

합성가스와 공기를 혼합한 예혼합화염의 셀 불안정성에 있어서 탄화수소 계 연료첨가에 대한 효과

Tran Manh Vu* · 송원식* · 박 정** · 권오봉* · 배대석* · 윤진한** · 길상인**

* 부경대학교 기계공학과, ** 한국기계연구원 그린환경에너지기계연구본부

Effects of Hydrocarbon Addition on Cellular Instabilities in Expanding Syngas-Air Spherical Premixed Flames

Tran Manh Vu*, Won Sik Song*, Jeong Park**, Oh Boong Kwon*, Dae Seok Bae*, Jin Han Yun** and Sang In Keel**

* Dept. of Mechanical Engineering, Pukyong Nat'l Univ.

** Environment & Energy Systems Research Divison, Korea Institute of Machinery and Materials

(Received August 9, 2010 ; Revised November 20, 2010 ; Accepted November 20, 2010)

Key Words: Cells Formation(셀 형성), Effective Lewis Number(유효 루이스수), Flame Instability(화염 불안정성), Premixed Combustion(예혼합 연소), H₂/CO Syngas(H₂/CO 합성가스)

초록: 본 연구에서는 합성가스-공기 화염의 셀 불안정성에 있어서 탄화수소 연료의 첨가효과를 알아보기 위하여 상온, 고압, 정적상태의 연소실에서 실험을 수행하였다. 층류화염전파속도는 상세반응기구와 전달물성치를 사용하여 계산하였고 이를 실험으로 측정된 값과 비교하였다. 탄화수소 연료가 첨가된 합성가스-공기 화염의 셀 불안정성은 수력학적 불안정성과 확산-열 불안정성의 관점에서 평가되며 희박예혼합 화염에 대해 실험으로부터 측정된 셀불안정성을 유발하는 임계 Peclet 수는 이론적으로 얻어진 값과 비교하였다. 실험결과는 반응혼합물에 탄화수소 계 연료의 첨가량이 증가할수록 화염전파속도는 감소함을 보였다. 합성가스-공기화염에 프로판과 부탄을 첨가하였을 경우 수력학적 불안정성과 확산-열 불안정성이 감소하여 셀 형성은 현저하게 감소하였다. 반면 메탄을 첨가하였을 경우 셀 불안정성이 완화되는 효과는 없었다.

Abstract: Experiments were conducted in a constant-pressure combustion chamber to investigate the effects of hydrocarbon addition on cellular instabilities of syngas-air flames. The measured laminar burning velocities were compared with the predicted results computed using reliable kinetic mechanisms with detailed transport and chemistry. The cellular instabilities that included hydrodynamic and diffusional-thermal instabilities of the hydrocarbon-added syngas-air flames were identified and evaluated. Further, experimentally measured critical Peclet numbers for fuel-lean flames were compared with the predicted results. Experimental results showed that the laminar burning velocities decreased significantly with an increase in the amount of hydrocarbon added in the reactant mixtures. With addition of propane and butane, the propensity for cell formation was significantly diminished whereas the cellular instabilities for methane-added syngas-air flames were not suppressed.

1. 서론

현재 화석연료의 고갈과 환경오염문제가 증가되고 있는 가운데 계속되는 산업발달로 그 심각성은 가속되고 있다. 최근 합성가스는 새로운 연료로 각광받고 있으며 특히 석탄가스화복합발전(IGCC)이 사용되는 고정식 발전소에서 중요한 역할을 하고 있다.⁽¹⁾ 합성가스연료는 주로 수소(H₂)

와 일산화탄소(CO)로 구성되며, 질소(N₂), 이산화탄소(CO₂), 수증기(H₂O), 메탄(CH₄) 그 외에도 탄화수소계열의 가스가 포함된다.⁽²⁾ 합성가스는 석탄, 바이오매스, 그리고 정제된 잔여물과 같이 다양한 자원의 가스화 과정을 통하여 형성되며, 합성가스 혹은 탄화수소-합성가스 혼합 연료들이 화염안정성의 확장, 성능 향상, 희박연소에서의 환경오염원을 감소시키거나 이산화탄소를 저감하기 위해 사용되고 있다.⁽³⁾

합성가스 혹은 탄화수소-합성가스 혼소 버너를

† Corresponding Author, jeongpark@pknu.ac.kr

© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

개발하기 위해서는 화학반응기구를 개발하여 입증하는 수단,^(4,5) 연소시스템의 성능과 배출물 예측⁽⁶⁾에 관하여 중요한 변수인 층류화염속도(Laminar burning velocity)뿐만 아니라 화염 면에 생성되는 셀 불안정성(Cellular instability)은 관심 있는 중요한 요소이다. 즉, 셀 형성(Cell formation)은 화염전파속도를 증가시키고 엔진의 노킹현상을 강화시킨다. 예혼합화염에서 이러한 셀 불안정성은 체적력(body force)의 영향, 수력학적 영향, 그리고 확산-열 불안정성의 영향으로부터 야기된다.⁽⁷⁾ 예혼합화염에서 체적력에 의한 영향은 상당히 작은 화염전파속도에서만 중요⁽⁸⁾하지만 합성가스화염의 화염전파속도는 상대적으로 크기 때문에 체적력의 영향은 무시할 수 있다.

수력학적 불안정성은 기연 측(Burned side)과 미연 측(Unburned side)사이의 급격한 밀도차이에 의해 야기되고, 열팽창률 그리고 화염두께에 의존한다.^(9,10) 연소는 발열반응이고 모든 예혼합화염은 열팽창을 동반한다는 점에서 본다면 수력학적 불안정성은 화염불안정성에 가장 큰 영향을 미치는 인자이다.⁽¹¹⁾ 확산-열 불안정성은 화염으로부터의 열전도와 화염으로 향하는 반응물의 물질전도의 불균형에 의해 야기된다.^(12,13) 이러한 불안정성은 열 확산에 의한 열에너지 변화에 대한 물질 확산에 의한 화학에너지의 변화의 비로 표현되고 루이스 수로부터 나타낼 수 있다. 셀 불안정성의 측면에서 루이스수가 1보다 작을 때 확산-열 불안정성 영향으로 화염은 불안정하고 루이스수가 1일 때 중립, 1보다 클 때 안정하다.

