

물혼합에 의한 메탄-공기 예혼합기의 연소(4) - 연소가스분석 - Combustion in Methane-Air Pre-Mixture with Water Vapor -Burned Gas Analysis-

권순익*, 김상진**
Soon-Ik Kwon*, Sang-Jin Kim**

<Abstract>

Burned gas of methane-air mixtures with water vapor have been analysed to study the exhaust emission using gas-chromatography and computation. The computations were carried out for the gas analysis using premix code of Chemkin program to compare the experimental results. The quantity of water vapor contained were changed 5% and 10% of total mixtures, and equivalence ratio of mixtures between 0.6 and 1.2 were tested under the ambient temperature 323K and 373K. The results showed CO, CO₂ decreased and H₂ increased by increasing the water contents. The CO increased and CO₂ decreased by increasing the ambient temperature. The CO₂ shows the maximum product at equivalence ratio 1.0, in otherwise the CH₄ produced the minimum values in the same range. The results showed little difference between these two methods.

Keywords : Burned gas analysis, Methane, Water vapor, CHEMKIN, Premixed code

1. 서론

기관에서의 연소 중에 발생하는 각종 배기배출물에 의한 환경오염이 전 세계적으로 문제시됨에 따라 대체 연료의 개발이 최근 들어 새로이 제기되고 있는 실정이다. 이런 상황에서 지구 온난화의 주범인 CO₂를 감소시키려는 안도 채택되고 있어 배기가스에 대한 연구가 더욱 절실히 요청되고 있다.

CO₂는 연료를 완전연소 시킬 때 발생하는 것으로 연료의 완전연소는 열효율 또한 좋아지

게 된다. 그러나 완전연소를 시킬수록 CO₂가 더욱 많이 발생하는 아이러니 때문에 CO₂ 저감이 쉽지는 않다. 현재까지 알려진 CO₂ 저감에 활용되고 있는 방법 중 하나는 연료소모를 줄이는 것이다. 따라서 각 자동차 제조사들은 연료소비 절감을 위해 엔진사이클을 기존의 크기보다 줄이는 대신 모자라는 출력을 보강하기 위해 과급화로 가고 있는 현상이다.

그러나 근본적인 연소과정에서의 CO₂저감을 위해서는 연소 중에 소량의 물을 혼합시킴으로써 H₂O 중의 H원자가 연소에 참여되어 열발

*교신저자, 정회원, 두원공과대학교 자동차과 교수, 工博
E-mail: sikwon@doowon.ac.kr

**정회원, 대림대학교 기계과 교수, 工博

* Corresponding Author, Dept. of Automobile Engineering, Doowon Technical University College, Prof., Ph. D.
**Dept. of Mechanical Engineering, Daerim University College, Prof., Ph. D.

생량이 많아지면서 열효율상승에 기인한 연료 소비 저감 효과를 볼 수 있는 방법도 생각해 볼 수 있다.

물 혼합에 대한 연료로 Polymeropoulos¹⁾는 하나의 액적으로부터 열발생 모델을 설정하여 계산에 의해 구한 연소속도와 실험결과를 비교하고 있으며, Thomas²⁾는 Sandia Premix 프로그램³⁾을 수정하여 물 입자 크기에 따른 화염속도의 변화 및 소염시키는데 필요한 물 혼합 농도 등에 대해 조사하였다. 또한 엔진 개발에 대한 기초 선행연구로 정적연소기에서의 배기배출물을 가스크로마토그래피(이하 CG)를 이용하여 분석한 연구⁴⁾도 있다. 그러나 물 혼합에 관한 연구의 경우, 물을 에어로졸 즉 분무나 액적상태로 분사하여 연소과정 중에 증발시킨 후 연소과정을 살펴보고 있으며, 분무를 완전히 증발시켜 착화전에 증기상태로 만든 예혼합 상태에서의 연구는 거의 이루어지지 않았다.

