

<논문> SAE NO. 943762

입사 충격파관을 이용한
에틸렌 옥사이드 혼합물의 데토네이션 특성연구
The Investigation of Detonation Characteristics of
Ethylene Oxide Mixture by Using Incident Shock Tube Technique

문종화*, 정진도*, 강준길**
J. H. Moon, J.D.Chung, J. G. Kang

ABSTRACT

Shock tube investigation of ethylene oxide-O₂-N₂ mixture have been performed to reveal detonation characteristics of the mixture in terms of detonation pressure and speed. Theoretical calculation of thermodynamic parameters at the Chapman-Jouguet detonation of the mixture has been also performed. A comparison of the observed results with the calculated ones can lead us to predict the detonation parameters of ethylene oxide in an artificial air. In addition, we have observed ignition delay times of ethylene oxide mixtures. The best fit of the observed delay times to Arrhenius gas kinetic relation gives :

$$\tau = 10^{-144} \exp(E_a/RT) [C_2H_4O]^{-4.8} [O_2]^{-12.4} [N_2]^{-14.1}$$

$$E_a = 3.67 \text{ kcal/mole}$$

The observed activation energy is markedly reduced, compared with the case of ethylene oxide diluted in Ar. It could be due to the factor that N₂ play a role as detonation promoter yielding very reactive NO_x radicals.

주요기술용어 : Shock Tube(충격파관), Diaphragm(격막), Incident Shock Wave(입사 충격파), Detonation(이상폭발), Ignition Delay Time(점화지연 시간), Ethylene Oxide-O₂-N₂ Mixture(에틸렌옥사이드-산소-질소 혼합물), Chapman-Jouguet State(C-J 상태), Arrhenius Gas Kinetic(아레니우스 가스 반응속도) Radical(라디칼)

기 호 설 명

<p><i>A</i> : 빈도 인자</p> <p><i>C_v</i> : 정적 비열</p> <p><i>E_a</i> : 활성화 에너지</p> <p><i>H</i> : 엔탈피</p>	<p><i>P_i</i> : 초기압력</p> <p><i>R</i> : 일반 기체상수</p> <p><i>P_{CJ}</i> : C-J 상태에서의 속도</p> <p><i>S</i> : 엔트로피</p> <p><i>T</i> : 온도</p> <p><i>U_D</i> : 데토네이션 속도</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

* 정회원, 한국전력공사 기술연구원(Korea Electric Power Corporation, Research Center)

** 충남대학교 자연과학대학 화학과(Chungnam National Univ. Dept. of Chemistry)

τ : 반응속도

ϕ : 당량비

1. 서 론

충격파관은 충격파 발생장치로서 고온에서의 연소, 열분해, 산화반응과 고속반응과정을 연구하는데 유용한 반응기구이다. 최근에는 이 충격관을 사용하여 1000K 이상에서 일어나는 탄화수소의 연소과정에 대한 화학반응 속도론이나 열역학 등의 연구를 수행하고, 있다. 특히 폭발성 기체 혼합물의 데토네이션에 대한 충격관 연구에서는 입사충격파나 반사충격에 의해 데토네이션 반응을 유발한 후, 반응중에 생성되는 특징 래디칼의 방출 시간프로필을 측정하고, 이에대한 컴퓨터 모델링을 통하여 복잡한 데토네이션 반응기구를 규명하고 있다.

한 예로 Olson 연구팀은¹⁾ $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-Ar}$ 의 농후 (Fuel-rich) 혼합물의 산화연소반응에서 IR 레이저 흡수장비를 이용하여 각 반응중에 소멸되는 CH_4 의 농도변화를 측정했으며, 이미 알려진 C_2H_2 , C_2H_4 자료와 비교하여 산소를 함유한 혼합물에서는 훨씬 낮은 온도에서 반응대가 형성되고 CH_3O 와 CH_3O_2 화학종들이 반응기구에 크게 기여한다는 사실을 밝혔다. Burcat 연구팀은²⁾ $\text{C}_1\text{-C}_5$ 의 alkane에 대한 공기와 산화반응에서는 반사충격파 뒤에서 점화지연시간을 측정했으며 CH_4 는 다른 탄화수소보다 상당히 긴 점화지연시간을 가졌으며, C_2H_6 를 제외하고 탄화수소가 길수록 점화지연시간이 짧아지는 현상을 관찰하였다. 이것은 C-C 결합에너지가 C-H 결합에너지 보다 작은 결합특징으로부터 기인된다고 할 수 있다. 이들 실험에서 얻어진 점화활성화 에너지는 CH_4 가 50kcal/mol이고 다른 탄화수소는 37-40kcal/mol로 나타났다. Westbrook과 Haselman은³⁾ 연소반응이나 폭발파로부터 게시되어지는 기화된 액체 천연가스의 폭발 특성에 대한 문제를 언급하였다. 특히 메탄과 공기의 혼합물을 기폭시키기 위한 고폭약의 양론적 문제점에 대하여 실험적 자료를 제시하였으며 CH_4 , C_3H_8 의 비에 따른 O_2 혼합물에서 온도와 농도비에 따르는 점화유도

지연시간을 측정하였다.

에틸렌 옥사이드는 매우 폭발성이 강한 화합물로 알려져왔다. 그러나, 에틸렌 옥사이드의 폭발반응에 대한 특성 및 반응 메카니즘은 아직 밝혀지지 않았다. 이전에 본 연구실에서 반사충격파 후면에서의 에틸렌 옥사이드-산소-알곤 혼합물의 점화지연시간을 연구하여 왔다.⁴⁾ 다른 간단한 구조를 가진 유기화합물의 결과와 비교하여 볼때, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O-O}_2\text{-Ar}$ 혼합물은 매우 의외적인 활성화 에너지 및 점화지연시간의 농도 의존성을 보여주고 있다. 활성화에너지의 감소는 불안정한 3원자고리의 에틸렌 옥사이드의 분자구조의 특성으로부터 기인되고 있다. 특히, 데토네이션의 촉매제로 작용하는 산소분자의 역할이 상당히 감소하였는데, 이것은 에틸렌 옥사이드 분자 자체가 산소원자를 포함하고 있기 때문이다.

본 연구에서는 입사충격파에 의해 일어나는 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O-O}_2\text{-N}_2$ 혼합물의 정상 데토네이션 특성 및 동역학적인 현상을 포함한 개괄적인 화학반응과정들을 규명하고자 한다. 에틸렌 옥사이드의 데토네이션 특성을 데토네이션과의 압력 및 속도향으로서 조사하고, 특정 조건에서 점화지연시간을 측정하여 데토네이션 반응을 지배하는 활성화에너지와 반응물의 반응 차수를 결정하고자 한다. 특히 C-J 데토네이션면에서의 화학평형에 대한 상세한 규명은 측정 불가능한 열역학적 함수들의 이론적 산출과 함께 반응에서의 중요한 반응단계에 대한 정보를 제공하여 준다.

2. 실험장치 및 측정

본 연구에 사용된 입사충격파 관의 구성은 다음과 같다. 내경 3.75cm의 스테인레스강관으로 제작되었으며 고압구간과 저압구간의 길이는 각각 100cm 및 415cm이다. 고압구간에는 구동기체 주입구와 진공펌프로 연결되어 있다. 충격관 끝에는 광학용 창이 설치되었으며, 입사충격파의 반사현상을 제거하기 위하여 완충탱크가 연결되어 있다. 고압구간과 저압구간 그리고 저압구간과 완충탱크는 각각 격막에 의하여 분리되고 있다.

본 실험에서는 4개의 압력-전기 변환기에 의

Table 1 Experimental condition for C₂H₄O : O₂ : N₂ mixtures behind incident shock wave.

mixture	mole %			equivalent ratio
	C ₂ H ₄ O	O ₂	N ₂	
A	14.81	4.444	40.74	0.83
B	14.81	37.04	48.14	1.00
C	14.81	29.62	55.56	1.25
D	14.81	22.22	62.96	1.67
E	22.22	37.03	40.74	1.50
F	22.22	29.63	48.14	1.88
G	29.63	66.67	11.11	1.11
H	29.63	48.14	22.22	1.54
I	29.63	29.63	40.74	2.50
J	29.63	22.22	48.14	3.33

