

DBD 플라즈마 개질에 의한 탄화수소계 연료 화염의 가연한계 변화

송민철* · 안태국* · 남연우** · 박선호*†

The Effect of DBD Plasma on Hydrocarbon Fuel Reforming and Change in Flammability Limits

Mincheol Song*, Taekook Ahn*, Younwoo Nam**, Sunho Park*†

ABSTRACT

An experimental study was conducted to find the effect of DBD plasma on the flammability limits of inert-gas-diluted fuel. The results showed that the concentration of diluting nitrogen at flammability limit increased when nitrogen-diluted methane and propane were reformed by plasma, while it decreased when nitrogen-diluted ethylene was reformed by plasma. Gas chromatography results suggested that the fuel type dependence of flammability limits is due to the difference in the concentrations of hydrogen and hydrocarbon species in reformed fuel.

Key Words : Non-thermal DBD plasma, Hydrocarbon fuel reforming, Co-flow laminar flame, Flammability limits, Gas Chromatography

연소 특성 개선, 배기가스 처리 등의 목적으로 여러 형태의 플라즈마를 이용한 연료 개질 및 배기가스 후처리에 대한 연구가 수행되고 있다.[1] 송민철[2] 등은 저온 유전체 장벽(Dielectric Barrier Discharge, DBD) 플라즈마 방식을 적용한 동축류 버너를 사용하고, 이에 의해 개질된 탄화수소계 연료의 조성과 화염 내 매연량을 정량적으로 측정하여 상관관계를 확인한 바 있다. 본 연구에서는 탄화수소계 연료를 불활성기체인 질소로 희석한 혼합물에 대해 화염의 가연한계가 플라즈마 개질에 의해 변화하는 것을 확인하고, Gas Chromatography(GC)를 이용하여 플라즈마 개질에 의한 탄화수소 연료의 조성변화를 측정하여 결과의 분석에 이용하였다.

Figure 1에 실험에 사용된 저온 플라즈마 버너의 구조, 재질 및 직경에 대한 개략도를 나타내었다. 화염의 생성에는 질소로 희석된 메탄, 에틸렌, 또는 프로판을 사용하였고, 고정된 연료 유량에 대해 희석 질소의 유량을 변화시키며 화염이 소멸될 때의 질소 유량을 결정하였다. 세라믹 노즐 주변에 산화제 역할 및 화염 안정화 역할을 하는 차단공기를 50 l/s의 유량으로 공급하였다. 버너에 대한 정보는 기존 연구에 자세히 기술되어 있다.[3] 플라즈마를 발생시키기 위해 80W의 전력을 전원공급장치(오존텍, 3-5kV)를 사용하여 공급하였다. 플라즈마 개질에 따른 가연한계

변화를 확인하기 위해 DSLR 카메라(NIKON, D-100)를 사용하여 플라즈마 적용여부에 따른 가연한계에서의 화염이미지를 얻어 플라즈마 개질에 따른 가연한계 변화를 확인하였다.

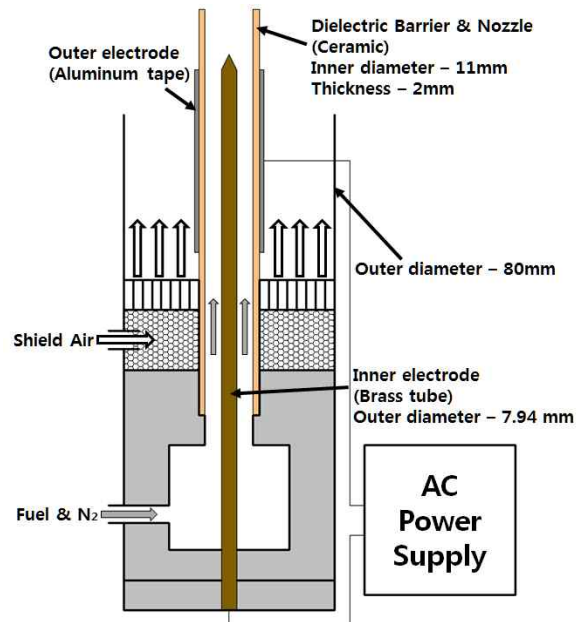


Fig. 1 Schematics of the co-flow DBD plasma burner

* 단국대학교 기계공학과

** 한국 선급

† 연락처, sunhopark@dankook.ac.kr

TEL : (031)8005-3527 FAX : (031)8021-7215

Table 1 Fuel flow rates

Fuel	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄
Flow rate (sccm)	245	81.9	122.7