이에 본 연구에서는 고압용기를 이용하여 메탄과 공기의 예혼합기에 소량의 물을 혼합하여 완전히 증발시켜 착화 연소시킨 후, 연소가스의 일부를 샘플링하여 소량의 가스로서 분석이 가능한 CG를 이용하여 가스분석을 하였다. 이와 동시에 Sandia 연구소에서 개발한 CHEMKIN (Computer Modeling of Chemically Reacting Flows) 프로그램³⁾의 Premix code를 이용하여 연소 후 생성되는 가스의 양에 대한 계산을 하여 실험값과 비교하여 향후 신 엔진개발개념에 대한 기초 자료를 제시하고자 한다.

2. 이론식

2.1 CHEMKIN 프로그램에 의한 계산

연소속도 계산은 1차원적인 단열 예혼합 화염의 자유전과 상태에서의 층류의 연소속도를 계산할 수 있는 CHEMKIN 프로그램의 Premix 코드를 이용하였다. 이 코드는 뉴턴 반복법에 의해 정상상태에서의 질량, 종(species) 및 에너지 보존 방정식을 계산하도록 되어있으며, GRI-mech의 화학반응 메커니즘은 메탄 산화 반응에서 32종 177요소반응으로 구성되어 있다. 계산은 메탄-공기 혼합기를 연료로 당량비를 0.6에서 1.2까지, 초기온도는 대기압 하에서 323K와 373K로 하였다.

2.2 당량비에 따른 메탄, 공기 및 물의 양 계산

메탄과 공기의 예혼합기에 주입할 물의 양은 다음 식에 의해 결정하였다. 공기의 물수는 다음 식(1)에 의해 구할 수 있으며, 물의 물수는 식(2)에 의해 구할 수 있다.

$$n_a = \frac{P_{atm} \cdot V_{rig}}{R \cdot T} \quad (1)$$

$$n_w = \frac{W_r(n_a + n_f)}{(1 - W_r)} \quad (2)$$

또한 물수와 당량비의 관계는 식(3)으로 나타낼 수 있으며, 식(1)과 식(2)를 식(3)에 대입함으로써 필요한 메탄과 물의 물수를 구할 수 있다.

$$\frac{n_f}{n_a + n_f + n_w} = \frac{\phi}{\phi + 2(1 + \frac{79}{21})} \quad (3)$$

3. 실험장치 및 방법

3.1 실험장치

실험에 사용된 연소용기는 직경 120mm, 높이 109mm의 원기둥 형태로 높이는 임의 변경이 가능하도록 되어있으며, 총 연소실 체적은 약 1234cm³이다. 연소실의 초기온도를 설정하기 위하여 1kW 히팅 자켓으로 연소용기 전체를 감싸 주었으며 온도조절장치를 이용하여 제어하였다. 또한 공기펌프를 이용하여 혼합기를 순환시킴으로서 연소실 내의 혼합기 분포와 온도분포가 균일하게 되도록 하고, 분위기 온도는 중앙부에 설치된 K-type 열전대를 이용하여 측정하였다.

혼합기 점화를 위해 연소용기 중앙에 직경 1mm의 텅스텐 전극이 설치되어 있으며, 전극 갭은 3.5mm로, 이것은 Singh과 Polymeropoulos⁴⁾의 보고를 근거로 요구 최소 점화에너지에 의해 선정된 것이다. 점화장치는 자동차용 점화코일을 이용하였으며, 2차 전압은 10~30kV이다.

연소가스 분석에 사용된 GC(Pye Unicom Series 104)는 수소, 산소, 질소, 메탄과 일산화탄소를 분석할 수 있는 칼럼 A (molecular sieve packing)와 이산화탄소의 분석이 가능한 칼럼 B(silica gel packing)의 2개 칼럼과

TCD(thermal conductivity detector) 및 FID(flame ionization detector)로 구성되어 있다. 캐리어 가스는 헬륨으로, 유량은 45-65 ml/min, 디텍터의 온도는 120 °C를 유지하였다. 연소용기 부분의 간략도를 Fig.1에 나타낸다.

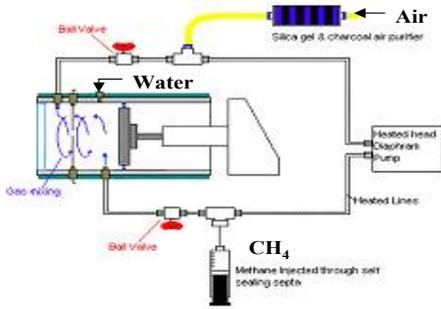


Fig. 1. Schematic diagram of combustion chamber.

