

## 에탄-산소-아르곤 혼합 기체의 점화 현상에 관한 충격관 연구

沈勝輔 · 鄭相赫 · 申權秀\*

숭실대학교 화학과

(1998. 6. 12 접수)

## Shock Tube Study of Ignition in Ethane-Oxygen-Argon Mixtures

Seung Bo Shim, Sang Hyuk Jeong, and Kuan Soo Shin

Department of Chemistry, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received June 12, 1998)

에탄 기체의 연소 과정에 관한 연구는 에탄 자체가 중요한 하나의 연료일 뿐만 아니라 많은 다른 탄화수소들의 연소 과정에서 중간 생성물로 생성되고 소모되기 때문에 그 연소 과정을 정확히 아는 것이 일반적인 탄화수소 연료들의 연소 과정을 이해하고 실질적인 연소 시스템을 설계하는데 중요한 역할을 한다. 연소 온도 이상에서의 기체 반응 및 메카니즘에 관한 연구는 거의 충격관 실험을 통하여 수행되어 왔으며, 충격관을 이용한 연소 반응의 연구 중 특히 점화 지연 시간을 측정하므로써 연료로 사용되는 탄화수소들의 연소 특성에 대한 연구들이 활발히 이루어져 왔다.<sup>1</sup> 하지만 일반적으로 가장 간단한 탄화수소 연료인 메탄 기체의 연소 특성에 관한 연구가 주로 수행되었으며,<sup>2-7</sup> 에탄 기체의 연소 특성에 관한 연구는 아직 부분적으로만 연구되어 있으며 서로 상당히 다른 결과를 보이고 있다.<sup>7-10</sup>

에탄 기체는 탄화수소 연료 가운데 가장 간단한 메탄 기체로부터 탄소수가 증가하는 일반적인 연료로 진행되되 중간단계의 연료로써 메탄과 거의 비슷한 반응 경로에 의해 반응이 진행된다고 알려져 있으나 점화지연 시간은 메탄이나 프로판과 같은 다른 탄화수소보다 특히 짧다고 알려져 있다.<sup>7</sup> Cooke와 Williams<sup>8</sup>은 메탄 기체 및 에탄 기체의 점화 지연 현상을 충격관을 이용하여 측정하였다. 그들은 에탄 기체의 연소 특성으로 본격적인 점화 현상이 일어나기 전인 점화 전 단계(pre-ignition)에서 상당한 양의 에탄이 이미 열분해 되어 ethylene 및 acetylene 등이 생성된 후 본격적인 연소 과정으로 진행되며, 메탄

기체의 경우에는 거의 열분해 과정 없이 연소 과정으로 진행됨을 보고하였다. 그리고 Burcat 등<sup>9</sup>은 1235-1660 K 온도 범위에서 에탄 대 산소의 화학량비(equivalence ratio)가 0.5-2.0 범위인 혼합 기체를 사용하여 에탄 기체의 점화 지연 시간을 측정하였다. 그들은 에탄 및 산소의 농도 그리고 온도에 대한 점화 지연 시간과의 관계를 실험식으로 표현하였으며, 점화 과정에서의 전체 활성화 에너지가  $143 \text{ kJ mol}^{-1}$  임을 보고하였다. 반면에 Bowman<sup>10</sup>은 점화 과정에서의 전체 활성화 에너지가  $167-226 \text{ kJ mol}^{-1}$  임을 보고하였으며, Burcat 등<sup>9</sup>과는 상당히 다른 에탄 및 산소 농도의 지수 의존도를 보고하였다.

현재 고온에서의 기체 반응에 관한 연구는 거의 충격관을 이용하여 수행되고 있으며, 많은 연구들이 충격과 이후의 고온 기체의 열역학적 상태를 이상적 충격과 이론<sup>11</sup>으로부터 구하여 사용하였다. 하지만 충격과 이후의 고온 기체의 열역학적 상태는 경계면 효과 등에 의한 유체역학적인 변수들에 의해 영향을 받을 수 있음이 알려져 있다.<sup>12</sup> 최근 설치되어 본 실험에서 사용된 충격관은 충격과 직후의 고온 기체의 열역학적 성질들에 미치는 경계면 효과를 자세히 고찰하였으며 보다 정확한 열역학적 성질들을 구할 수 있게 되었다.<sup>13</sup> 따라서 본 연구에서는 현재까지 발표된 에탄 기체의 연소 특성에 관한 정보를 참고하여 보다 정확한 충격과 이후의 기체 온도 및 압력 하에서의 에탄 및 산소의 농도 그리고 온도에 대한 점화 지연 시간과의 관계를 고찰하고자 하였다.

