체속도가 충분히 빠르기 때문에 기화가 늦어지고 과열상태에 달해 그 결과 과열음을 가지고 폭발하며, 증발을 완료한다.

이와 같이 유화연료의 액적을 가열면 상에서 증발시킨 경우에 생기는 미소폭발은 연료의 동점도, 물의 혼합비를 물입자의 크기와 분포에 의해 영향을 받는 것으로 판단되며 어느 경우에도 미소폭발은 가열면 상에서 액적이 구상으로 되고 액적 내에 분산하고 있

는 물 입자가 합체한 때에 발생한다. 함수율이 낮은 영역에서는 액적이 가열되면서 수적입자들이 먼저 증발하기 때문에 소음은 나타나지만 미소폭발현상보다는 소파열인 Puffing 현상으로 관찰된다. 물의 함량이 10%이상에서는 미소폭발현상을 관찰할 수 있었으며 함수율이 높아짐에 따라 소음의 크기가 커지거나 미소폭발회수가 많아짐을 알 수 있었다. 이것으로 미루어 보아 미소 폭발은 함수율에 따른 물입자 경의 분포에 강하게 영향을 받는 것으로 여겨진다. Fig. 6은 함수율 20% 단일액적의 미소폭발 현상을 보여주고 있다.

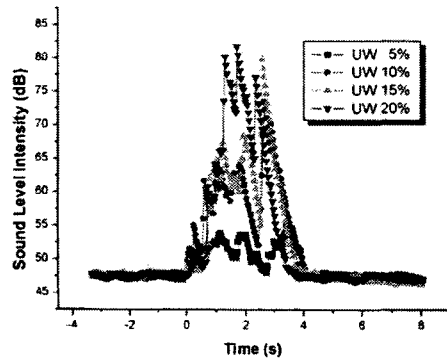


Fig. 5 Sound level intensity

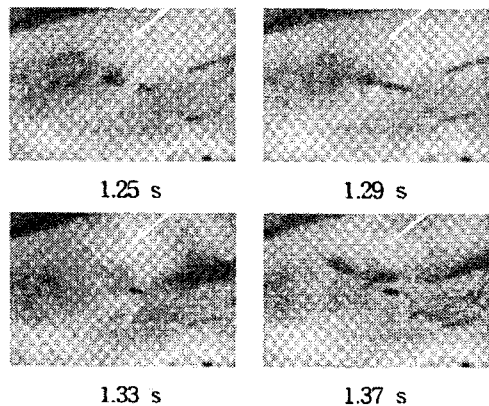
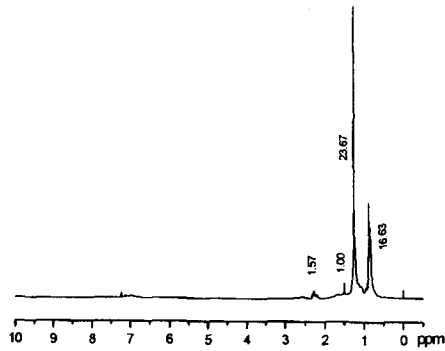


Fig. 6 Micro-explosion phenomena

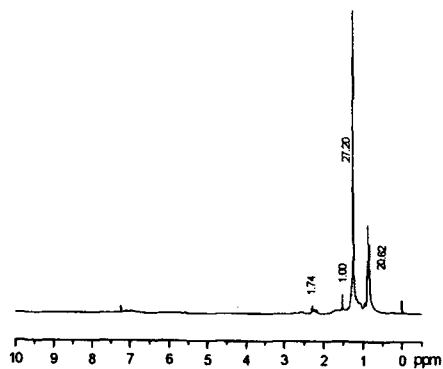
### 3.2 화학적 분석

Fig. 7은 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 측정 결과중 순수경유와 초음파에너지를 5분간 조사한 경우의 대표적인

결과를 나타내고 있다. 그림에서 가로축은 화학적 이동상수로 실측의 화학 주파수를 분광기의 주파수로 나눈 값으로 ppm(x10<sup>6</sup>)으로 표시되며, 세로축은 peak height를 나타낸다. 각 영역에서 피크를 형성하고 있음을 알 수 있다. 여기서 각 영역은 서로 다른 화학적 특성을 나타내고 있는데 일반적으로 H<sub>a</sub>(ring-aromatic), H<sub>α</sub>(α-methyl), H<sub>β</sub>(methylene), H<sub>γ</sub>(methyl)으로 구성되어 있다.