3.2 실험방법 및 조건

연소에 사용된 공기는 실리카 겔과 활성탄이 내장된 필터를 통해 정화한 후 사용하였다. 순수 메탄가스는 정밀주사기(Kovax-syringe, 21 Gx1.25", Korea Vaccine Co.)를, 그리고 물은 마이크로 피펫(Seal pette, No.480-097, Human Corporation사)을 이용하여 연소용기 내에 주입한 후, 연소용기 내의 열에 의해 완전히 증발된 상태에서 공기펌프로써 순환시켜 혼합기를 균일하게 만들었다. 순환 중에 혼합기의 온도저하를 막기 위해 밴드히터로서 모든 순환관을 감싸 열손실을 감소시켰다.

가스 분석 시에는 연소기 내의 가스를 주사기로 채취한 후 GC에 주입하였으며, 한 시료에 대하여 5번씩 테스트를 하여 데이터를 정량화하였다. 연소실내의 초기압력은 대기압으로 하고 온도는 상온인 323K과 가솔린엔진에서의 압축 후의 온도 부근인 373K로 설정하였으며, 당량비는 0.6, 0.8, 1.0, 1.1, 1.2 하에서 실험을 하였다. 연소 용기 내에 주입한 물의 양은 전체 예혼합기 중의 체적비로서 0%, 5%, 10%로 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 분위기 온도 변화

Fig.2~Fig.4는 물혼합 전의 연소 후에 생성

되는 가스량을 알기위해 실험한 결과값을 나타낸 것으로, 가로축에 당량비 변화를, 세로축에 연소가스의 농도를 나타내었다.

Fig.2는 분위기온도 323K하에서 메탄과 공기만을 예 혼합한 상태에서 당량비 변화에 대한 CO, CO₂, CH₄, O₂가스의 농도를 나타낸 것이다. 당량비를 크게 할수록 O₂(산소)농도는 급격히 감소하고 있으나, CO(일산화탄소)는 반대로 증가하고 있다. O₂농도의 감소는 연료량증가와 더불어 연소 중에 산소의 소모에 의한 것으로 사료된다. 한편 CO₂(이산화탄소)는 당량비 1일 때에 가장 많이 배출되며, 그 전후로 당량비를 변화시키면 CO₂ 양도 감소하고 있으며, CH₄(메탄)의 경우는 CO₂와 반대로 이론 당량비 부근에서 미연소된 상태로 가장 적게 배출되고 있음을 알 수 있다.

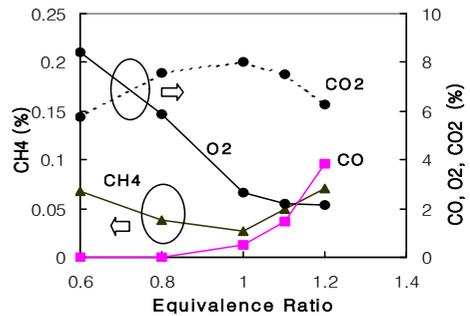


Fig. 2. Effects of equivalence on exhaust emission under 323K, 0% H₂O

Fig.3은 분위기온도 373K하에서 당량비 변화에 대한 각 가스의 농도를 나타낸 것이다. 당량비 변화에 따른 연소가스의 농도는 323K때와 마찬가지로 당량비 증가에 따라 O₂ 농도는 감소하고 있으나, CO는 반대로 증가하고 있다. CO는 농후한 혼합비 상태로 가면서 공기량의 불충분에 의한 불완전연소에 기인한다. CO₂와 CH₄의 배출 경향도 Fig.2의 323K와 같은 양상을 보여주고 있다.

Fig.4는 메탄과 공기만의 예혼합 상태에서 분위기 온도를 323K와 373K로 변화시켰을 때의 CO와 CO₂ 생성량을 비교한 것으로 당량비 변화에 대한 일반적인 경향을 나타내고 있다. 즉 이론혼합비 부근(당량비 1)에서 CO₂의 배출량이 가장 많으며 당량비 증가에 따라 공기량 부

족이 되므로 CO 생성도 많게 됨을 알 수 있다.