수소-공기 화염에 초점을 둔 기존연구들은 많이 보고된바 있다.⁽¹⁴⁻¹⁹⁾ 기존의 연구들을 살펴보면, 60기압까지의 초기압력에서 수소/산소에 질소와 헬륨으로 희석된 화염의 셀 구조,⁽¹⁴⁾ 천연가스-수소-공기 혼합물의 화염특성,^(15,16) 수소/프로판-공기 화염에서의 탄화수소 연료의 첨가에 대한 효과^(17,18) 그리고 프로판/수소-공기 화염에서 수소첨가에 대한 셀 불안정성의 영향 등이 있다.⁽¹⁹⁾ 이러한 연구결과에서 반응혼합물에 프로판의 첨가량이 많아지면 셀 불안정성은 억제됨이 관찰되었다. 또한 Law 등⁽¹⁸⁾의 연구에서 수소-공기화염에 메탄과 에틸렌의 첨가효과가 언급되었다. 메탄과 에틸렌을 첨가하였을 경우, 순수 수소화염으로부터 주름지는 특성에 관한 기본적인 차이점은 없다. 그러나 합성가스-공기 화염에서 탄화수소 연료의 첨가효과는 기존 연구결과에서는 보고된 예

가 드물다. 본 연구 목적은 50H₂:50CO 합성가스를 연료로 298±3K의 상온과 증가된 압력조건에서 구형으로 전파하는 화염 기법을 사용하여 메탄(CH₄), 프로판(C₃H₈), 부탄(C₄H₁₀)을 2%, 5%, 10%첨가에 관한 셀 불안정성을 평가하는 것이다.

2. 실험장치 및 수치해석

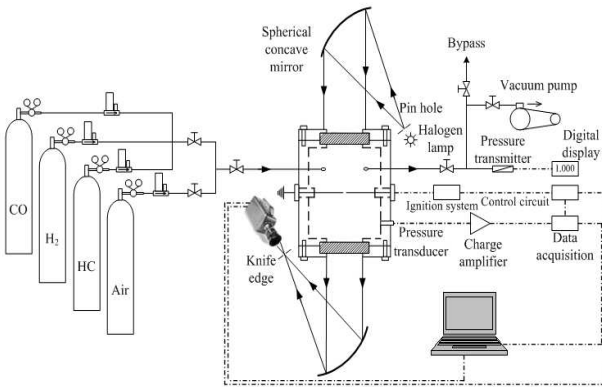
2.1 실험장치 및 방법

실험은 내부지름 200mm, 길이 220mm의 일정한 체적의 원통형 연소실에서 수행되었다. 광학적 접근을 위하여 연소실 양 끝에 지름 100mm, 두께 40mm의 석영 창을 설치하였다. 혼합가스의 점화를 위하여 0.5mm지름의 두 개의 텅스텐 전극봉을 고전압 전원에 연결하여 연소실 중앙에서 점화할 수 있도록 설치하였다. 연료와 공기는 각각의 몰분율(Mole fraction)에 상응하는 부분압력(Partial Pressure)을 조정하여 공급되며, 연소실 압력이 조정된다. 매 실험에서 가스 주입 후 15분의 시간간격을 두는데 이는 유입된 가스가 안정화되어 정적인 상태에 도달하는데 필요한 시간이며 균질혼합상태(Well-stirred)를 보장하기 위함이다. 점화기가 작동하여 연소실 중앙에서 점화 핵(Ignition Kernel)이 생성되면 구형으로 전파가 시작되고, 연소실 벽에 닿음으로써 화염은 소화하게 된다. 구형으로 전파하는 화염은 쉬틸렌 장치로 이미지를 얻었다. 쉬틸렌 장치는 300W 제논 광원, 지름150mm의 구형 오목거울 한 쌍으로 구성되며, 1초당 10,000프레임, 512×384 픽셀의 해상도로 설정한 고속카메라(Phantom V7.2)로 이미지를 기록하였다. 동시에 연소하는 동안 연소실 내에서의 압력변화는 Piezo-electric 압력변환기(Kistler 6061B)로 수집하였고, 데이터는 데이터수집장치(NI 9215A)를 이용하여 컴퓨터로 처리하였다. 연소 후 연소실 내 잔여 가스는 실험실 배기 시스템을 통하여 실험실 밖으로 빠져나가고 다음 실험도 초기조건을 맞춰주기 위하여 연소실 내의 응축된 수증기는 공기압축기로 정화시켰다. 본 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

본 연구에서 탄화수소계열 연소를 비교하기 위하여 당량비(Equivalence ratio, ϕ)와 탄화수소계열의 연료로 대체된 합성가스의 체적분율을 사용하여 혼합물(α)을 정의하는 것은 유용한 방법이며, α 의 정의는 다음과 같다.

Table 1 The volumetric fraction of syngas replaced by the hydrocarbon, α

X_{HC}		0%	2%	5%	10%
$\phi=0.8$	CH ₄	0.00	0.06	0.15	0.26
	C ₃ H ₈	0.00	0.14	0.29	0.46
	C ₄ H ₁₀	0.00	0.17	0.34	0.53
$\phi=1.0$	CH ₄	0.00	0.06	0.14	0.26
	C ₃ H ₈	0.00	0.13	0.28	0.45
	C ₄ H ₁₀	0.00	0.16	0.33	0.51
$\phi=1.2$	CH ₄	0.00	0.06	0.14	0.25
	C ₃ H ₈	0.00	0.12	0.27	0.44
	C ₄ H ₁₀	0.00	0.15	0.32	0.50


Fig. 1 Schematic representation of experiment setup

$$\alpha = \frac{X_{HC}V_{HC} + V_{Air-HC}}{(X_{HC}V_{HC} + V_{Air-HC}) + [(1-X_{HC})V_{Syngas} + V_{Air-Syngas}]} \quad (1)$$

여기서 X_{HC} 는 탄화수소계열 가스의 몰분율이고 V_{HC} , V_{Syngas} 는 각각 탄화수소계열 가스와 합성가스의 단위몰 당 부피, V_{Air-HC} , $V_{Air-Syngas}$ 는 V_{HC} , V_{Syngas} 에 상응하는 공기의 부피이다. 분자량이 큰 탄화수소계열 가스는 더 많은 탄소와 수소원자로 구성되어 있고 더 많은 연료성분을 가지고 있다. 즉, 같은 몰(Mole)의 연료를 첨가하더라도 분자량이 큰 탄화수소연료는 분자량이 작은 탄화수소연료보다 더 큰 영향을 미친다. 따라서 탄화수소계열 가스 첨가효과를 비교하기 위하여 X_{HC} 가 아닌, α 를 이용하기로 한다. 한편, 같은 α 에 대하여 탄화수소계열 가스로 대체된 합성가스의 양은 모든 혼합기에서 동일하므로 동일 조건에서 탄화

수소계열 가스의 첨가효과에 대한 비교가 가능하다.⁽¹⁸⁾ $X_{HC} = 0\%, 2\%, 5\%, 10\%$ 의 다양한 탄화수소가 첨가된 합성가스-공기 혼합물에 상응하는 α 는 Table 1에 나타내었다.