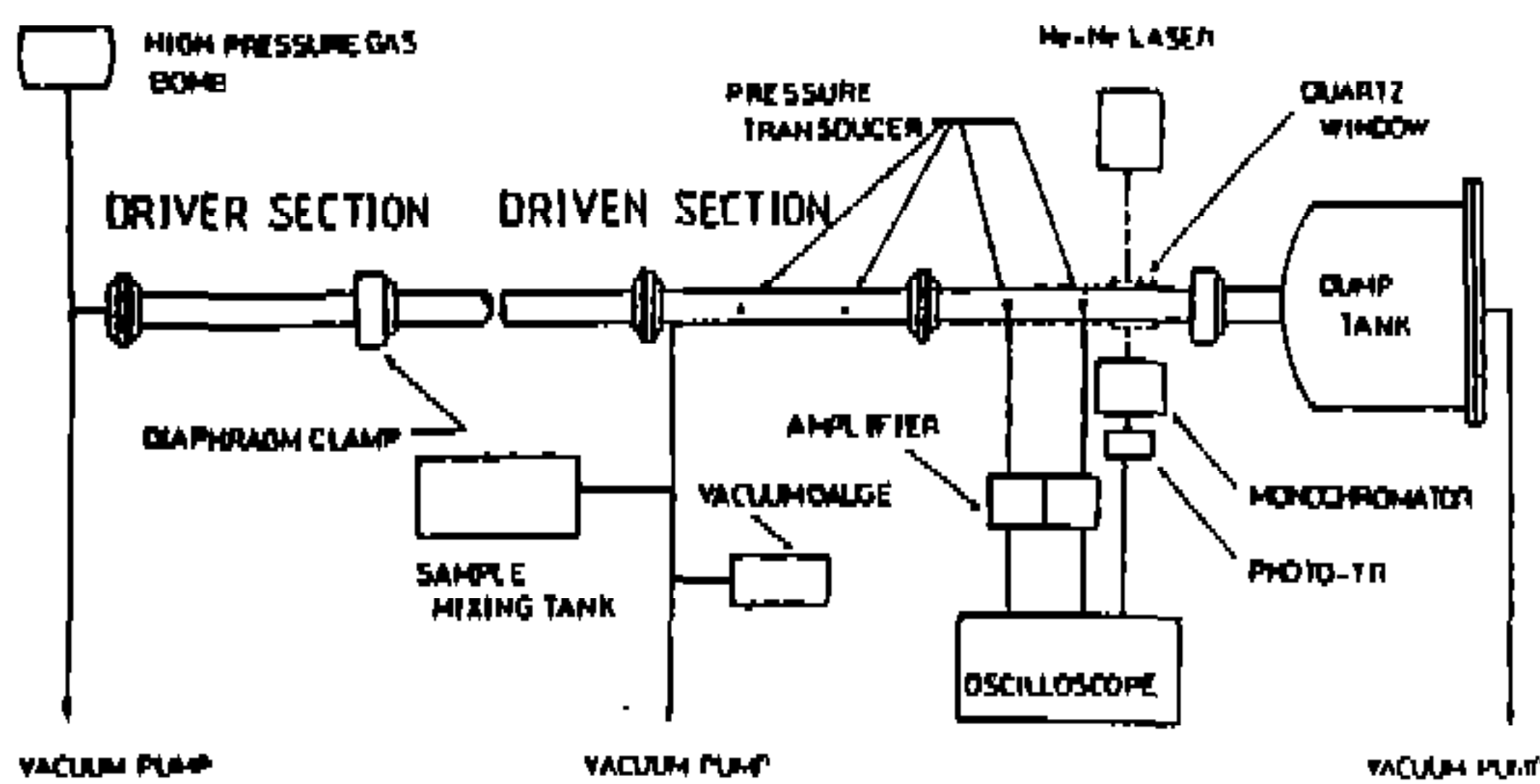


Fig.1 Schematic diagram of shock tube

하여 압력변화의 양상을 측정하였다. 첫번째 변환기는 고압구간과 저압구간을 분리하는 격막의 위치로부터 250cm에 설치되었고, 이 위치로부터 40cm뒤에(격막으로부터 290cm) 지점 2,335cm 위치에 지점 3이, 그리고 365cm 위치에 지점 4가 설치되어 있다.

지점 1 및 지점 2에는 PCB 102 변환기에 의해, 지점 3 및 4에는 PCB 102M24압전식(Piezo-Type) 압력 변환기에 의하여 압력의 프로필을 측정하였다. 각 지점에서 측정된 압력 신호는 PCB 482A 10 선 증폭기(Line Power Supply)에 의하여 증폭된 후, 두대의 오실로스코프에 의하여 기록되었다. 또한 본실험에 사용된 시약은 에틸렌 옥사이드(Merck사 제품, 99.7%), 산소(Union, 99.99%), 질소(Union, 99.99%)를 사용하였다. 위 시약을 사용하여 1x10⁻³ torr 정도의 진공이 된

부피 약 3L의 스테인레스 용기에 압력계지를 사용하여 적당량의 에틸렌 옥사이드를 넣은 후, 일정비율의 산소와 질소를 채워 시료를 만들어 사용하였다.

본 연구의 시료 조성을 Table 1에, 실험장치의 개략도를 Fig.1에 나타내었다.

3. 입사 충격파 변수(Parameters)에 대한 계산 프로그램

지점 1과 2 사이를 통과한 입사충격파의 시간을 측정하여 입사충격파의 속도를 구했으며 입사충격파의 속도 및 시료의 몰비, 밀도등을 사용하여 입사 충격파의 파라미터등을 계산하였다. 본 계산에 사용된 프로그램은 원래 Gordon과 McBride에⁵⁾ 의하여 작성되었는데, IBM-PC 컴퓨터에서 수행될 수도 있도록 수정하였다. 본 프로그램은 Newton-Raphson 방정식을 적용한 반복계산 방법을 사용하므로써 다양한 열역학 조건하에서 일어나는 화학 반응계의 평형, 충격 및 데토네이션에 대한 열역학 함수들의 계산에 비교적 정확성을 기하였다. 계산에 사용한 각 화학종의 열용량, 엔탈피 및 엔트로피에 대한 열역학 데이터는 다음과 같이 온도의 다함수로서 주어졌다.

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$\frac{\dot{H}_T}{R} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{\dot{S}_T}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + c^7$$

각 화학종의 열역학 데이터는 JANAF로부터 인용했으며,⁶⁾ 250-1000K 및 1000-3000K 범위에 해당하는 2가지 그룹의 계수들을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 에틸렌 옥사이드-산소-질소 혼합물의 데토네이션 반응

에틸렌 옥사이드-산소-질소 혼합물이 나타내는 데토네이션 반응의 특성을 규명하기 위하여, 데토네이션 현상에 미치는 각 화합물의 농도의 영향, 초기 압력의 영향 그리고 입사충격파세기의 영향 등을 조사하였다. 에틸렌 옥사이드의 몰비를 4%, 6% 및 8%로 선택했으며, 각 에틸렌 옥사이드 농도에 산소와 질소의 몰비를 다양하게 변화시켰다. Fig.2는 입사충격파에 의하여 개시되는 50kPa 초기압력의 혼합물 A의 압력 프로파일의 오실로그래를 보여주고 있다. 신호 1, 2, 3 및 4는 지점 1, 2, 3, 4에 의하여 측정된 압력 신호이며, 오실로그래는 지점 1에 의하여, 그리고 오실로그래 2는 지점 2에 의하여 제어되었다. 그림에서 보여주듯이, 모든 지점에서 안정한 데토네이션 반응이 유도되었다. 특히 지점 3 및 4에서는 강한 Von-Neumann 스파크에 해당하는 급격한 압력 상승이 관찰되었다. 이 오실로그래로부터 Chapman-Jouguet 압력 P_{CJ} 와 데토네이션 속도 u_D 를 산출하였다. 측정된 압력 프로파일을 지수함수적으로 추적하여 급격한 압력상승 지점, 즉 데토네이션 개시점과 만나는 압력을 P_{CJ} 로 정의하였다. 파 속도는 각 지점간의 거리로부터 산출하였다. 산소 몰수에 비하여 연료희박(Fuel-Lean) 상태인 혼합물 A인 경우($\phi=0.83$), 입사파의 마하수에 별 영향을 받지 않고, 모든 지점에서 안정한 데토네이션 반응이 일어났다. 혼합물 A의 초기압력에 따른 P_{CJ} 및 u_D 값들을 Table 2에 요