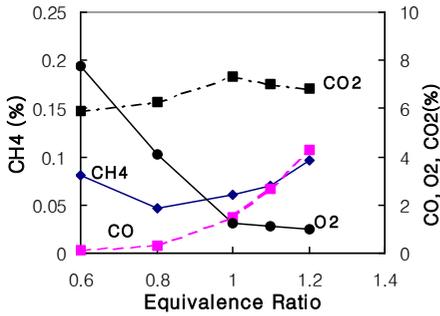


Fig. 3. Effects of equivalence on exhaust emission under 373K, 0% H₂O.

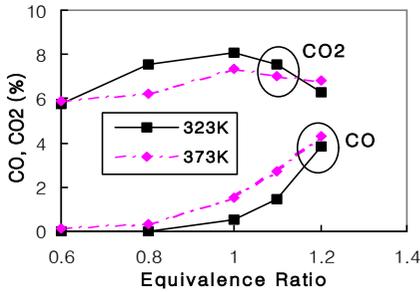


Fig. 4. Effects of ambient temperature on CO, CO₂ under ϕ 1.0, 0% H₂O.

분위기 온도가 높은 373K에서 CO₂의 배출량이 적은 반면 CO는 오히려 많이 배출되고 있다. 이는 초기온도의 상승은 화염온도의 상승을 가져와 화학반응은 흡열반응 쪽으로 일어나기 때문이다. 즉 CO₂ ⇌ CO + ½O₂ 에서 CO₂가 CO와 O₂로 분리될 때 열이 흡수되므로 온도상승에 따라 반응이 오른쪽 즉 CO + ½O₂ 쪽으로 일어나 CO₂는 줄어드는데 비해 CO는 증가하게 된다.⁶⁾

4.2 측정값과 계산값의 비교

Fig.5는 분위기온도 323K하에서 물 혼합 없이 순수 메탄과 공기만을 예 혼합한 상태에서의 당량비 변화에 따른 연소가스의 측정값과 CHEMKIN 프로그램에 의해 계산한 값을 서로 비교한 것이다. CO₂의 경우는 전체 당량비 영역에서 측정값과 계산 값이 거의 일치하고 있으나, O₂의 경우는 당량비 증가와 함께 실험값과 계산값의 차이가 커지고 있음을 나타내고 있다. CH₄의 경우 실험값은 당량비 1을 최저로

그 전후로 배출량이 많아진 반면, 계산 값은 당량비 변화에 관계없이 거의 배출되지 않고 있음을 나타내고 있다. 이상의 비교 해 봄으로써 CH₄와 O₂의 경우 실험값과 계산 값에 약간의 차이를 보이고 있으나 CO₂는 두 값이 서로 잘 일치하고 있다.

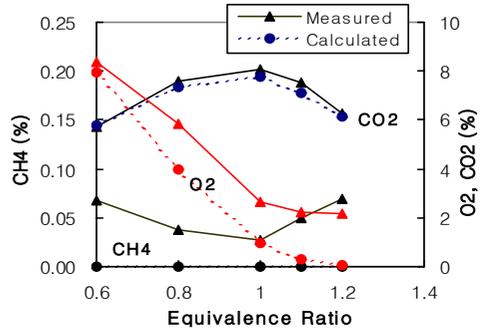


Fig. 5. Comparison of measured and calculated on exhaust emission under 323K, 0% H₂O.

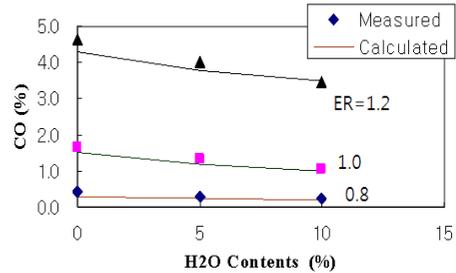


Fig. 6. Comparison of measured and calculated on CO under 373K.

Fig.6은 분위기온도 373K하에서 메탄과 공기를 예 혼합한 상태에서 물의 함유량을 변화시켰을 때의 측정값과 계산 값을 비교한 것이다. 전체 당량비 영역에서 측정값과 계산 값이 거의 일치하고 있어 CHEMKIN 프로그램을 이용하여 계산된 값은 어느 정도 신뢰성이 있는 것으로 판단된다.