(a) Pure diesel oil



(b) Adding ultrasonic energy 5min

Fig. 7 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of diesel oil

일반적으로 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 H<sub>a</sub>는 화학적 이동상수 영역이 6.2~9.2ppm 사이에 존재하고, H<sub>α</sub>는 화학적 이동상수 영역이 2.0~4.0ppm 사이에 존재하며, H<sub>β</sub>는 화학적 이동상수 영역이 1.0~2.0ppm

사이에 존재하고 H<sub>γ</sub>는 화학적 이동상수 영역이 0.5~1.0ppm 사이에 존재하는 것으로 알려져 있다.<sup>(6)</sup> 그림에서 보는 것처럼 순수경유와 초음파에너지를 조사하여 제조한 유화연료는 각 영역에서의 피크의 크기와 면적은 서로 다르지만 화학적 이동위치는 일정함을 알 수 있다. 이것으로 미루어보아 초음파에너지가 작용기의 상대량에는 영향을 미치지않지만 새로운 작용기를 생성시키지 못하는 것을 알 수 있고 연료에 초음파 에너지를 조사함으로써 공동현상으로 인하여 화학적 변화가 나타났음을 알 수 있다.<sup>(7)</sup>

Fig. 8은 방향족 성분과 파라핀계 성분의 체적비를 보여주고 있는 것으로 순수경유와 초음파 에너지를 조사하여 혼합한 시료는 방향족 성분(H<sub>a</sub>, H<sub>α</sub>)이 4% 전후이고 거의 대부분이 파라핀계 성분이 차지하고 있는 연료임을 알 수 있다.

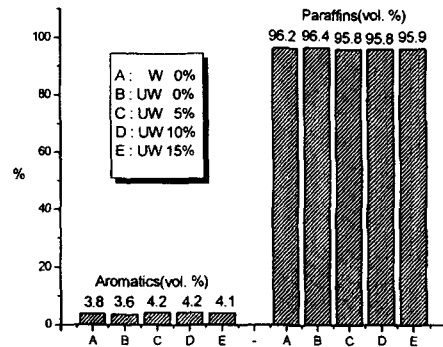


Fig. 8 Aromatic vs paraffin volume percent of emulsified fuel

Fig. 9는 Branch Index(BI)를 나타낸 것으로 파라핀에 있는 메틸/메틸렌기의 적분강도의 비율로 미지의 파라핀 혹은 파라핀 혼합물에 대한 시료의 메틸-메틸렌기 비를 비교하여 시료의 분자구조의 변화 즉, 이소파라핀과 노멀파라핀 사이의 변환을 의미한다.<sup>(8)~(10)</sup> 그림에서 알 수 있는 것처럼 초음파에너지를 조사한 경우는 메틸기가 차지하는 비율이 순수경유보다 높게 나타나 연료측면에서 안정적이라 할 수 있으며, 물의 함량이 5%인 유화연료는 순수경유에 비하여 메틸기가 낮게 나지만 함유율이 증가할수록 BI값이 증가하였다. 이것은 연료에 초음파에너지를 조사함으로써 공동현상에 의하여 화학적으로 분자구조가 변화되었기 때문에 연료가 개질이 된 것으로 사료된다.