실험을 위해 사용한 연료의 유량은 Table 1과 같다. 각 연료에 대해 희석질소의 유량을 0 sccm 부터 증가시키며 화염의 형상을 확인하였다. Figure 2에 질소로 희석된 메탄에 의해 형성된 화염의 사진을 나타내었다. 플라즈마를 적용하지 않았을 때, 683.8 sccm 이상의 희석질소 유량에서 화염 날림이 발생하는 것을 확인하였다. 동일한 유량 조건에 플라즈마를 적용할 때 개질된 메탄, 질소 혼합물의 화염이 노즐 위에 안정적으로 부착된 것을 확인할 수 있었으며, 플라즈마 적용 상태에서 질소의 유량을 779.3 sccm 으로 증가시킬 때까지 화염이 유지되고, 이보다 높은 질소 유량에서는 화염날림이 발생하였다. 프로판은 Fig. 3과 같이 플라즈마를 적용하지 않았을 때 희석질소 유량 571.6 sccm 이상에서 화염날림이 발생하였고, 플라즈마를 적용한 경우 희석질소 유량 622.5 sccm 이상에서 화염날림이 발생하는 것을 확인하였다.

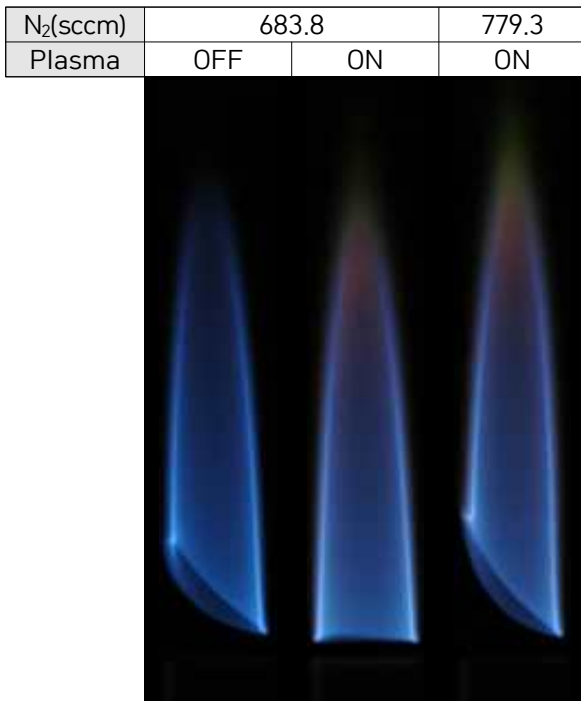


Fig. 2 Co-flow flames of methane and nitrogen mixture with or without DBD plasma reforming

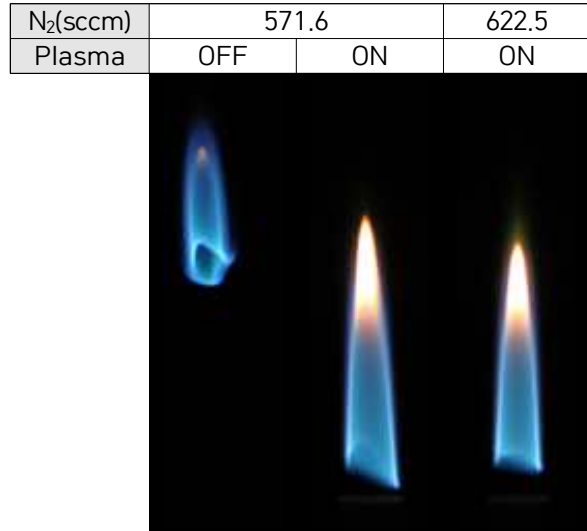


Fig. 3 Co-flow flames of propane and nitrogen mixture with or without DBD plasma reforming