또한 물의 함유량을 높일수록 당량비에 관계없이 CO량은 감소하고 있는데, 이는 물의 함유량 증가에 따라 화염의 온도가 낮아져 정용연소기 내에서 일정시간 평형상태를 유지하기 때문인 것으로 추측된다.⁶⁾

4.3 물 함유량의 변화

Fig.7은 물 혼합량을 변화시켰을 때의 H₂발생

량을 측정값과 계산 값을 비교한 것이다. 실험 값과 계산 값은 서로 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

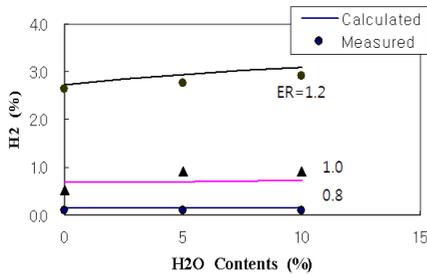


Fig. 7. Effects of water contents on H₂ emission under 323K.

공기와 메탄 예혼합 상태에서 물의 양을 증가시키에 따라 H₂ 발생도 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다. 여기서 당량비 1.2의 경우 물의 혼합 효과가 확실하게 나타나고 있으나, 희박한 상태인 당량비 0.8에서는 그 효과가 거의 나타나고 있지 않다. 이는 농후한 상태인 당량비 1.2의 경우에는 Fig.9에서 보는 바와 같이 높은 당량비에서는 H₂ 발생으로 연소열이 많은 상태 하에서 H₂O가 혼합되면서 H₂O 중의 H원자가 연소에 참여된 것으로 보여지나, 희박 상태인 당량비 0.8의 경우 연소열 발생이 많지 않아 H원자가 연소에 그다지 도움을 주지 못한 것으로 판단된다.

이것은 실제 연소속도를 측정한 Fig.8에서도 확연히 알 수 있는 것처럼 물 혼합에 의해 오히려 연소 속도가 저하한 것으로 보아 H₂ 발생도 적어진 것으로 사료된다.

Fig.9는 분위기 온도 323K하에서 메탄-공기의 당량비 및 물의 양을 변화시킬 때의 H₂(수소) 측정값을 나타내었다. 당량비 증가에 따라 H₂ 발생도 증가하고 있는데, 이는 연료량 증가에 따른 열 발생량이 많아짐을 나타내고 있다. 그러나 물 혼합량에 의한 차이는 별로 보이지 않고 있다.

Fig.10은 분위기 온도 323K와 373K에서 물의 함량을 변화시켰을 때의 CO₂ 발생량을 나타낸다. 물의 함량 증가에 따라 연소 후 온도가 저하에 의한 불완전연소로 CO₂ 발생량도 적으며,

분위기 온도가 높을수록 CO₂ 발생이 적어짐을 알 수 있다.

따라서 메탄과 공기의 예 혼합 상태에서 물을 첨가함으로써 열발생량(H₂ 양) 증가에 의한 열효율 증가가 연료소비 감소를 유도하여 결국 CO₂ 저감으로 연결되어 지구온난화의 주범인 CO₂ 저감에 플러스(+) 효과를 가져 올 것으로 사료된다.

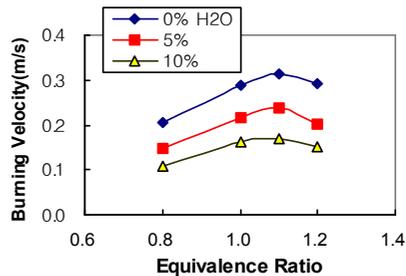


Fig. 8. Burning velocity of water contents at ϕ 1.0, 323K.

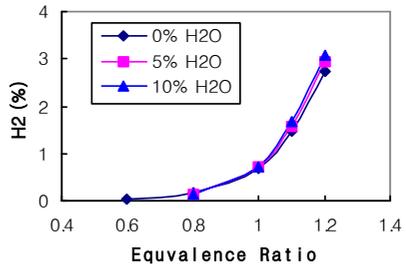


Fig. 9. Effects of water contents on H₂ emission under each equivalence ratio, 323K.