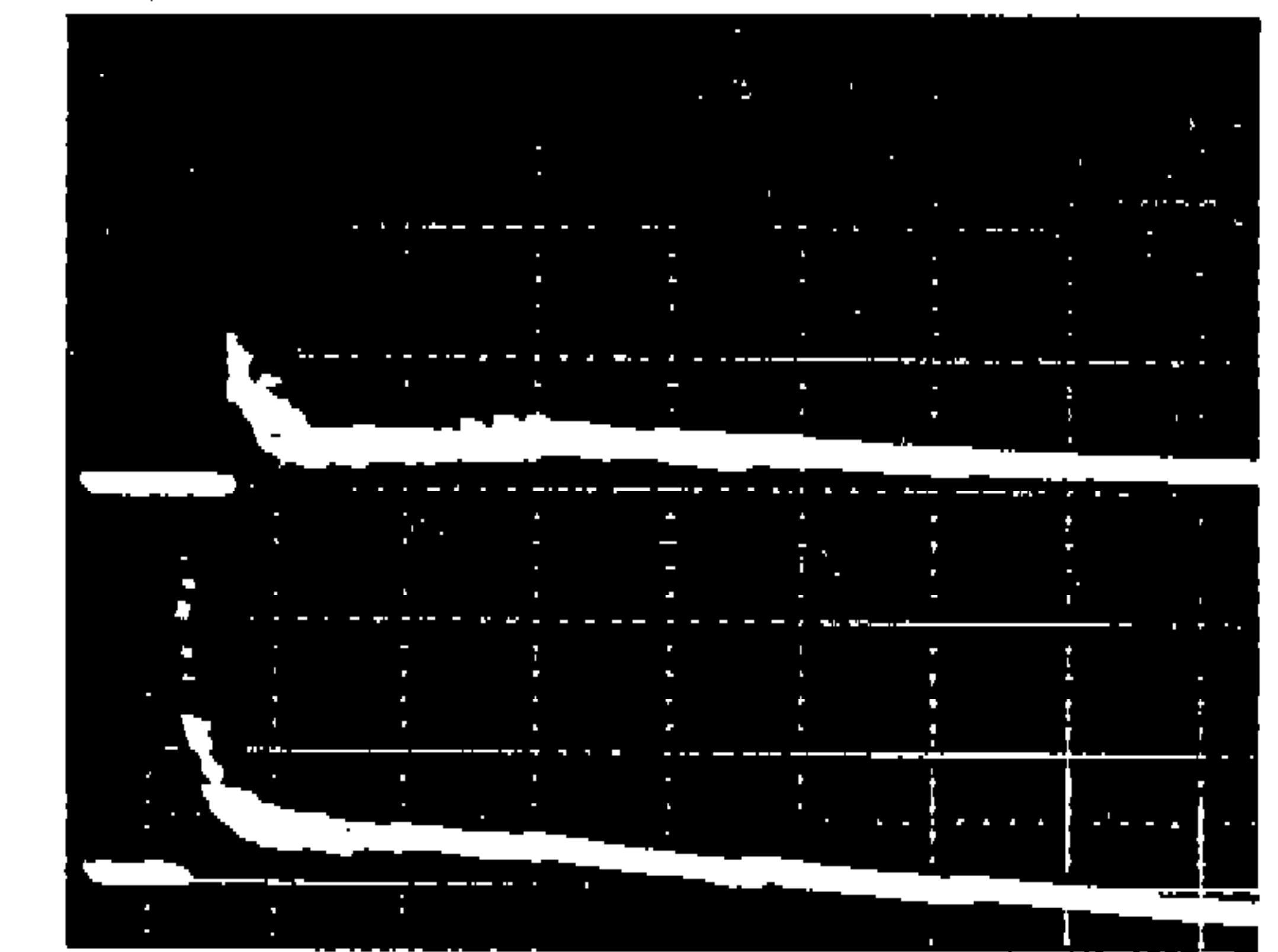
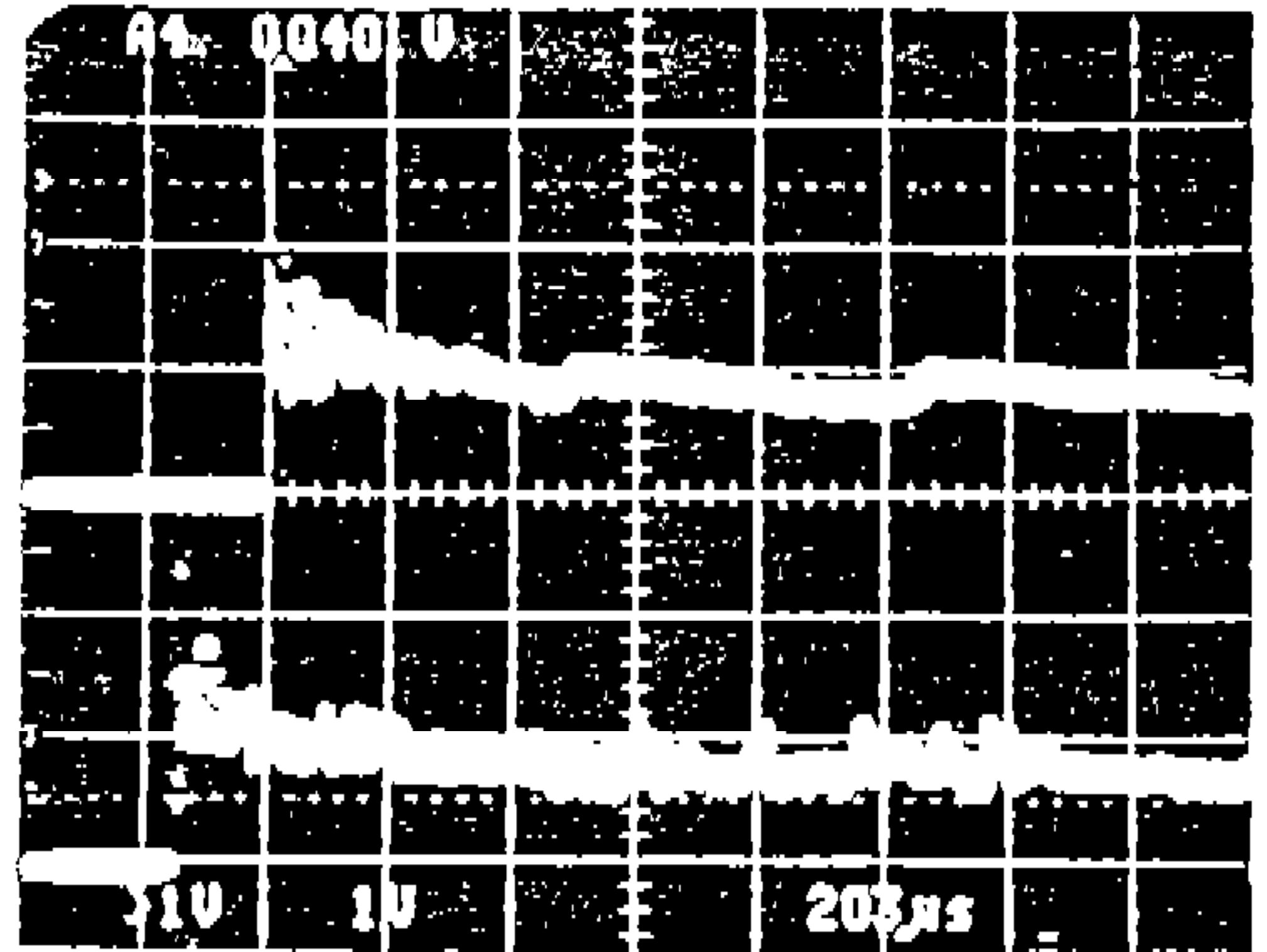


Fig.2 Typical oscillogram of stable detonation pressure in $C_2H_4O : O_2 : N_2$ mixture ($P_i = 50kPa$, mixture A) behind an initial shock. The signals from the lowest represent pressure profiles observed at stations 1, 2, 3 and 4, respectively. The two lower and upper oscillograms were triggered by the signal 1 and 2, respectively. The sweep speed is 200us per division.

약하였다. Table에서 A, B 및 C는 지점 2, 3 및 4의 지점을 나타낸다. 당량비 $\phi=1.0$ 인 혼합물 B에 대한 실험결과는 Table 3에 요약되어 있다. 초기 압력이 75kPa 이상의 경우, 약한 입사충격파가 시료의 매질을 통과할 때 지점 1, 2 및 3에서 점화지연시간이 관찰되었다. Fig.3은 점화지연시간이 관측된 오실로그래를 보여주고 있다. 당량비가 1.0보다 농후(Fuel-Rich)상태에서는 입사충격파의 속도가 약 800m/sec일 때, 비록 혼합물의 압력이 낮을지라도 지점 1, 2 및 3에서 점

Table 2 Observed detonation parameters of ethylene oxide-oxygen-nitrogen behind initial shock wave ($\phi=0.83$, $[EO] : [O_2] : [N_2]=4 : 12 : 11$).

run No.	P _i (kPa)	mole/L (x10 ⁻³)			P _{cj} (atm)			u _D (m/s)		
		[EO]	[O ₂]	[N ₂]	L1	L2	L3	L1	L2	L3
1	12.5	0.78	2.34	2.15	2.78	2.64	2.69	1819	1879	1867
2	12.5	0.78	2.34	2.15	2.62	2.66	2.98	1826	1848	1877
3	12.5	0.78	2.34	2.15	2.75	3.13	3.02	1835	1864	1877
4	12.5	0.78	2.34	2.15	2.50	2.72	2.60	1843	1914	1887
5	12.5	0.78	2.34	2.15	2.77	2.81	2.65	1905	1948	1817
6	25.0	1.56	4.68	4.29	5.70	6.63	6.32	1860	1897	1858
7	25.0	1.56	4.68	4.29	6.09	5.69	6.25	1961	1966	1897
8	25.0	1.56	4.68	4.29	5.44	7.43	5.87	1937	1984	1917
9	25.0	1.56	4.68	4.29	5.65	6.52	6.16	1961	2012	1917
10	25.0	1.56	4.68	4.29	5.65	5.83	6.19	1905	1984	1887
11	50.0	3.12	9.37	8.58	12.49	14.26	14.98	1860	2060	1964
12	50.0	3.12	9.37	8.58	12.37	12.25	12.66	1869	1913	1897
13	50.0	3.12	9.37	8.58	12.89	12.58	13.48	1905	2021	1917
14	50.0	3.12	9.37	8.58	12.29	12.32	12.93	1951	2002	1959