## 실 험

실험은 스테인레스 스틸로 만들어진 충격관을 이용 반사 충격과 조건하에서 수행하였다. 충격관의 낮은 압력 부분은 내경이 6.02 cm이고 길이가 478 cm인 관을 연결하여 제작하였고, 높은 압력 부분은 내경이 9.73 cm이고 길이가 112 cm인 관을 사용하였다. 충격파의 속도 측정은 4개의 압력변환기(PCB 113A21)로 측정하였다. 압력변환기의 설치는 끝판으로부터 각각 103.15 cm, 77.15 cm, 41.05 cm, 5.00 cm되는 거리에 설치하였다. 압력의 변화에 따른 전기적 신호는 증폭기(PCB 483A11)를 사용하여 디지털 오실로스코프(HP45601A)로 측정하였으며 컴퓨터를 연결하여서 자료를 처리하였고, 이로부터 입사 충격파의 속도를 구할 수 있었다. 충격파 직후의 온도는 입사 충격파 속도로부터 충격파의 경계면 성장에 의한 효과를 고려하여 보정한 후 구하였다.<sup>11-13</sup>

낮은 압력 부분과 높은 압력 부분을 구분하는 막(diaphragm)은 0.1 mm의 깨끗한 알루미늄 판을 충격관의 외경에 맞게 제작 사용하였고, 이 알루미늄 판을 스테인레스 재료의 십자 모양의 칼날을 사용하여 파열시킴으로서 충격파를 얻을 수 있었다. 충격관의 높은 압력 부분은 추진기체를 채우기 전에 mechanical 펌프(Ulvac, G-50D)를 사용하여 약  $1 \times 10^{-3}$  torr 정도의 진공을 유지하였으며, 낮은 압력 부분은 시료기체를 채우기 전에 turbo molecular 펌프(Varian, 969-9002) 및 mechanical 펌프(Varian, SD300)를 사용하여  $1 \times 10^{-7}$  torr 이하까지 떨어뜨렸다. 본 시스템의 degasing 및 outgasing 정도는 약  $5 \times 10^{-8}$  torr/min 정도로 실험 자료를 얻는데 충분한 진공도를 유지할 수 있었다. 진공도는 thermocouple gauge(Varian, 531) 및 ionization gauge(Varian, 572)를 사용하여 측정하였다. 시료 기체로는  $C_2H_6$ (99.8%),  $O_2$ (99.999%),  $He$ (99.9995%),  $Ar$ (99.9993%)을 사용하였으며, Table 1에서는 실험에 사용된 에탄 혼합 기체 각각의 농도를 나타내었다. 혼합 기체는 MKS 압력계이지(122A-

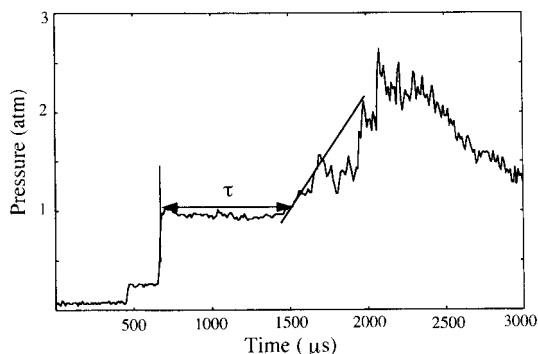


Fig. 1. Typical experimental pressure jump, measured with a transducer at 5.00 cm from the end-plate. Experimental conditions were  $C_2H_6-O_2-Ar=2.0\%-7.0\%-91.0\%$ ,  $P_1=24.6$  torr,  $T_5=1339$  K and  $\tau=793$   $\mu s$ .

01000AB)를 이용하여 만들었으며 24시간 동안 기다린 후 완전히 섞여진 기체를 이용하여 실험을 수행하였다. 혼합 기체의 초기 압력( $P_1$ )은 23-28 torr 범위에서 실험하였으며, 반사 충격파 이후의 온도( $T_5$ )는 1227-1543 K 범위였다.