2.2 층류 화염속도

본 실험에서 측정된 구형 화염의 반경은 6mm 이상 30mm이하로 제한적이다. 화염 반경의 최소한계는 점화 시 전극 봉에서 발생하는 불꽃으로 인한 교란이 제거되는데 충분한 시간이며, 최대한계는 연소실 벽의 간섭에서 자유로운 반경에 해당한다. 바깥방향으로 진파하는 구형화염에 있어서 화염이 안정성을 잃어버리기 전의, 스트레치를 받지 않는 하류의 화염속도(S_b^0)는 다음의 식을 통하여 얻을 수 있다.⁽¹⁷⁾

$$R + 2L_b \ln(R) = S_b^0 t + \text{constant} \quad (2)$$

여기서 L_b 는 기연가스의 Markstein length로 화염스트레치율에 대한 화염속도의 영향을 나타낸다. 화염이 안정성을 잃어버리는 경우 정확한 분석을 위한 충분한 데이터가 없기 때문에 S_b^0 는 dR/dt 로 단순화하여 평가한다.⁽¹⁷⁾ S_b^0 를 안다면 스트레치를 받지 않는 상류의 화염속도로 정의되는 층류화염속도(Laminar burning velocity)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$S_u^0 = S_b^0 \left(\frac{\rho_b}{\rho_u} \right) \quad (3)$$

여기서 ρ_u 는 미연 혼합부분의 밀도, ρ_b 는 기연 생성물의 밀도를 말하며, 평형상태로 가정하여 EQUIL code로 계산하였다.⁽²⁰⁾ $\sigma = \rho_u/\rho_b$ 는 열팽창 계수이고, 특성화염두께는 $l_f = (\lambda/C_p)/(\rho_u S_u^0)$ 로 주어진다. 여기서 λ 는 열전도도, c_p 는 비열로 미연측과 기연측 화염온도의 평균값에 해당하는 1200K에서 평가하였다. 스트레치를 받지 않는 층류화염속도는 1차원, 정상상태, 층류 예혼합화염 코드인 PREMIX⁽²¹⁾를 사용하여 예측하였다. 또한 본 연구에서 H₂/CO와 H₂/CO/C₁-C₄의 화학 메커니즘을 평가하기 위하여 Davis's model⁽²²⁾과 USC Mech Version II⁽²³⁾를 사용하였다.

2.3 유효 루이스수(Effective Lewis number)

혼합물에는 세 가지의 연료가 있으므로 반응물

의 연료 루이스 수는 세 가지 연료에 대해 가중치가 적용된 연료 루이스 수를 고려하여야 하며 다음과 같이 표현할 수 있다.^(17,19)

$$Le_F = 1 + \frac{q_{H_2}(Le_{H_2}-1) + q_{CO}(Le_{CO}-1) + q_{HC}(Le_{HC}-1)}{q} \quad (4)$$

여기서 $q = q_{H_2} + q_{CO} + q_{HC}$ 는 전체의 열 방출량이다.⁽¹⁷⁾ $Le_{H_2}, Le_{CO}, Le_{HC}$ 는 각각 ϕ_{H_2} 에서 수소-공기 혼합물의 연료 루이스 수, ϕ_{CO} 에서 일산화탄소-공기 혼합물의 연료 루이스 수, ϕ_{HC} 에서 탄화수소계열 가스-공기 혼합물의 연료 루이스 수이며, $\phi_{H_2} = (X_{H_2}/X_A)/(X_F/X_A)_{st}$, $\phi_{CO} = (X_{CO}/X_A)/(X_F/X_A)_{st}$, $\phi_{HC} = (X_{HC}/X_A)/(X_F/X_A)_{st}$ 는 각각 수소, 일산화탄소, 탄화수소 계 가스를 기반으로 한 당량비이며, $X_{H_2}, X_{CO}, X_{HC}, X_F, X_A$ 는 수소, 일산화탄소, 탄화수소 계 가스, 연료, 공기의 몰분율이다.⁽¹⁹⁾

유효 루이스 수는 연료와 공기 루이스 수⁽²⁴⁾를 결합한 형태이며 다음과 같이 정의된다.

$$Le_{eff} = 1 + \frac{(Le_E - 1) + (Le_D - 1)A}{1 + A} \quad (5)$$

여기서 Le_E 와 Le_D 는 각각 과도한 반응물의 루이스 수와 부족한 반응물의 루이스 수이다. 연료희박혼합물($\phi < 1$)의 경우 연료는 Le_D , 산화제는 Le_E 에 해당하고 연료과농혼합물($\phi > 1$)인 경우 연료는 Le_E , 산화제는 Le_D 에 해당한다. 따라서 해당하는 당량비의 Le_E 와 Le_D 를 식 (5)에 대입함으로써 Le_{eff} 를 계산할 수 있다. 변수 A 는 혼합강도로 $A = 1 + \beta(\Phi - 1)$ 로 정의된다. Φ 는 양론비와 관련된 혼합물에서 과도한 반응물과 불충분한 반응물의 질량비, $\beta = E_a(T_{ad} - T_u)/R^0 T_{ad}^2$ 는 Zeldovich 수, T_{ad} 는 단열화염온도, T_u 는 미연가스의 온도, $E_a = -2R^0[\partial \ln(\rho_u S_u^0)/\partial(1/T_{ad})]$ 는 활성화 에너지, R^0 는 일반기체상수이다. Fig. 2는 당량비에 따라 다양한 탄화수소 계 가스가 첨가된 합성가스의 유효 루이스수를 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 모든 혼합물에서 유효 루이스 수는 1보다 크므로 셀 불안정성은 충분히 억제된다. 그러나 희박 또는 이론당량비 화염(Stoichiometric flame)에서 메탄을 첨가한 합성가스-공기의 화염의 경우 메탄의 첨가량이 증가할수록 항상 유효 루이스 수는 감소한다. 반면 프로판과 부탄을 첨가한

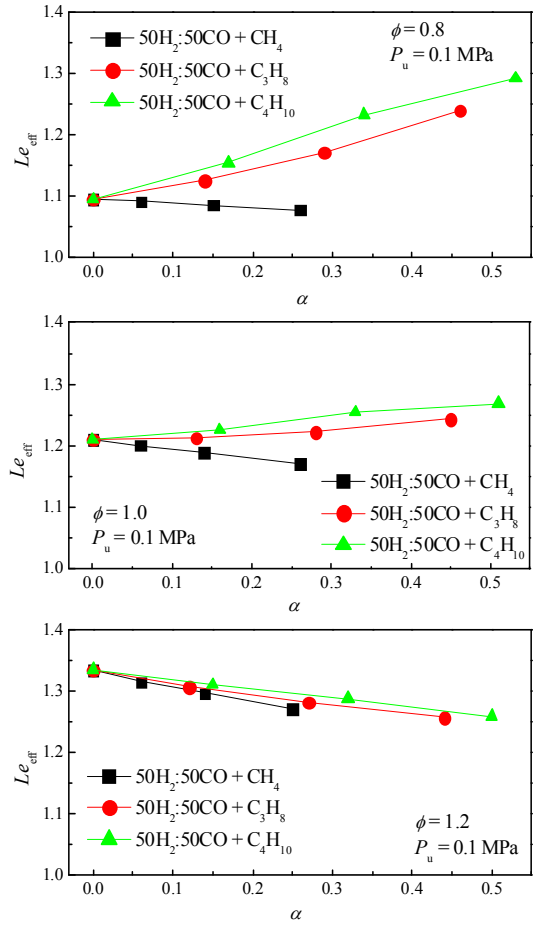


Fig. 2 Effective Lewis numbers as a function of α , for various equivalence ratios of CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} -added syngas-air flames at room temperature and $P_u = 0.1$ MPa