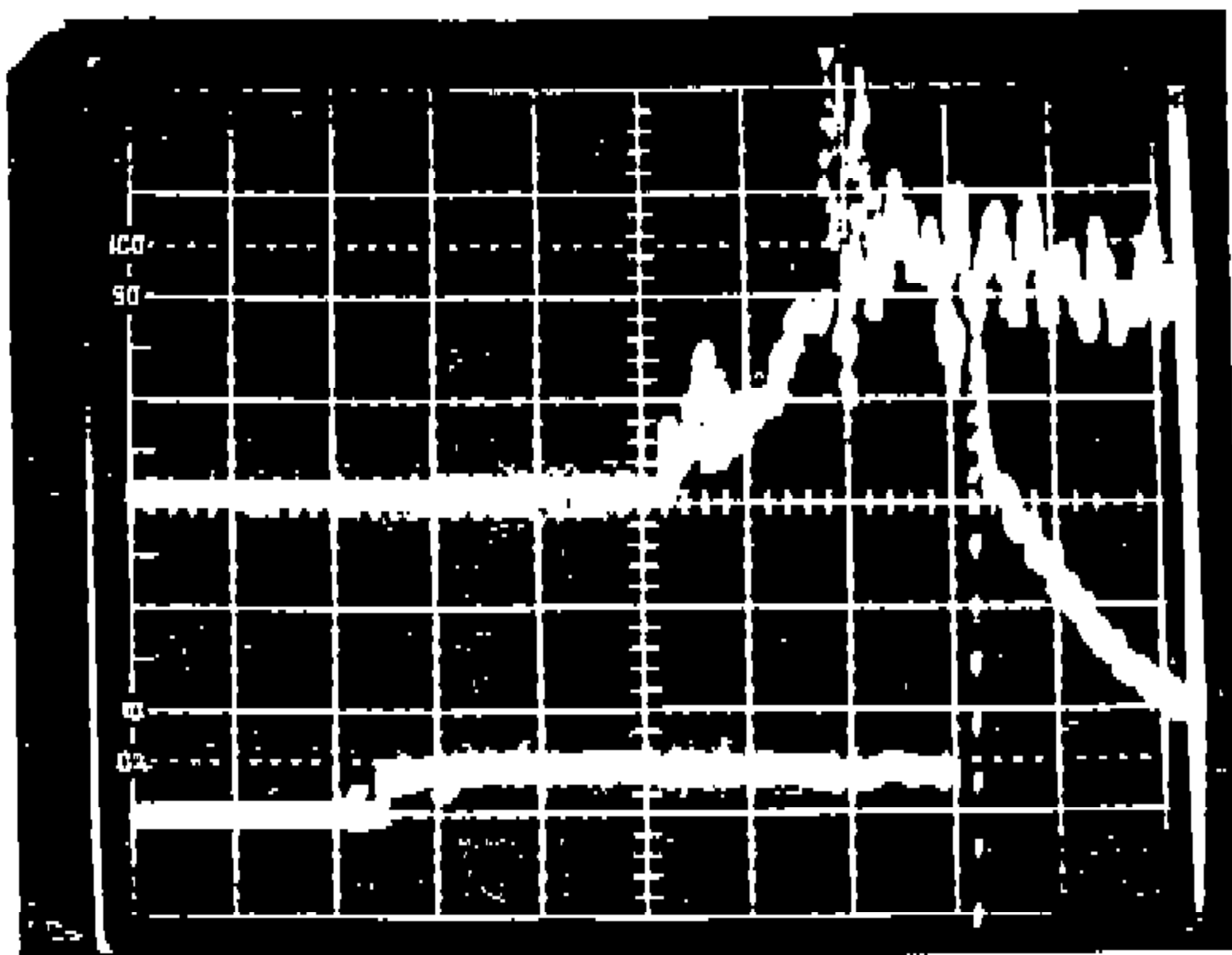


Fig.3 A oscillogram of pressure profile showing ignition delay.

화지연시간을 보여주고 있다. 점화지연시간 없이 유발되는 혼합물 C가 보여주는 안정한 데토네이션 반응의 측정결과를 Table 4에 요약하였다. $\phi=1.67$ 인 혼합물 D는 입사충격파의 세기에 관계없이 대부분 점화지연시간을 지속한후 안정한 데토네이션 반응을 일으켰다. 에틸렌 옥사이드의 몰비가 8%이고, 당량비 $\phi=1.11$ 및 1.54인 혼합물

G 및 H의 실험결과는 Table 5 및 6에 요약되어 있다. 지점 2에서 측정된 초기압력 50kPa에 대한 점화지연시간을 Table 7에 요약하였다. 각 Table에 요약된 실험데이터에 의하면, 주어진 혼합물의 농도 및 초기압력에서 점화지연시간 없이 데토네이션 반응이 일어날 경우 입사충격파의 세기에 관계없이 거의 동일한 P_{cj} 및 U_D값이 측정됨을 알 수 있다. 또한, 데토네이션의 압력 및 속도는 주어진 에틸렌 옥사이드의 농도에서 당량비에 거의 무관하다. 이러한 현상들은 일반적으로 관찰되어지는 데토네이션의 특성이다. 데토네이션 파의 속도에 대한 혼합물의 초기 압력 및 온도의 무관성은 데토네이션 파의 전파 방식에서 기인된다. 즉, 파 속도는 연소반응에서의 발열반응열과 연소된 기체의 온도상승에 흡수된 열의 차이에 의해 결정되어지고 데토네이션반응이 꽤 고온에서 이루어지므로 초기온도의 작은 변화는 열용량이 상당히 큰 기체를 제외하고는 파 속도에 커다란 영향을 끼치지 않는다.

동일한 초기 조건에서 점화지연시간이 수반될 때가 그렇지 아니했을 경우보다 강한 데토네이션

Table 3 Observed detonation parameters of ethylene oxide-oxygen-nitrogen behind initial shock wave ($\phi=1.00$, $[EO] : [O_2] : [N_2]=4 : 10 : 13$).

run	Pi	mole/L ($\times 10^{-3}$)			P _{CJ} (atm)			u _D (m/s)		
No.	(kPa)	[EO]	[O ₂]	[N ₂]	L1	L2	L3	L1	L2	L3
1	12.5	0.78	1.94	2.52	—	2.92	2.88	1928	1946	1912
2	12.5	0.78	1.94	2.52	2.81	3.04	2.96	1869	1882	1899
3	12.5	0.78	1.94	2.52	2.89	2.99	2.75	1927	1924	1924
4	19.0	1.18	2.94	3.83	4.76	4.61	4.70	1914	1941	1906
5	19.0	1.18	2.94	3.83	4.51	4.71	4.63	1852	1890	1917
6	19.0	1.18	2.94	3.83	4.78	4.64	4.76	1878	1890	1896
7	19.0	1.18	2.94	3.83	4.65	4.68	4.80	1852	1874	1887
8	19.0	1.18	2.94	3.83	4.59	5.00	4.67	1878	1874	1877
9	25.0	1.55	3.87	5.04	—	6.36	6.19	1951	1966	1980
10	25.0	1.55	3.87	5.04	—	6.33	6.42	1900	1948	1938
11	25.0	1.55	3.87	5.04	—	6.46	6.50	1975	1948	1991
12	25.0	1.55	3.87	5.04	6.16	6.26	6.35	1951	1991	1977
13	37.5	2.33	5.81	7.56	9.18	9.90	9.84	1923	1958	1917
14	37.5	2.33	5.81	7.56	9.55	10.07	9.92	1914	1941	1917
15	37.5	2.33	5.81	7.56	9.31	10.07	9.73	1878	1906	1906
16	37.5	2.33	5.81	7.56	8.91	9.53	9.72	1887	1923	1918
17	50.0	3.10	7.75	1.01	12.51	12.53	12.25	1948	1924	1924
18	50.0	3.10	7.75	1.01	12.38	12.59	12.38	1904	1930	1928
19	50.0	3.10	7.75	1.01	13.60	13.00	12.90	2000	2040	2013
20	50.0	3.10	7.75	1.01	11.97	12.25	12.00	1905	1966	1986
21	50.0	3.10	7.75	1.01	12.30	13.20	12.97	1951	1949	1964
22	50.0	3.10	7.75	1.01	13.06	13.27	13.20	1905	1924	1924
23	75.0	4.65	11.62	15.12	18.70	20.15	20.10	1961	1976	1947
24	75.0	4.65	11.62	15.12	19.04	19.61	19.45	1951	1976	1969
25	100.0	6.20	11.55	2.02	25.26	25.46	24.64	2025	1966	2025
26	100.0	6.20	11.55	2.02	—	25.12	24.97	1951	1914	2002
27	100.0	6.20	11.55	2.02	—	25.19	26.25	—	2012	1980
28	100.0	6.20	11.55	2.02	24.49	24.64	25.20	1951	1984	1980

압력을 나타내고 있다. 이러한 결과는 일반적으로 데토네이션 반응에서 관찰되어지는 특성에 해당된다. 이상과 같은 당량비에 따른 실험값과 계산값의 비교를 Fig4-8에 도시하였으며, 상당히 일치하는 결과를 보여주고 있음을 알수 있다. 단지 데토네이션 파 속의 경우, 실험값이 계산값에 비하여 조금 작게 나타난 것은 충격파관 내부와 기체의 마찰력 및 열전도에 기인한다고

생각되며 충격파가 접촉면과의 가속, 점성 효과에 의한 에너지손실, 일차원적인 가정에서 오는 차이등에서 기인한다는 정⁷⁾ 등의 결과와도 일치하고 있다.

4.2 에틸렌 옥사이드-산소-질소 혼합물의 점화지연시간 측정

입사충격파의 세기가 강하지 않을 경우 점화

Table 4 Observed detonation parameters of ethylene oxide-oxygen-nitrogen behind initial shock wave ($\phi=1.25$, [EO] : [O₂] : [N₂]=4 : 8 : 15).

run	Pi	mole/L ($\times 10^{-3}$)			P _{CJ} (atm)			u _D (m/s)		
No.	(kPa)	[EO]	[O ₂]	[N ₂]	L1	L2	L3	L1	L2	L3
1	12.5	0.77	1.54	2.89	2.99	3.19	3.00	1887	1906	1906
2	12.5	0.77	1.54	2.89	3.03	3.11	3.11	1852	1850	1962
3	12.5	0.77	1.54	2.89	2.80	2.98	2.87	1852	1842	1884
4	12.5	0.77	1.54	2.89	2.92	3.00	2.87	1843	1890	1862
5	19.0	1.17	2.34	4.39	4.95	4.79	4.39	1885	1822	1938
6	25.0	1.48	2.97	5.57	5.48	6.32	5.35	1906	1913	1951
7	25.0	1.48	2.97	5.57	6.47	6.62	6.38	1905	1871	1918
8	25.0	1.48	2.97	5.57	6.60	7.21	6.35	1887	1871	1878
9	25.0	1.48	2.97	5.57	6.67	6.12	5.9555	1880	1858	
10	37.5	2.31	4.62	8.67	9.67	9.83	9.38	1817	1894	2047
11	37.5	2.31	4.62	8.67	9.23	9.26	8.00	1621	1722	1951
12	37.5	2.31	4.62	8.67	9.59	10.08	9.06	1833	1964	2091
13	37.5	2.31	4.62	8.67	9.27	9.65	9.27	1852	1968	2098
14	37.5	2.31	4.62	8.67	9.68	9.84	9.33	1809	1943	2047
15	50.0	3.03	6.06	11.36	19.13	18.0	18.90	2249	2117	2168
16	50.0	3.03	6.06	11.36	21.79	17.67	18.10	2138	2037	2113
17	50.0	3.03	6.06	11.36	21.99	18.04	18.69	2199	2054	2091
18	50.0	3.03	6.06	11.36	—	19.05	20.41	—	2230	2200
19	50.0	3.03	6.06	11.36	20.23	19.8	18.94	—	2242	2242
20	50.0	3.03	6.06	11.36	18.13	18.93	17.69	2122	1939	1928
21	50.0	3.03	6.06	11.36	19.17	18.25	19.73			
22	75.0	4.92	9.85	18.46	24.8	24.3	25.5	2106	2020	2121
23	75.0	4.92	9.85	18.46	22.74	22.48	22.37	2104	—	2033
24	75.0	4.92	9.85	18.46	—	27.5	25.84	2100	2004	2106
25	100.0	6.16	12.32	24.10	25.71	25.33	25.68	1961	1958	1979
26	100.0	6.16	12.32	24.10	—	25.87	25.94	—	1976	1996
27	100.0	6.16	12.32	24.10	25.17	25.87	25.19	1995	1994	1947