에탄 기체의 점화 지연 시간은 충격관의 끝판으로부터 5 cm 떨어진 곳에 설치된 압력변환기의 압력 변화를 관찰하여 구하였다. Fig. 1에서는 실험에서 측정된 전형적인 압력 변화를 나타낸 것으로 처음 입사 충격파 직후의 약간의 압력 상승이 있은 후에 반사 충격파가 통과하면서 다시 압력이 급격히 상승하고 이후 일정한 시간 동안 압력이 어느 정도 일정하게 유지되다가 에탄 기체의 점화에 의해 압력이 급격히 증가함을 볼 수 있다. 여기서 점화 지연 시간은 반사 충격파가 지나간 직후부터 압력이 급격히 변화하는 시점까지이다.

## 결과 및 고찰

탄화수소 연료와 산소 등의 혼합 기체는 온도가 올라가면 일정한 유발시간이 지난 후에 점화하게 된다. 이때 점화하는데 걸리는 유발시간을 점화 지연

Table 1. Experimental conditions for  $C_2H_6-O_2-Ar$  mixtures

Mixtures	Ethane (%)	Oxygen (%)	Argon (%)	$P_1$ (torr)	$T_5$ (K)	$\tau$ ( $\mu s$ )
1	2.0	7.0	91.0	24-27	1339-1543	36-793
2	2.0	10.0	88.0	24-28	1282-1482	51-2218
3	4.0	7.0	89.0	23-27	1261-1482	144-1967
4	3.0	10.5	86.5	24-28	1227-1504	49-1283

시간이라고 하며, 압력이나 열의 급격한 증가, 혹은 중간 생성물 등의 광흡수 및 광방출 스펙트럼의 급격한 변화 등으로 결정할 수 있다. 점화 지연 시간 ( $\tau$ )은 기체의 혼합물의 종류, 온도, 압력 등에 따라 특징적인 성질을 나타내며 일반적으로 다음과 같은 실험식으로 나타낸다.<sup>1</sup>

$$\tau = A \exp(Ea/RT) [C_2H_6]^\alpha [O_2]^\beta \quad (1)$$

여기서  $T$ 는 반사 충격과 이후의 온도를 의미하며,  $A$ ,  $Ea$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , 는 상수들이고, 괄호는 각 기체의 농도를 나타낸다. 위 식으로부터 점화에 필요한 전체 활성화 에너지( $Ea$ ) 및 연료 및 산소 기체의 농도 변화가 점화를 얼마나 촉진시키는지 아니면 지연을 시키는지 등을 알아볼 수 있다.

본 실험에서는 에탄 혼합 기체의 점화 지연 시간을 측정하기 위해 반사충격과 이후의 압력 변화를 압력 변환기를 이용하여 측정하였으며, Fig. 2에서는 Table 1에 요약된 각각의 혼합 기체들의 온도에 따른 점화 지연 시간들을 나타내고 있다. 전반적으로 실험 결과가 상당히 흩어져 있지만, 모든 혼합 기체는 반응 온도가 증가하면 급속히 점화 지연 시간이 짧아지며 그 정도가 거의 일치함을 알 수 있었다. 이로부터 반응 온도에 대한 전체 활성화 에너지를 구할 수 있었다. 또한 에탄의 양이 증가되면 점화가 지연되고 산소의 양이 증가하게 되면 점화가 빨라지는 경향을 나타내었다. 이 실험 자료를 이용하여 에탄 기체 및 산소 기체의 농도 변화에 대한 점화 지연 시간의 관계를 나타내는 실험식을 다중 회귀법

(multiple regression)을 이용하여 가장 잘 실험 결과를 표현할 수 있는 식을 다음과 같이 구하였다.

$$\tau = 1.2 \times 10^{-14} \exp(206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) [C_2H_6]^{0.71} [O_2]^{-1.2} \text{ sec} \quad (2)$$

여기서  $\tau$  단위는 sec이고, 기체 농도는  $\text{mol}/\text{cm}^3$ 이다. 위 실험식은 본 실험 조건인 반사 충격과 이후의 반응 온도( $T_5$ )가 1227-1543 K 범위 내에서 에탄 대 산소의 당량비가 0.7-2.0 범위에서 얻은 결과이다. Burcat 등<sup>9</sup>은 온도가 1235-1660 K 범위에서 다음과 같이 표현됨을 관찰하였다.