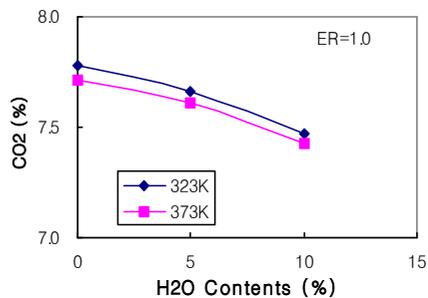


Fig. 10. Effects of water contents on CO₂ emission under 323K, 373K.

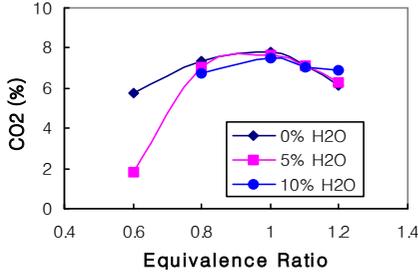


Fig. 11. Effects of water contents on CO₂ emission under each equivalence ratio, 323K.

분위기온도 323K에서 각 당량비 하에서 메탄-공기를 예혼합한 상태에서 물을 첨가하였을 때, 물의 양에 따라 계산된 CO₂의 발생량을 Fig.11에 나타내었다. CO₂는 당량비 1일 때에 가장 많이 배출되며, 그 전후로 당량비를 변화시키면 CO₂ 양도 감소하고 있다. 당량비 0.8에서 1.2사이에는 물의 혼합량의 변화에 대해 CO₂ 생성량의 변화는 아주 작으나, 희박상태인 당량비 0.6에서는 물을 5% 혼합시켰음에도 불구하고 CO₂는 약 70% 적게 생성되고 있다. 당량비 0.6의 희박한 분위기에서의 연소는 연료부족으로 인한 완전연소를 기대하기 어렵기 때문에 CO₂의 생성량이 적으며, 여기에 5%의 물을 혼합시킴으로서 연소온도가 더욱 저하함에 따라 안정되지 못한 연소로 CO₂의 생성이 더욱 적은 것으로 생각할 수 있다.

5. 결 론

- 1) 메탄 공기 예혼합기에 물의 양을 5%와 10% 첨가시킬 때, 물의 첨가량이 많을수록 H₂발생은 약간 증가하는 경향이 있으며, CO₂는 적게 배출된다.
- 2) 물의 첨가에 따른 CO₂의 발생량은 분위기온도 323K보다 373K에서 적게 발생되고 있다.
- 3) CO, CO₂, H₂의 결과로부터 계산된 값과 측정값이 서로 잘 일치하고 있으므로 연소후의 가스 생성량 분석에 CHEMKIN 프로그램의 활용이 어느 정도 신뢰성이 있는 것으로 판단된다.

기 호

T 온도[K]	P 압력[Pa]
n 몰수	Φ 당량비
V 체적	W 물
R 가스정수[J/kg·K]	

첨 자

atm 대기압	w 물
a 공기	f 연료
r 비율	rig 정적연소기

참 고 문 헌

- 1) C. E. Polymeropoulos, : Flame Propagation in Aerosols of Fuel Droplets, Fuel Vapor and Air, Combustion Science and Technology, Vol.40, pp.217-232, (1984)
- 2) G. O. Thomas, : The Quenching of Laminar Methane-Air Flames by Water Mists, Combustion and Flame, Vol.130, pp.147-160, (2002)
- 3) Sandia national Laboratories, CHEMKIN-IV: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-phase Chemical and Plasma Kinetics, 1994
- 4) S. H. Choi, C. H. Jeon and Y. J. Chang, : Combustion characteristics of Methane-Air Mixture in a Constant Volume Combustion Chamber(3) : Exhaust Emission", Transaction of KSAE, Vol.12, No.2, pp.1-8, (2004)
- 5) A. K. Singh and C. E. Polymeropoulos, : Spark Ignition of Aerosols", Twenty-first Symposium (International) on Combustion, pp. 513-519, (1984)
- 6) S. I. Kwon and S. J. Kim, : Flame Propagation in Methane-Air Pre-mixture with Water Vapor", 2005 Fall Conference proceeding of KSAE, pp.782-787, (2005)

(접수:2013.02.01., 수정:2013.02.19, 게재 확정:2013.02.22)