지연 시간을 가진 후 안정한 데토네이션 반응이 일어나게 된다. 즉 입사충격파가 빠른 속도로 시료 혼합물을 가열, 압축시켜서 미반응 기체는 일정한 지연시간을 거친 후 화학반응을 수반하게 되어 C-J 데토네이션이 일어나게 된다. 본 연구에서는 에틸렌 옥사이드의 각 당량비에 따른 점화지연시간을 초기압력 50kPa에서 측정하였고 Table 8 및 9에 실험조건과 관측된 유도지연시간

및 Newton-Rhapson 반복계산방법으로 계산한 온도를 나타내었다. Table에서 보면 온도가 높을수록 유도지연 시간이 짧아지고 있음을 알 수 있으며, 이는 당연한 결과로 보여진다. 각 혼합물이 보여주는 점화지연시간과 입사충격파의 온도 T와의 관계를 알기위해 점화지연 시간의 상용대수 값과 함수 y를 Plot 해 보았다. 이 그림이 Fig.9에 있으며 각 표식의 기울기가 꽤 비슷한

Table 5 Observed detonation parameters of ethylene oxide-oxygen-nitrogen behind initial shock wave ($\phi=1.25$, $[EO] : [O_2] : [N_2]=8 : 18 : 3$).

run	Pi	mole/L ($\times 10^{-3}$)			P _{CJ} (atm)			u _D (m/s)		
No.	(kPa)	[EO]	[O ₂]	[N ₂]	L1	L2	L3	L1	L2	L3
1	12.5	1.56	3.52	0.59	3.02	3.43	3.63	2020	2021	2060
2	12.5	1.56	3.52	0.59	3.04	4.77	4.63	2010	2031	2090
3	12.5	1.56	3.52	0.59	4.21	4.20	4.10	2015	2176	2156
4	12.5	1.56	3.52	0.59	—	4.07	4.02	2041	2131	2131
5	25.0	3.12	7.03	1.17	6.77	8.30	8.33	2041	2070	2133
6	25.0	3.12	7.03	1.17	7.00	8.75	8.04	2062	2080	2108
7	25.0	3.12	7.03	1.17	6.67	8.60	7.75	2051	2090	2120
8	25.0	3.12	7.03	1.17	6.97	8.75	8.04	2062	2080	2108
9	25.0	3.12	7.03	1.17	8.23	8.64	8.59	2247	2131	2169
10	50.6	6.25	14.06	2.95	16.22	16.41	16.18	2010	2163	2171
11	50.6	6.25	14.06	2.95	15.76	17.50	16.40	2105	2196	2211
12	50.6	6.25	14.06	2.95	15.87	17.43	16.83	2020	2162	2225
13	50.6	6.25	14.06	2.95	17.34	17.43	17.51	2051	2110	2156
14	50.6	6.25	14.06	2.95	17.10	17.56	17.18	2105	2184	2236

Table 6 Observed detonation parameters of ethylene oxide-oxygen-nitrogen behind initial shock wave ($\phi=1.54$, $[EO] : [O_2] : [N_2]=8 : 13 : 6$).

run	Pi	mole/L ($\times 10^{-3}$)			P _{CJ} (atm)			u _D (m/s)		
No.	(kPa)	[EO]	[O ₂]	[N ₂]	L1	L2	L3	L1	L2	L3
1	12.5	1.55	2.52	1.16	3.43	4.42	4.41	2000	2059	2072
2	12.5	1.55	2.52	1.16	2.96	4.16	4.31	2005	2079	2071
3	12.5	1.55	2.52	1.16	3.29	4.00	3.81	2094	2079	2095
4	25.0	3.10	5.04	2.32	6.76	8.78	8.75	2051	2163	2198
5	25.0	3.10	5.04	2.32	6.52	8.81	9.01	2025	2109	2095
6	25.0	3.10	5.04	2.32	6.93	8.85	8.95	2010	2059	2120
7	25.0	3.10	5.04	2.32	6.60	9.00	8.75	2015	2059	2120
8	25.0	3.10	5.04	2.32	6.80	8.40	8.23	2051	2162	2158
9	50.0	6.20	10.08	4.64	17.49	17.70	18.16	2213	2120	2213
10	50.0	6.20	10.08	4.64	15.16	18.45	18.94	2105	2184	2239
11	50.0	6.20	10.08	4.64	14.48	17.15	17.51	2162	2099	2224
12	50.0	6.20	10.08	4.64	17.65	19.06	18.68	2105	2195	2202
13	100.0	12.40	20.16	9.28	33.04	36.49	35.99	2162	2229	2310
14	100.0	12.40	20.16	9.28	32.52	36.63	36.64	2105	2276	2310

Table 7 Ignition delay times in ethylene oxide-oxygen-nitrogen mixtures behind initial shocks.

mixture	mole % [C ₂ H ₄ O] : [O ₂] : [N ₂]	u ₁ (m/s)	T ₂ (K)	τ(μs)
B	4 : 10 : 13	718.84	480	993.84
		765.10	506	1076.66
		772.76	510	1066.30
		788.53	520	952.43
		777.42	513	980.89
		705.71	473	1146.54
C	4 : 8 : 15	735.96	494	1247.47
		776.64	518	1128.42
		757.60	506	1143.95
		761.34	508	1169.83
		768.91	513	1164.65
		544.19	395	1208.65
		743.03	498	1216.41
		735.96	494	1252.65
		771.21	514	1123.24
		765.10	511	1185.36
D	4 : 6 : 17	750.25	502	667.73
		751.71	503	1223.66
		881.10	568	1524.83
		861.71	556	1955.31
		852.19	550	1981.24
		866.55	559	1856.76
		861.71	556	1924.19
		871.44	562	1919.01
		881.40	568	1737.48
		891.59	575	1706.35
I	8 : 8 : 11	842.87	545	2027.92
		792.58	517	1858.27
		613.30	422	2788.99
		813.54	529	1203.47
		589.90	411	1449.35
		796.66	519	890.32
		849.18	550	1475.23
		735.97	485	2665.76
		839.96	545	1097.36
		696.18	464	1159.48
564.06	399	2515.65		