$$\tau = 2.35 \times 10^{-14} \exp(143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) [C_2H_6]^{0.46} [O_2]^{-1.26} \text{ sec} \quad (3)$$

반면에 Bowman<sup>10</sup>은 메탄 기체의 점화 과정과 에탄 기체의 점화 과정에 관한 실험을 모두 같은 변수를 사용하여 다음 식과 같이 표현할 수 있음을 보였다.

$$\tau [O_2]^{1.8} [C_2H_6]^{0.2} G_1^2, \text{ where } G_1 = 1 + \frac{[O_2]}{[C_2H_6]} \quad (4)$$

for rich mixtures

$$\tau [O_2]^{0.3} [C_2H_6]^{1.7} G_2^2, \text{ where } G_1 = 1 + \frac{[C_2H_6]}{[O_2]} \quad (5)$$

for lean mixtures

여기서 식 (4)은 에탄 대 산소의 당량비가 1 이상인 경우(fuel-rich)이며, 식 (5)은 당량비가 1 이하인 경우(fuel-lean)에 해당하는 식이다.

에탄 점화 지연에 관한 본 실험 결과와 Burcat 등<sup>9</sup>이 발표한 실험 결과 및 Bowman<sup>10</sup>이 발표한 실험 결과들을 비교하여 보면, 우선 전반적인 에탄 및 산소 농도 의존 관계는 Burcat 등<sup>9</sup> 결과에 보다 가까움을 알 수 있었으며, 특히 산소 농도의 의존성은 거의 일치하였다. 반면에 에탄 농도 의존성은 Burcat 등<sup>9</sup> 결과 보다 더 큰 의존 관계를 보였으며, 실험에서 구한 전체 활성화 에너지  $206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 은 Burcat 등<sup>9</sup>이 구한  $143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  보다 Bowman<sup>10</sup>이 구한  $167\text{-}226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 과 보다 잘 일치하였다. 그리고 Fig. 3에서는  $C_2H_6\text{-}O_2\text{-}Ar$  조성이 3%-10.5%-86.5%일 때의 본 실험 결과와 다중 회귀법으로 구한 식 (2)를 사용하여 계산한 결과 그리고 Burcat 등<sup>9</sup>의 실험식 (3)를 사용하여 구한 결과들을 서로 비교하여 보았다. 여기서 비교적 높은 온도 범위에서는 서로 어느 정도 일

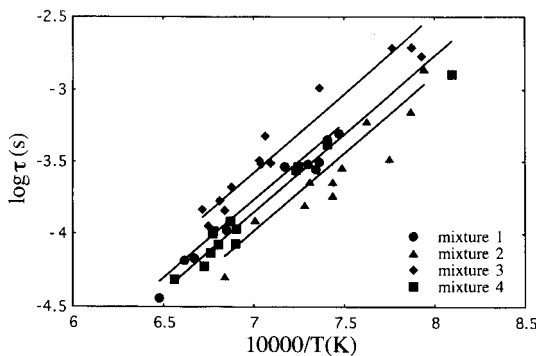


Fig. 2. Ignition delay times for  $C_2H_6\text{-}O_2\text{-}Ar$  mixtures. Mixture compositions are shown in Table 1. Lines indicate the ignition delays for each mixtures calculated using the equation (2) in the text.

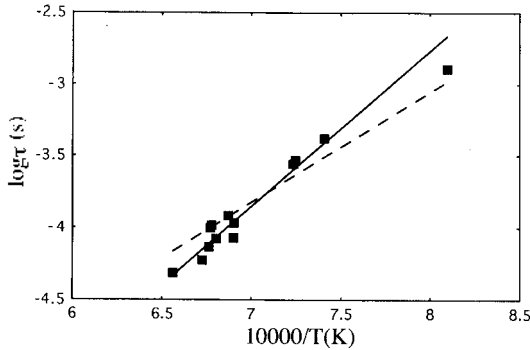


Fig. 3. Comparison for the ignition delay times of  $C_2H_6-O_2-Ar=3.0\%-10.5\%-86.5\%$  mixture with the result of Burcat *et al.*<sup>9</sup>. Solid circles are the present experimental results. Solid line is calculated using equation (2) for the present result. Dashed line is calculated using equation (3) for the result of Burcat *et al.*<sup>9</sup>.