합성가스-공기의 화염은 프로판과 부탄의 첨가량이 증가할수록 유효 루이스 수는 증가한다. 이것은 희박 또는 이론당량비 화염에서 반응혼합물에 프로판과 부탄의 첨가량이 많을수록 셀 불안정성이 억제된다는 것을 의미한다. $\phi=1.2$ 에서는 유효 루이스수가 모든 경우에서 감소로 나타난다. 이것은 $\phi = 1.2$ 에서 탄화수소 계 가스-공기화염의 유효 루이스 수가 $50H_2:50CO$ 합성가스-공기 화염의 유효 루이스수보다 작기 때문에 합당한 결과로 해석된다.

2.4 임계 Peclet 수

최근 Bechtold와 Matalon,⁽¹³⁾ Addabbo 등⁽²⁴⁾ 그리고 Law 등⁽¹⁷⁾은 활성화 에너지 점근법을 사용하여 수력학적 영향과 확산-열 영향을 통합하여 임계 Peclet 수를 도입하였고 셀 불안정성의 개시에

대한 표현을 제공한 바 있다. 임계 Peclet 수는 화염의 임계반경과 층류화염두께의 비로 표현되고 Law 등⁽¹⁷⁾로부터 희박 예혼합화염에 대해 다음과 같이 묘사된다.

$$Pe_{cr} = \omega^{-1} [Q_1 + \beta(L_{e_F} - 1)Q_2 / (\sigma - 1) + Pr Q_3] \quad (6)$$

여기서 ω , Q_1 , Q_2 , Q_3 는 상수 값이고 Ref.(24)에 주어진다. 그리고 Pr은 Prandtl 수이다. 식 (6)은 부족한(deficient) 반응물 개념⁽¹⁷⁾에서 유도된 방정식이기 때문에 연료희박상태의 연소에서만 유효하다.

3. 실험결과 및 검토

3.1 층류 화염속도(laminar burning velocity)

Fig. 3은 당량비 1의 각기 다른 초기압력 P_u 에서, α 의 함수로 탄화수소 계 가스가 첨가된 합성가스 화염에서 스트레치를 받지 않는 층류화염속도(S_u^0)의 실험적 결과와 수치해석 결과를 나타내고 있다. 초기압력이 높은 경우 실험과 수치해석의 결과는 다소 어긋남을 보이지만 그 외에는 서로 잘 일치한다. 또한 초기압력이 높아짐에 따라 S_u^0 의 값은 작아진다는 것을 명백히 보여준다. 초기압력이 증가함에 따라, $H + O_2 \rightarrow OH + O$ 는 온도에 민감한 반면, 체인종결반응인 $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ 은 온도에 영향을 받지 않는 삼체 반응이다. 단일화염온도에 둔감한 체인분기반응은 대략적으로 일정한 반면 체인종결반응은 강화된다. 따라서 압력이 높아질수록 반응의 종합적인 과정에 대해 층류화염속도를 늦춰주는 효과가 발생한다.⁽²⁵⁾ 반응혼합물에서 탄화수소계 가스의 첨가량이 증가할수록 스트레치를 받지 않는 층류화염전파속도는 상당히 감소하고 감소의 구배는 단조적으로 같다. 주어진 당량비에서 S_u^0 의 감소 이유는 열 방출과 단일화염온도 감소, 탄화수소계 가스가 첨가된 혼합물의 열용량이 증가했기 때문이다.

3.2 화염의 형태

Fig. 4(a)와 (b)는 각각 $\phi = 0.8$, $\alpha = 0.26$ 일 때, 메탄이 첨가된 합성가스-공기 화염, $\phi = 0.8$, $\alpha = 0.17$ 일 때, 부탄이 첨가된 합성가스-공기의 화염이 초기압력(P_u)에 따라 확장하는 구형화염이

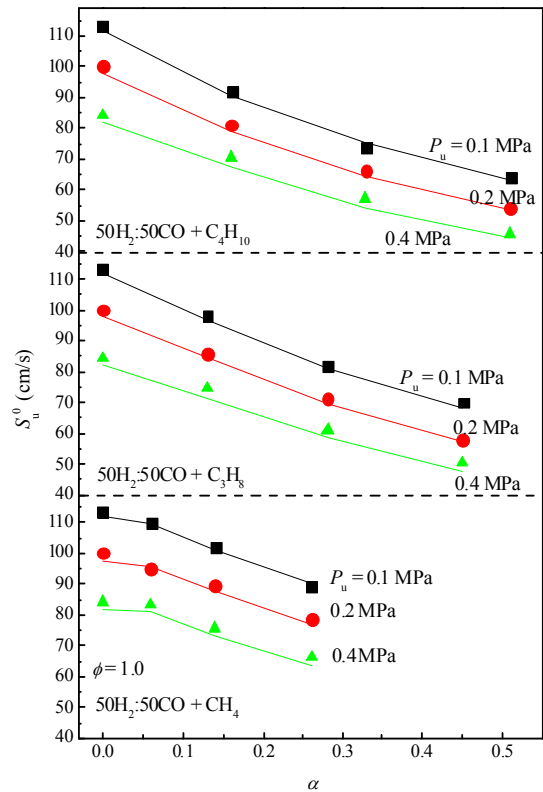


Fig. 3 Measured and predicted unstretched laminar burning velocities of hydrocarbon-add syngas-air flames for overall equivalence ratio of 1.0 at various initial pressure, P_u

미지를 연속적으로 보여준다. 열팽창률(σ)과 화염두께(l_f)는 Fig. 4의 하단부에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 $P_u = 0.1$ MPa인 경우에는 단지 화염 면에 갈라진 모양의 선만 나타나지만, 초기압력이 증가함에 따라 화염 면은 더 주름지고, 불안정하게 된다. 유효 루이스 수는 압력변화에 둔감하기 때문에 초기압력에 의한 화염의 불안정성의 경향성은 열-확산 불안정성의 영향에 의한 것이 아니라, 화염두께가 감소하여 수력학적 불안정성이 증진되었을 뿐, 열팽창률은 거의 일정한 값을 유지하고 있기 때문이다. 얇은 화염은 화염의 곡률효과를 감소시키고 Baroclinic torque 강도를 증가시키므로 화염불안정성의 경향성을 강화시키는 것으로부터 잘 이해될 수 있다.⁽²⁶⁾