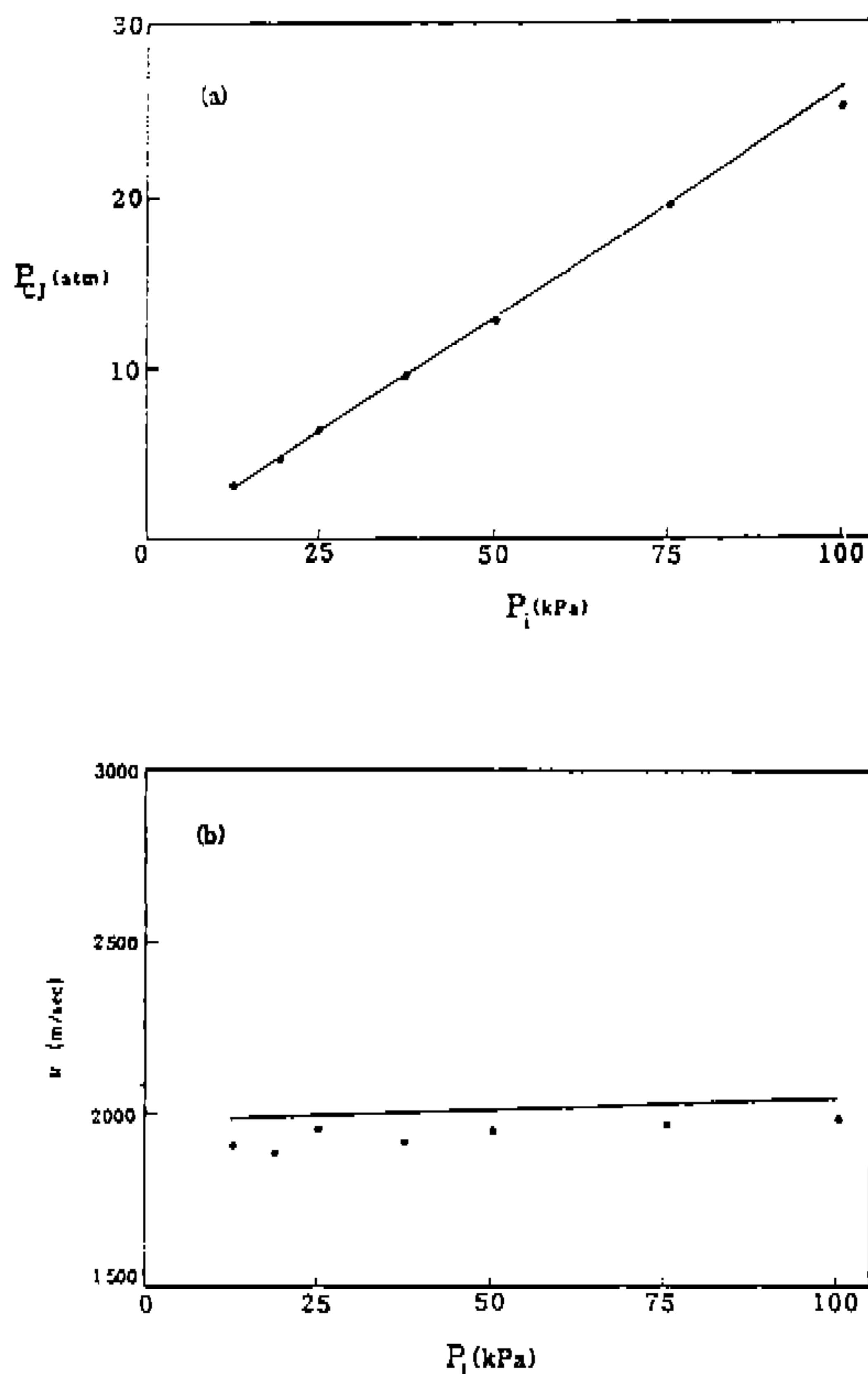
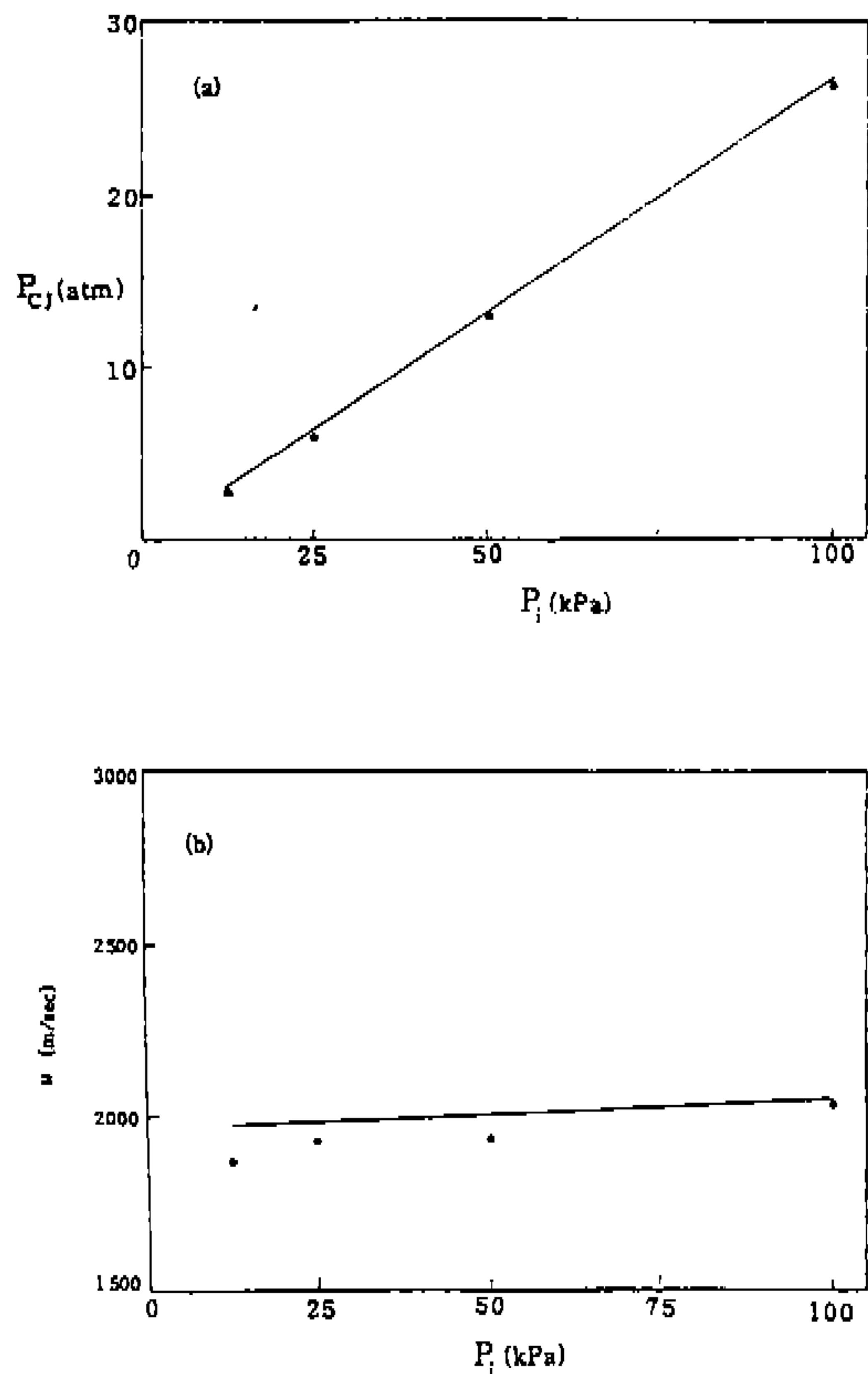


Fig.4 Plots of (a) P_{CJ} vs P_i and (b) D_D vs P_i for ethylene oxide- O_2 - N_2 mixtures ($\phi=0.83$ [EO] : [O_2] : [N_2]=4 : 12 : 11). The solid lines represent calculated values.

Fig.5 Plots of (a) P_{CJ} vs P_i and (b) U_D vs P_i for ethylene oxide- O_2 - N_2 mixtures ($\phi=1.00$ [EO] : [O_2] : [N_2]=4 : 10 : 13). The solid lines represent calculated values.

Table 8 Experimental condition for $C_2H_4O : O_2 : N_2$ mixtures behind incident shock wave.

Mixture	C_2H_4O (%)	O_2 (%)	N_2 (%)	ϕ	τ (ms)
A	7.41	44.44	48.15	0.42	0.70-2.07
B	14.8	29.6	55.6	1.25	1.16-2.02
C	14.8	37.0	48.2	1.00	-
D	14.8	44.4	40.8	0.83	-
E	14.8	22.2	63.0	3.75	1.71-2.03
F	27.6	62.1	10.3	1.11	-
G	29.6	22.1	40.3	2.50	1.08-1.38
H	29.6	48.2	22.2	1.54	-

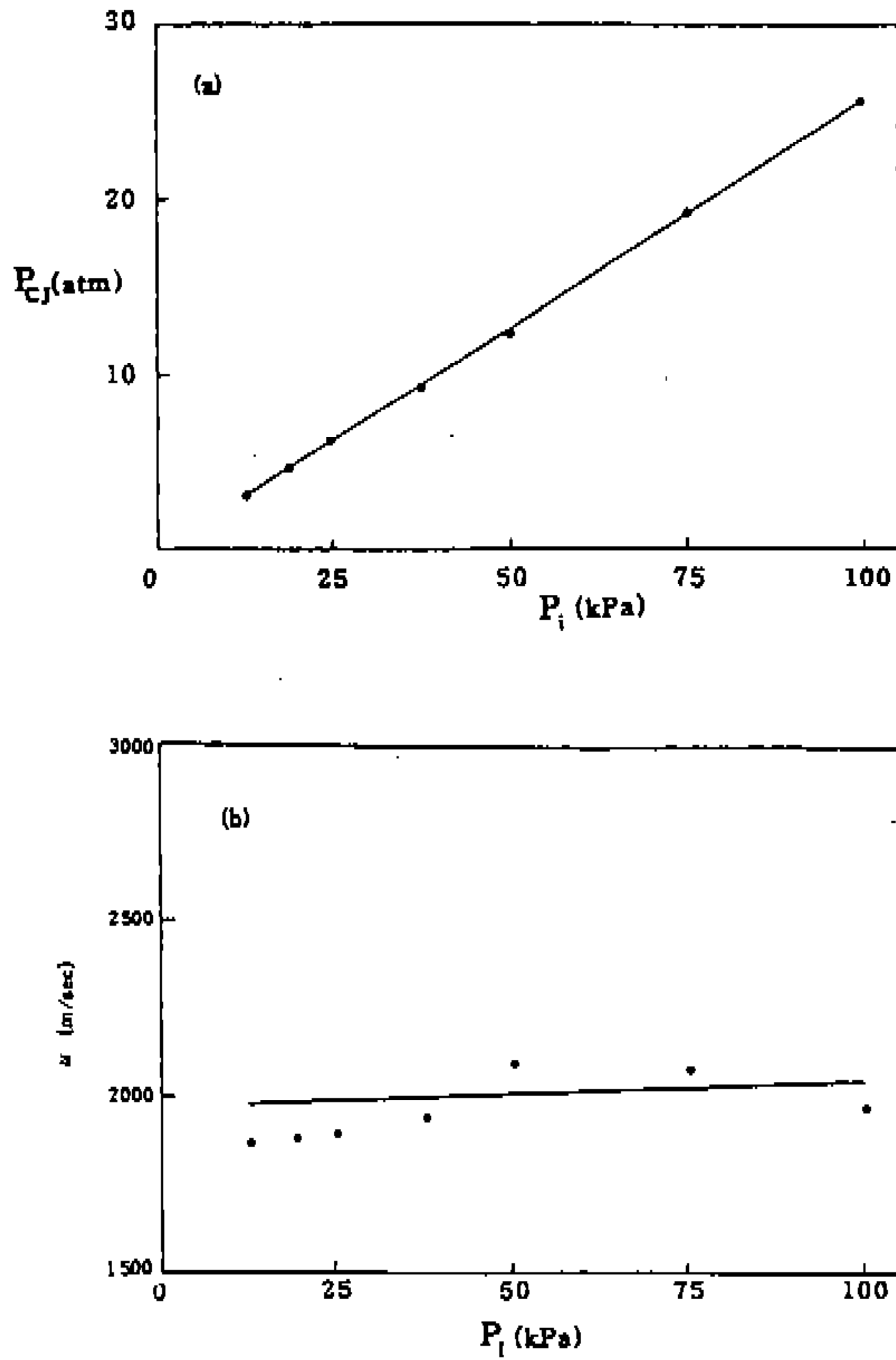


Fig.6 Plots of (a) P_{CJ} vs P_i and (b) U_D vs P_i for ethylene oxide- O_2 - N_2 mixtures ($\phi=1.25$ [EO] : [O_2] : [N_2] = 4 : 8 : 15). The solid lines represent calculated values.