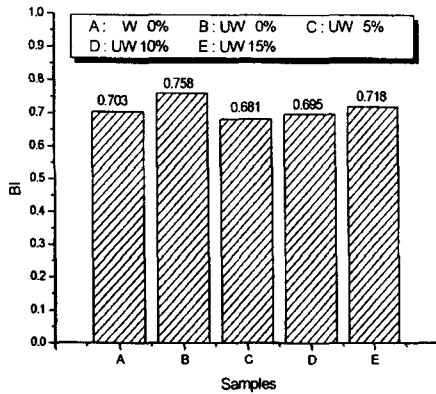


Fig. 9 BI of sample by  $^1\text{H-NMR}$

## 5. 결론

초음파 연료공급 장치를 이용하여 유화연료를 제조한 후 단일액적의 증발특성과 화학적 특성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 가열면상에서 유화연료의 액적을 가열시켜 미소폭발의 발생조건에 대하여 조사한 결과, 어느 일정한 이상의 물을 혼합하지 않으면 미소폭발은 발생하지 않으며, 물입자경이 크면 미소폭발을 일으키기 쉽다.

(2) 미소폭발이 일어남은 물입자의 합일속도에 의존하는 것이라고 생각되며, 물의 혼합비율, 물의 입자경과 그 분포의 영향을 크게 받는다.

(3) 순수경유 및 초음파에너지를 조사한 경우의 경우 전형적인 증발곡선을 나타내며 유화연료의 경우 함유율이 높아지게 되면 일정온도 이상에서 온도변화에 상관없이 최소수명을 유지하였다.

(4) NMR 분석결과 초음파에너지가 조사된 유화연료는 화학적 변화를 일으켜 연료가 개질되었다.

종합하면 초음파에너지를 조사한 유화연료는 화학적으로 개질됨과 동시에 액적 가열시 미소폭발현상에 의해 미립화 효과가 촉진된다.

## 참고문헌

1. 水谷幸夫, 多木昭雄, “水乳化燃料噴霧の燃焼・排出特性と燃焼機構”, 日本機械學會論文集 (B編), 47卷 424號, pp.2379~2385, 1981
2. 津江光洋, 山崎博司, 角田敏一, “微小重力下における乳化燃料液滴のマイクロ爆發”, 日本機械學會論文集 (B編), 61卷 587號, pp.2712~2717, 1995
3. 권철홍, 김종필, 고창조, 이영재, 김봉석, 권오석, 박선, 유영진, “압축점화기관용 유화연료 이용기술 개발연구(II)”, 한국에너지기술연구보고서 KIER-941104, pp33~34, 1994
4. M. Tsukahara and Y. Yoshimoto, “A study on the evaporation of an emulsified fuel droplet in a closed vessel”, Proc. 1st KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 1, 1998
5. 木本恭司, 尾鷲幸男, 大前義弘, “加熱面での乳化燃料油滴の蒸發舉動”, 日本機械學會論文集 (B編), 52卷477号, pp.2275~2284, 1986.
6. 大内日出夫 “ディーゼル燃料の平均分子構造の解析”, 内燃機關, pp9~21, 1982.
7. 千葉近, “超音波による液體微粒化の研究”, 日本機械學會紙 (B編), 51卷 471號, pp3589~3598, 1985.
8. Mark E. Myers, Jr., Janis Stollsteimer, and Andrew M. Wims, “Determination of Gasoline Octane Numbers from Chemical Composition”, Analytical Chemistry, Vol.47, No.13, pp.2301~2304, 1975.
9. Lalji Dixit, R. B. Gupta, P. V. Dogra, Pradeep Kumar and P. L. Gupta, “Hydrocarbon Type Distribution and Structural Parameters of Gasoline by  $^1\text{H-NMR}$  and IR Spectroscopy”, Indian Journal of Technology Vol.23, PP.315~317, 1985.
10. 이병오, “초음파 개질 연료의 디젤기관 제 성능에 관한 연구”, 충남대학교 기계공학과 박사학위논문, pp.50~57, 2004.