Fig. 5는 화염반경이 25 mm, 30 mm일 때 쉬럴렌 장치를 이용하여 당량비 0.8, 초기압력 0.2 MPa의 연료혼합물에서 CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} 의 체적분율 증가에 따라 연속적으로 얻은 화염이미지를 보여준다. 열팽창률과 화염두께 역시 그림 하단

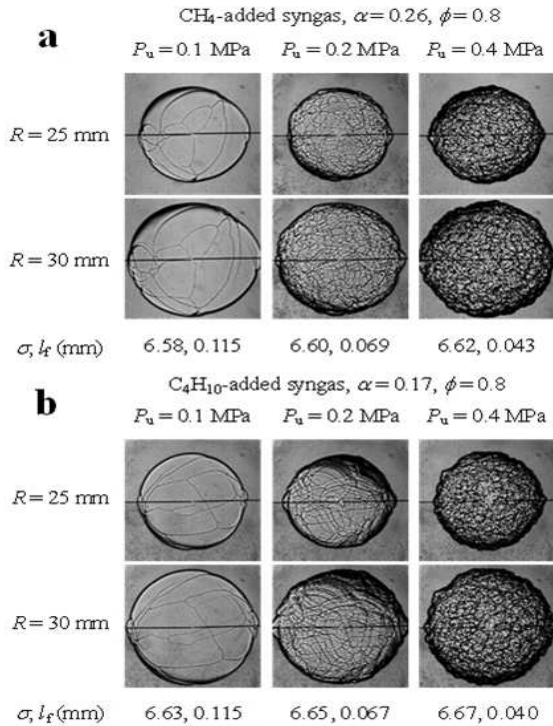


Fig. 4 Schlieren pictures of (a) CH₄-added syngas- air flames for $\phi = 0.8$ and $\alpha = 0.26$ at $P_u = 0.1, 0.2, 0.4 \text{ MPa}$ and (b) C₄H₁₀-added syngas-air flames for $\phi = 0.8$ and $\alpha = 0.17$ at $P_u = 0.1, 0.2, 0.4 \text{ MPa}$

부에 나타내었다. Fig. 5(a)의 메탄이 첨가된 초기 압력 0.2 MPa인 화염에서, 합성가스-공기 화염과 합성가스-공기화염에 메탄이 첨가된 화염사이의 주름진 특성에는 차이점이 없다. 메탄이 첨가된 경우 열팽창률, 화염두께, 유효 루이스 수의 변화 폭은 매우 작다. 따라서 이러한 미약한 변화는 확산-열 불안정성이나 수력학적 불안정성에 영향을 미치지 못한다. Fig. 5(b)의 희박 화염의 초기 압력 0.2 MPa, $\alpha = 0.00, 0.14, 0.29$ 그리고 0.46인 조건에서 혼합물에 프로판의 첨가량이 많을수록 화염이 안정화하려는 경향은 증대된다. 여기서 주목할 점은 열팽창률은 크게 증가하지 않지만 α 가 증가함에 따라 화염두께는 현저하게 증가한다는 것이다. 결과적으로 프로판을 첨가하게 되면 화염두께의 증가로 수력학적 불안정성이 안정화되는 것을 촉진시키는 것을 뜻한다. 또한 Fig. 2에서 볼 수 있듯이, α 가 증가함에 따라 유효 루이스 수 또한 증가한다. 따라서 유효 루이스 수는 확산-열 불안정성으로부터 야기된 셀 불안정성을 감소시켜 반응혼합물에서 프로판의 첨가량이 증가할수록 수력학적 불안정성과 확산-열 불

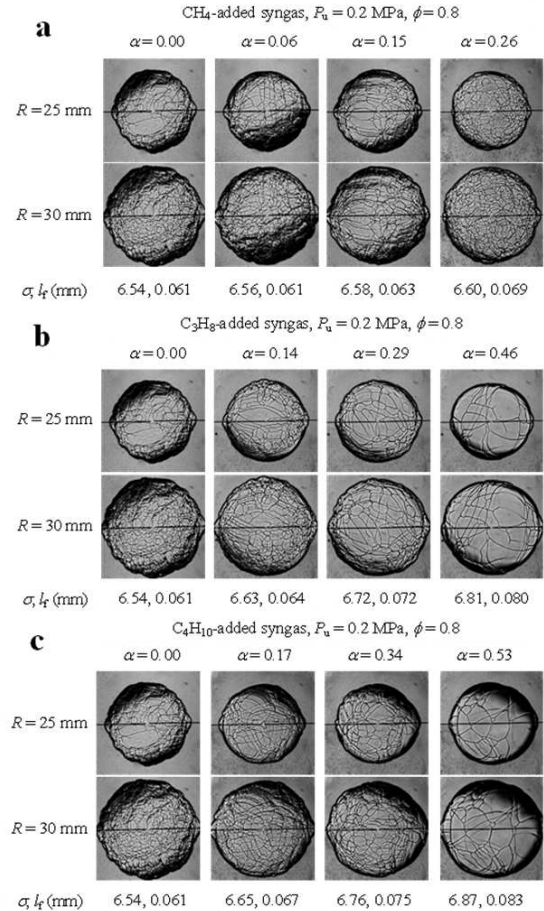


Fig. 5 Schlieren pictures of (a) CH₄-added syngas- air flames (b) C₃H₈-added syngas-air flames (c) C₄H₁₀-added syngas-air flames for $\phi = 0.8$ at $P_u = 0.2 \text{ MPa}$

안정성은 감소한다. Fig. 5(c)는 각각 초기 압력 0.2 MPa, $\alpha = 0.00, 0.17, 0.34$, 그리고 0.53에서 부탄이 첨가된 합성가스-공기의 희박화염이다. Fig. 5(c)의 쉬틸렌 이미지는 프로판을 첨가하였을 경우와 비슷한 거동을 보였다. $\alpha = 0.53$ 일 때 화염 면에는 단지 갈라진 모양의 선만 나타났고 다른 모든 경우에는 셀이 형성되었다. 부탄의 첨가량이 증가하여 $\alpha = 0.53$ 일 때 생긴 셀 불안정성은 유효 루이스수의 증가로 인한 물질-열 셀 불안정성의 감소와, 화염두께의 증가로 인한 수력학적 셀 불안정성의 감소로부터 야기된다. 게다가, α 의 증가 또한 화염 불안정성을 감소시킨다. Fig. 6에서는 $\phi = 0.8, P_u = 0.2 \text{ MPa}$ 에서 비슷한 수치의 α 에 관하여 메탄, 그리고 부탄이 첨가된 합성가스-공기 화염에 있어서 셀 불안정성 억제 효과를 비교하였다. 화염 면 불안정성은 메탄