치함을 알 수 있었으나, 상대적으로 낮은 온도에서는 본 실험의 결과가 약간 긴 것을 알 수 있었다.

이것은 비록 같은 조성의 혼합 기체인 경우에도 Burcat 등<sup>9</sup>은 초기 시료기체의 압력( $P_1$ )이 약 200 torr 범위에서 실험을 수행하였으며, 본 실험에서는 초기 시료기체의 압력이 약 25 torr 범위에서 실험을 수행하였으므로 직접 비교하기가 힘들지만 같은 조성의 기체일 경우에도 초기 시료 기체의 압력에 따라 반사 충격과 직후의 초기 에탄 및 산소 기체의 농도가 달라질 수 있으며, 이는 점화 지연 시간에 영향을 줄 수 있음을 의미한다. 에탄 기체의 경우 압력 혹은 밀도에 따라 점화 지연 시간이 달라질 수 있음이 알려져 있으며,<sup>14</sup> 에탄 기체의 경우에도 압력 혹은 밀도 등이 다르면 전체적으로 점화 지연 시간이 달라질 수 있다고 생각된다.

또한 본 실험 결과와 Burcat 등<sup>9</sup>의 실험 결과를 비교할 때 특히 활성화 에너지가 상이하게 관찰된 것은 충격과 직후의 온도를 계산할 때 경계면 성장에 의한 효과를 고려하지 않았기 때문일 수도 있다고 생각된다. 일반적으로 충격관을 이용한 실험에서는 충격과 직후의 온도를 입사충격과의 속도로부터 구하는데 이때 초기 시료 기체의 압력에 의한 경계면 효과를 고려하여야 한다. 특히 Burcat 등<sup>9</sup>이 사용한 내경이 1.5 in 정도로 작은 충격관에서 초기 시료 기체의 압력이 약 200 torr 정도로 높은 압력에서 수행

된 실험의 경우 상대적으로 낮은 충격과 온도에서는 이상적인 충격과 이론으로부터 구한 충격과 직후의 온도가 상당히 부정확할 수 있다.<sup>12</sup> 따라서 초기 시료 기체의 압력이 50 torr 이상이거나 반사 충격과 직후의 온도가 1500 K 이하의 실험에서는 충격과 직후의 온도를 이상적 충격과 이론으로부터 계산할 때 경계면 성장에 의한 보정 효과를 고려하여야 할 것으로 생각한다.

본 연구는 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-97-3419) 및 숭실대학교(1997)의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

1. Tsang, W.; Lifshitz, A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 559.
2. Frenklach, M.; Bornside, D. E. *Combust. Flame* **1984**, *56*, 1.
3. Seery, D. J.; Bowman, C. T. *Combust. Flame* **1970**, *14*, 37.
4. Tsuboi, T.; Wagner, H. G. *15th Symp. (Int.) on Combustion*; The Combustion Institute: Pittsburgh, 1974, p 883.
5. Gardiner, W. C. Jr.; Hwang, S. M.; Rabinowitz, M. J. *Energy Fuels* **1987**, *1*, 545.
6. Lifshitz, A.; Scheller, K.; Burcat, A.; Skinner, G. B. *Combust. Flame* **1971**, *16*, 311.
7. Burcat, A.; Scheller, K.; Lifshitz, A. *Combust. Flame* **1971**, *16*, 29.
8. Cooke, D. F.; Williams, A. *Combust. Flame* **1975**, *24*, 245.
9. Burcat, A.; Crossley, R. W.; Scheller, K.; Skinner, G. B. *Combust. Flame* **1972**, *18*, 115.
10. Bowman, C. T. *Combustion Sci. Technol.* **1970**, *2*, 161.
11. Gardiner, W. C. Jr.; Walker, B. F.; Wakefield, C. B. in *Shock Waves in Chemistry*; Lifshitz, A. Ed.; Marcel Dekker: New York, U.S.A., 1981; p. 319.
12. Michael, J. V.; Sutherland, J. W. *Int. J. Chem. Kinet.* **1986**, *18*, 409.
13. Kim, W. K.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1997**, *41*, 600.
14. Yang, H.; Qin, Z.; Lissianski, V.; Gardiner, W. C. *Israel J. Chem.* **1996**, *36*, 305.