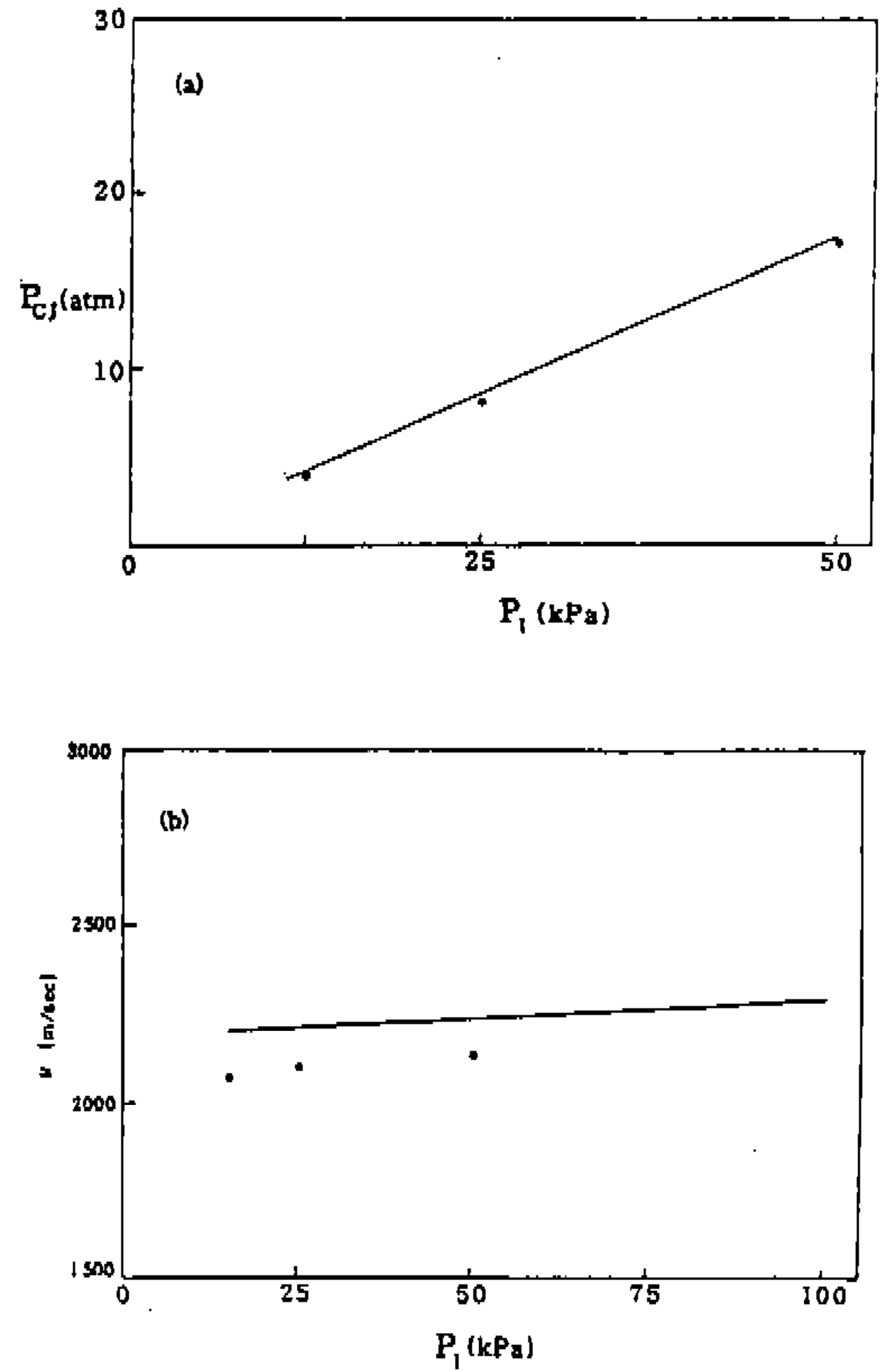


Fig.7 Plots of (a) P_{CJ} vs P_i and (b) U_D vs P_i for ethylene oxide- O_2 - N_2 mixtures ($\phi=1.11$ [EO] : [O_2] : [N_2] = 8 : 18 : 3). The solid lines represent calculated values.

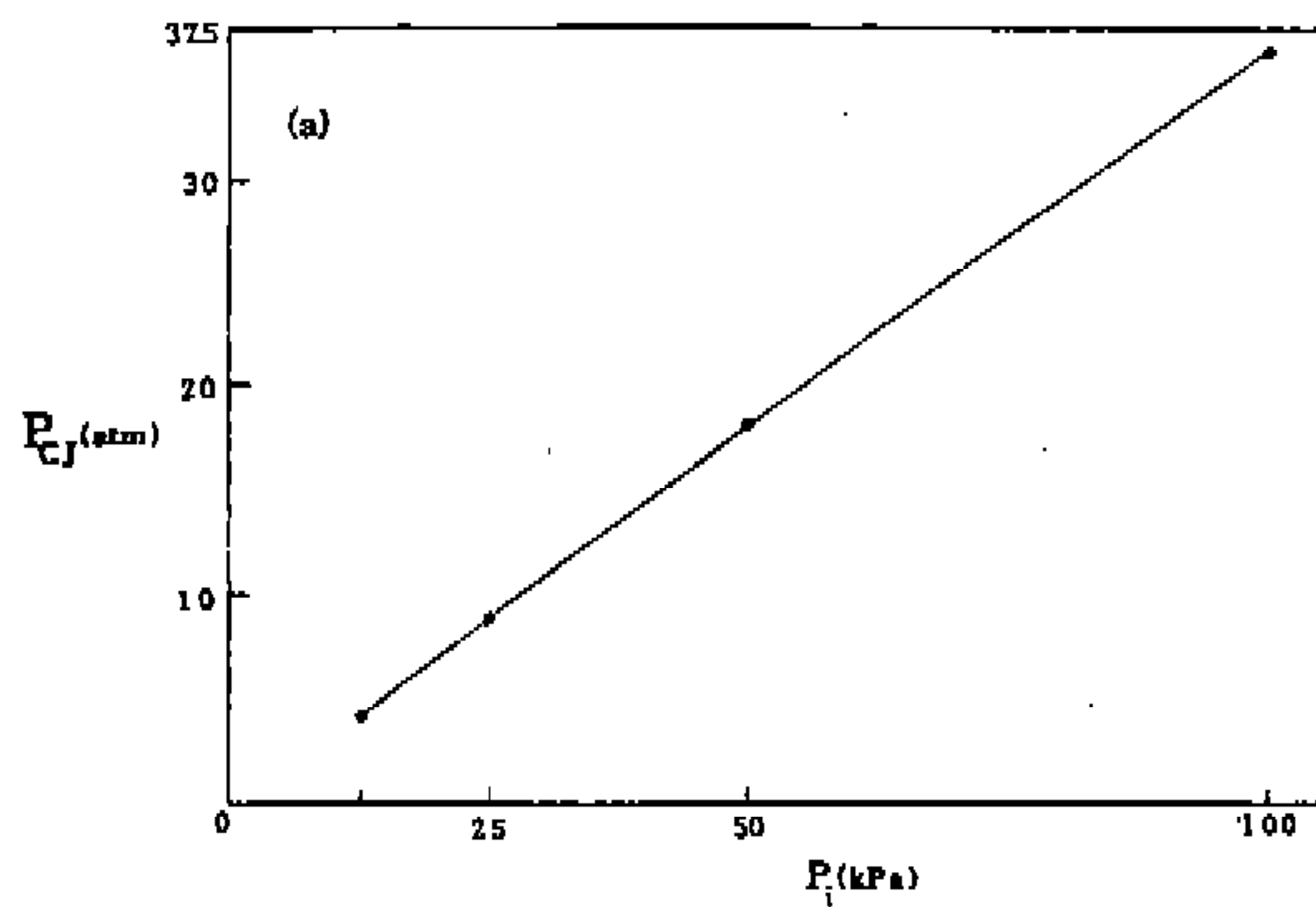


Fig.8 Plots of (a) P_{CJ} vs P_i and (b) U_D vs P_i for ethylene oxide- O_2 - N_2 mixtures ($\phi=1.54$ [EO] : [O_2] : [N_2] = 8 : 13 : 6). The solid lines represent calculated values.

Table 9 Ignition delay times & temperature for $C_2H_4O-O_2-N_2$ mixtures behind incident shock wave.