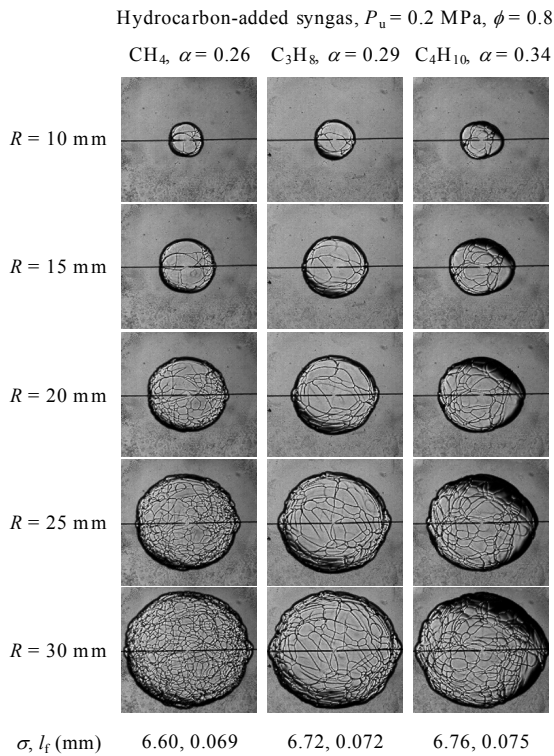


Fig. 6 Schlieren pictures of hydrocarbon -added syngas-air flames for $\phi = 0.8$ at $P_u = 0.2$ MPa

이 첨가된 화염에서만 관찰할 수 있었고, 프로판과 부탄의 경우 주름은 후반부에서만 생성되었다. Fig. 6의 아랫부분에 첨부한 테이블에서 볼 수 있듯이 열팽창률(σ), 화염두께(l_f) 두 변수 모두 증가한 것을 확인할 수 있다. Fig. 6에 지적된 바와 같이 합성가스-공기에 프로판과 부탄이 첨가된 화염에서 화염면의 안정성이 발생하는 주요인은 현저히 증가된 유효 루이스수로 인한 확산-열 불안정성의 감소 때문이고 수력학적 불안정성은 무시할 수 있다는 것을 알 수 있다. 프로판과 부탄은 모두 셀 불안정성 완화에 대한 비슷한 거동을 보였다. 그러나 부탄의 최대저장압력은 제한이 다르기 때문에 실질적인 적용이 필요한 상황에서 부탄의 첨가량은 제한적이다.⁽¹⁸⁾

셀의 형태가 셀 특성을 변화시키는 두 가지의 경우가 있다.^(17,26) 첫 번째는, 방전으로부터 자기유사성을 잃어 분기를 시작할 때 큰 균열이 생기는 것이고 두 번째는, 분기된 균열보다 작은 셀들이 화염면 전체에 걸쳐서 균일하게 나타나는 경우이다. 본 연구에서 후자의 경우에는 화염 불안정성의 발발이라고 정의하였는데, 여기서 셀 불안정성이 더 이상 억제될 수 없는 경우 임계반경(R_{cr})으로 표현할 수 있다. Fig. 7에서는 $P_u =$

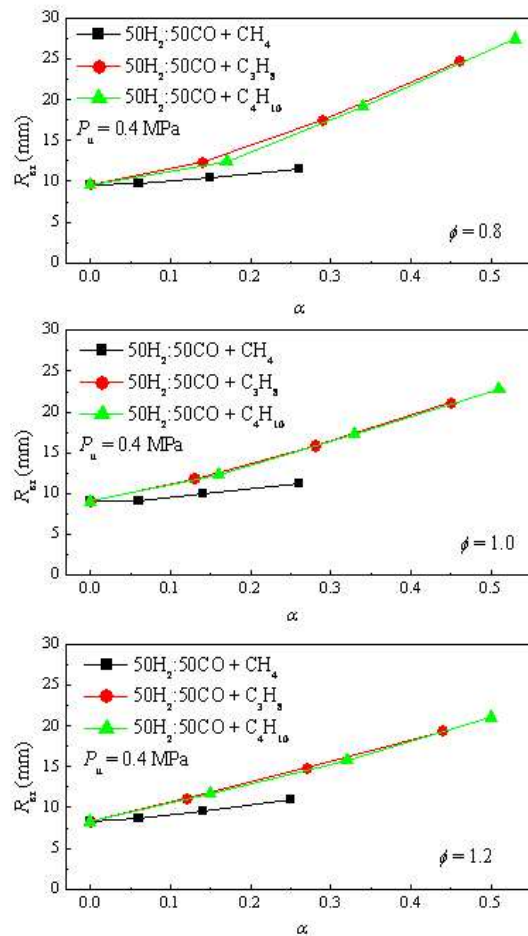


Fig. 7 Experimentally measured critical radius for onset of cellular instability for various overall equivalence ratios at $P_u = 0.4$ MPa

0.4 MPa, 다양한 당량비 조건하에서 셀 불안정성이 개시되기 시작하였을 때 실험으로 측정된 임계반경을 α 에 대한 그래프로 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 혼합물에 프로판과 부탄의 함량이 증가할수록 임계반경은 현저하게 증가한다. 반면 메탄의 함량이 증가하는 경우 R_{cr} 의 증가폭은 매우 작다. 프로판과 부탄의 함량이 많을 때 셀 불안정성의 개시가 지연되기 때문에 합당한 결과이다. 반면, 메탄이 첨가된 경우에 있어서는 메탄을 첨가하지 않은 경우와 유사하다.

Fig. 8(a)은 $\phi = 1.0$ 그리고 1.2의 조건에서 실험으로 측정된 임계 Peclet 수와 α 의 관계를 보여준다. 여기서 Peclet 수는 $Pe_{cr} = R_{cr}/l_f$ 로 정의된다. 그림에서 보듯이 프로판과 부탄의 함량이 증가할수록 임계 Peclet 수는 선형적으로 증가하는 경향이 보인다. 이것은 반경이 큰 화염의 경우에 불안정성은 지연된다는 것을 의미한다. 그러므로

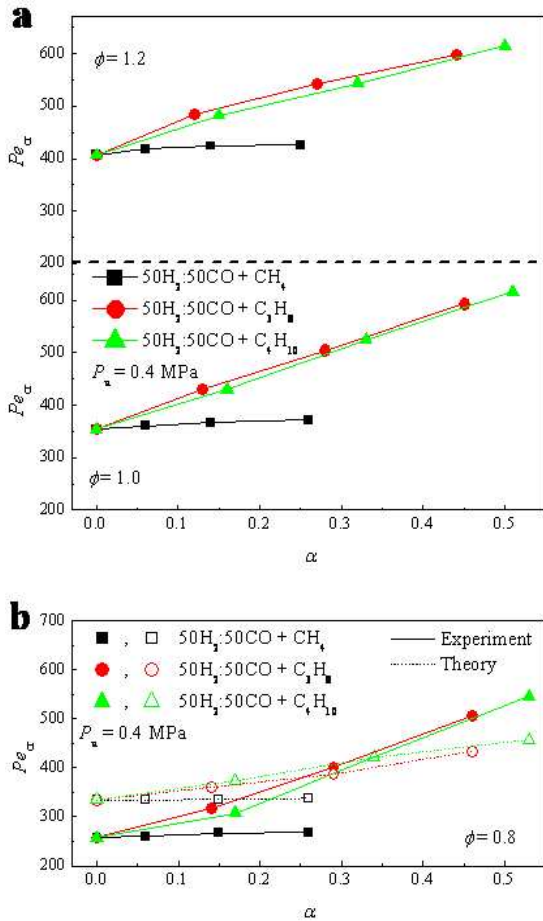


Fig. 8 (a) Experimentally measured critical Peclet numbers for overall equivalence ratios of 1.0 and 1.2 at $P_u = 0.4$ MPa and (b) the comparison between theoretical and experimental critical Peclet numbers for overall equivalence ratios of 0.8 at $P_u = 0.4$ MPa