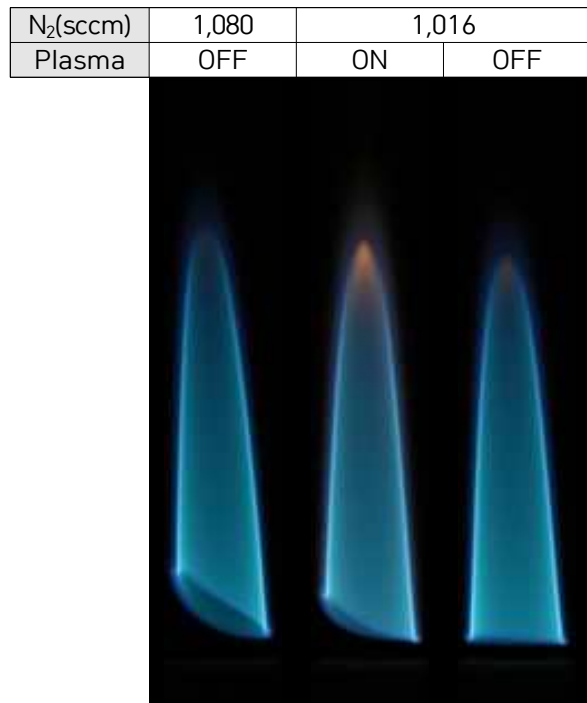


Fig. 4 Co-flow flames of ethylene and nitrogen mixture with or without DBD plasma reforming

에틸렌의 경우 Fig. 4와 같이 플라즈마를 적용하지 않았을 때 희석질소의 유량 1,080 sccm 이상에서 화염 날림이 발생하였다. 그러나 플라즈마를 적용한 경우에는 희석질소 유량 1,016 sccm 이상에서 화염날림이 발생하였고, 에틸렌의 가연한계 질소농도가 플라즈마 적용 시 메탄과 프로판의 결과와는 반대로 줄어든 것을 알 수 있다.

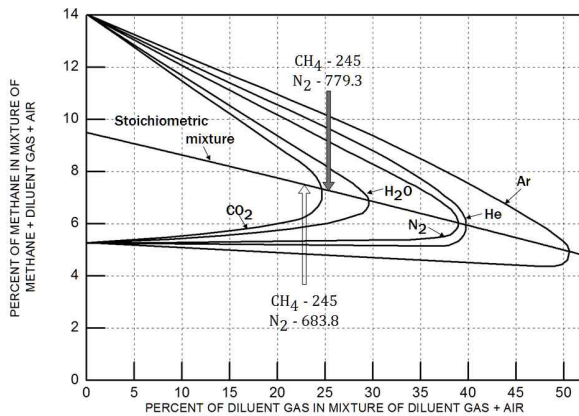


Fig. 5 Flammability limit of methane in air diluted with nitrogen gas at 25°C & 1atm (Redrawn from Ref. [4]). Open arrow - Plasma off, Solid arrow - Plasma on)

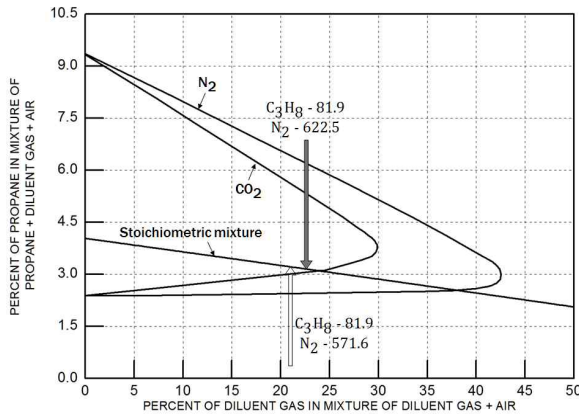


Fig. 6 Flammability limit of propane in air diluted with nitrogen gas at 25°C & 1atm (Redrawn from Ref. [4]). Open arrow - Plasma on, Solid arrow - Plasma)