EO	O ₂	N ₂	T(K)	Delay time(μsec)
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	494	1247.47
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	518	1128.42
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	506	1200.89
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	508	1169.83
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	513	1164.65
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	498	1216.41
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	494	1252.65
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	511	1185.36
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	503	1223.66
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	476	1382.05
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	447	2023.91
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	450	1992.85
3.047E-3	6.095E-3	11.427E-3	478	1363.94
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	556	1955.31
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	550	1981.24
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	559	1856.76
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	556	1924.19
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	562	1919.00
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	568	1737.47
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	575	1706.35
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	545	2027.92
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	547	2008.38
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	557	1842.74
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	554	1884.15
3.146E-3	4.719E-3	13.370E-3	554	1860.86
6.269E-3	6.269E-3	8.621E-3	529	1203.47
6.269E-3	6.269E-3	8.621E-3	545	1097.36
6.269E-3	6.269E-3	8.621E-3	515	1351.00
6.269E-3	6.269E-3	8.621E-3	512	1376.88
6.269E-3	6.269E-3	8.621E-3	518	1335.47
6.269E-3	6.269E-3	8.621E-3	509	1309.59
6.269E-3	6.269E-3	8.621E-3	525	1211.24
6.269E-3	6.269E-3	8.621E-3	522	1273.35
6.269E-3	6.269E-3	8.621E-3	547	1076.41
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	510	1897.20
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	500	2012.50
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	513	1907.50
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	502	1996.65

EO	O ₂	N ₂	T(K)	Delay time(μsec)
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	500	2068.05
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	517	1805.40
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	519	1785.00
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	496	2050.20
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	515	1858.95
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	515	1841.10
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	500	1999.20
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	504	1981.30
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	517	1815.60
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	524	1718.70
1.515E-3	9.089E-3	9.847E-3	526	1703.40

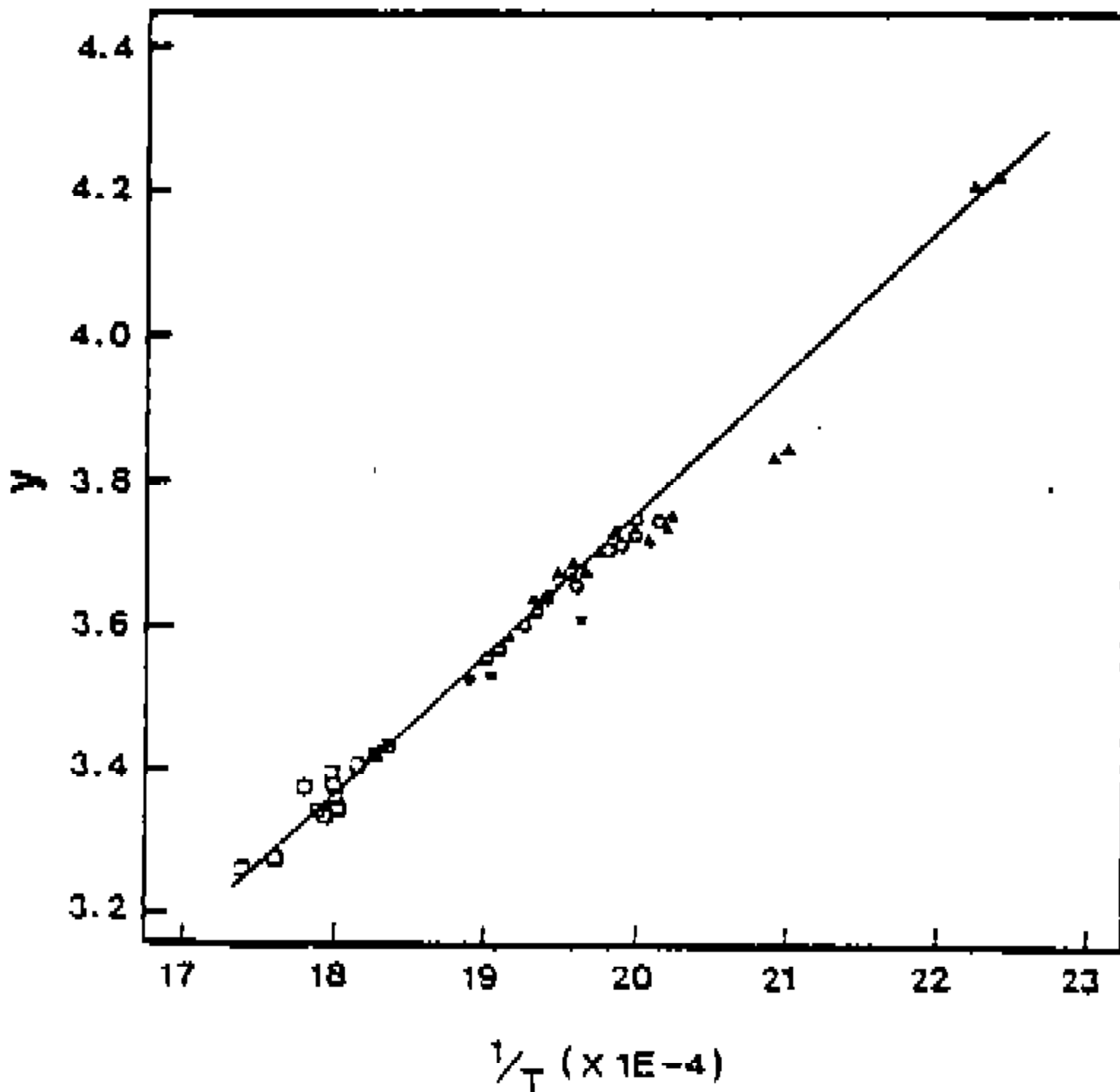


Fig.9 Plot of y versus 1/T for the mixtures A, B, C and D.

것을 알 수 있다. 이 결과에 의하여 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$y = \log\{\tau / (10^{-144} [EO]^{-4.8} [O_2]^{-12.4} [N_2]^{-14.1})\}$$

$$\tau = A \exp(E_a/RT) [C_2H_4O]^a [O_2]^b [N_2]^c$$

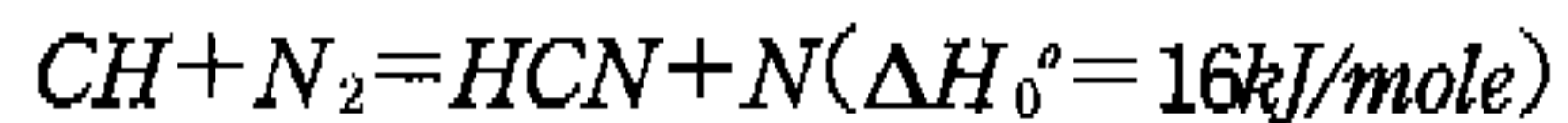
A는 전지수인자이고(Frequency Factor), E_a는 데토네이션 반응의 활성화 에너지(Activation Energy), a, b 및 c는 반응차수이다. 이를 위해 Multiple Regression Program 사용하여 실험치에

가장 잘 일치하는 파라미터들을 구하였다. 구해진 결과는 다음과 같다.

$$\tau = 10^{-144} \exp(E_a/RT) [C_2H_4O]^{-4.8} [O_2]^{-12.4} [N_2]^{-14.1}$$

$$E_a = 3.67 \text{ kcal/mol}$$

위 결과는 상당히 낮은 활성화 에너지를 보여 주고 있는데 이는 N₂의 반응차수가 음의값을 가지므로 반응속도를 빠르게 하는 데토네이션 촉진제로 작용하고 있으며 연쇄가지 반응에서 매우 반응성이 강한 NO 래디칼의 생성으로 반응 활성화 에너지가 감소된 것으로 볼 수 있다. 즉, NO 래디칼을 생성하기 위하여 N≡N 결합이 끊어져야 한다. 공기 중에서의 유기화합물의 산화 반응에서 다음과 같은 반응에 의하여 일반적으로 질소 분자의 해리가 일어난다.



위 반응은 흡열반응이지만 연속적으로 진행되는 아래와 같은 발열반응에 의하여 충분한 에너지 보상이 일어나므로 위 반응이 가능케 된다.



또한, NHx 중에서 발열적인 반응으로서 아래와 같은 반응이 고려될 수 있다.



위와 같은 4가지 반응들에 매우 반응성이 큰 NOx 래디칼(Radical)의 생성에 주요한 반응들일 것으로 예상된다.

5. 결 론

에틸렌 옥사이드-산소-질소 혼합물의 입사 충격파관을 이용한 데토네이션 반응에 대한 연구 결과는 다음과 같았다.

- 1) 에틸렌 옥사이드-산소-질소 혼합물에서 에틸렌 옥사이드의 농도가 4-8% 범위에서 데토네이션 반응특성을 구한 결과, Chapman-Jouguet 상태의 계산값과 잘 일치하였다.
- 2) 에틸렌 옥사이드-산소-질소 혼합물의 점화지연시간 측정에 의한 결과는 다음과 같은 아레니우스 식으로 표시되었다.

$$\tau = 10^{-144} \exp(E_a/RT) [C_2H_4O]^{-4.8}$$

$$[O_2]^{-12.4} [N_2]^{-14.1}$$

$$E_a = 3.67 \text{ kcal/mol}$$

- 3) 에틸렌 옥사이드-산소-질소 혼합물의 데토네이션 반응에 질소가 강한 반응 촉진제로 적용하여 Nox 래디칼을 형성하는 가지연쇄반응(Chain-Branch Reaction)이 일어남을 예측할 수 있다.

향후 컴퓨터 모델링과 래디칼의 흡수분광학적 방법을 이용한 반응기구의 해석에 대해 더욱 더 상세한 연구가 요구된다.

본 연구는 국방과학연구소의 기초연구과제비로 수행되었으므로 이에 대해 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. D.B.Olson and W.C.Gardiner Jr., "An Evaluation of Methane Combustion Mechanism" *J.Phys. Chem.*, Vol.81, No.25, pp.2514-2519, 1977.
2. A.Burcat, K.Scheller, and A.Lifshitz, "Shock-Tube Investigation of Comparative Ignition Delay Times for C₂-C₅ Alkanes", *Combustion and Flame*, Vol.16, pp.29-33, 1971.
3. C.Westbrook and L.C.Haselman, "Chemical Kinetics in LNG Detonations", *Progress in Astro. and Aeronautics*, Vol.75, pp.193-206, 1981.
4. H.M.Yoon, H.G.Yeo, S.S.Yun, C.S.Kim and J.G.Kang, "Ignition delay times in Etylene oxide-oxygen-argon mixtures behind a Reflected shock", *Combust. Flame*, Vol.92, pp.481-484, 1993.
5. S.Gordon and B.J.Mcbride, "JANAQF Thermochemical Tables", NASA SP-273, 1971.
6. D.R.Stull and H.Prophet, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations" NSRDS-NBS-37, 1971.
7. 鄭鎭度, 水谷幸夫, "충격파관장치설계를 위한 유동현상의 해석(I)" 대한기계학회 논문집, 제18권 5호, pp.1218-1226, 1994.