Pe_{cr} 가 클수록 불안정성은 감소된다. 반면에 메탄이 첨가된 경우에 Pe_{cr} 는 거의 일정하다. 앞서 언급했듯이, 방정식(6)으로부터 이론적으로 예측된 Pe_{cr} 는 합성가스 및 탄화수소 계 가스등의, 연료희박 혼합물에서만 적용이 가능하다. 따라서 Fig. 8(b)에서 보듯 실험으로 얻은 임계 Peclet수와 이론적으로 계산한 임계 Peclet수는 $\phi = 0.8$ ($\phi = 1$ 보다 작은 구간)에 대해서만 비교가 가능하다. 실험으로 구한 Pe_{cr} 와 이론적으로 계산한 Pe_{cr} 사이에 어긋남을 보이지만 실험값과 이론값은 같은 경향성을 가지고 있다. 즉, 프로판과 부탄의 첨가량이 증가할수록 임계 Peclet 수가 증가한다. 그리고 메탄 첨가의 경우 임계 Pe_{cr} 는 거의 같은 값을 유지한다. 주어진 반응혼합물과 전체의 당량비에서 연소실 압력은 화염이 임계반경인

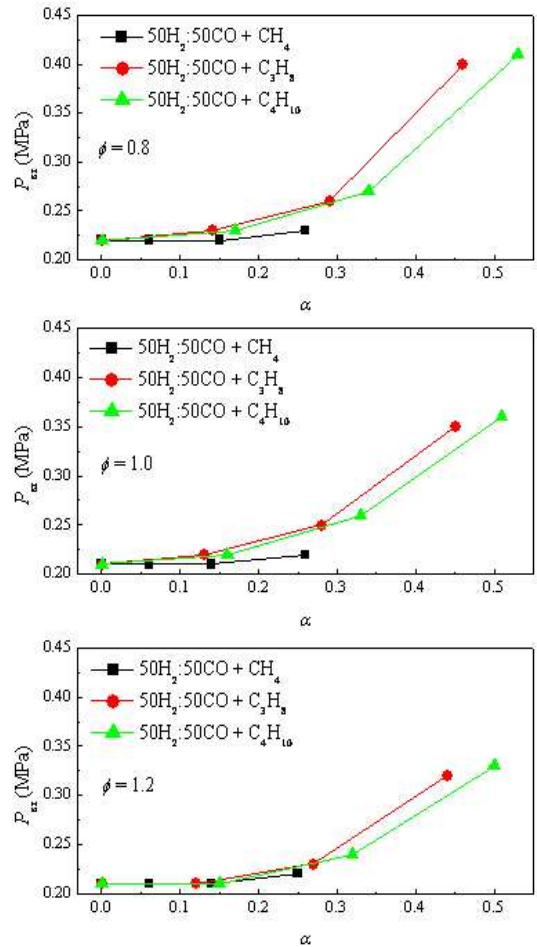


Fig. 9 Critical initial pressures for cellular instabilities in various hydrocarbon-added syngas-air flames

23-25mm 근처에서 안정성을 잃어버릴 때까지 점점 증가되었다. 이때의 연소실압력을 임계압력 (P_{cr})으로 정의한다. Fig. 9는 메탄이 첨가된 합성가스-공기화염에서의 임계압력은 모든 경우에 대하여 0.21~0.22 MPa로 거의 같다. 반면 프로판과 부탄을 함유한 반응혼합물에 프로판과 부탄을 다량 첨가할수록 합성가스-공기의 임계압력은 높아졌다. 또한 Fig. 9에서 보이듯, 연료 과농화염의 임계압력은 연료희박화염의 임계압력보다 작으며 프로판과 부탄의 첨가량이 많아질 경우 그 차이는 현저했다. 연료희박화염과 비교하여 연료과농화염의 임계압력이 감소하는 이유는 화염두께가 얇아지고, 층류 화염속도가 증가하므로 화염은 곧 안정성을 잃어버리기 때문이다. 한편, 유효 루이스 수는 거의 같은 값을 유지한다. 또한, Fig. 9에서 같은 α 에 대하여 부탄이 첨가된 합성가스-공기 화염은 프로판이 첨가된 화염보다 더 낮은 압력에서 안정성을 잃어버린다는 것을 알 수 있

다. 따라서 셀 불안정성 완화작용에 있어서 프로판이 부탄보다 더 효율적이라는 것을 보여준다.

4. 결 론

구형으로 팽창하는 합성가스-공기의 예혼합화염에서 상온에서 압력을 변화시키면서 탄화수소 계 가스의 첨가효과를 파악하기 위한 실험을 수행하였다.

(1) 탄화수소 계 가스가 첨가된 합성가스-공기 화염의 스트레치를 받지 않는 층류 화염속도(S_u^0)는 초기압력이 증가할수록 감소한다. 반응물에서 탄화수소 계 가스의 첨가량이 증가할수록 스트레치를 받지 않는 층류 화염속도 또한 감소하고 감소의 구배는 단조적으로 같다.

(2) C_3H_8 과 C_4H_{10} 이 첨가된 합성가스-공기 화염에 있어서, 연료 희박연소에 대해서는 프로판과 부탄의 함량이 많을수록 유효 루이스 수 역시 증가하지만, 연료과농화염에 대해서는 프로판과 부탄의 함량이 많을수록 유효 루이스 수는 약간 감소한다. 반대로 메탄이 첨가된 합성가스-공기 화염은 반응혼합물에 메탄의 함량이 증가할수록 항상 유효 루이스 수는 감소한다.

(3) 초기압력이 증가하면 초기 단계에서 더욱 주름진 화염으로 변한다. 이는 화염두께가 현저하게 얇아졌기 때문에 수력학적 불안정성이 증가하여 화염은 더욱 불안정해졌다고 할 수 있다.

(4) 메탄을 첨가하였을 경우나 첨가하지 않았을 경우 화염면의 불안정성은 비슷한 거동을 보였으나, 프로판과 부탄의 첨가량이 증가할수록 유효 루이스수와 화염두께 증가의 조합으로 화염을 안정화시키는 경향이 있다. 결과적으로 합성가스-공기 화염은 반응혼합물에 프로판과 부탄을 첨가함으로써 셀 불안정성을 완화시킬 수 있다.