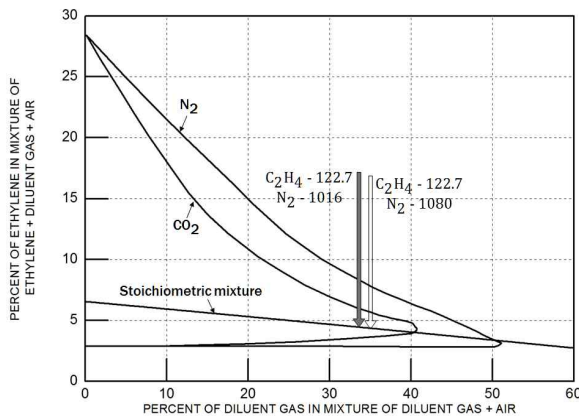


Fig. 7 Flammability limit of ethylene in air diluted with nitrogen gas at 25°C & 1atm (Redrawn from Ref. [4]). Open arrow - Plasma on, Solid arrow - Plasma off)

Coward 등[4]은 연료/공기 혼합물에 불활성기체가 희석된 양에 따른 가연한계를 측정 한 바 있다. 이를 이용하여 Fig. 5-7와 같이 측정한 결과의 질소 물분율을 계산하여 각 연료별 불활성기체가 희석된 양에 따른 가연한계 그래프를 나타내었다. 확산화염이므로 첨가된 질소의 물분율을 계산하기 위해 공기의 양은 당량비가 1인 것으로 하여 계산하였다. 계산과정은 기존 연구 [5]를 참고하였다. Figure 5에 화살표로 표시된 바와 같이, 플라즈마를 가하지 않은 메탄/질소 혼합물의 측정된 가연한계는 질소, 공기 혼합물 내 질소 물분율이 22.7%일 때이며, 플라즈마를 적용할 경우 가연한계 질소 물분율이 25%까지 증가한 것을 알 수 있다. 프로판/질소 혼합물 또한 플라즈마 개질에 의해 가연한계 질소 물분율이 21%에서 22.5%로 증가하였으나(Fig. 6), 에틸렌/질소 혼합물의 경우 34.6%에서 33.2%로 감소하였다(Fig. 7).

질소로 희석된 연료 화염의 가연한계 변화와 플라즈마에 의해 개질된 연료조성 변화와의 상관 관계를 확인하기 위해 GC(Agilent Technologies Micro GC490)를 사용하여 플라즈마에 의해 변화된 화학종의 조성을 측정하였다. 질소는 플라즈마에 의한 반응성이 매우 낮기 때문에 플라즈마 적용 전/후의 질소의 체적이 동일하다고 가정하고[6], 이를 이용하여 플라즈마 개질 전, 후의 체적분율을 re-scale 하여 비교하였다. GC를 통한 화학종 측정 결과를 Table 2-4에 나타내었다. 세 가지 연료 모두 플라즈마 적용 전/후의 총 체적은 크게 변하지 않은 것을 알 수 있다. 메탄(Table 2)과 프로판(Table 3)의 경우 플라즈마에 의해 에틸렌에 비해 상대적으로 수소가 많이 생성된 것을 확인할 수 있다.

Table 2 Composition of methane/nitrogen mixture reformed by DBD plasma

Species	CH ₄ (245)+N ₂ (683.8) (%)	
	Plasma Off	Plasma On
H ₂	0.000	1.140
O ₂	0.013	0.004
N ₂	76.487	76.487
CO	0.000	0.000
CO ₂	0.000	0.000
CH ₄	27.040	25.997
C ₂ H ₂	0.000	0.036
C ₂ H ₄	0.000	0.042
C ₂ H ₆	0.000	0.253
C ₃ H ₆	0.000	0.025
C ₃ H ₈	0.000	0.039
C ₄ H ₁₀	0.000	0.000
Total	103.540	104.023

Table 3 Composition of propane/nitrogen mixture reformed by DBD plasma

Species	C ₃ H ₈ (81.9)+N ₂ (571.6) (%)	
	Plasma Off	Plasma On
H ₂	0.000	1.187
O ₂	0.000	0.005
N ₂	93.635	93.635
CO	0.000	0.000
CO ₂	0.000	0.000
CH ₄	0.000	0.331
C ₂ H ₂	0.000	0.120
C ₂ H ₄	0.000	0.200
C ₂ H ₆	0.000	0.224
C ₃ H ₆	0.000	0.258
C ₃ H ₈	11.974	10.268
C ₄ H ₁₀	0.000	0.082
Total	105.609	106.310