(5) 임계반경(R_{cr})과 임계 Peclet 수(Pe_{cr})는 혼합물 내에 프로판과 부탄 첨가의 경우는 현저하게 증가하지만 메탄첨가의 경우에는 미소하게 증가한다. 연료 희박 연소에 대해서 Pe_{cr} 는 실험값이나 이론값이나 같은 경향성을 보였다. 임계압력(P_{cr})은 프로판과 부탄 첨가에 따라 증가하였고, 연료 희박 화염의 경우 P_{cr} 은 연료 과농 화염의 P_{cr} 보다 작다.

후 기

본 연구는 2008년-2009년 한국학술진흥재단 기

초연구지원사업(KRF-2008-314-D00040)에 의해 지원받았고 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Prathap, C., Ray, A. and Ravi, M. R., 2008, "Investigation of Nitrogen Dilution Effects on the Laminar Burning Velocity and Flame Stability of Syngas Fuel at Atmospheric Condition," *Combust. Flame*, Vol. 155, pp. 145~160.
- (2) Natarajan, J., Lieuwen, T. and Seitzman, J., 2007, "Laminar Flame Speeds of H_2/CO Mixtures: Effect of CO_2 Dilution, Preheat Temperature, and Pressure," *Combust. Flame*, Vol. 151, pp. 104~119.
- (3) Park, J., Lee, D. H., Yoon, S. H., Vu, T. M., Yun, J. H. and Keel, S. I., 2009, "Effects of Lewis number and Preferential Diffusion on Flame Characteristics in 80% H_2 /20% CO Syngas Counter Flow Diffusion Flames Diluted with He and Ar," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 1578~1584.
- (4) Law, C. K., Sung, C. J., Wang, H. and Lu, T. F., 2003, "Development of Comprehensive Detailed and Reduced Reaction Mechanisms for Combustion Modeling," *AIAA Journal*, Vol. 41, pp. 1629~1646.
- (5) Bradley, D., Hicks, R. A. and Lawes, M., 1998, "The Measurement of Laminar Burning Velocities and Markstein Numbers for Iso-Octane-Air and Iso-Octane-N-Heptane-Air Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures in an Explosion Bomb," *Combust. Flame*, Vol. 115, pp. 126~144.
- (6) Milton, B. E. and Keck, J. C., 1984, "Laminar Burning Velocities in Stoichiometric Hydrogen and Hydrogen-Hydrocarbon Gas Mixtures," *Combust. Flame*, Vol. 58, pp. 13~22.
- (7) Williams, F. A., *Combustion Theory*, 2nd edition, Addison-Wesley, Redwood, CA: 1985, p. 349.
- (8) Kadowaki, S., 2005, "The Effects of Heat Loss on the Burning Velocity of Cellular Premixed Flames Generated by Hydrodynamic and Diffusive-Thermal Instabilities," *Combust. Flame*,

- Vol. 143 pp.174~182.
- (9) Darrieus, G., 1938, "Propagation d'un Front de Flame," *La Technique Moderne*, 30:18.
- (10) Landau, L. D., 1944, "On the Theory of Slow Combustion," *Acta Physicochim, URSS*, Vol. 19, pp. 77-88.
- (11) Kadowaki, S., Suzuki H. and Kobayashi, H., 2005, "The Unstable Behavior of Cellular Premixed Flames Induced by Intrinsic Instability," *Proc. Combust. Inst.*, Vol.30, pp. 169~176.
- (12) Sivashinsky, G. I., 1977, "Diffusional-Thermal Theory of Cellular Flames," *Combust. Sci. Tech.*, Vol. 15, pp. 137~146.
- (13) Bechtold, J. K. and Matalon, M., 1987, "Hydrodynamic and Diffusion Effects on the Stability of Spherically Expanding Flames," *Combust. Flame*, Vol. 67 pp. 77~90.
- (14) Tse, S. D., Zhu, D. L. and Law, C. K., 2000, "Morphology and Burning Rates of Expanding Spherical Flames in H₂/O₂/Inert Mixtures up to 60 Atmospheres," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 28, pp. 1793~1800.
- (15) Huang, Z., Zhang, Y., Zeng, K., Liu, B., Wang, Q. and Jiang, D., 2006, "Measurements of Laminar Burning Velocities for Natural Gas-Hydrogen-Air Mixtures," *Combust. Flame*, Vol. 146, pp. 302~311.
- (16) Huang, Z., Zhang, Y., Wang, Q., Wang, J., Jiang, D. and Miao, H., 2006, "Study on Flame Propagation Characteristics of Natural Gas-Hydrogen-Air Mixtures," *Energy & Fuels*, Vol. 20, pp. 2385~2390.
- (17) Law, C. K., Jomaas, G. and Bechtold, J. K., 2005, "Cellular Instabilities of Expanding Hydrogen /Propane Spherical Flames at Elevated Pressures: Theory and Experiment," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 30, pp. 159~167.
- (18) Law, C. K. and Kwon, O. C., 2004, "Effects of Hydrocarbon Substitution on Atmospheric Hydrogen-Air Flame Propagation," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, pp. 867~879.
- (19) Tang, C., Huang, Z., Wang, J. and Zheng, J., 2009, "Effects of Hydrogen Addition on Cellular Instabilities of the Spherically Expanding Propane Flames," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 2483~2487.
- (20) Kee, R. J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M. E. and Miller, J. A., 1992, "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase, Multi-Component Transport Properties," *Albuquerque, NM: Sandia National Laboratories*; [Report SAND86-8246].
- (21) Kee, R. J., Grcar, J. F., Smooke, M. D. and Miller, J. A., 1993, "A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames," *Albuquerque, NM: Sandia National Laboratories*; [Report SAND85-8240].
- (22) Davis, S. G., Joshi, A. V., Wang, H. and Egolfopoulos, F., 2005, "An Optimized Kinetic Model of H₂/CO Combustion," *Proc. Combust. Inst.* Vol. 30, pp. 1283~1292.
- (23) Wang, H., You, X., Joshi, A. V., Davis, S. G., Laskin, A., Egolfopoulos, F. et al., <http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm>; May 2007.
- (24) Addabbo, R., Bechtold, J. K., Matalon, M., 2002, "Wrinkling of Spherically Expanding Flames," *Proc. Combust. Inst.* Vol. 29, pp. 1527~1535.
- (25) Egolfopoulos, F. N. and Law, C. K., 1990, "Chain Mechanisms in the Overall Reaction Orders in Laminar Flame Propagation," *Combust. Flame* Vol. 80, pp. 7~16.
- (26) Kwon, O. C., Rozenchan, G. and Law, C. K., 2002, "Cellular Instabilities and Self-Acceleration of Outwardly Propagating Spherical Flames," *Proc. Combust. Inst.* Vol. 29, pp. 1775~1783.