Table 4 Composition of ethylene/nitrogen mixture reformed by DBD plasma

Species	C ₂ H ₄ (122.7)+N ₂ (1,016) (%)	
	Plasma Off	Plasma On
H ₂	0.000	0.401
O ₂	0.013	0.000
N ₂	94.862	94.862
CO	0.000	0.000
CO ₂	0.000	0.000
CH ₄	0.000	0.000
C ₂ H ₂	0.000	0.595
C ₂ H ₄	10.650	8.556
C ₂ H ₆	0.000	0.165
C ₃ H ₆	0.000	0.389
C ₃ H ₈	0.000	0.128
C ₄ H ₁₀	0.000	0.186
Total	105.525	105.282

수소는 가연한계에서의 질소 물분율이 최대 75%에 이를 정도로 다른 연료들에 비해 질소 희석에 대한 가연범위가 넓다.[7,8] 메탄과 프로판의 경우 플라즈마에 의해 생성된 수소의 양이 많아 질소 희석에 대한 가연한계 증가에 도움이 되는 것으로 해석할 수 있으며, 에틸렌의 경우 개질에 의한 수소 생성량이 상대적으로 적기 때문에 가연한계 확장 효과가 적은 것으로 판단된다. 또한 에틸렌 연료가 플라즈마로 개질될 때 일부 에틸렌이 C₂ 이상의 다른 탄화수소 화합물로 전환되는데, 가연한계 희석질소 농도가 상대적으로 높은 에틸렌이[4,7] 가연한계 범위가 좁은 다른 화학종으로 변환됨으로 인해 가연한계가

축소되는 것으로 생각할 수 있다.

연료와 질소 혼합물의 플라즈마 개질 전, 후의 조성을 측정하고, 혼합물로부터 형성된 동족류 확산화염을 관찰하였다. 플라즈마 개질에 의한 질소희석 가연한계는 수소와 탄화수소 화학종 등 개질 전, 후에 존재하는 각 성분의 가연한계 특성에 의해 결정되는 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 해양수산부의 해양안전 및 해양교통 시설기술개발사업의 “선박배출 대기오염원(PM, BC) 기후변화 영향평가 및 저감기술 개발”지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] S. M Starikovskaia, “Plasma assisted ignition and combustion” J. Phys. D: Appl. Phys. 39, 2006, pp. R265-R299.
- [2] 송민철, 안태국, 이원남, 최유열, 박선호, “DBD 플라즈마 개질에 의한 탄화수소계 연료화염의 매연특성 변화”, 한국연소학회 춘계 학술대회 초록집, 2015, pp. 69-72.
- [3] 김은강, 안태국, 박선호, 송영훈, 이원남, “저온 플라즈마의 연료개질 효과에 따른 메탄 동족류 화염의 특성 변화”, 한국연소학회 춘계 학술대회 초록집, 2014, pp. 311-313.
- [4] Coward, Hubert Frank, and George William Jones. “Limits of flammability of gases and vapors”, No. BM-BULL-503. Bureau of Mines Washington DC, 1952, PART III
- [5] 안태국, 남연우, 이경우, 이원남, “질소로 희석된 LPG 연료의 가연한계와 화염 안정성”, 한국연소학회 추계학술대회 초록집, 2012, pp. 319-321.
- [6] 김은강, 박선호, 송영훈, 이원남, “DBD 플라즈마에 의한 연료개질 및 층류 화염 특성 변화”, 한국연소학회 추계학술대회 초록집, 2014, pp. 195-198.
- [7] B. Lewis, G. von Elbe, “Combustion, Flames and Explosions of Gases”, 3rd ed., Academic Press, Orlando, 1987, pp. 705-716
- [8] Guo, Hongsheng, et al. “The effect of hydrogen addition on flammability limit and NO_x emission in ultra-lean counterflow CH₄/air premixed flames.” Proceedings of the combustion institute 30, 2005, pp. 303-311.